



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

BICM

GABRIELLE MELO FERNANDES

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO DE ATIVIDADES ANTRÓPICAS NO ESTUÁRIO DO
RIO PACOTI, ATRAVÉS DO USO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS COMO MARCADORES DE FONTES.**

FORTALEZA

2013

GABRIELLE MELO FERNANDES

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO DE ATIVIDADES ANTRÓPICAS NO ESTUÁRIO DO
RIO PACOTI, ATRAVÉS DO USO DE HIDROCARBONETOS POLICICLICOS
AROMÁTICOS COMO MARCADORES DE FONTES.**

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Oceanografia.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino M. Cavalcante

FORTALEZA

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Rui Simões de Menezes

F399a Fernandes, Gabrielle Melo.

Avaliação do impacto de atividades antrópicas no estuário do Rio Pacoti, através do uso de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como marcadores de fontes / Gabrielle Melo Fernandes. 2013.

51 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Monografia (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Curso de Oceanografia, Fortaleza, 2013.

Orientação: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

1. Estuário - Contaminação. 2. Marcador Molecular. I. Título.

CDD 577.7

Ac. 140006
Reg. 14407055

GABRIELLE MELO FERNANDES

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO DE ATIVIDADES ANTRÓPICAS NO ESTUÁRIO DO
RIO PACOTI, ATRAVÉS DO USO DE HIDROCARBONETOS POLICICLICOS
AROMÁTICOS COMO MARCADORES DE FONTES.**

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Oceanografia.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

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

Msc. Renan Vandre da Silva Toscano Saes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof.. Dr. Mona Lisa Moura de Oliveira
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

Aos meus pais, minhas irmãs e meu amor.

RESUMO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são poluentes orgânicos persistentes derivados de combustíveis fósseis como o petróleo e o carvão. Eles desempenham um papel relevante na contaminação costeira devido as suas propriedades mutagênica, carcinogênica e teratogênica sobre a biota, além de servirem como marcadores moleculares orgânicos característicos da contaminação por petróleo. Esse estudo foi desenvolvido no estuário do rio Pacoti, Ceará com o objetivo de estudar a contaminação por HPAs na região registradas nos sedimentos superficiais. O somatório da concentração total de HPAs, ou seja, a soma de todos HPAs identificados exceto o perileno, variou de 1195,12 ng.g⁻¹ até 2906,25 ng.g⁻¹, considerando o sedimento seco (média de 2039,90 ng.g⁻¹). Os maiores níveis de poluição foram observados dentro do limite urbano exemplificados pelos pontos 3 (2998,49 ng.g⁻¹), 4 (2531,28 ng.g⁻¹) e 5 (2527,68 ng.g⁻¹) como os mais contaminados por HPAs entre os pontos amostrados. Os pontos localizados na região mais impactada antropicamente (P02, P03, P04 e P05) possuem maior concentração de HPAs e fortes indícios de fontes petrogênicas. Na avaliação ambiental, baseada na estimativa do risco ecológico, de forma geral, ambas as zonas fluvial e estuarina não apresentaram níveis acentuados de toxicidade, principalmente em relação aos níveis de benzo(a)pireno.

Palavras-chave: Marcadores Moleculares Orgânicos; contaminação; estuário.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were identified and quantified in superficial sediments of Ceara coast, Brazil at Pacoti estuary in the total concentration range 1195,12 - 2906,25 ng.g⁻¹ (dry weight). The highest contents of PAHs were found in points 3 (2998,49 ng.g⁻¹), 4 (2531,28 ng.g⁻¹) e 5 (2527,68 ng.g⁻¹) which were in the urban perimeter. Five molecular indices were used to identify the PAH contamination sources in the studied sampling stations: IcdP/Σ276, Flr/Σ202, LMW/HMW, Per/Σ(PAH), and Per/Σ(penta-aromatics). The points P02, P03, P04 and P05 were contaminated mainly by petrogenic PAHs, due to runoff of urban areas. In the ecologic risk evaluation, none of the sampling points showed high toxicity levels for benzo(a)pyrene.

Key words: organic molecular markers; estuary; contamination.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Alber e Irismar, por sempre estarem ao meu lado me incentivando, me alegrando e permitindo que eu olhasse sempre para o lado positivo das situações, sem nunca desistir ou me abater diante das dificuldades. Eu sou imensamente grata por todo o apoio e confiança de vocês. E às minhas irmãs, Dani e Gisa, que sempre aguentaram bem tudo ao meu lado.

Ao Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante, pela excelente orientação, risadas, apoio, companheirismo, puxões de orelha e ensinamentos. A cada dia, um novo aprendizado, não só na parte científica, mas também nas relações profissionais e pela paixão à pesquisa, não importando as dificuldades.

Ao meu parceiro lindo que tanto me ajudou na realização desse trabalho, fosse na hora do apoio moral, dos ouvidos sempre presentes para as minhas fúrias e reclamações ou nos momentos de alegria. Obrigado, Lucas!

Aos meus amigos lindos do curso de Oceanografia, com vocês tudo ficou mais leve, mais suportável e bem mais divertido. Foram cinco anos que me propiciaram verdadeiras amizades, minha futura família e muitas alegrias. Que venham mais suecas, mais Taibas, Presídios, Iguapes e muito mais amor. Um obrigado especial para Daysi, Quarenta (Carlos Alberto), Wevs, Gainha, Tévila, Mary, Gato Guerreiro, Renanzinho, Giubs, Ceci, Liana, PP, Thalitinha, Raquel, Cibele.

Aos queridos integrantes do Laboratório de Análise de Contaminantes Orgânicos (LACOr), que de alguma maneira ajudaram na realização desse trabalho. À Polly e à Marci, pelo companheirismo, risadas e muito trabalho de equipe dedicado às inúmeras bateladas realizadas em tão pouco tempo. Ao André, pela ajuda e apoio nas colunas de *clean-up* e análises no massa. À Wevs e à Allyne, pelo apoio nos bastidores que propiciou um laboratório organizado e mais preparado para a realização das análises. E, finalmente, aos IC's do laboratório que ajudaram muito na lavagem de vidraria, apoio logístico e descontração, Felipe, Camille, Lara e Melissa.

Ao Bruno Catunda pelo apoio na confecção dos mapas!

Aos participantes da banca examinadora Renan Vandr  da Silva Toscano Saes e Prof. Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira pelo tempo disponibilizado e sugestões valiosíssimas.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fórmulas estruturais dos 16 HPAs prioritários	20
Figura 2 - Ciclo dos hidrocarbonetos no meio ambiente	22
Figura 3 - Mapa de localização da área de estudo – Estuário do Rio Pacoti	27
Figura 4 - Diagrama explicativo das etapas de determinação de HPAs no sedimento superficial	31
Figura 5 - Programa de temperatura da separação de HPAs	32
Figura 6 - Cromatograma de separação dos HPAs, utilizando CG-EM.....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários.....	21
Tabela 2 - Descrição dos pontos de amostragem.....	27
Tabela 3 - Condições de operação do CG-EM.....	33
Tabela 4 - Curvas de Calibração.....	34
Tabela 5 - Recuperação dos padrões <i>surrogate</i>	36
Tabela 6 - Concentração (ng.g^{-1}) dos HPAs de interesse nos sedimentos superficiais do estuário do Rio Pacoti.....	37
Tabela 7 - Comparação dos teores de HPA do estuário do rio Pacoti com dados da literatura para sedimentos de outras áreas nacionais e internacionais.....	39
Tabela 8 - Caracterização granulométrica dos pontos amostrados.....	44
Tabela 9 - Comparação entre níveis de efeito provável (PEL) expressos em ng.g^{-1} de peso seco de sedimento e a concentração de HPAs individuais em ng.g^{-1} de peso seco em sedimento do rio Pacoti.....	45

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Concentração total de HPAs (ng.g^{-1} do sedimento seco) no rio Pacoti, Ceará	38
Gráfico 2 - Razão diagnóstica BMM/AMM	40
Gráfico 3 - Razão diagnóstica de $\text{IcdP}/\Sigma 276$ versus $\text{Flr}/\Sigma 202$	41
Gráfico 4 - Razão diagnóstica de %Perileno versus % Perileno/ Σ HPAs 5anéis	43

*“Não faz mal que seja pouco,
o que importa é que o avanço de hoje
seja maior que o de ontem.
Que nossos passos de amanhã
sejam mais largos que os de hoje.”*

DAISAKU IKEDA

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ace	Acenafteno
Ace-d10	Acenafteno – Deuterado
Aci	Acenaftileno
AFs	Ácidos Fúlvicos
AHs	Ácidos Húmicos
AMM	HPAs de alta massa molar
Ant	Antraceno
BaA	Benzo(a)antraceno
BaP	Benza(a)Pireno
BbF	Benzo(b)Fluoranteno
BeP	Benzo(e)Pireno
BghiP	Benzo[ghi]Perileno
BkF	Benzo(k)Fluoranteno
BMM	HPAs de baixa massa molar
CCME	Canadian Council of ministers of the Environment
CO	Carbono Orgânico
CONAMA	Conselho Nacional do meio ambiente
Cri	Criseno
Cri-d12	Criseno – Deuterado
CV	Coefficiente de variação
DCM	Dicloro-metano
DhaA	Dibenzo[a,h]Antraceno

DP	Desvio padrão
ERL	Effect range- low (Faixa de efeitos- baixa)
ERM	Effects range-median (Faixa de efeitos- média)
Fen	Fenantreno
Fen-d10	Fenantreno – Deuterado
Fl	Fluoreno
Flu	Fluoranteno
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
HPA	Hidrocarboneto policíclico aromático
IARC	International Agency for Research on Cancer (Agência Nacional para Pesquisa de Câncer)
IncdP	Indeno[1,2,3-cd]Pireno
Koc	Constante de partição com carbono
Kow	Coefficiente de Partição octanol-água
KPa	Quiilopascal
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
m/z	Razão massa/carga
MO	Matéria Orgânica
Naf	Naftaleno
Naf-d8	Naftaleno – deuterado
NOAA	National Oceanographic and Atmospheric Administration (Administração Nacional Oceanográfica e Atmosférica)
PEL	Probable effect level (Nível de efeitos prováveis)

PER	Perileno
PER-d10	Perileno – deuterado
pH	Potencial hidrogeniônico
Pir	Pireno
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
TEL	Threshold effect level (Limiar de efeitos)
TOC	Carbono orgânico total
TR	Tempo de retenção
USEPA	United States Environmental Protection Agency (Agência Norte Americana de Proteção Ambiental)
Mg	Micrograma
Σ16 HPAs	Somatório dos 16 HPAs prioritários segundo USEPA

