



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

NATALIA SOLANGE DE LIMA SILVA

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS DECORRENTES DO
DERRAMAMENTO DE ÓLEO NO NORDESTE: CARACTERIZAÇÃO E
ESTIMATIVA DO RISCO ECOLÓGICO NO ESTUÁRIO DO RIO COCÓ**

FORTALEZA

2022

NATALIA SOLANGE DE LIMA SILVA

HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS DECORRENTES DO
DERRAMAMENTO DE ÓLEO NO NORDESTE: CARACTERIZAÇÃO E ESTIMATIVA
DO RISCO ECOLÓGICO NO ESTUÁRIO DO RIO COCÓ

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química - Habilitação Industrial.

Orientador: Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira.

Coorientador: Ms. Kamylla Mesquita Machado Bezerra.

FORTALEZA

2022

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

- S581h Silva, Natalia Solange de Lima.
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos decorrentes do derramamento de óleo no Nordeste: caracterização e estimativa do risco ecológico no estuário do Rio Cocó / Natalia Solange de Lima Silva. – 2022.
36 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2022.
Orientação: Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira.
Coorientação: Profa. Ma. Kamylla Mesquita Machado Bezerra.
1. Hidrocarbonetos policíclico aromáticos. 2. Sedimento superficial. 3. Cromatografia. I. Título.
CDD 540
-

NATALIA SOLANGE DE LIMA SILVA

HIDROCARBONETOS POLICÍCLICO AROMÁTICOS DECORRENTES DO
DERRAMAMENTO DE ÓLEO NO NORDESTE: CARACTERIZAÇÃO E ESTIMATIVA
DO RISCO ECOLÓGICO NO ESTUÁRIO DO RIO COCÓ

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química - Habilitação Industrial.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Samuel Veloso Carneiro
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Ms. Tiago Rocha Nogueira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar forças e por me permitir trilhar essa caminhada.

Agradeço ao meu noivo e melhor amigo, Carlos Queiroz, por estar comigo em todos os momentos, me apoiando, me dando força, me fazendo rir e por sempre ser o meu porto seguro nessa jornada tão desafiadora.

Aos meus pais, Maria e Raimundo, e ao meu tio Nonato, pelo incentivo e pelo apoio sempre, apesar das dificuldades.

Aos meus sogros, Fabiana e Emanuel, por me acolherem e me apoiarem.

Ao orientador, Prof. Dr. André Henrique, que me acolheu em seu laboratório, que me passou tantos ensinamentos e que teve muita paciência comigo. Professor, mito obrigada, desejo ao senhor todo o sucesso do mundo e que sua carreira seja cada vez mais brilhante, com muitos alunos “sob suas asas”, como costuma dizer.

Aos meus amigos e equipe técnica do Laboratório de Estudos Ambientais (LEA), Alessandro, Carol, Kamylla e Victor, pela ajuda técnica, pela companhia, pela descontração e pela amizade.

À Paloma Gonçalves, à Tayná Ferreira, à Vanessa Duarte, à Rogeslane Nunes, ao Alison e ao Carlyle, por tornarem a vida acadêmica muito mais leve e descontraída. Sou muito grata por todos os momentos que passamos juntos e pela amizade de vocês.

Ao Laboratório de Análise de Traços (LAT), ao Laboratório de Geologia Marinha (LGMA) e ao Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos (LACor) e seu corpo técnico por toda a ajuda e ensinamentos.

Ao coordenador do curso de Química Bacharelado, Prof. Dr. Antoninho Valentini, por toda a paciência e apoio.

A todos os professores que acompanharam meu percurso ao longo desses anos, pelos ensinamentos de vida e profissionais, deixo aqui o meu sentimento de gratidão.

À Universidade Federal do Ceará, por ter me proporcionado todos os recursos necessários para que pudesse evoluir acadêmica e pessoalmente.

A todos que não mencionei, mas que esteve presente comigo nessa caminhada e contribuíram para minha formação, o meu muito obrigada.

RESUMO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, considerados poluentes orgânicos persistentes, é uma das classes que compõem o petróleo. No segundo semestre de 2019, ecossistemas costeiros do Nordeste brasileiro sofreram o maior impacto ambiental da história nacional, causado pelo derramamento de óleo. Desse modo, o presente trabalho tem como objetivo determinar HPAs associados ao sedimento superficial da faixa de praia da Sabiaguaba, e da zona estuarina do rio Cocó, determinar seus níveis, diferenciar fontes naturais de antrópicas, bem como estimar o impacto ecológico causado por esses compostos. Foram escolhidos sete pontos, três deles na faixa de praia e quatro com predominância estuarina. Os sedimentos foram liofilizados, testados usando diferentes frações eluotrópicas, seguindo para a extração assistida por ultrassom, concentrados para 1mL e foi feita uma limpeza dos extratos (clean up), para assim seguirem para a análise por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (GC-MS). Através da técnica de GC-MS, foram quantificados níveis dos HPAs nas amostras, estando o somatório das concentrações variando de 1,089 a 197,49 ng.g⁻¹, níveis similares a outras literaturas, sendo considerados pouco impactados. Para estimativa de fontes, foram utilizadas razões HPAs de baixa massa molecular sobre os HPAs de alta massa molecular, além de razões entre alguns pares de isômeros (ANT/178; FL/202; BeA/228 e Ind/276), os resultados apontaram para fontes pirolíticas devido a detecção de HPAs de 4-6 anéis nas amostras, sugerindo contribuição de queima de biomassa. Para a avaliação do impacto ecológico foram usados guias nacionais (CONAMA) e internacionais (CCME e NOAA), onde foi mostrado baixo potencial de risco à biota.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos policíclico aromáticos; sedimento superficial; cromatografia.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons, considered persistent organic pollutants, is one of the classes that make up oil. In the second half of 2019, coastal ecosystems of the Brazilian Northeast suffered the greatest environmental impact in national history, caused by the oil spill. Thus, the present work aims to determine PAHs associated with the superficial sediment of the Sabiaguaba beach strip, and the estuarine zone of the Cocó River, determine their levels, distinguish natural from anthropic sources, as well as estimate the ecological impact caused by these compounds. Seven points were chosen, three of them on the beach strip and four with estuarine predominance. The sediments were freeze-dried, tested using different eluotropic fractions, followed by ultrasound-assisted extraction, concentrated to 1mL, and the extracts were cleaned up for analysis by gas chromatography coupled to a mass spectrometer (GC-MS). Through the GC-MS technique, levels of PAHs were quantified in the samples, with the sum of concentrations ranging from 1.089 to 197.49 ng.g⁻¹, levels similar to other literatures, being considered little impacted. For source estimation, ratios of low molecular weight PAHs over high molecular weight PAHs were used, in addition to ratios between some isomer pairs (ANT/178; FL/202; BeA/228 and Ind/276), the results pointed to pyrolytic sources, due to the detection of 4-6 ring PAHs in the samples, suggesting biomass burning contribution. National (CONAMA) and international (CCME and NOAA) guides were used for ecological impact assessment, where low potential risk to biota was shown.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons; surface sediment; chromatography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmulas estruturais dos 16 HPAs prioritários pela USEPA	18
Figura 2 – Rochas de praia na praia da Sabiaguaba	Erro! Indicador não definido.
Figura 3 – Mapa dos pontos de coleta	23
Figura 4 – Amostra de óleo degradado encontrada no ponto Sab2	24
Figura 5 – Equipamentos utilizados no processo de extração	25
Figura 6 – Colunas de Clean up.....	26
Figura 7 – Rampa de aquecimento para os HPAs.....	27
Figura 8 – Amostras de sedimento para análise granulométrica e agitador <i>Rot Up Sieve Shaker</i>	28
Figura 9 – Disposição do somatório das concentrações dos HPAs	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades Físico-químicas dos 16 HPAs prioritários pela USEPA.....	17
Tabela 2 – Pontos de coleta ao longo da faixa de praia e zona estuarina.	22
Tabela 3 – Figuras de mérito analítico do método cromatográfico por GC-MS para os HPAs.	30
Tabela 4 – Caracterização das amostras de sedimento superficiais da zona estuarina do rio Cocó e faixa de praia da Sabiaguaba.....	32
Tabela 5 – ΣHPAs em sedimento superficial.....	32
Tabela 6 – Concentrações de HPAs em sedimentos superficiais em algumas regiões do Bra- sil.....	33
Tabela 7 – Razões diagnóstico para estimativa de fontes de HPAs.....	34
Tabela 8 – Razões diagnóstico para os HPAs.....	35
Tabela 9 – Avaliação do potencial de impacto ambiental dos HPAs	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APA	Área de Proteção Ambiental
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
CCME	Conselho de Ministros Canadense para o Meio Ambiente
CO	Carbono Orgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa
HCl	Ácido Clorídrico
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
ICMBio	Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
NOAA	Administração Oceânica e Atmosférica Nacional dos Estados Unidos
PI	Padrão Interno
R	Coefficiente de Correlação
SEMACE	Superintendência Estadual do Meio Ambiente
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	Objetivo geral.....	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	17
3.2	Razões diagnóstico	19
3.3	Cromatografia.....	20
3.4	Caracterização da área de estudo.....	20
4	METODOLOGIA.....	23
4.1	Amostragem e pré-tratamento	23
4.2	Limpeza do material.....	24
4.3	Análise Laboratorial.....	24
4.3.1	<i>Extração</i>	25
4.3.2	<i>Clean up</i>	25
4.3.3	<i>Controle de qualidade analítico para a quantificação dos HPAs por GC-MS.....</i>	<i>26</i>
4.4	Caracterização textural da matriz sedimentar	27
4.4.1	<i>Granulometria</i>	27
4.5	Parâmetros de avaliação para estimativa de risco ecológico	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1	Controle de qualidade analítico.....	30
5.1.1	<i>Linearidade</i>	30
5.1.2	<i>Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)</i>	30
5.2	Análise granulométrica	31
5.3	HPAs	32
5.4	Estimativas de fontes	34
5.5	Estimativa de impacto ecológico.....	36
6	CONCLUSÃO.....	38
	REFERÊNCIAS.....	39