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Impactos em ambientes costeiros	19
1.2 Fontes de HPAs	22
1.3 Perigo a biota e a saúde	23
1.4 Marcadores moleculares orgânicos	24
1.4.1 Razões diagnósticos	24
2 OBJETIVOS	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1 Área de Estudo	26
3.2 Amostragem	27
3.3 Preparação das amostras	28
3.4 Quantificação do Carbono Orgânico e Matéria Orgânica	28
3.5 Granulometria	29
3.5.1 Peneiramento úmido	29
3.5.2 Pipetagem	29
3.5.3 Peneiramento seco	30
3.6 Determinações dos HPAs no sedimento	30
3.6.1 Clean-up	31
3.6.2 Determinação do analito de interesse	32
3.6.2 Quantificação do analito de interesse	34
3.7 Controle de qualidade	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 Recuperação do Padrão Surrogate	36
4.2 Distribuições de HPAs em sedimento do rio Pacoti	37
4.2.1 Concentração de HPAs em sedimentos	37
4.2.2 Fontes de HPAs	40
4.2.3 Perileno	42
4.3 Caracterização granulométrica e correlação entre Corg e HPAs	43
4.4 Avaliação ambiental e estimativa de risco ecológico de HPAs no meio ambiente	44
5 CONCLUSÃO	46

1 INTRODUÇÃO

1.1 Impactos em ambientes costeiros

A sociedade moderna depende do petróleo para a obtenção de energia e para uma variedade de outras atividades essenciais ao desenvolvimento econômico. No Brasil, 39,2% da energia consumida e 79% dos combustíveis usados em transportes são derivados do petróleo (EPE, 2013). No processo de extração, refinamento, transporte, uso e produção de resíduos, uma pequena, mas ambientalmente significativa parcela de produtos brutos do petróleo, produtos processados e resíduos são liberados inadvertidamente ou propositalmente no meio ambiente (ABRAJANO; YAN; O'MALLEY, 2007).

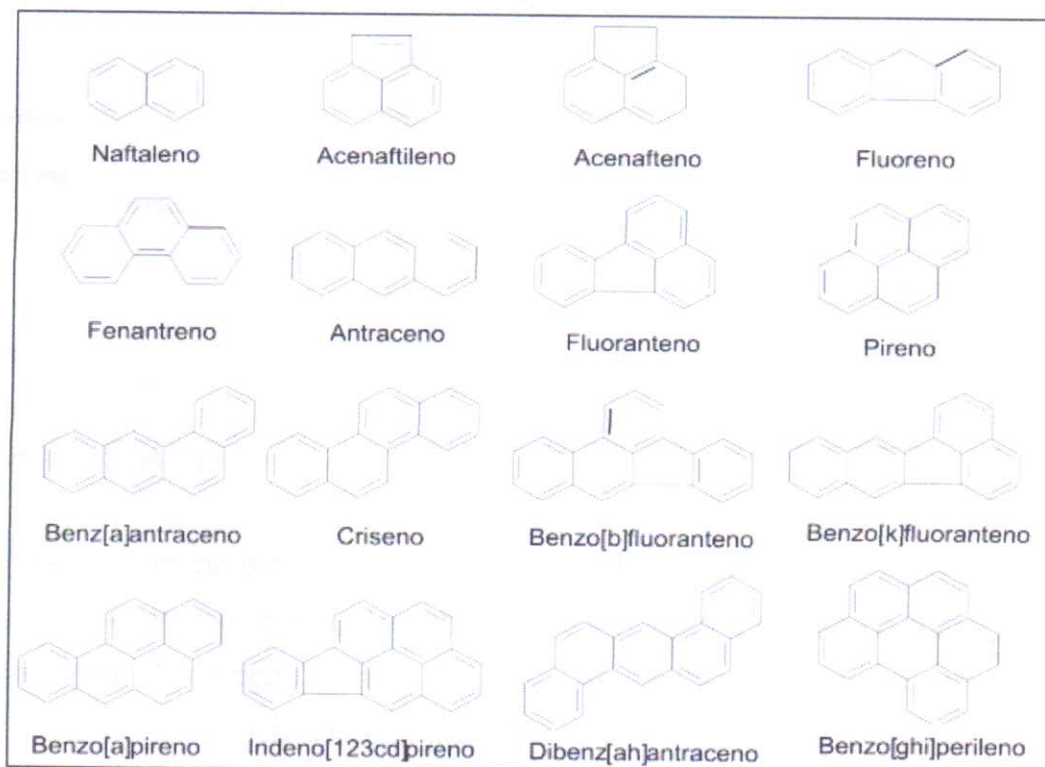
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são uma classe de hidrocarbonetos aromáticos que contêm vários anéis de benzeno fundidos (Figura 1) e são componentes minoritários do petróleo bruto, embora eles sejam de longe os compostos mais importantes em termos de impacto do petróleo e derivados por fontes não pontuais (NRC, 2003; ABRAJANO; YAN; O'MALLEY, 2007). Na verdade, a carga total de HPAs é usada como um substituto para estimativa geral dos efeitos tóxicos do petróleo em avaliações ambientais (NRC, 2003). A importância do estudo desses compostos consiste nos efeitos carcinogênicos e mutagênicos que esses poluentes podem vir exercer na biota (Figura 1) (OMS, 1998; SOCLO et al., 2000; NRC, 2003).

De fato, alguns hidrocarbonetos são provavelmente inofensivos nos níveis em que eles são encontrados em alguns ecossistemas e simplesmente adicionam-se aos compostos orgânicos de origem biogênica que naturalmente são ciclados nos ambientes rasos. Na verdade, teoricamente, todos os compostos presentes no petróleo bruto e seus derivados têm sido introduzidos em ambientes rasos em forma de petróleo e gás natural por milhões de anos (NRC, 2003). Até mesmo compostos poliaromáticos de alta massa molecular (AMM) foram introduzidos nesses ecossistemas através de queimadas e maturação natural do petróleo bruto (BALLENTINE *et al.*, 1996; O'MALLEY *et al.*, 1997). O desenvolvimento completo dos sistemas enzimáticos microbiais que utilizam hidrocarbonetos AMM como fonte de carbono ou energia comprova a antiguidade dos processos de dispersão dos hidrocarbonetos no meio ambiente. A preocupação ambiental, no entanto, é principalmente em relação à escala espacial e temporal na qual os produtos

do petróleo estão sendo liberados nos tempos atuais, particularmente no que diz respeito à sensibilidade de alguns ecossistemas contaminados (EGANHOUSE, 1997; NRC, 2003).

Embora os HPAs derivados diretamente do petróleo sejam os maiores contribuintes em ambientes aquáticos, outra fonte importante na poluição por HPAs é através da queima de combustíveis fósseis (petróleo, carvão) e outras biomassas (lenha). Compostos derivados diretamente do petróleo, carvão e os seus derivados não pirolizados são referidos como HPAs petrogênicos, já os HPAs derivados da queima de combustíveis fósseis e outras biomassas são chamados de HPAs pirolíticos. Fontes naturais como as queimadas podem ser importantes em bacias hidrográficas menos habitadas e mais distantes, entretanto a atividade antrópica de queima de combustíveis fósseis e madeira são fontes dominantes de HPAs pirolíticos (NEFF, 1979; BALLENTINE *et al.*, 1996; O'MALLEY *et al.*, 1997). Além dessas duas categorias, existem os HPAs resultantes de precursores biogênicos, chamados de HPAs diagenéticos (BIANCHI; CANUEL, 2011).

Figura 1 - Fórmulas estruturais dos 16 HPAs prioritários



Fonte: Autor.

A Organização Mundial de Saúde (OMS) e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) recomendaram 16 HPAs como poluentes prioritários. As

principais propriedades físico-químicas desses compostos podem ser visualizadas na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários

HPA	# anéis	Fórmula Molecular	Peso Molecular	Razão m/z	Log K _{ow}	Log K _{oc}	Solubilidade em água (mmol. L ⁻¹)	Pressão de vapor	Constante de Henry
Naftaleno	dois	C ₁₀ H ₈	128	128	3,36	3,11	2,4.10 ⁻¹	10,4	4,89.10 ⁻²
Acenaftileno		C ₁₂ H ₈	152	152	3,98	1,40	-	8,9.10 ⁻¹	1,14.10 ⁻³
Acenafteno		C ₁₂ H ₁₀	154	154	4,07	3,60	2,9.10 ⁻²	2,9.10 ⁻¹	1,48.10 ⁻²
Fluoreno	três	C ₁₃ H ₁₀	166	166	4,18	3,80	1,2.10 ⁻²	8,0.10 ⁻²	1,01.10 ⁻²
Fenantreno		C ₁₄ H ₁₀	178	178	4,45	4,15	7,2.10 ⁻³	1,6.10 ⁻²	3,98.10 ⁻³
Antraceno		C ₁₄ H ₁₀	178	178	4,45	4,15	3,7.10 ⁻⁴	8,0.10 ⁻⁴	7,3.10 ⁻²
Fluoranteno		C ₁₆ H ₁₀	202	202	4,90	4,58	1,3.10 ⁻³	1,2.10 ⁻³	6,5.10 ⁻⁴
Pireno		C ₁₆ H ₁₀	202	202	4,88	4,58	7,2.10 ⁻⁴	6,0.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻³
Benzo(a)antraceno	quatro	C ₁₈ H ₁₂	228	228	5,61	5,3	-	2,8.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁴
Criseno		C ₁₈ H ₁₂	228	228	5,61	5,3	5,7.10 ⁻⁷	8,4.10 ⁻⁵	1,1.10 ⁻⁴
Benzo(b)fluoranteno		C ₂₀ H ₁₂	252	252	6,04	5,7	-	2,0.10 ⁻⁶	5,1.10 ⁻⁵
Benzo(k)fluoranteno		C ₂₀ H ₁₂	252	252	6,04	5,7	-	1,3.10 ⁻⁷	4,4.10 ⁻⁵
Benzo(a)pireno	cinco	C ₂₀ H ₁₂	252	252	6,04	6,74	8,4.10 ⁻⁷	7,3.10 ⁻⁷	3,4.10 ⁻⁵
Dibenzo(a,h)antraceno		C ₂₂ H ₁₄	278	278	6,5	6,52	3,7.10 ⁻¹⁰	1,3.10 ⁻⁸	7,0.10 ⁻⁶
Indeno(1,2,3-cd)pireno		C ₂₂ H ₁₂	276	276	6,58	6,2	-	1,3.10 ⁻⁸	2,9.10 ⁻⁵
Benzo(g,h,i)perileno	seis	C ₂₂ H ₁₂	276	276	6,84	6,2	6,0.10 ⁻⁸	1,4.10 ⁻⁸	2,7.10 ⁻⁵

Fonte: Adaptado de Cavalcante, 2007.

O comportamento ambiental e bioquímico dos HPAs está ligado diretamente às suas propriedades físico-químicas tais como solubilidade em água, pressão de vapor, constante de Henry, coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e constante de partição com o carbono (K_{oc}). Cada propriedade físico-química contribui particularmente no que se refere ao transporte, distribuição, disponibilidade, bioacumulação e toxicidade dos HPAs nos compartimentos ambientais e, conseqüentemente, na biota.

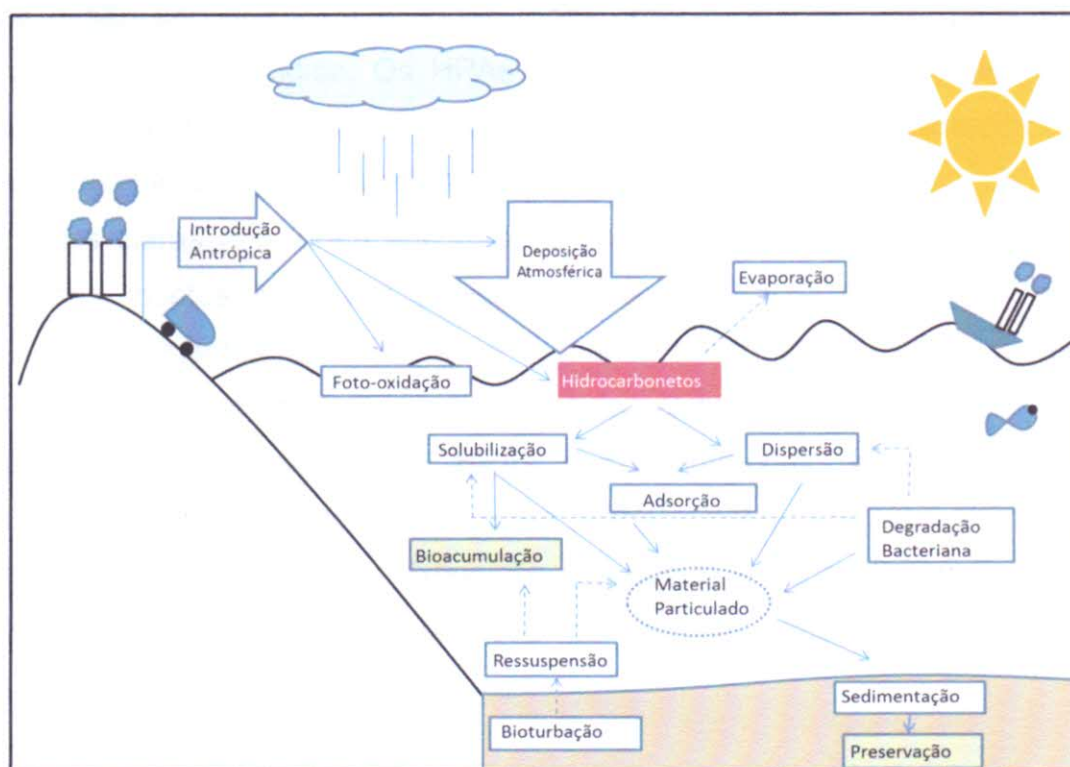
1.2 Fontes de HPAs

Segundo Kennish (1992), os HPAs pirolíticos, petrogênicos e diagenéticos podem adentrar o meio aquático de várias maneiras, entre elas:

- Escoamento superficial urbano (p.e., efluentes municipais e industriais);
- Deposição atmosférica (p.e., queima de produtos relacionados ao petróleo, carvão e madeira);
- Fonte não pontual de escoamento superficial do continente;
- Fontes autóctones.

Uma vez no compartimento ambiental, os HPAs podem ser transformados por processos abióticos como a fotólise, decompostos por processos microbiológicos ou ingeridos por organismos e transferidos dentro da cadeia alimentar (BIANCHI; CANUEL, 2007). Como destino final, devido à natureza hidrofóbica desses poluentes, esses compostos tendem a ser adsorvidos no material particulado e a ser depositados no sedimento (**Figura 2**) (CHIOU *et al.*, 1998).

Figura 2 - Ciclo dos hidrocarbonetos no meio ambiente



Fonte: Adaptado de LIMA, 1996.

Dados existente na literatura científica comprovam que altos níveis de HPAs são encontrados em locais próximos à centros de atividade urbana, enquanto que baixos níveis de contaminação ocorrem em regiões distantes da influência humana (WINDSOR; HITES, 1979; CAVALCANTE, 2007).

1.3 Perigo a biota e a saúde

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são encontrados em diferentes compartimentos ambientais e vêm sendo alvo de vários estudos devido à capacidade carcinogênica e mutagênica na biota (SOCLO *et al.*, 2000).

Os HPAs são absorvidos via trato pulmonal, intestinal ou pela absorção cutânea. A taxa de absorção nos pulmões depende do tipo de HPA, do tamanho da partícula na qual eles estão absorvidos e na composição do adsorvente. HPAs adsorvidos no material particulado são mais lentamente removidos do pulmão do que hidrocarbonetos livres. Absorção pelo trato gastrointestinal ocorre rapidamente nos roedores, mas os metabólitos retornam ao intestino através da excreção biliar (WHO, 1998).

Os HPAs são amplamente distribuídos no organismo após a administração por qualquer via e são encontrados em quase todos órgãos internos, mas particularmente aqueles órgãos ricos em lipídios. Os HPAs injetados intravenosamente são removidos rapidamente da corrente sanguínea de roedores, mas podem cruzar a placenta e podem ser detectadas nos tecidos fetais (WHO, 1998).

Diferenças claras não foram encontradas entre os diferentes grupos taxonômicos como crustáceos, insetos, moluscos, poliquetas e equinodermos no que diz respeito a sensibilidade aos poluentes. O naftaleno é o menos tóxico entre os HPAs, sendo os compostos de quatro a seis anéis mais tóxicos aos organismos (WHO, 1998).

Sedimentos contaminados com HPAs a concentrações de 250 mg/kg foram associados com tumores hepáticos em peixes (WHO, 1998). Tumores também foram induzidos em peixes no laboratório. Exposição dos peixes a certos HPAs pode também causar mudanças fisiológicas e afetas seu crescimento, reprodução, respiração e habilidade de natação (WHO, 1998).

1.4 Marcadores moleculares orgânicos

Uma das formas de avaliar a poluição marinha é através dos marcadores moleculares orgânicos que se caracterizam pela natureza específica, resistência aos processos de degradação e estabilidade química, mantendo o registro de sua origem. Estas substâncias são utilizadas como indicadores de eventos e processos ocorrentes na natureza, pelo fato de apresentarem uma estrutura molecular estável, sofrendo pouca ou nenhuma alteração em uma determinada escala de tempo (COLOMBO *et al.*, 1989).

1.4.1 Razões diagnósticos

A origem dos HPAs (petrogênica, pirolítica, diagenética) pode ser definida utilizando-se índices moleculares baseando-se em razões das concentrações dos HPAs selecionados (COLOMBO *et al.*, 1989).

Uma das dificuldades na identificação da origem de HPAs é, possivelmente, a coexistência de várias fontes de contaminação e as transformações que os poluentes sofrem antes da deposição (BUTLER; CROSSLEY, 1981). No entanto, alguns compostos exibem evolução cinética comparável que podem ser usadas para identificar a origem da matéria orgânica no meio ambiente (SOCLO *et al.*, 2000)

O uso destas razões requer um entendimento sobre a estabilidade termodinâmica relativa entre diferentes compostos de mesmo peso molecular.

A estabilidade relativa dos HPAs pode ser estimada em função da diferença entre os calores de formação (ΔH_f) dos compostos de mesmo peso molecular, obtidos através de complexos modelos cinéticos e matemáticos.

Processos de combustão são geralmente associados com um aumento na proporção entre o isômero mais estável (ou isômero "termodinâmico") e o menos estável (ou isômero "cinético") em virtude da energia envolvida. As introduções de origem petrogênica não estão sujeita às condições energéticas dos processos de combustão, resultando em baixos valores relativos nesta proporção (YUNKER *et al.*, 2002).

2 OBJETIVOS

O principal objetivo desse trabalho é avaliar o impacto de atividades humanas no estuário do rio Pacoti, usando hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como marcadores moleculares orgânicos. Para tal serão necessários os seguintes objetivos específicos:

- 1) Determinação da classe de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimento;
- 2) Diagnóstico das fontes de hidrocarbonetos no ambiente;
- 3) Estimativa dos riscos ecológicos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos deste estudo foram divididos em duas partes, amostragem e tratamento de dados em laboratório. Os sedimentos superficiais foram coletados em seis pontos ao longo do percurso do estuário do Rio Pacoti e, então, foram tratados em laboratórios para determinação dos seguintes parâmetros: carbono orgânico (CO), matéria orgânica (MO), granulometria e concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes no sedimento.

3.1 Área de Estudo

O Rio Pacoti faz parte da bacia hidrográfica metropolitana, onde é o terceiro rio de maior extensão (112,5 km), ficando atrás somente do Choró (200 km) e Pirangi (177,5 km) (COGERH, 2011). Em seu baixo curso, observa-se a presença de lagoas - perenes e intermitentes. Todos os cursos d'água da bacia são intermitentes; no seu baixo curso, sofre a influência das marés, apresentando um estuário composto por 160 ha de manguezais (COGERH, 2000). Os municípios banhados pelo rio Pacoti são Pacoti, Redenção, Acarape, Pacajus, Guaiúba, Horizonte, Itaitinga, Aquiraz, Eusébio e Fortaleza. A largura do rio varia de 40 m a 456 m aproximadamente, com as maiores médias no estuário.

A Bacia do Pacoti é a principal Bacia Metropolitana e uma das mais importantes de todo o Ceará, porque abastece a Região Metropolitana de Fortaleza – RMF. O rio homônimo nasce na vertente norte-oriental da Serra de Baturité, no Município de Guaramiranga.

De acordo com o decreto nº 26.778, de 15/01/2000, o baixo curso do rio Pacoti, sua margem esquerda e terrenos contíguos estão dentro da Área de Proteção Ambiental (APA) do Rio Pacoti que abrange os municípios de Fortaleza, Eusébio e Aquiraz e dá outras providências (SEMACE, 2002).