1 INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são considerados como poluentes orgânicos persistentes, pois possuem potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico (USEPA, 2009), sendo os HPAs de baixo peso molecular (2-3 anéis) aqueles que apresentam maior toxicidade aguda em relação aos HPAs de alto peso molecular (4 ou mais anéis), apresentando grandes riscos à saúde humana. Devido a esses fatores os HPAs são bastante estudados, tendo a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) listado 16 HPAs prioritários para estudo.

Os HPAs podem ser oriundos de fontes naturais, queima de vegetação, como de fontes antrópicas, queima de combustíveis fósseis, derramamentos de derivados de petróleo e processos de pirólise, podendo ser de origem pirolítica, petrogênica ou diagênica, sendo utilizados como marcadores moleculares na distinção de fontes naturais e antrópicas, sendo essa última mais significativa em relação à primeira (CAVALCANTE, 2007). São moléculas resistentes aos processos de intemperismo e biodegradação, sendo facilmente correlacionadas às fontes de contaminação (EGANHOUSE, 1997). Suas propriedades físico-químicas influenciam no seu transporte, distribuição, bioacumulação e toxicidade em relação à biota (SCHWARZENBACH *et al.*, 1993).

Sedimentos costeiros são considerados como o principal destino de diversas classes de contaminantes, sendo o ambiente estuarino o mais suscetível (MARTINS, 2005). Por se tratarem de moléculas altamente hidrofóbicas, os HPAs podem ser encontrados no material particulado em suspensão e também em sedimento, podendo estar presente na forma particulada ou dissolvida, sendo sua distribuição no meio associada a fatores como sua natureza físico-química, bem como parâmetros climáticos e oceanográficos (ROSSI, 2010).

Em escala regional, há poucos estudos sobre a química dos HPAs e de sua influência no ambiente, desse modo diante da escassez de dados no que se refere a qualidade ambiental de sistemas costeiros tropicais, o presente trabalho tem o intuito de avaliar o grau de contaminação da faixa de praia da Sabiaguaba, assim como do estuário do rio Cocó, e sua correlação com o derramamento de óleo ocorrido no Nordeste do Brasil em 2019.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Caracterizar o perfil cromatográfico de HPAs em amostras de extrato de sedimento superficial da zona litorânea da praia da Sabiaguaba e zona estuarina do rio Cocó, a fim de estimar o risco ecológico associado ao derramamento de óleo no Nordeste brasileiro.

2.2 Objetivos específicos

Identificar e quantificar HPAs em sedimentos superficiais coletados no estuário do rio Cocó e na praia da Sabiaguaba em Fortaleza – CE;

Determinação dos parâmetros de qualidade analítica segundo agências reguladoras (INMETRO e ANVISA);

Caracterizar amostras de sedimento superficial através de análise textural (granulometria), assim como determinar os percentuais de carbono orgânico (%CO) e carbonato (%CaCO₃);

Avaliar a correlação existente entre os HPAs e os parâmetros do sedimento, a fim de avaliar a dinâmica ambiental do lugar;

Estimar o impacto ecológico causado à biota, decorrentes da deposição de HPAs em sedimento superficial, usando guias de qualidade ambiental nacionais (CONAMA) e internacionais (CCME e NOAA).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são compostos formados por um arranjo de dois ou mais anéis aromáticos fundidos, contendo apenas átomos de carbono e hidrogênio, podendo apresentar, algumas vezes, átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre. São formados através da combustão incompleta da matéria orgânica, sob baixa pressão e altas temperaturas, ou da combustão incompleta de combustíveis fósseis, podendo também serem sintetizados por algumas bactérias, plantas e fungos, sendo isso um evento raro (LOURENÇO, 2003; MARTINS, 2005)

Possuem altos pontos de fusão e ebulição, HPAs com baixa massa molecular (2-3 anéis) são os mais voláteis, apresentam baixa pressão de vapor, além de características hidrofóbicas que aumentam com o aumento de seu peso molecular. Suas propriedades físico-químicas auxiliam na determinação de sua distribuição no ambiente e seu comportamento ambiental, as propriedades pressão de vapor e constante Henry nos dizem sobre seu transporte e distribuição na atmosfera, a constante por partição com carbono (K_{oc}) se refere ao seu potencial em se adsorver ao carbono orgânico em solos e sedimentos, quanto maior a constante maior tendência a adsorção (SCHWARZENBACH et al, 1993), e o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) nos dizem sobre sua disponibilidade e bioacumulação na fração aquosa, quanto maior o K_{ow} menos solúveis serão os HPAs em água (SCHWARZENBACH *et al*, 1993). A Tabela 1 a seguir traz os aspectos físico-químicos dos 16 HPAs prioritários pela USEPA.

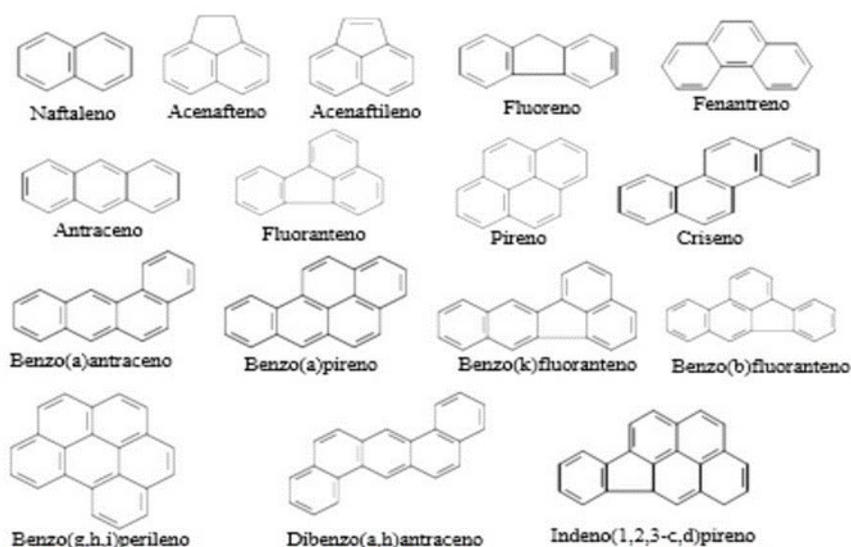
Tabela 1 – Propriedades Físico-químicas dos 16 HPAs prioritários pela USEPA