3.2 Amostragem

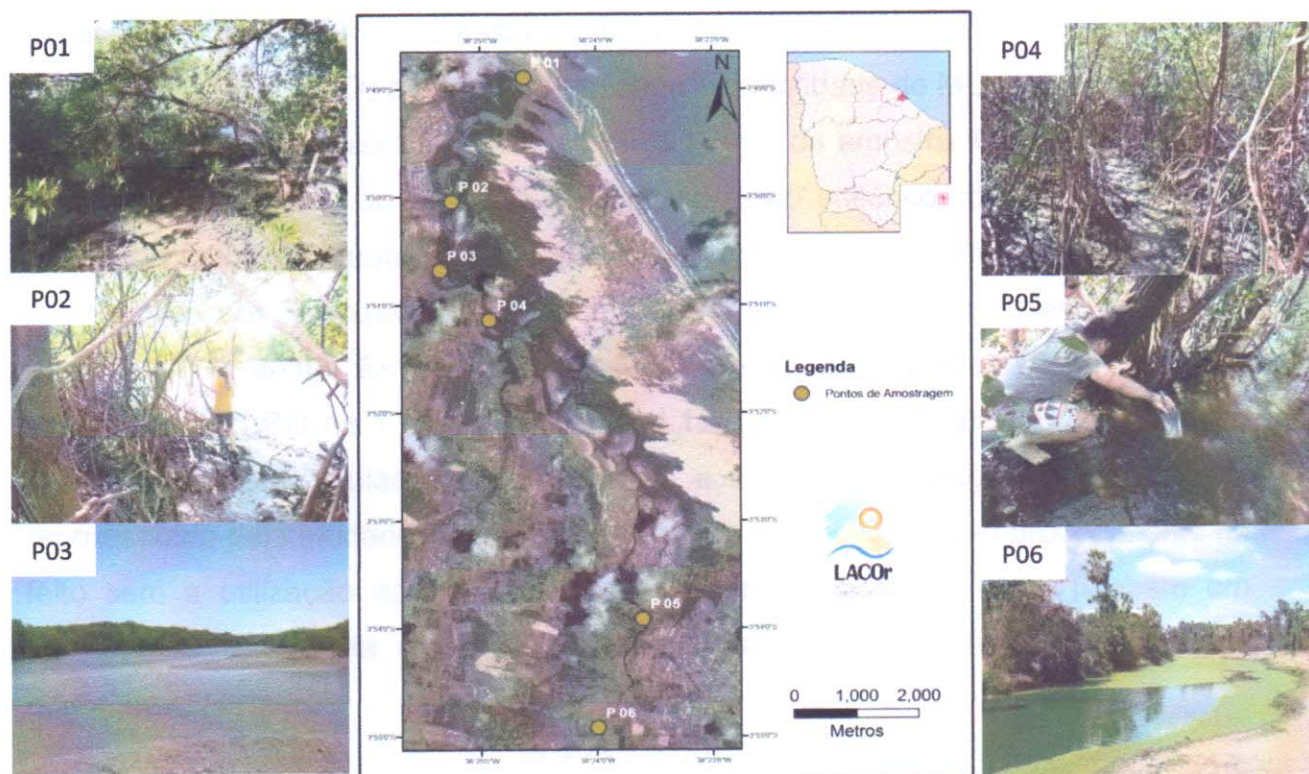
As características dos locais amostrados estão definidas na **Tabela 2**. O ponto P01 é correspondente à desembocadura do Rio Pacoti, próximo à praia da COFECO. E o ponto P06 corresponde à amostra com maior influência de água doce e também ao ponto anterior a cidade de Aquiraz (**Figura 3**).

Tabela 2 - Descrição dos pontos de amostragem

	P01	P02	P03	P04	P05	P06
Latitude	3°48'53.46"S	3°50'2.49"S	3°50'40.66"S	3°51'8.41"S	3°53'54.84"S	3°54'55.45"S
Longitude	38°24'37.51"O	38°25'14.93"O	38°25'21.25"O	38°24'55.37"O	38°23'36.41"O	38°23'59.60"O
Referência	Praia do COFECO (lixo, morador, mangue, animais de rua, conchas)	CEAC	Mangue	Mangue	Mangue	Água bastante verde, depois de uma saída de carcinicultura

Fonte: Autor.

Figura 3 - Mapa de localização da área de estudo – Estuário do Rio Pacoti



3.3 Preparação das amostras

As amostras foram subdivididas de acordo com o parâmetro a ser determinado: granulometria, matéria orgânica e HPAs. A parte usada na granulometria foi seca na estufa (Medicate MD 12) a 65 °C, enquanto a outra porção foi liofilizada (Liofilizador Edwards do Brasil) a -33 °C e a 760 torr para a determinação de carbono orgânico e extração do HPA. Em seguida, para a retirada do material grosseiro foram utilizadas peneiras de 1,41 mm de abertura.

3.4 Quantificação do Carbono Orgânico e Matéria Orgânica

O método utilizado foi o de Walkley-Black modificado (CAMARGO *et al.*, 2009). O princípio deste método consiste na oxidação da matéria orgânica por um agente oxidante forte, constituído por uma solução de dicromato de potássio 1N ($K_2Cr_2O_7$) na presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, utilizando como catalisador da oxirredução o calor desprendido na diluição do ácido sulfúrico. O excesso de dicromato de potássio é titulado com sulfato ferroso amoniacal (SFA - $FeSO_4(NH_4)2SO_4.6H_2O$) e assim determinada a quantidade de MO.

Em triplicata, foram adicionadas a um grama da amostra liofilizada, 10 ml da solução de dicromato de potássio e 20 ml do ácido sulfúrico concentrado em um tubo de ensaio. A alíquota foi aquecida a 50°C por 5 minutos, em seguida colocada em repouso por 30 minutos. Após este tempo, a solução foi transferida para um erlenmeyer e, então, foi adicionada 200 ml de água destilada, 10 ml de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) e 1 ml de difenilamina 1% (indicador). A solução de SFA 0,25 M foi usada como titulador para a mistura e o ponto de viragem da reação foi representado pela mudança de cor do verde para o azul. O mesmo procedimento foi feito sem a utilização da amostra para a determinação do branco, também em triplicata. O cálculo da quantidade de carbono orgânico foi feito pela seguinte equação:

$$\%C = \frac{[10 - (V_2 \times 10/V_1)] \times 0,4}{p}$$

V_1 : volume de SFA gasto na titulação da amostra em branco em ml;

V_2 : volume de SFA gasto na titulação da amostra em ml;

P: peso da amostra em g.

A quantidade de matéria orgânica foi calculada pela seguinte equação:

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

3.5 Granulometria

Descrita por Suguio, 1973, a análise granulométrica foi realizada após a total secagem das amostras na estufa a 65 °C. Após um resfriamento parcial, a amostra foi homogeneizada por meio do quarteamento, com auxílio do pistilo para macerar e da espátula para separar em quadrantes. Em seguida, os quadrantes opostos foram misturados a fim de obter uma fração homogeneizada e uma alíquota de 100g foi separada para o peneiramento úmido e seco.

3.5.1 Peneiramento úmido

A amostra foi lavada sob uma peneira de 0,062 mm em água corrente até que a água escorrida não estivesse mais turva. A água turva foi recolhida em um balde que, em seguida, foi armazenado em um local sem perturbação para decantar o sedimento a fim de determinar o teor de finos da amostra (silte-argila). A fração que ficou retida na peneira foi retirada com o auxílio de uma pisseta e colocada em um recipiente na estufa para secagem a 65 °C.

3.5.2 Pipetagem

Após a precipitação do sedimento inferior a 0,062 mm, o excesso de água foi retirado com o auxílio de um sifão com cuidado para não perturbar o sedimento depositado no fundo e não haver perdas de material.

O sedimento fino foi colocado em uma proveta de 1000 ml e, então, adicionaram-se 0,67 g de oxalato de sódio para evitar a formação agregados que podem prejudicar na quantificação das amostras. A proveta foi completada com

água destilada e homogeneizada com um bastão até a completa dissolução do oxalato de sódio.

Cinco béqueres vazios foram devidamente etiquetados e pesados. A pipetagem das frações ocorreu nos instantes 00:00'58", 00:03'52", 00:07'44", 00:31'00" e 02:03'00" após o repouso da solução na proveta. Nos dois primeiros instantes, foram retirados 20 ml de solução a 20 cm abaixo da cota da proveta, nos outros, foram retirados os mesmos 20 ml a 10 cm abaixo da cota da proveta. Logo após, o material foi colocado na estufa para secagem, restando apenas o sedimento.

Os valores do sedimento fino foram calculados pela diferença entre a pesagem do béquer com a amostra, após a total evaporação da água, e do béquer vazio.

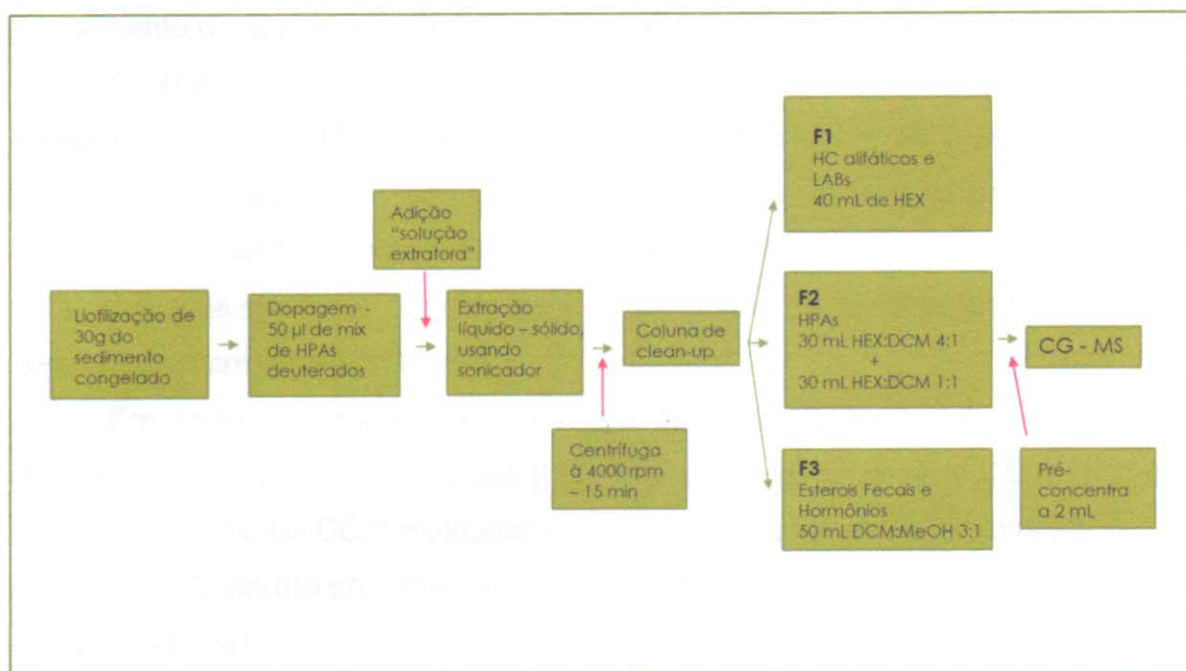
3.5.3 Peneiramento seco

O material que ficou retido no peneiramento, maior do que 0,062 mm, foi colocado para secagem na estufa a 65 °C como dito anteriormente. Um conjunto de peneiras foi verticalmente organizadas em ordem decrescente no agitador magnético (Bertel) por 10 min. A fração contida em cada peneira foi recolhida, pesada e armazenada em pequenos sacos plásticos. Foi feito um estudo estatístico de cada fração recolhida por meio do *software* ANASED 5.0i, desenvolvido pelo Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada da UFC, onde foram quantificados os teores da fração arenosa e fina.