Composto	Fórmula molecular	Log Kow	Log Koc	Solubilidade em água (mmol.L ⁻¹)	Pressão de vapor	Constante de Henry
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	3,36	3,11	2,4. 10 ⁻¹	10,4	4,89. 10 ⁻²
Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	3,98	1,40	-	8,9. 10 ⁻¹	1,14. 10 ⁻³
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	4,07	3,60	2,9. 10 ⁻²	2,9. 10 ⁻¹	1,48. 10 ⁻²
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	4,18	3,80	1,2. 10 ⁻²	8,0. 10 ⁻²	1,01. 10 ⁻²
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	4,45	4,15	7,2. 10 ⁻³	1,6. 10 ⁻²	3,98. 10 ⁻³
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	4,45	4,15	3,7. 10 ⁻⁴	8,0. 10 ⁻⁴	7,3. 10 ⁻²
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	4,90	4,58	1,3. 10 ⁻³	1,2. 10 ⁻³	6,5. 10 ⁻⁴
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	4,88	4,58	7,2. 10 ⁻⁴	6,0. 10 ⁻⁴	1,1. 10 ⁻³
Benzo(a)antraceno	C ₁ H ₁₂	5,61	5,3	-	2,8. 10 ⁻⁵	1,0. 10 ⁻⁴
Criseno	C ₁ H ₁₂	5,61	5,3	5,7. 10 ⁻⁷	8,4. 10 ⁻⁵	1,1. 10 ⁻⁴
Benzo(b)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	6,04	5,7	-	2,0. 10 ⁻⁶	5,1. 10 ⁻⁵
Benzo(k)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	6,04	5,7	-	1,3. 10 ⁻⁷	4,4. 10 ⁻⁵
Benzo(a)pireno	C ₂₀ H ₁₂	6,04	6,74	8,4. 10 ⁻⁷	7,3. 10 ⁻⁷	3,4. 10 ⁻⁵
Indeno(1,2,3-cd)pireno	C ₂₂ H ₁₂	6,58	6,2	-	1,3. 10 ⁻⁸	2,9. 10 ⁻⁵
Dibenzo(a,h)antraceno	C ₂₂ H ₁₂	6,50	6,52	3,7. 10 ⁻¹⁰	1,3. 10 ⁻⁸	7,0. 10 ⁻⁶
Benzo(g,h,i)perileno	C ₂₂ H ₁₂	6,84	6,2	6,0. 10 ⁻⁸	1,4. 10 ⁻⁸	2,7. 10 ⁻⁵

Fonte: Cavalcante (2007)

Os HPAs são poluentes orgânicos persistentes, pois são ambientalmente estáveis, apresentando alta resistência a processos de biodegradação (WANG *et al*, 2004). HPAs com 2 e 3 anéis aromáticos são altamente tóxicos, apresentando toxicidade aguda, porém não apresentam propriedades carcinogênicas e mutagênicas, são encontrados, em maior quantidade, em petróleo e derivados, sendo associados à presença de combustíveis fósseis (CAVALCANTE, 2020), enquanto os HPAs com 4 ou mais anéis aromáticos apresentam caráter carcinogênico e mutagênico, são encontrados próximos à sua fonte e são associados à processos pirolíticos. Devido as características tóxicas e resistência à biodegradação, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) listou 16 HPAs como sendo prioritários para estudos de monitoramento, suas estruturas podem ser vistas na figura 1 abaixo.

Figura 1 – Fórmulas estruturais dos 16 HPAs prioritários pela USEPA



Fonte: Autor (2022)

Os HPAs podem ser inseridos no ambiente através de fontes naturais e antrópicas, sendo elas processos pirolíticos ou processos petrogênicos, ou ainda, processos diagenéticos. HPAs pirolíticos são resultado da combustão incompleta de matéria orgânica em temperaturas elevadas e combustíveis fósseis. HPAs petrogênicos, por sua vez, são resultados de fontes de petróleo, como óleo cru, combustíveis e seus derivados, desse modo provêm de processos geoquímicos, e os HPAs diagenéticos são aqueles que são formados pela degradação de precursores biogênicos, como bactérias, algas e fungos (CAVALCANTE, 2007; MARTINS, 2005). Fontes naturais são insignificantes frente a fontes antrópicas, estando as fontes antropogênicas ligadas a extração, manuseio ou queima de combustíveis fósseis e seus

derivados (SCHWARZENBACH et al, 1993), sendo o derramamento de petróleo a principal fonte de HPAs em ambientes aquáticos (USEPA, 2006).

3.2 Razões diagnóstico

Razões diagnóstico são utilizadas para estimar e diferenciar fontes de HPAs, petrogênicas ou pirolíticas, que são baseadas nas estabilidades relativas dos HPAs, onde são usadas razões moleculares de alguns pares de isômeros para essa estimativa, sendo elas: Antraceno/ Σ isômeros de massa molecular 178; Fluoranteno/ Σ isômeros de massa molecular 202; Benzo[a]antraceno/ Σ isômeros de massa molecular 228; Indeno[1,2,3-c,d]fluranteno/ Σ isômeros de massa molecular 276.

A razão Ant/178, quando $>0,10$, indica dominância de combustão, e quando seus valores forem $<0,10$, indica petróleo. A razão Fl/202 indica óleo cru se seus valores forem $<0,40$, se seus valores estiverem num intervalo de $0,40-0,50$ é indicativo de combustão de combustível fóssil, e indica combustão de grama, madeira e carvão se forem obtidos valores $>0,50$. A razão BeA/228 indica óleo para valores $<0,20$, óleo *in natura* para valores que se encontram num intervalo de $0,20-0,35$ e combustão quando os valores estão $>0,35$. A razão Ind/276 é indicativo de óleo *in natura* quando $<0,20$, combustível fóssil quando os valores encontrados estiverem num intervalo de $0,20-0,50$ e, para valores $> 0,50$ é indicativo de combustão (YUNKER *et al*, 2002; VENTURINI *et al*, 2015). Essas razões estão relacionadas com as diferenças de estabilidade termodinâmica dos isômeros e com suas temperaturas de formação.

Também se é possível estimar fontes de HPAs de acordo com sua razão de HPAs de baixo peso molecular, associados a origens petrogênicas, e HPAs de alto peso molecular, associados a origens pirolíticas: Σ HPAs(2-3)/(4-6) anéis. Valores acima de 1 indicam que há mais HPAs de origem petrogênica, enquanto valores abaixo de 1 são indícios de predominância de fontes pirolíticas.

Para distinção de fonte natural e antrópica, é usada a razão Perileno/ Σ HPAs, sendo o Perileno um composto que pode ser sintetizado por bactérias, algas e fungos. Desse modo, valores que estiverem acima de 10%, são considerados como provenientes de fontes terrestres, ou seja, oriundos de fontes naturais.

3.3 Cromatografia

A cromatografia é um método físico-químico de análise empregado tanto na separação de compostos quanto na identificação e quantificação das espécies separadas, que quando acoplada a outras técnicas torna-se uma importante ferramenta na investigação de compostos químicos (NASCIMENTO *et al*, 2018).

Um dos detectores mais poderosos para a cromatografia gasosa é o espectrômetro de massas, onde as moléculas da amostra entram em uma fonte de ionização que ioniza a amostra, então os íons são selecionados de acordo com sua razão m/z e, apesar de sua fonte de ionização ser energética o suficiente para quebrar as ligações químicas das moléculas, ela não é energética o suficiente para decompor as moléculas em seus átomos (SKOOG *et al*, 2005). É a principal técnica para análise de HPAs.

No GC-MS, a amostra é injetada em um *liner* aquecido, vão para a coluna, são introduzidos na fonte de ionização e as moléculas são ionizadas, então os íons passam para a região do analisador do espectrômetro de massa, onde serão separados de acordo com suas razões m/z , para, daí, serem transferidos para o detector, que amplifica o sinal, que em seguida é transmitido para um banco de dados, onde será registrado como um espectro de massa e onde permitirá sua identificação (NASCIMENTO *et al*, 2018).

3.4 Caracterização da área de estudo

Localizados no extremo leste do litoral de Fortaleza, no estado do Ceará, a praia da Sabiaguaba e o estuário do rio Cocó foram as áreas de estudo do presente trabalho, ambos fazem parte da Área de Proteção Ambiental (APA) da Sabiaguaba, que circunda o Parque Natural Municipal das Dunas de Sabiaguaba (PNMDS).

A praia da Sabiaguaba se estende por 7 km, delimitando-se com os bairros Edson Queiroz, Sapiroanga e Lagoa Redonda. (VILANOVA, 2019). Encontra-se situada na planície litorânea, entre a APA do rio Pacoti ao sudeste, e a APA do estuário do rio Cocó ao noroeste (SEMAM, 2010).