3.6 Determinações dos HPAs no sedimento

A determinação do HPA foi feita como descrito por Cavalcante *et al.* 2008. Após serem separados do sedimento por meio de técnicas específicas, os HPAs foram quantificados por meio de um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa (CG-EM).

Figura 4 - Diagrama explicativo das etapas de determinação de HPAs no sedimento superficial



Fonte: Autor.

A cada 30 g de sedimento liofilizado foram utilizados 50 µL do padrão *surrogate* com 210 ml da solução extratora, deixando no ultrassom por 20 min. A solução extratora constituiu-se por uma sequência de 30 mL de solventes orgânicos na seguinte ordem, devido à diminuição de polaridade: acetona, DCM:acetona (1:1, v/v), DCM, acetato de etila:DCM (1:1, v/v), acetato de etila, hexano:acetato de etila (1:1, v/v) e hexano. O extrato foi transferido para tubos de Falcon e levado a centrifuga a 4000 rpm por 15 min (centrífuga HermLee Z 360K). As partículas insolúveis sedimentam no fundo restando a fase líquida sobrenadante, sendo esta recolhida em um balão de fundo redondo de 250 mL e rotaevaporado (Rotaevaporador FISATOM 801) até atingir 1 mL.

3.6.1 Clean-up

Para a construção da coluna de clean-up é necessário a ativação da sílica gel e alumina. Para isso, estes reagentes foram colocados em uma estufa a 200 °C por 12h seguido da utilização de um dessecador para esfriar. Tal como a sílica gel e a alumina, o cobre em pó também deve ser ativado. Essa ativação consiste na

lavagem de certa quantidade com 40 mL de HCl 0,1 M, posterior decantação e sifonamento do sobrenadante e, logo em seguida, armazenado em hexano.

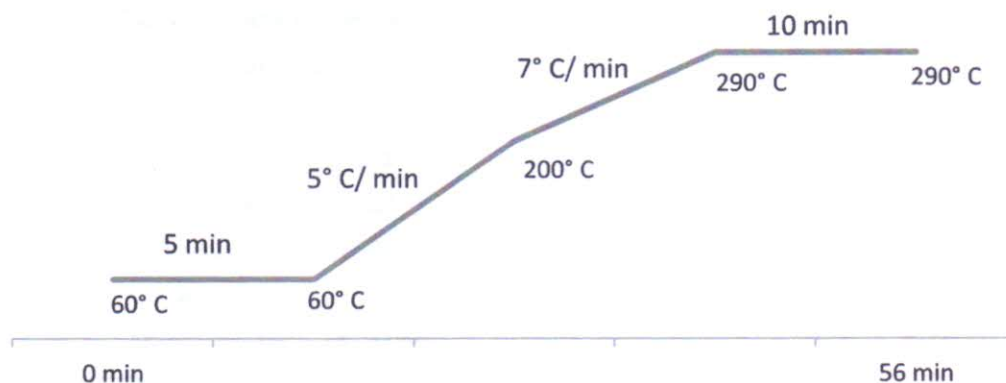
O procedimento de *clean-up* serve para retirada dos interferentes da amostra e separação do constituinte de interesse (Cavalcante *et al.*, 2008). O princípio desta etapa dá-se pelo conceito de cromatografia de adsorção, onde uma fase estacionária sólida retém as moléculas móveis (líquidas). A composição da coluna é feita por 8 g de sílica gel, seguida de 4 g de alumina em hexano, com 0,5 cm de Cu, seguido de 3 cm de Na₂SO₄.

Em seguida, adiciona-se a mistura eluente: fração 1 - 40 mL de hexano, fração 2 - 30 mL de hexano:DCM (3:1, v/v) e 30 mL de hexano:DCM (1:1, v/v) e fração 3 - 50 mL de DCM:methanol (3:1 v/v), as quais eram recolhidas em um balão de 250 mL. O extrato proveniente deste procedimento foi pré-concentrado para 1 mL no rotoevaporador. O eluato foi transferido do balão de fundo redondo para vials de 4 ml usando-se uma pipeta pasteur e solução de hexano:DCM (1:1, v/v). Esses vials foram mantidos no freezer até a análise no CG-EM.

3.6.2 Determinação do analito de interesse

O método utilizado para a separação dos analitos de interesse (**Figura 5**) mostrou-se eficiente.

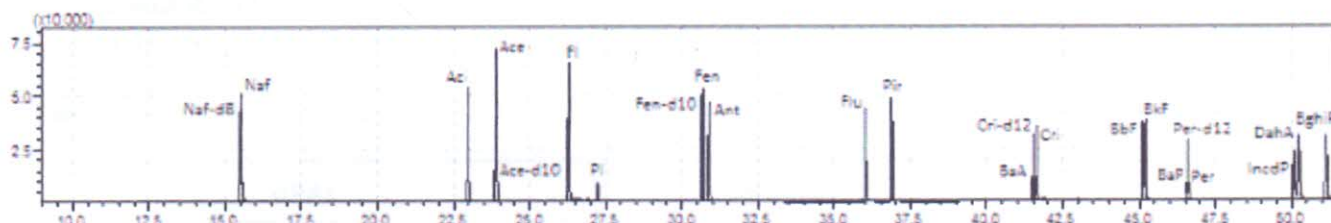
Figura 5 - Programa de temperatura da separação de HPAs



Fonte: Autor.

Os HPAs de interesse foram identificados com base no tempo de retenção e na razão carga/massa do íon monitorado (**Figura 6**). Além disso, as identidades dos compostos foram confirmadas pelo uso da biblioteca NIST08, que é parte integrante do software utilizado pelo cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de espectrometria de massa modelo QP2010, marca Shimadzu, utilizado nas análises.

Figura 6 - Cromatograma de separação dos HPAs, utilizando CG-EM



Fonte: Autor.

A partir da amostra oriunda da etapa de clean-up, foram adicionados 10 μL de padrão interno e injetados 2 μL no CG-EM no modo SIM nas condições listadas na **Tabela 3** abaixo.

Tabela 3 - Condições de operação do CG-EM

Fase Móvel (Gás de arraste)	Hélio
Vazão na coluna	1,25 mL/min
Pressão na coluna	75.8 Kpa
Vazão total	4,6 mL/min
Temperatura do injetor	260 °C
Detector	EM
Temperatura do detector	300 °C
Temperatura da interface	300 °C
Temperatura inicial	60 °C
Tempo de corrida	56 min
Temperatura final	290 °C
Volume de injeção	2 μL (manual)
Modo de injeção	Splitless
Modo de detecção (EM)	SIM

Fonte: Autor.

3.6.2 Quantificação do analito de interesse

Para a obtenção da relação entre o sinal fornecido pelo cromatógrafo e a concentração dos analitos de interesse nas amostras, uma curva de calibração foi construída com as seguintes concentrações dos padrões internos: 50 ppb, 500 ppb e 1000 ppb. Através de uma regressão linear, cujos respectivos coeficientes de correlação ou coeficiente de Pearson (R) e as curvas analíticas estão apresentados na **Tabela 4**, a quantificação dos HPAs foi realizada.

Tabela 4 - Curvas de Calibração

HPAs	Equação	r ²
Naftaleno	$y = 2E-05x - 0.0002$	0.979
Acenaftileno	$y = 3E-05x - 0.0009$	0.9744
Acenafteno	$y = 4E-05x - 0.0009$	0.9854
Fluoreno	$y = 2E-05x - 0.0006$	0.9833
Fenantreno	$y = 2E-05x - 0.0002$	0.9924
Antraceno	$y = 2E-05x - 0.0002$	0.983
Fluoranteno	$y = 7E-06x - 0.0002$	0.9747
Pireno	$y = 7E-06x - 0.0002$	0.9691
Benzo(a)Antraceno	$y = 6E-06x - 0.0002$	0.9503
Criseno	$y = 5E-06x - 0.0002$	0.9597
Benzo(b)Fluoranteno	$y = 6E-06x - 0.0001$	0.9804
Benzo(k)Fluoranteno	$y = 7E-06x - 7E-05$	0.9896
Benzo(a)Pireno	$y = 6E-06x + 0.0001$	0.9896
Indeno(c,d)Pireno	$y = 7E-06x + 0.0001$	0.9984
Dibenzo(a,h)Antraceno	$y = 1E-05x + 2E-05$	0.9965
Benzo(g,h,i)Pireno	$y = 7E-06x + 0.0004$	0.9909

Fonte: Autor.

3.7 Controle de qualidade

O controle de qualidade desse trabalho foi feito usando-se padrões *surrogates*, padrão interno e brancos. Além disso, a limpeza de vidrarias foi um dos focos na preparação para o material usado em todas as etapas de determinação dos analitos de interesse. A fim de eliminar problemas de contaminação, foram feitas provas em branco da coluna e dos solventes usados na etapa de extração.

Os padrões *surrogates* são substâncias que possuem natureza semelhante ao do analito de interesse (especialmente Kow e Koc) de modo que apresente tempo de retenção diferente do analito investigado. A recuperação do padrão surrogate serve para avaliar a eficiência da técnica de extração, uma vez que o mesmo é adicionado à amostra e aos brancos antes do início da etapa de extração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Recuperação do Padrão Surrogate

A recuperação do *surrogate* é uma forma de controle metodológico na qual é possível estimar perdas ou ganhos durante o procedimento analítico. Ela relaciona a quantidade de padrão adicionado no início com a quantidade obtida ao término do processo (IUPAC, 2002).

O cálculo da recuperação de um *surrogate* é feito de maneira indireta, através da adição de um padrão interno cromatográfico (PICG). Considerando que PICG foi adicionado no final do processo e não sofreu perdas, a relação da quantidade de PICG e do *surrogate* possibilita calcular a recuperação do *surrogate* (MARTINS, 2005).

Para Ribani et al, 2004, os limites inferiores e superiores para recuperação, sugerida pela literatura e aceita internacionalmente, compreende o intervalo entre 70 a 120%. Para Denoux e Wang (1998), este intervalo é bem aceito entre 40 a 120%, enquanto que USEPA (1994) admite valores entre 30 a 115%. Para este trabalho, os intervalos satisfazem as faixas sugeridas pela literatura (ver **Tabela 5**).