APA é definida como uma área extensa, com atributos importantes para a qualidade de vida e o bem-estar das populações humanas, cujo objetivo é proteger a diversidade biológica, disciplinar o processo de ocupação humana e assegurar o uso sustentável dos recursos naturais (ICMBio, 2011).

A APA da Sabiaguaba tem cerca de 1009,74 ha de extensão, já o Parque Natural Municipal das Dunas de Sabiaguaba (PNMDS), por sua vez, possui cerca de 467,60 ha de

extensão, o único parcialmente conservado na capital, sendo ambos decretados pelo Poder Público Municipal no ano de 2006 como APA e PNMDs. O parque é uma área de proteção integral, onde as atividades permitidas são o ecoturismo, atividades educacionais e científicas (SEMAM, 2010).

A praia da Sabiaguaba é composta predominantemente por fácies granulométricas que variam desde areia média a areia grossa (MARINO; FREIRE; FILHO, 2013), em sua faixa de praia apresenta arrecifes, ou rochas de praia (*beachrocks*; **Erro! Fonte de referência não encontrada.**), que, no ano de 2019, foram afetadas pelo derrame de óleo cru que atingiu o Nordeste brasileiro.

Figura 2 – Rochas de praia na praia da Sabiaguaba



Fonte: Autor (2022)

Na APA da Sabiaguaba encontra-se a Planície Fluviomarinha da bacia do rio Cocó (SEMAM, 2010), que possui cerca de 45 km de extensão, e seu trecho estuarino, segundo FREIRES *et al* (2013), possui cerca de 13 km de extensão, sendo o local de desova e desenvolvimento de peixes, crustáceos e moluscos, bem como o habitat de inúmeras espécies de pássaros e aves, tratando-se de um ecossistema formado por comunidades animais e vegetais altamente diversificados (SEMAM, 2010).

A região vem sendo submetida a intensos processos de degradação associados a urbanização e industrialização (SEMAM, 2010), como a construção da ponte que liga a Praia

do Futuro a Sabiaguaba e o despejo clandestino de esgotos no rio, além da especulação imobiliária da região, onde se situa um dos maiores empreendimentos empresariais do Nordeste (OLIVEIRA, 2016), e vias importantes da cidade (FREIRES, 2013), como a avenida Governador Raul Barbosa (a margem esquerda do rio Cocó) e, mais recentemente, a CE-010 (na APA da Saiaguaba). E mais recentemente a região foi afetada pelo derrame de óleo ocorrido em 2019, causando um imenso impacto ao ambiente. O rio Cocó tem um grande valor ecológico para a cidade, pois tem atuação na regulação climática, no controle de enchentes e é fonte de recursos pesqueiros para as comunidades, além de ser uma fonte de lazer e educação ambiental (OLIVEIRA, 2016).

A Tabela 2 a seguir, traz as coordenadas dos pontos de coleta, onde uma parte está localizada na faixa de praia da Saiaguaba, enquanto a outra parte está localizada na zona estuarina do rio Cocó.

Tabela 2 – Pontos de coleta ao longo da faixa de praia e zona estuarina.

Pontos amostrais	Descrição do ponto	Latitude	Longitude
Sab1	Praia da Sabiaguaba	-3.777715	-38.430338
Sab2	Praia da Sabiaguaba (beachrocks)	-3.775180	-38.432023
Sab3	Praia da Sabiaguaba	-3.770156	-38.435244
Sab4	Desembocadura do rio Cocó	-3.772430	-38.437189
Sab5	Estuário do rio Cocó	-3.771018	-38.437383
Sab6	Estuário do rio Cocó	-3.775304	-38.436307

Fonte: Autor (2022)

4 METODOLOGIA

4.1 Amostragem e pré-tratamento

As amostras de sedimento superficial foram coletadas no dia 7 de maio de 2021, no período da manhã, durante a primeira baixa-mar, na área de proteção ambiental (APA) da Sabiaguaba, sendo uma parte recolhida na faixa de praia da Sabiaguaba e a outra parte recolhida na zona estuarina do rio Cocó. Foram coletadas sete amostras, e dentre elas uma possível amostra de óleo degradado (Figura 4), no mesmo período devido a fatores como mudanças físicas da área de estudo, em virtude da dinâmica do local.

Figura 2 – Mapa dos pontos de coleta



Fonte: Amigos das dunas da Sabiaguaba, (2018)

Figura 3 – Amostra de óleo degradado encontrada no ponto Sab2



Fonte: Autor (2022)

As amostras foram armazenadas em recipientes de alumínio com o auxílio de um amostrador de metal, a fim de evitar contaminação por compostos orgânicos, e identificadas e armazenadas sob baixa temperatura, para assim serem transportadas até o Laboratório de Estudos Ambientais (LEA), onde foram acondicionadas congeladas. Posteriormente as amostras foram liofilizadas, para que se pudesse dar início as análises.

4.2 Limpeza do material

Todas as vidrarias e utensílios utilizados passaram por um rigoroso processo de limpeza, que se inicia com mergulhá-las num banho, por um período de 24 horas, em detergente Detertec®. Após esse período todo o material é lavado em água corrente e segue para o banho com HCl (5% v/v), onde fica imerso por 12 horas. Após, todo o material passa pelo enxague e as vidrarias são rinsadas com acetona e colocadas para secar, as vidrarias não volumétricas são secas em estufa (60°C) até sua completa secagem. Ao serem utilizados, fez-se a ambientação de todo o material com os solventes usados no trabalho, a fim de evitar contaminação.

4.3 Análise Laboratorial

Foram analisados 16 HPAs prioritários pela USEPA, onde o método para sua determinação consiste em passar pela etapa de extração, etapa de *clean up* e análise por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (GC-MS).

4.3.1 Extração por ultrassom

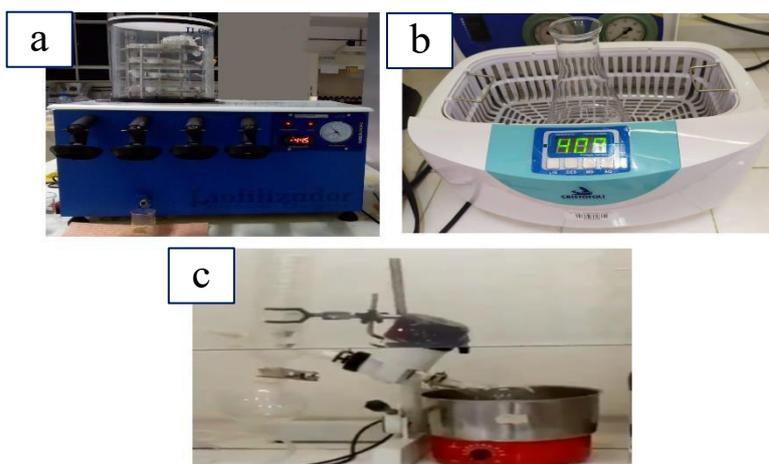
No processo de extração foi utilizado liofilizador (JJ Científica modelo LJJ02), banho ultrassom (modelo), rota- evaporador (Fisatom modelo 801) e vidrarias auxiliares.

Foram pesados quinze (15) gramas de sedimento liofilizado que foram colocadas em erlenmeyers de 250 mL, seguindo para a extração sólido-líquido (Cavalcante, 2008). Os solventes foram adicionados com base em seu potencial de eluição, obedecendo a seguinte sequência de mistura de solventes:

- 1) 25 mL de Hexano;
- 2) 25 mL de Diclorometano;
- 3) 25 mL de Hexano/Diclorometano (1:1).

Cada mistura permaneceu por 20 minutos no banho ultrassom, em seguida o material foi transferido para um tubo de Falcon de vidro, onde foram centrifugados por 15 minutos a 4000 RPM, e o seu sobrenadante transferido para balões de fundo chato de 250 mL sendo, em seguida, pré-concentradas para 1 mL em rota- evaporador (temperatura ambiente 30°C).

Figura 4 – Equipamentos utilizados no processo de extração



Fonte: Autor (2022)

4.3.2 Clean up

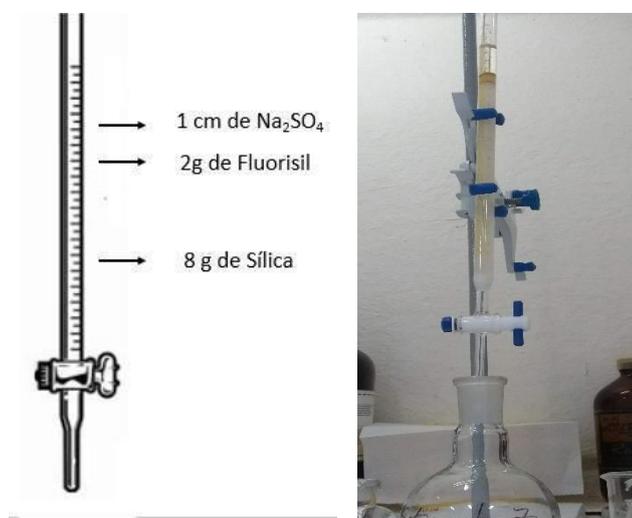
Na etapa de *clean up* é realizada a “limpeza” das amostras, pois é nela onde é feita a redução de interferentes na matriz analítica, sendo esta uma etapa extremamente importante quando se trata de estudos ambientais. Foram usados os seguintes adsorventes nesta etapa: sílica

gel, florisil e sulfato de sódio anidro, tendo sido todos ativados previamente em estufa à 200°C por 12h.

O preparo da coluna aberta foi feito pela técnica *slurry* (suspensão da fase estacionária em solvente), seguindo a ordem de preenchimento: lã de vidro, 8 g de sílica gel, 2 g de florisil e por fim 1 cm de sulfato de sódio anidro. Todo o procedimento foi realizado lavando-se a coluna com hexano, para que a mesma não secasse, o que poderia comprometer o experimento, por fim é adicionado o extrato obtido na etapa de extração, que será eluído obedecendo a ordem de polaridade das frações (CAVALCANTE, 2008):

- Fração 1 (F1) – 20 mL de Hexano (Alifáticos)
- Fração 2 (F2) – 30 mL de Hexano/Diclorometano (3:2)

Figura 5 – Colunas de Clean up



Fonte: Autor (2022)

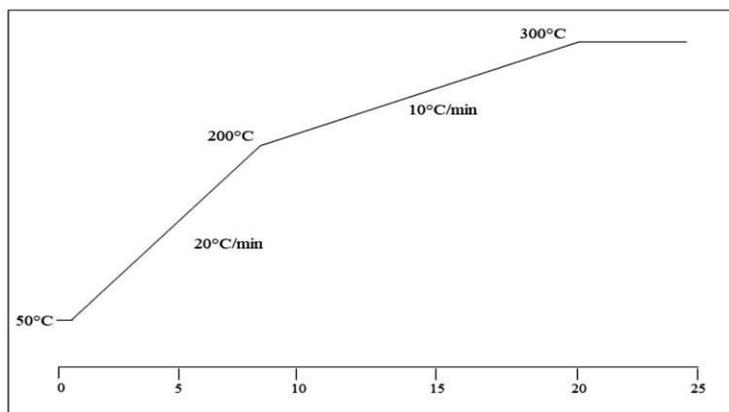
Foram recolhidos em balões de fundo chato os extratos das frações F1 e F2, sendo a fração F2 (HPAs) a utilizada neste trabalho. Os extratos recolhidos foram pré-concentrados para 1mL em rotaevaporador e armazenados em vial, permanecendo sob refrigeração até a análise em GC-MS.

4.3.3 Controle de qualidade analítico para a quantificação dos HPAs por GC-MS

Para uma melhor identificação dos analitos de interesse, foram pré-estabelecidas condições na análise cromatográfica, sendo elas: faixa linear de trabalho (linearidade), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e brancos de extração.

Para o controle de qualidade analítico dos HPAs foi utilizado o método do padrão interno (PI), o que ajudará a corrigir erros de amostragem e interferências físico-químicas que podem ser causadas pela matriz. O método operou em modo *splitless*, sendo os volumes injetados de 1 μL e, como gás para a fase móvel, foi utilizado hélio. A figura 4 traz a rampa de aquecimento utilizada.

Figura 6 – Rampa de aquecimento para os HPAs



Fonte: Autor (2022)

Na análise dos HPAs, para sua quantificação e identificação, os extratos foram injetados em cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS) modelo Shimadzu QP 2010 Plus.

4.4 Caracterização textural da matriz sedimentar

4.4.1 Granulometria

A análise granulométrica foi feita seguindo a metodologia de Suguio (1973), onde o sedimento foi seco em estufa (60°C), passou por um procedimento chamado “quarteamento”, onde é homogeneizado, em seguida pesado (80 g) e levado para o peneiramento úmido, o qual se dá pela lavagem do sedimento em uma peneira com abertura de 0,062 mm e tem como objetivo separar a fração fina, < 0,062 mm, da fração grosseira. A fração que resta na peneira após a lavagem é levada novamente à estufa para secagem (60°C), para assim poder seguir para o peneiramento mecânico do tipo “*Rot up® Sieve Shaker*”.

No peneiramento mecânico o conjunto de 12 peneiras são dispostos em ordem decrescente de diâmetro das malhas, de cima para baixo. A amostra seca é colocada na peneira de cima (4000 mm) e permanece no agitador por 10 minutos. Após passarem pelo agitador as amostras são pesadas, segundo os diâmetros, e processadas no software SYSGRAN. Todo o

procedimento de análise granulométrica foi realizado no Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada da UFC (LGMA).

Figura 7 – Amostras de sedimento para análise granulométrica e agitador *Rot Up Sieve Shaker*



Fonte: Autor (2022)

4.5 Parâmetros de avaliação para estimativa de risco ecológico

Foram utilizados guias de qualidade ambiental nacional e dois guias internacionais, para estimar o risco ecológico causado pelos HPAs, sendo eles o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o Conselho de Ministros Canadense para o Meio Ambiente (CCME) e a Administração Oceânica e Atmosférica Nacional dos Estados Unidos (NOAA).

Segundo o CONAMA 454, são estabelecidos níveis de classificação para áreas dragadas, sendo o nível 1 o limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos à biota, e o nível 2 o limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota. (CONAMA, 2012)

O Conselho de Ministros Canadense para o Meio Ambiente (CCME) estabelece dois parâmetros para a qualidade de sedimento de água doce e salgada, sendo eles o nível de efeito provável (PEL) e o padrão de qualidade temporário (ISQG). (CCME, 2002)

O NOAA estabelece os parâmetros de percentuais de amostras acima do *effect range mediun* e percentuais de amostras abaixo do *effect range low*, para a avaliação de qualidade. (NOAA, 1995)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Controle de qualidade analítico

5.1.1 Linearidade

Utilizou-se o método do padrão interno para quantificação dos HPAs, onde as amostras foram dopadas com 2-Fluorobifenil e p-Terfenil. A faixa linear adotada foi: 0,1; 0,25; 0,75; 1,0; 1,2 e 1,5 ng.g⁻¹. Tem-se uma linearidade considerada satisfatória quando o coeficiente de correlação linear se apresenta no intervalo $0,91 < R < 0,99$, tida como correlação fortíssima. (BRITO, 2003).

Pela ANVISA é recomendado um coeficiente de correlação acima de 0,990 (ANVISA, 2017), já o segundo o INMETRO o valor requerido deve ser maior que 0,90 (INMETRO, 2003). A tabela 3 abaixo traz os valores dos tempos de retenção (TR), coeficiente de correlação (R) e faixa linear de trabalho para os HPAs deste estudo.

Tabela 3 – Figuras de mérito analítico do método cromatográfico por GC-MS para os HPAs.

HPAs	TR	R	Faixa linear (ng.g ⁻¹)	HPAs	TR	R	Faixa linear (ng.g ⁻¹)
Naftaleno	9,01	0,999	0,1 - 1,5	Benz[a]antraceno	23,27	0,997	0,1 - 1,5
1-metilnaftaleno	10,25	0,999	0,1 - 1,5	Criseno	23,41	0,999	0,1 - 1,5
2-metilnaftaleno	10,44	0,995	0,1 - 1,5	Benzo[b]fluoranteno	27,19	0,998	0,1 - 1,5
Acenaftileno	11,72	0,998	0,1 - 1,5	Benzo[k]fluoranteno	27,26	0,998	0,1 - 1,5
Acenafteno	12,19	0,997	0,1 - 1,5	Benzo[e]pireno	28,11	0,999	0,1 - 1,5
Fluoreno	13,08	0,998	0,1 - 1,5	Benzo[a]pireno	28,24	0,996	0,1 - 1,5
Dibenzotiofeno	14,81	0,999	0,1 - 1,5	Perileno	28,55	0,998	0,1 - 1,5
Fenantreno	15,09	0,999	0,1 - 1,5	Indeno [1,2,3 cd] fluoranteno	32,36	0,999	0,1 - 1,5
Antraceno	15,20	0,998	0,1 - 1,5	Dibenz [a,h] antraceno	32,49	0,999	0,1 - 1,5
Fluoranteno	18,35	0,997	0,1 - 1,5	Benzo[ghi]perileno	33,44	0,995	0,1 - 1,5
Pireno	19,04	0,999	0,1 - 1,5				

Fonte: Autor (2022)

5.1.2 Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)

O limite de detecção (LD) corresponde a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, contudo não necessariamente quantificada, em um determinado procedimento experimental (RIBANI, 2004). O limite de quantificação (LQ), por sua vez, é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA, 2017).