Tabela 5 - Recuperação dos padrões *surrogate*

HPAd	Média	DP
Naftaleno - D8	50	25
Acenafteno - D10	80.09	15.66
Fenantreno - D10	106.09	6.52
Criseno - D12	18.11	3.19
Perileno - D12	17.42	3.18

Fonte: Autor.

4.2 Distribuições de HPAs em sedimento do rio Pacoti

4.2.1 Concentração de HPAs em sedimentos

Os HPAs identificados e quantificados na área de estudo estão representados na **Tabela 6**. O somatório da concentração total de HPAs, ou seja, a soma de todos HPAs identificados exceto o perileno, variou de 1195,12 ng.g^{-1} até 2906,25 ng.g^{-1} , considerando o sedimento seco (média de 2039,90 ng.g^{-1}).

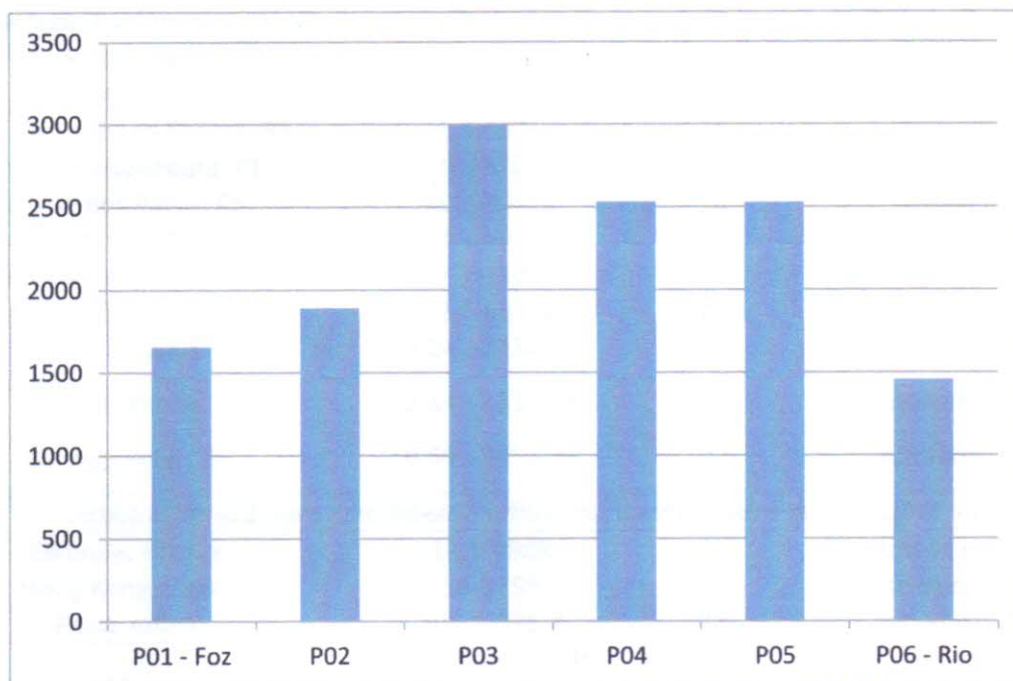
Tabela 6 - Concentração (ng.g^{-1}) dos HPAs de interesse nos sedimentos superficiais do estuário do Rio Pacoti

HPAs	P01 (Foz)	P02	P03	P04	P05	P06 (Rio)
Naftaleno	11.82	15.61	34.45	13.06	5.15	77.15
Acenaftileno	2.63	4.79	4.89	4.18	5.86	<LD
Acenafteno	7.39	15.42	13.04	9.03	7.91	12.87
Fluoreno	3.21	23.42	23.02	12.33	15.55	14.01
Fenantreno	101.12	25.72	57.48	102.49	21.35	80.16
Antraceno	6.62	10.00	12.83	6.92	10.00	5.68
Fluoranteno	61.63	184.85	452.12	235.48	309.35	135.25
Pireno	42.36	708.91	1129.91	1170.40	1224.83	198.12
Benzo(a)antraceno	159.86	63.76	167.42	135.40	54.87	34.51
Criseno	161.02	58.13	97.71	92.24	101.79	84.61
Banzo(b)antraceno	84.06	47.67	59.23	38.20	33.34	19.79
Benzo(k)antraceno	61.88	24.31	38.88	14.51	36.98	8.24
Benzo(e)pireno	66.43	43.32	101.50	43.17	32.12	12.53
Benzo(a)pireno	17.11	44.03	88.35	45.80	38.69	<LD
Perileno	167.76	96.28	92.24	99.06	105.25	258.06
Indeno(cd)pireno	90.52	25.62	61.46	5.97	1.05	11.75
Dibenzo(a,h)antrac	230.41	199.27	202.35	190.28	195.29	192.75
Benzo(g,h,i)perileno	378.91	301.58	361.60	312.76	328.31	309.71
Soma total HPAs (tHPAs)	1654.74	1892.68	2998.49	2531.28	2527.68	1453.18

Fonte: Autor.

Os maiores níveis de poluição foram observados dentro do limite urbano exemplificados pelos pontos 3 (2998,49 ng.g^{-1}), 4 (2531,28 ng.g^{-1}) e 5 (2527,68 ng.g^{-1}) como os mais contaminados por HPAs entre os pontos amostrados. Desta forma, é notável a pressão antrópica nos ecossistemas aquáticos do rio Pacoti (**Gráfico 1**).

Gráfico 1 - Concentração total de HPAs (ng.g^{-1} do sedimento seco) no rio Pacoti, Ceará



Fonte: Autor.

Os valores tHPAs encontrados nos sedimentos superficiais na extensão rio Pacoti são da mesma magnitude de outras áreas costeiras estudadas na costa cearense. Na **Tabela 7**, podemos observar os valores encontrados por Cavalcante (2007) para o rio Cocó (3,04 - 2234,76) e para o rio Ceará (3,34 - 1859,21) e por Andrade (2012) para o rio Jaguaribe (0,69 - 3752,02).

Tabela 7 - Comparação dos teores de HPA do estuário do rio Pacoti com dados da literatura para sedimentos de outras áreas nacionais e internacionais

Local	Total de HPA (ng.g ⁻¹)	Nº de HPA analisados	Referência
Áreas nacionais com pouca influência de atividades antropogênicas			
Cananéia, SP	<LD*	17	Nishigima <i>et al.</i> , 2001
Baía de Guaratuba, PR	1,5-3270	14	Pietzsch <i>et al.</i> , 2010
Áreas nacionais com intensa influência de atividades antropogênicas			
Baía de Guanabara, RJ	143-20843	23	Lima, 1996
São Sebastião, SP	21,3-1305	24	Zanardi, 1996
Baía de Sepetiba/Ilha Grande, RJ	37-1552	12	Figueiredo, 1999
Santos, SP	79,5-15389	12	Medeiros, 2000
Santos, SP	80-42390	17	Nishigima <i>et al.</i> , 2001
Baía de Todos os Santos, BA	1,3-4021	16	Silva, 2002
Baía de Guanabara, RJ	91-9727	20	Meniconi <i>et al.</i> , 2002
Lagoa dos Patos, RS	<LD-10451	16	Garcia, 2004
Baía de Todos os Santos, BA	8 - 4163	23	Venturini e Tomasi, 2004
Lagoa dos Patos, RS	37,7-11780	23	Medeiros <i>et al.</i> , 2005
Santos e São Vicente, SP	22,6-68130	23	Bícego <i>et al.</i> , 2006
Rio Cocó, CE	3.04 - 2234,76	17	Cavalcante, 2007
Rio Ceará, CE	3,34 - 1859,21	17	Cavalcante, 2007
Rio Jaguaribe, CE	0,69 - 3752,02	17	Andrade, 2012
Áreas internacionais com intensa influência de atividades antropogênicas			
Gironde, França	18,5-4888	17	Budzinski <i>et al.</i> , 1997
Hong Kong, China	56-3758	16	Ke <i>et al.</i> , 2005
Pearl, China	189,1-636,7	18	Luo <i>et al.</i> , 2006
Este Estudo			
Pacoti, CE	1195,12 - 2906,25	17	

Fonte: Autor.

Os dados da literatura reportam as concentrações de HPA em sedimentos de várias regiões, cujos cenários antrópicos são semelhantes aos observados na região do estuário do rio Pacoti: centro urbano, influência de efluentes domésticos e industriais e presença de rodovias movimentadas.

Considerando o que já foi declarado no começo desse item sobre a concentração de HPA nos sedimentos superficiais do estuário do rio Pacoti, a qual variou de 1195,12 ng.g⁻¹ até 2906,25 ng.g⁻¹, os valores encontrados neste estudo são comparáveis aos de outras áreas nacionais e internacionais com grande influência antrópica, o que sugere o registro de contaminações difusas instaladas no estuário (Tabela 7).

4.2.2 Fontes de HPAs

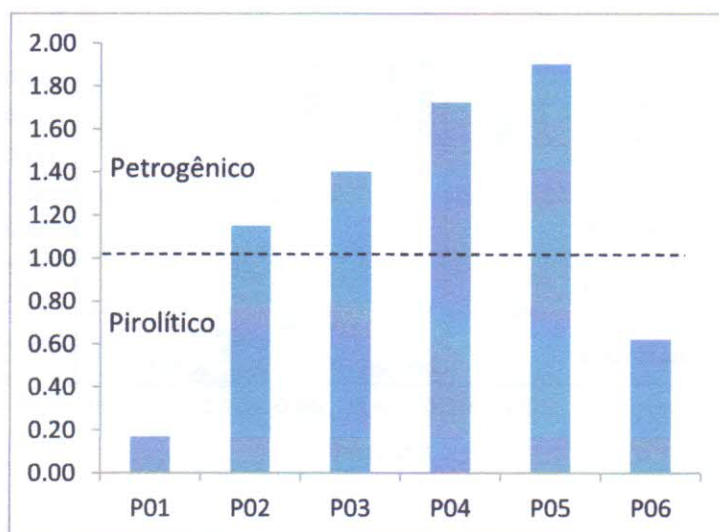
A combustão/pirólise de combustíveis fósseis produz misturas de HPAs nas quais prevalecem os compostos não substituídos com massa molecular maior do que 178 (BOULOUBASSI, 2001). Os HPAs tanto em combustíveis fósseis quanto em resíduos dos mesmos não queimados são caracterizados por altas proporções de HPAs de baixa massa molecular e aumentam em abundância de homólogos alquilados (BOULOUBASSI, 2001).

A utilização da razão entre os compostos de baixa massa molecular (BMM) e os de alta massa molecular (AMM) é, então, baseada no fato de que a contaminação petrogênica é caracterizada predominantemente por HPAs tri- e tetra-aromáticos (Fen, Ant, Pir, Flr). Enquanto que na contaminação por fontes pirogênicas é observada uma maior concentração do HPAs de cinco e seis anéis (BaA, Cri, BbF, BkF, BaP, BeP, Per, DaA, BghiP e IcdP).