Segundo RIBANI *et al.* (2004), LD e LQ podem ser calculados utilizando-se o método visual, o método da relação sinal-ruído e o método baseado em parâmetros da curva

analítica. Neste trabalho o método utilizado foi o método baseado em parâmetros da curva analítica, onde, para o cálculo de LD e LQ, foram utilizadas as seguintes equações:

$$LD = 3,3 \frac{s}{S} \quad (1)$$

$$LQ = 10 \frac{s}{S} \quad (2)$$

Onde: s corresponde à estimativa do desvio padrão da resposta ou do coeficiente linear da equação; S corresponde à inclinação ou coeficiente angular da curva analítica (RIBANI *et al.*, 2004).

Os valores de LD variaram de 0,3771 a 12,93 ng.g⁻¹, enquanto os valores de LQ variaram de 1,143 a 39,17 ng.g⁻¹, valores abaixo de 1,143 ng.g⁻¹ foram considerados abaixo do limite de quantificação.

5.2 Análise granulométrica

Os valores relativos ao percentual de finos variaram de 0,21%, para o ponto Sab4, a 12,59%, para o ponto Sab7, como este último se trata de uma região estuarina já era esperado que obtivesse um teor de finos mais elevado. Já os percentuais de areia variaram de 99,78% (Sab4) a 97,55% (Sab3), sendo os maiores percentuais estando no ponto referente a faixa de praia da Sabiaguaba (Sab3), o ponto Sab1 teve um percentual de areia menor quando comparado ao outro ponto também coletado na faixa de praia, mas ele se trata de um ponto onde há uma quantidade considerável de cascalho, além de este ser um ponto que se encontra próximo a *beachrocks*.

Os sedimentos apresentaram, no geral, granulometria arenosa e baixas concentrações de carbono, onde os %CO variaram de 0,041%, para o ponto Sab3, a 2,20%, para o ponto Sab7, pelo método Walkley-Black modificado, enquanto os níveis de %CaCO₃ variaram de 3,37%, para o ponto Sab7, a 15,7%, para o ponto Sab1, pelo método do calcímetro de Bernard. Os valores mais elevados para %CO encontram-se nas amostras coletadas no estuário do rio Cocó, o que indica maior deposição nessa região, região essa com menor hidrodinâmica e maior percentual de sedimentos lamosos. Os valores de %CaCO₃, por sua vez, encontram-se mais elevados nas amostras coletadas na faixa de praia da Sabiaguaba, na região das *beachrocks*, sendo locais com maior deposição. A tabela 4 a seguir traz os valores referentes a caracterização granulométrica.

Tabela 4 – Caracterização das amostras de sedimento superficiais da zona estuarina do rio Cocó e faixa de praia da Sabiaguaba

Local	%Cascalho	%Areia	%Lama(silte+argila)
Sab1	12,02	87,49	0,50
Sab3	2,03	97,55	0,43
Sab4	0,01	99,78	0,21
Sab5	0,23	91,24	8,53
Sab6	0,23	90,90	8,87
Sab7	1,05	86,36	12,59

Fonte: Autor (2022)

5.3 HPAs

Os valores referentes ao somatório das concentrações dos HPAs variaram de 1,089 a 197,49 ng.g⁻¹ e são apresentados na tabela abaixo.

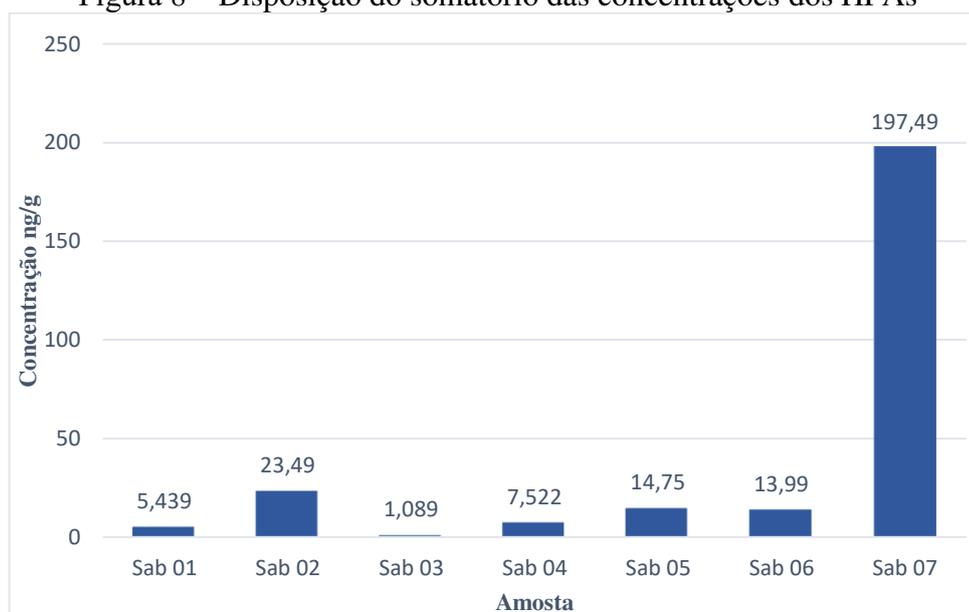
Tabela 5 – ΣHPAs em sedimento superficial

Local	ΣHPAs (ng.g⁻¹)
Sab1	5,439
Sab2	23,49
Sab3	1,089
Sab4	7,522
Sab5	14,75
Sab6	13,99
Sab7	197,49

Fonte: Autor (2022)

Na figura 9 a seguir, o gráfico ilustra a disposição do somatório das concentrações dos HPAs nos diferentes pontos. Pode-se notar que nos pontos Sab7 e Sab2 foram observados os valores mais expressivos das concentrações de HPAs. No que diz respeito ao ponto Sab7, entende-se que isso pode se dar devido à sua localização em uma área de deposição, pois se encontra dentro da região do estuário do rio Cocó, área com um elevado teor de finos e matéria orgânica, além de ser um ponto que é próximo a barracas de praia, onde existe um intenso fluxo de pessoas e veículos. No que se refere ao ponto Sab2, este se trata de uma amostra de um possível óleo degradado que foi encontrada nas rochas de praia.

Figura 8 – Disposição do somatório das concentrações dos HPAs



Fonte: Autor (2022)

Fluoranteno, Pireno e Fenantreno, são os compostos que apresentaram maior predominância na maioria dos pontos, em especial no ponto Sab 7, onde Fluoranteno apresentou uma concentração de $38,25 \text{ ng.g}^{-1}$, enquanto o Pireno apresentou uma concentração de $48,13 \text{ ng.g}^{-1}$ e Fenantreno apresentou uma concentração de $11,58 \text{ ng.g}^{-1}$. Pireno foi o composto com o valor mais significativo, sendo, portanto, o que fez o somatório da concentração nesse ponto ser tão elevado.

A tabela 5 a seguir traz uma comparação dos dados deste estudo com estudos das demais regiões do país. Nota-se que as concentrações encontradas são similares às encontradas nessas regiões.

Tabela 6 – Concentrações de HPAs em sedimentos superficiais em algumas regiões do Brasil

Referência	Área de estudo	$\Sigma\text{HPAs (ng.g}^{-1}\text{)}$
Este trabalho	Praia da Sabiaguaba e estuário do rio Cocó, Ceará.	1,089 – 197,49
Oliveira, 2016	Zonas estuarinas do rio Cocó e rio Ceará, Ceará.	34,88 – 3017,16
Melo et al, 2020	Rio Tarumã-Açu, Amazonas.	55,18 – 196,81
Brito et al, 2005	Reservatório de Funil (rio Paraíba do Sul), Rio de Janeiro.	<LD – 275
Cardoso et al, 2016	Complexo estuarino Paranaguá, Paraná	0,6 – 68,3

Fonte: Autor (2022)

5.4 Estimativas de fontes

Informações importantes para a identificação de possíveis fontes de emissão de HPAs podem ser obtidas observando-se o perfil de distribuição dos HPAs detectados nos sedimentos. Processos pirolíticos (queima incompleta de combustíveis fósseis) produzem HPAs de alto peso molecular, com 4 ou mais anéis, por sua vez, HPAs provindos de fontes petrogênicas (derramamento de petróleo e derivados), serão aqueles de baixo peso molecular, com 2 e 3 anéis. (MACIEL *et al.*, 2015)

Para estimativa de fonte de HPAs na faixa de praia da Sabiaguaba e estuário do rio Cocó foram usadas razões entre as concentrações de alguns pares de isômeros. A Tabela 7 a seguir apresenta essas razões.

Tabela 7 – Razões diagnóstico para estimativa de fontes de HPAs

HPAs	Razão	Fontes
Σ HPAs (2-3) / (4-6) anéis	> 1,0	Petrogênica
	< 1,0	Pirolítica
Ant / Σ HPA178	< 0,10	Óleo
	> 0,10	Combustão
Fl / Σ HPA202	< 0,40	Óleo cru
	0,40 – 0,50	Combustão (combustíveis fósseis)
	> 0,50	Combustão de biomassa vegetal
BeA / Σ HPA228	< 0,20	Óleo
	0,20 – 0,35	Óleo in natura (Combustão)
	> 0,35	Combustão
Ind / Σ HPA276	< 0,20	Óleo <i>in natura</i>
	0,20 – 0,50	Derivados (combustíveis)
	> 0,50	Combustão
% Per / Σ HPAs	> 10%	Fontes terrestres

Legenda: ant = Antraceno; Fl = Fluoranteno; BeA = Benz[a]antraceno; Ind = Indeno [1,2,3 cd] fluoranteno; Per = Perileno

Fonte: Venturini et al., 2015 (modificado).

A razão Σ HPAs (2-3)/(4-6) anéis forneceu indicativos de fontes petrogênicas para o ponto Sab1 e de fontes pirolíticas para os pontos Sab5, Sab6 e Sab7, tendo uma predominância de contribuição pirolíticas sobre fontes petrogênicas. Isso se dá pois no ponto Sab1 há maiores concentrações de HPAs de baixo peso molecular, enquanto nos demais pontos a concentração de HPAs de alto peso molecular sobrepõe as de baixo. Os pontos Sab5, Sab6 e Sab7 foram coletados no estuário do rio Cocó, e tendo o rio Cocó elevados índices de poluição urbana, esses pontos recebem forte influência do escoamento urbano.

A razão Ant/178 indicou fontes de combustão para os pontos Sab1 e Sab5, os demais pontos estavam com seus valores <LD, o que sugere contribuição pirolítica. A razão

Fl/202 esteve muito acima de 0,50 nos pontos Sab3 e Sab5, indicando combustão de biomassa vegetal, também para os pontos Sab4 e Sab6, onde os valores obtidos foram 0,535 e 0,515, respectivamente. O ponto Sab7 foi o único em que o valor ficou no intervalo 0,40 – 0,50, indicando combustão de combustíveis fósseis, que pode ser consequência de sua localização, por estar próximo a uma barraca e a uma rodovia, com isso há um alto fluxo de veículos nas proximidades. No ponto Sab2, o valor obtido foi abaixo de 0,40, com isso tem-se que há indicativo para óleo cru, o que reforça que a amostra pode se tratar de petróleo derramado no local, podendo ser assimilado ao derramamento de óleo ocorrido em 2019.

A razão BeA/228 teve como indicativo óleo para o ponto Sab7, nos demais pontos os valores se encontravam <LD. A razão Ind/276 indicou derivados combustíveis (petrogênica) para o ponto Sab6, enquanto que para o ponto Sab7, tendo o valor da razão dado <0,20, obteve-se indicativo de domínio de óleo *in natura*, segundo VENTURINI *et al*, 2015. Sabe-se que, além de este ponto poder estar sofrendo com influência do derramamento de óleo que ocorreu em 2019, ali também há influência de possíveis vazamentos de óleo de veículos que costumam frequentar o local, sendo isso o possível porquê de se obter esta resposta para esta razão.

As razões obtidas para %Per tiveram valores <10% para os pontos Sab6 e Sab7, sendo indicativos de fontes terrestres. O ponto Sab7 foi o ponto com a maior concentração de Perileno, isso se justifica por se tratar de uma área com uma considerável contribuição de matéria orgânica, pois está localizado numa região de manguezal. Os valores para as razões estão contidos na tabela 8 a seguir.

Tabela 8 – Razões diagnóstico para os HPAs

Razão	Sab1	Sab2	Sab3	Sab4	Sab5	Sab6	Sab7
ΣHPAs (2-3) / (4-6) anéis	6,63	< LD	< LD	< LD	0,064	0,736	0,215
Ant / ΣHPA178	1,000	< LD	< LD	< LD	1,00	< LD	< LD
Fl/ΣHPA202	< LD	< LD	1,96	0,535	1,17	0,515	0,443
BeA/ΣHPA228	< LD	0,013					
Ind/ΣHPA276	< LD	0,306	0,186				
% Per/ΣHPAs	< LD	< LD	<, LD	< LD	< LD	0,044	0,093

Fonte: Autor (2022)

Segundo KIM *et al*, 2006, a presença de naftalenos alquilados é indício de presença de petróleo bruto e seus derivados, o somatório de HPAs alquilados variou de 1,253 a 11,13 estando o ponto Sab7 com o maior valor entre as amostras de sedimento superficial e o ponto Sab2 (possível amostra de óleo degradado) estando com o valor mais alto dentre todas as amostras.

De acordo com as razões obtidas para a estimativa de fontes de HPAs para à região da praia da Sabiaguaba e estuário do rio Cocó tem-se que há uma predominância de fontes pirogênicas, derivadas de queima de biomassa, na maioria dos pontos, sendo apenas o ponto Sab7 uma exceção, uma vez que as razões indicam queima de combustível fóssil, além de domínio de petróleo no local. Atividades antrópicas são as principais responsáveis pelas respostas obtidas, sendo elas emissões veiculares, industriais, possíveis queimadas de vegetações na região e também o uso de fornos à lenha por churrasarias e pizzarias que ali existem.

5.5 Estimativa de impacto ecológico

Foram adotados três guias de agências reguladoras para avaliar a toxicidade dos 16 HPAs prioritários pela USEPA, são eles o CONAMA, o CCME e a NOAA. Esses guias foram criados com o objetivo de preservar a fauna existente nesses ambientes de áreas costeiras, além de auxiliarem na identificação de áreas contaminadas e com o monitoramento dessas regiões.

A tabela 8 abaixo traz os níveis de HPAs utilizados para a avaliação da qualidade ambiental nos sedimentos coletados na faixa de praia da Sabiaguaba e no estuário do rio Cocó.

Tabela 9 – Avaliação do potencial de impacto ambiental dos HPAs

Compostos	Praia da Sabiaguaba (ng.g ⁻¹)	Estuário do rio Cocó (ng.g ⁻¹)	CONAMA 454, 2012 (ng.g ⁻¹)	CCME, 2002 (ng.g ⁻¹)	NOAA (Long et al, 1995) (ng.g ⁻¹)
Naftaleno	0,416 – 0,653	0,16 – 1,67	160 - 2100	34,6 - 391	160 – 2100
2-metilnaftaleno	<LD	<LD – 2,73	70 - 670	20,2 – 201	70 - 670
Acenaftileno	0,048 – 0,048	<LD – 0,213	44 - 640	5,87 - 128	44 – 640
Acenafteno	0,088 – 0,088	<LD – 0,117	16 - 500	6,71 – 88,9	16 – 500
Fluoreno	0,172 – 0,696	0,171 – 0,535	19 - 540	21,2 - 144	19 – 540
Fenantreno	<LD	0,015 – 11,6	240 - 1500	86,7 - 544	240 – 1500
Antraceno	<LD – 2,98	<LD	85,3 - 1100	6,9 - 245	85,3 – 1100
Fluoranteno	0,143 – 0,477	0,758 – 38,2	600 - 5100	113 - 1494	600 – 5100
Pireno	<LD	<LD- 48,1	665 - 2600	153 - 1398	665- 2600
Benz[a]antraceno	<LD	<LD – 9,85	74,8 693	74,8 - 693	261 - 1600
Criseno	<LD – 0,116	0,123 – 22,6	108 - 846	108 - 846	384 – 2800
Benzo[a]pireno	0,138 – 0,138	<LD – 3,75	88,8 - 763	88,8 - 763	430 – 1600
Dibenz [a,h] antraceno	<LD	<LD – 0,411	6,22 - 135	6,22 - 135	63,4 - 260

Legenda: <LD = Abaixo do limite de detecção

Fonte: Autor

As concentrações que estiverem abaixo do Padrão de Qualidade Temporário (ISQG) (CCME, 2002), ou nível 1 (CONAMA, 2012), têm a menor probabilidade de provocarem efeitos à biota e aos organismos aquáticos, por outro lado, as concentrações que se encontrarem acima do Nível de Efeito Provável (PEL) (CCME, 2002), ou nível 2 (CONAMA, 2012), estão associadas a maior probabilidade de causarem efeitos biológicos adversos.