Desta forma, podemos observar no

Gráfico 2 que a maioria das amostras indica uma contaminação de origem petrogênica (valores entre 1,15 e 1,90). Somente os pontos P01 (situado na foz do Rio Pacoti) e P06 (situado a montante dos pontos amostrais) apresentaram as razões menores que 1 (0,17 e 0,63, respectivamente).

Gráfico 2 - Razão diagnóstica BMM/AMM



Fonte: Autor.

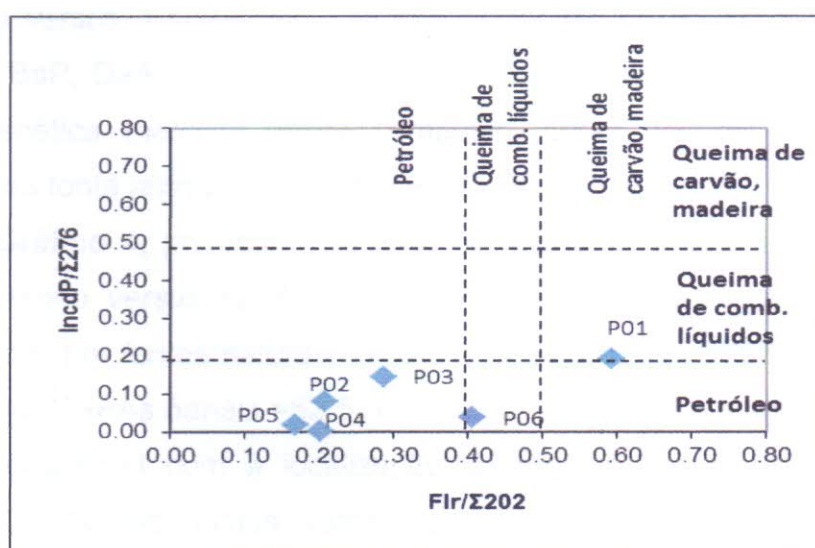
Para uma melhor caracterização das fontes de HPAs, a razão $IcdP/\Sigma 276$ (concentração de indeno(c,d)pireno *versus* concentração do somatório do IcdP e

BghiP) foi plotada com a razão $Fl/\Sigma 202$ (concentração de fluorantreno *versus* somatório das concentrações de pireno e fluorantreno). Esse índice foi escolhido, pois as interpretações baseadas nas massas moleculares 202 e 276 são mais definitivas, devido às características termodinâmicas destes isômeros são mais estáveis (YUNKER *et al.*, 2002).

Quando a diferença entre os calores de formação é alta, como verificado entre os isômeros 276 ($\Delta H_f = 33,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) e os isômeros 202 ($\Delta H_f = 24,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$), é garantida uma ampla diferença com relação à estabilidade individual entre os isômeros, possibilitando associar cada isômero com uma fonte distinta. Por outro lado, quando esta diferença é baixa (por exemplo, os isômeros 228; $\Delta H_f = 2,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$), a diferenciação é dificultada, pois as condições energéticas envolvidas em processos como a combustão, não privilegia a formação de um ou outro isômero (YUNKER *et al.*, 2002).

Nesse estudo, todas as amostras, exceto duas (P01 e P06), exibiram forte característica petrogênica (**Gráfico 3**). Esse índice molecular confirma o resultado da razão BMM/AMM, aonde os pontos P01 e P06 apresentam um caráter pirolítico. No entanto, o ponto P06 possui um forte caráter petrogênico, representando assim a coexistência de diferentes fontes de contaminação.

Gráfico 3 - Razão diagnóstica de $IcdP/\Sigma 276$ versus $Flr/\Sigma 202$



Fonte: Autor.

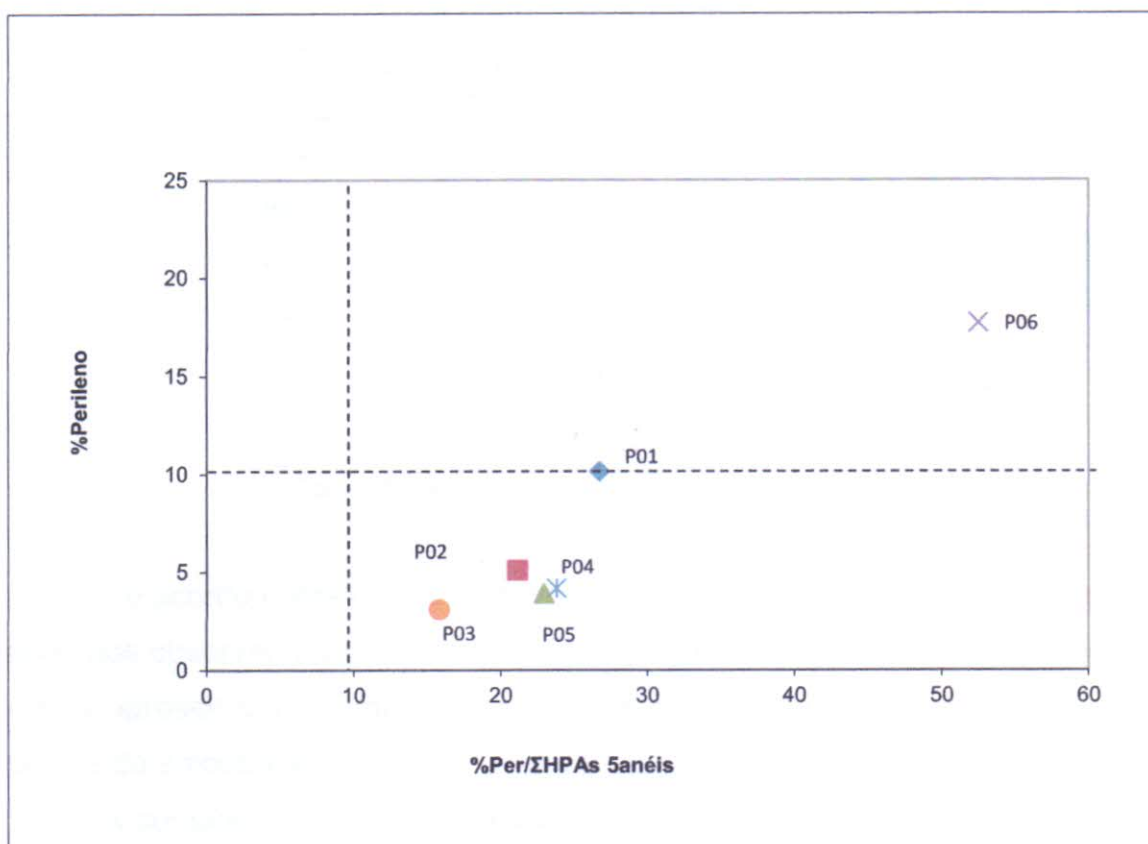
4.2.3 Perileno

Em muitos trabalhos, a origem do perileno foi encontrada como diferente dos outros HPAs (BUDZINSKY, 1997; SOCLO *et al.*, 2000). O perileno pode ser introduzido no ecossistema aquático por vários processos, sendo a degradação de precursores biogênicos a fonte predominante (GSCHWEND *et al.*, 1983).

Segundo Vekatesan (1988), um sistema favorável para a formação e preservação do perileno é encontrado em regiões aquáticas com alta produção biológica como estuários e lagos. Perileno pode ter uma origem terrestre, mas a fonte terrígena desse composto permanece desconhecida. O perileno também pode ser derivado de material autóctone, como as diatomáceas (VENKATESAN, 1988). No entanto, no escopo desse trabalho não foi possível determinar a origem terrestre ou autóctone do perileno encontrado.

No entanto, alguns estudos têm-se desenvolvido em direção à determinação do caráter antrópico ou natural das fontes de HPAs, comparando-se as concentrações de perileno com os demais HPAs (BAUMARD *et al.*, 1988; BUDZINSKY *et al.*, 1997; SOCLO *et al.*, 2000). A % Perileno indica a porcentagem da concentração de perileno em relação ao somatório de todos HPAs e os valores superiores a 10% representam um aporte natural desse composto (BAUMARD *et al.*, 1988). Por outro lado, a razão % Perileno/ \sum HPAs 5anéis significa a concentração de perileno *versus* o somatório das concentrações de isômeros penta-aromáticos (Per, BeP, BaP, DaA, BbF eBkF) e um valor maior que 10% indica provavelmente fonte diagenética (natural) desse composto, sendo valores menores que 10% indicativos de fonte antrópica (SOCLO *et al.*, 2000).

No **Gráfico 4**, podemos observar os seis pontos desse estudo plotados na razão %Perileno *versus* % Perileno/ \sum HPAs 5anéis. Os pontos P01 e P06 são caracterizados por fontes naturais de HPAs, sendo o ponto P06 (%Perileno = 17,72 e % Perileno/ \sum HPAs 5anéis =52,52) caracterizado pela forte influencia diagenética, o que é compatível com a localização do mesmo (ponto mais a montante do estuário). Os demais pontos apresentam origem natural, no entanto com forte influência de fontes antrópicas.

Gráfico 4 - Razão diagnóstica de %Perileno versus % Perileno/ Σ HPAs 5anéis

Fonte: Autor.

4.3 Caracterização granulométrica e correlação entre Corg e HPAs

A distribuição e níveis de HPAs no meio ambiente são governados, principalmente, pelas propriedades físico-químicas dos compostos, no entanto alguns estudos apontam a composição dos sedimentos, em termos de carbono orgânico e argila, como um fator influenciador (Witt, 1995; Cavalcante, 2007). Segundo Zanardi (1996), quando a granulometria excede 80% de areias ligações com hidrocarbonetos não são favorecidas, mesmo em áreas de constante entrada de contaminantes.

Podemos observar na **Tabela 8**, a composição granulométrica dos pontos amostrados e sua classificação.

Tabela 8 - Caracterização granulométrica dos pontos amostrados

	Classificação, segundo o ANASED	% areia	% finos	% Corg	THPAS
P01	Areia Lamosa	62.62	37.07	1.87	1654.74
P02	Areia	47.90	32.00	2.74	1892.68
P03	Areia	78.04	21.92	1.03	2998.49
P04	Areia Lamosa	55.33	42.26	3.07	2531.28
P05	Areia Lamosa	82.57	16.98	1.05	2527.68
P06	Areia Lamosa	73.24	22.81	2.38	1453.18

Fonte: Autor.

De acordo com a caracterização granulométrica demonstrada na tabela acima, podemos observar a predominância da fração arenosa nas amostras. Os locais P01 e P04 apresentaram a maior porcentagem da fração de finos dentre os diferentes pontos de amostragem.

A correlação entre sedimentos finos e concentrações totais de HPAs não foi encontrada, apesar da existência de vários estudos relatando essa correlação (MUNIZ *et al.*, 2004; GUINAN *et al.*, 2001; ZANARDI *et al.*, 1999).

Essa ausência de correlação entre finos e os contaminantes estudados também foi encontrada por Cavalcante (2007), Lima (2009) e Andrade (2012), mostrando que a distribuição dos HPAs não é função da composição granulométrica, podendo ser justificada pela elevada hidrodinâmica local.

4.4 Avaliação ambiental e estimativa de risco ecológico de HPAs no meio ambiente

Índices como o PEL (*probable effect levels*) são utilizados por órgãos ambientais internacionais como o CCME (*Canadian Council of Ministers of the Environment* – Conselho Canadense do Ministério de Meio Ambiente) para avaliação da toxicidade de alguns HPAs, conforme mostrado na **Tabela 9**. Os valores numéricos de PEL representam a concentração de contaminantes que exibam toxicidade a um grande número de diferentes organismos-teste (CCME, 2002).

Tabela 9 - Comparação entre níveis de efeito provável (PEL) expressos em ng.g^{-1} de peso seco de sedimento e a concentração de HPAs individuais em ng.g^{-1} de peso seco em sedimento do rio Pacoti

HPA	PEL	P01	P02	P03	P04	P05	P06
Naftaleno	391,0	11.82	15.61	34.45	13.06	5.15	77.15
Acenaftileno	128,0	2.63	4.79	4.89	4.18	5.86	<LD
Acenafteno	88,9	7.39	15.42	13.04	9.03	7.91	12.87
Fluoreno	144,0	3.21	23.42	23.02	12.33	15.55	14.01
Fenantreno	515,0	101.12	25.72	57.48	102.49	21.35	80.16
Antraceno	245,0	6.62	10.00	12.83	6.92	10.00	5.68
Fluoranteno	2355,0	61.63	184.85	452.12	235.48	309.35	135.25
Pireno	875,0	42.36	708.91	1129.91	1170.40	1224.83	198.12
Criseno	862,0	161.02	58.13	97.71	92.24	101.79	84.61
Benzo(a)antraceno	385,0	159.86	63.76	167.42	135.40	54.87	34.51
Benzo(a)pireno	782,0	17.11	44.03	88.35	45.80	38.69	<LD
Dibenzo(a,h)antraceno	135,0	230.41	199.27	202.35	190.28	195.29	192.75

Fonte: (CCME, 2002) e Autor.

Podemos verificar observando a **Tabela 9** que apenas o pireno nos locais P03, P04 e P05 e o dibenzo(a,h)antraceno em todas estações ultrapassaram o nível de efeito provável (PEL) recomendado para os mesmos (875 e 135 ng.g^{-1} de peso seco, respectivamente). Dessa forma, segundo a CCME (2002), esses locais exibem toxicidade a um grande número de diferentes organismos.

5 CONCLUSÃO

Os níveis de concentração de HPAs encontrados nos sedimentos superficiais do rio Pacoti foram considerados similares às áreas moderadamente impactadas.

De forma geral, os níveis são considerados baixos quando comparados a áreas de influências industriais como petroquímicas. As razões diagnósticas mostraram, em geral, que a foz e o local mais a montante possuem concentração de HPAs menores comparados aos outros pontos e fontes oriundas de processos pirogênicos, provavelmente da queima de biomassa, seja ela para uso doméstico, comercial ou no trato da terra.

Os pontos localizados na região mais impactada antropicamente (P02, P03, P04 e P05) possuem maior concentração de HPAs e fortes indícios de fontes petrogênicas. Esses resultados são justificados, pois a área é considerada uma região mais urbanizada, com maior frota de veículos terrestre e influência do escoamento superficial urbano.

Na avaliação ambiental, baseada na estimativa do risco ecológico, de forma geral, ambas as zonas fluvial e estuarina não apresentaram níveis acentuados de toxicidade, principalmente em relação aos níveis de benzo(a)pireno. Para os 16 HPAs, apenas o pireno e o dibenzo(a,h)antraceno ultrapassaram o nível de efeito provável (PEL) recomendado para os mesmos, podendo portanto exibir toxicidade a um grande número de diferentes organismos (CCME, 2002).

REFERÊNCIAS

- ABRAJANO, T. A.; YAN, B; O'MALLEY, V. High Molecular Weight Petrogenic and Pyrogenic Hydrocarbons in Aquatic Environments. In: Holland, H.D.; Turekian, K.K. (Ed.). **Treatise on Geochemistry**. [S.l.]: Elsevier, 2003. v.9, p. 475-509.
- 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.
- BALLENTINE D. C., MACKO S. A., TUREKIAN V. C., GILHOOLY W. P., AND MARTINCIGH B. Tracing combustion-derived atmospheric pollutants using compound-specific carbon isotope analysis. **Org. Geochem.**, n. 25, p. 97 – 108, 1996.
- BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., MICHON, Q., GARRIGUES, P., BURGEOT, T. & BELLOCQ, J. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. n. 47, p. 77-90, 1998.
- BENNER, B.A., BRYNER, N.P., WISE, S.A., MULHOLLAND, G.H., LAO, R.C., FINGAS, M.F. Polycyclic aromatic hydrocarbons emissions from combustion of crude oil on water. **Environ. Sci. Technol.**, n. 24, p. 1418–1427, 1990.
- BIANCHI, T. S.; CANUEL, E. A.. **Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems**. New Jersey: Princeton University press, 2011, p.267-286.
- BOULOUBASSI, I.; FILLAUX, J.; SALIOT, A. Hydrocarbons in Surface Sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v.42, n.12, p.1335-1346, 2001.
- BUDZINSKI, H., JONES, I., BELLOCQ, J., PIERARD, C.; GARRIGUES, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**, v. 58, p. 85-97, 1997.

BUTLER, J. D.; CROSSLEY, F. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles. **Atmosphere Environment**, n.15, p.91-94, 1981.

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

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

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

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). **Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)**, 1999. In: Canadian environmental quality guidelines. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999. Disponível em: <<http://ceqg-rcqe.ccme.ca/>>. Acesso em: 27 nov. 2013.

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

COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M.; CATAGGIO, J.A. Determination of hydrocarbon sources using n-alkanes and polyaromatic hydrocarbon distribution indices. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina. **Environmental Science and Technology**, v.23, p. 888-894, 1989.

DENOUX, G.; WANG, B. Quantitative determination of polynuclear aromatic hydrocarbons by gas chromatography/ mass spectrometry using the selected in

monitoring mode. **Geochemical and Environmental Research Group**, v. 3, p. 2 – 28, 1998.

EGANHOUSE R. P. (ed.). **Molecular markers in environmental geochemistry**. In: ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, 426p, 1997.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional 2013 – Ano base 2012: Relatório Síntese**. Rio de Janeiro: EPE, 55 p., 2013. Disponível em: <
https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2013_Web.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2013.

GSCHWENG, P. M.; HITES, R. A. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 45, p. 2359-2367, 1981.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. **Use of the terms “recovery” and “apparent recovery” in analytical procedures**. [S.l.]: Pure and Applied Chemistry, v. 74, n. 11, p. 2201 – 2205, 2002. Disponível em: <
<http://www.iupac.org/publications/pac/2002/pdf/7411x2201.pdf>>. Acesso em: 23 nov. 2013.

KENNISH, M. J. **Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects**. Florida: CRC Prees, Inc, p.133-181, 1992.

LANÇAS, F. M. **Extração em fase sólida (SPE)**. São Carlos: Rima, 2004.

LAKE, J.; NORWOOD, C.; DIMOCK, C.; BOWEN, R. Origins of polycyclic hydrocarbons in estuarine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, p. 1847-1854, 1979.

LIMA, A.L.C. **Geocronologia de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) - estudo de caso: Baía de Guanabara**. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Pontifca Universidade Católica, Rio de Janeiro, 106p., 1996.

MARTINS, C. C. **Marcadores Orgânicos Geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro**

histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. Tese (Doutorado em Ciências, área de Oceanografia Química e Geológica), Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 215 p., 2005.

MATER, L.; ALEXANDRE, M.R.; HANSEL, F.A.; MADUREIRA, L.A.S. Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.15, 725-734, 2004.

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

NEFF, J. M. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. Source Fate and Biological Effects.** Essex, England: Applied Science Publishers Ltd., 262 p., 1979.

NRC - National Research Council. **Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects.** Washington, DC: The National Academies Press, 446p., 2003. Disponível em: <http://www.nap.edu/openbook.php?record_id=10388&page=119>. Acesso em 25 nov. 2013.

O'MALLEY V. P.; BURKE R. A.; SCHLOTZHAUER W. S. Using GC-MS/Combustion/IRMS to determine the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of individual hydrocarbons produced from the combustion of biomass materials—application to biomass burning. **Org. Geochem**, v.27, p. 567 – 581, 1997.

RAOUX, C. Y.; GARRIGUES, P. **Mechanism model of polycyclic aromatic hydrocarbons contamination of marine coastal sediments from the Mediterranean sea.** In: Proceedings of the 13th International Symposium on Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Bordeaux, France: Gordon and Breach Publishers, p. 443-450, 1993.

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

SOCLO, H.H.; GARRIGUES, P.; EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. **Mar. Pollut. Bull**, v.40, p. 387–396, 2000.

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

TAROZO, R.; FRENA, M.; MADUREIRA, L.A.S. Geochemical markers as a tool to assess sedimentary organic matter sources of the Laguna Estuarine System, south Brazil: aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.21, n.12, p. 2308-2318, 2010.

TOLOSA, I.; MESA-ALBERNAS, M.; ALONSO-HERNANDEZ, C.M. Inputs and sources of hydrocarbons in sediments from Cienfuegos Bay, Cuba. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, p. 1624–1634, 2009.

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

WINDSOR J. G. JR ; HITES R. A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Gulf of Maine sediments and Nova Scotia soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, p. 27-33, 1979.

WISE, S.A.; HILPERT, L.R.; REBBERT, R.E.; SANDER, L.C.; SCHANTZ, M.M.; CHESLER, S.N.; MAY, W.E. Standard reference materials for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 332, p. 573–582, 1988.

OMS – Organização Mundial de Saúde. **Environmental Health Criteria 202**: Selected Non-Heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. Geneva: Organização Mundial de Saúde, 1998. Disponível em:
<<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>>. Acesso em: 28 nov. 2013.

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.

ZANARDI, E. **Hidrocarbonetos no Canal de São Sebastião e na plataforma interna adjacente - influência do derrame de maio de 1994.** Dissertação de Mestrado – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 112p., 1996.