Segundo o CONAMA, as amostras para praia da Sabiaguaba encontram-se com níveis abaixo do nível 1, o que indica que há pouca probabilidade de efeitos adversos à biota, do mesmo modo, as amostras para o estuário do rio Cocó também encontram-se abaixo do nível 1.

Segundo o CCME, os níveis para as amostras da praia da Sabiaguaba, assim como os níveis para o estuário do rio Cocó, estão do Padrão de Qualidade Temporário (ISQG), também indicando que há pouca probabilidade de efeitos adversos à biota. Segundo o NOAA os níveis dos HPAs para as amostras da praia da Sabiaguaba e para as amostras do estuário do rio Cocó estão abaixo do *effect range low*, estando abaixo dos níveis que são permitidos pela norma, o que sugere um baixo potencial de impacto ecológico.

Desse modo, com os resultados obtidos para os níveis de HPAs em ambas as regiões, pode-se dizer que não são verificados efeitos biológicos evidentes causados pelos HPAs, uma vez que as concentrações encontradas foram baixas, indicando pouca estimativa de risco ecológico.

6 CONCLUSÃO

Os métodos utilizados no trabalho se mostraram eficientes na identificação, separação e quantificação dos HPAs, sendo possível avaliar seus níveis, sua distribuição e determinar suas fontes na região da praia da Sabiaguaba e região estuarina do rio Cocó.

Os níveis encontrados para os sedimentos superficiais foram baixos, quando comparados com outras literaturas, sendo os níveis mais altos encontrados no ponto Sab7. A estimativa de fontes teve como indicativo fontes pirolíticas, provenientes de queima de biomassa e combustíveis fósseis, isso se dá por emissões industriais, possíveis queimadas da vegetação, uso de fornos à lenha e o intenso fluxo de veículos existente na região. O que vai de acordo com a quantidade de HPAs de alto peso molecular que foi observado, que está ligado a fontes de origem pirolíticas. Ao analisar a existência de risco ecológico teve-se como resultado uma baixa probabilidade de risco para todos os pontos estudados.

A análise granulométrica dos sedimentos superficiais mostrou uma boa correlação de areia grossa, areia fina e areia muito fina de acordo com a disposição dos pontos, estando os pontos mais adentro da região do estuário do rio Cocó (Sab6 e Sab7) com os maiores percentuais de areia muito fina (lama) e, também, os maiores %CO.

Por fim, os sedimentos analisados não apresentaram níveis de contaminação aparente, de acordo com os guias de qualidade ambiental utilizados no estudo (CONAMA, CCME e NOAA), não havendo risco elevado para a biota e para os seres humanos.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, M. V., SANTOS, F. R., OLIVEIRA, A. H., NASCIMENTO, R. F., & CAVALCANTE, R. M. (2019). Influence of sediment parameters on the distribution and fate of PAHs in an estuarine tropical region located in the Brazilian semi-arid (Jaguaribe River, Ceará coast). *Marine pollution bulletin*, 146, 703-710.
- ANVISA - Agencia Nacional De Vigilancia Sanitaria. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, Resolucao RE nº899 de 29/05/2003. *Diario Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 2003.
- AQUINO NETO, F.R. de; NUNES, D.S.S.; *Cromatografia - princípios básicos e técnicas afins*, 1º ed, Editora Interciência: Rio de Janeiro. 2003
- 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.
- BRASIL ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC Nº 166, 24/07/2017. Guia para validação de métodos analíticos – Jul. 2017
- BRITO, E. M. S., VIEIRA, E. D. R., TORRES, J. P. M.; MALM, O., Persistent organic pollutants in two reservoirs along the Paraíba do Sul-Guandu River system, Rio de Janeiro, Brazil. *Quimica Nova* 2005, 28, 941-946.
- CANADÁ. Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, 1999. Atualizado em 2002.
- CARDOSO, F. D.; DAUNER, A. L. L.; MARTINS, C. C. A critical and comparative appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended particulate material from a large South American subtropical estuary. *Environmental Pollution*, v. 214, p. 219-229, 2016.
- CAVALCANTE, R. M. Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/55985>. Acesso em: 20 mai. 2022.
- 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.; 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.
- CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. *Química Nova*, São Paulo, v. 31, n. 3, 2008.
- CONAMA. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução

nº 454, de 1º de novembro de 2012.

CRISPIM, Andrea Bezerra; SANTOS, J. O.; MEIRELES, A. J. A. Vulnerabilidade ambiental das Unidades de Conservação de Sabiaguaba, Fortaleza-CE. XV Encontro Nacional dos Geógrafos, p. 1-5, 2008.

DE OLIVEIRA SOARES, Marcelo et al. Oil spill in South Atlantic (Brazil): environmental and governmental disaster. *Marine Policy*, v. 115, p. 103879, 2020.

EGANHOUSE, R. P. Molecular markers and their use in environmental organic geochemistry. *The Geochemical Society Special Publications*, [s.l.], p.143-158, 2004. Elsevier.

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

INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE (2011). Diferença entre APA e APP não é clara para todos. Disponível em: <https://www.icmbio.gov.br/portal/ultimas-noticias/20-geral/889-diferenca-entre-apa-e-app-nao-e-clara-para-todos-diz-artigo>. Acesso em: 06 jun. 2022.

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.

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

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.

MELO, M. G.; CASTRO, L.G.; REIS, L. A.; COSTA, G. S.; SILVA, F. M. A.; BOLSON, M. A.; CHAAR, J. S.; KOOLEN, H. H. F.; SARGENTINI JUNIOR, E.; BATAGLION, G. A. Metals, n-Alkanes, Hopanes, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Sediments from Three Amazonian Streams Crossing Manaus (Brazil). *Chemistry*, v. 2, p. 274-292, 2020.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos. E-book. Fortaleza. Imprensa universitária, 2018. 344p. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/39260>. Acesso em: 23 mai. de 2022.

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

OLIVEIRA, B. H. A. Diagnóstico Da Contribuição De Fontes Depoluição Na Costa De Fortaleza Usando Marcadores Moleculares De Petróleo E Cromatografia Bidimensional

Abrangente. 2016. 135 f. Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016

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.

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.

SANTOS, Felipe Rodrigues dos. Caracterização da matéria orgânica sedimentar antrópica em mangue tropical na costa do Nordeste: uma abordagem baseada em marcadores orgânicos geoquímicos e razões de diagnósticos. 2016.

SANTOS, Tayná Ferreira dos. Geoquímica ambiental e estimativa de fontes de hidrocarbonetos alifáticos e isoprenóides (pristano e fitano) no litoral oeste do Ceará. 2021.

Schwarzenbach, R.P.; Gschwend, P.M., Imrodem, D.M., *Environmental organic chemistry*. A Wiley-Interscience, New York. 1993.

SECRETARIA MUNICIPAL DO MEIO AMBIENTE, 2010. Plano de manejo do Parque Natural Municipal das Dunas da Sabiaguaba e Área de Proteção Ambiental da Sabiaguaba. Disponível em: https://urbanismoemeioambiente.fortaleza.ce.gov.br/images/urbanismo-e-meio-ambiente/planejamento/plano_de_manejo_da_sabiaguaba.pdf. Acesso em: 06 jun. 2022.

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

Suguio, K., *Introdução à Sedimentologia*. 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher 1980, 317.

VENTURINI, N.; BÍCEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; SASAKI, S. T.; GARCÍARODRIGUEZ, 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.

WEBER, R. R.; NISHIGIMA, F. N.; BÍCEGO, M. C. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 42, p. 1064-1072, 2001.