



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 603

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM
MICROPLÁSTICOS DE PRAIAS DO LITORAL BRASILEIRO**

Dissertação apresentada por:

FELIPE OHADE LOPES BRANCO

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)

**BELÉM - PARÁ
2021**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

B816h Branco, Felipe Ohade Lopes.
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Microplásticos de Praias do
Litoral Brasileiro / Felipe Ohade Lopes Branco. — 2021.
xviii, 79 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa Dissertação
(Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e
Geoquímica, Belém, 2021.

1. Microplásticos. 2. Poluentes Orgânicos. 3. Poluição Ambiental. 4.
Potencial de Contaminação. 5. Praias. I. Título.

CDD 551.9



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM MICROPLÁSTICOS DE PRAIAS DO LITORAL BRASILEIRO

Dissertação apresentada por:

FELIPE OHADE LOPES BRANCO

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de GEOQUÍMICA e Linha de Pesquisa Mineralogia e Geoquímica

Data de Aprovação: 30 / 07 / 2021

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
(Orientador – UFPA)

Dr.ª Satie Taniguchi
(Membro – USP)

Prof.ª Dr.ª Camila Carneiro dos Santos Rodrigues
(Membro – PNP/PPGG)

À minha família, pelo
apoio incondicional

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar à Deus e à Nossa Sra. de Nazaré, pela vida e pelo privilégio da minha saúde e dos meus familiares, principalmente em meio ao atual cenário de pandemia.

Aos meus pais, que sempre seguraram a barra e fizeram o possível e o impossível pela minha educação e pela construção de quem eu sou hoje, e pela minha formação profissional. Quando o medo e a ansiedade batiam, foi por vocês e para vocês que eu busquei forças para seguir em frente.

À minha irmã pelas incontáveis vezes que tu foste o meu suporte, colocando o meu pé no chão e me lembrando que eu não estava e nunca vou estar sozinho. E ao meu cunhado pelo apoio e parceria.

Ao meu orientador prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa, por toda a sua contribuição para o nascimento e desenvolvimento dessa dissertação, e pelo suporte e apoio com a disponibilização dos seus laboratórios e equipamentos. À Camila Rodrigues, a maior Dr^a. Oceanógrafa *influencer* da região Norte. Teus conhecimentos foram fundamentais na minha orientação e escrita desse documento. Tuas contribuições vêm desde antes desse mestrado, e tua história e bagagem profissional são inspirações.

Ao prof. Dr. Tommaso Giarrizo e à Msc. Tamiris Pegado pela disponibilidade e pela parceria firmada para a realização do meu projeto. Bons frutos vêm pela frente.

À prof^a. Dr^a. Andreia Cardoso Pereira que foi a melhor pessoa que eu pude conhecer nesse programa de pós-graduação, és um exemplo de profissional, professora e de ser humano. No mundo de egos e toxicidades em que a ciência se encontra, conhecer você foi uma luz de esperança para seguir nessa jornada.

À prof^a. Dr^a. Marcia Caruso Bicego e à Dr^a. Satie Taniguchi, do Laboratório de Química Orgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da USP, por terem salvado a vida de um mestrando desconhecido e pela disponibilidade para a realização das minhas análises. Agradeço especialmente à Satie por ser um ser de luz, paciente e com uma vontade genuína de ensinar e ajudar. Sou imensamente e eternamente grato.

Aos meus amigos, em especial aos de década. Me considero uma pessoa de muita sorte por ter até hoje ao meu lado pessoas incríveis, e falar com muito orgulho da nossa amizade que vem desde a época de colégio. Com o passar dos anos vocês só reforçam o real significado de amizade para mim. Aricia, Gabriela, Guilherme, Letícia, Porto, Roberta; ao

Zoo. Ana Carolina, Brendha, Demethrius, Jaisy, Meiri e Botelho; ao Friends. Bitte, Gema, Guto, Keller e Lilya, ao Tava.

Aos meus amigos e irmãos de vida e de profissão da Oceanografia. Patrícia, Lucas, João Pedro, Matheus, Yago, Herbert, Jacqueline, Marcos, Artur, Suicy, Ivana, e a agregada Macy também. Especialmente ao Ivson, parceiro nessa caminhada árdua de disciplinas, escrita de artigos e apoio nos momentos de necessidade do mestrado.

Ao Allan e sua mãe Taís, vocês não imaginam o quanto me ajudaram e salvaram a escrita dessa dissertação. Meu carinho e gratidão são eternos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica e à Universidade Federal do Pará, ao Processo FAPESP Equipamento Multi Usuário (EMU) 2016/18348-1, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa acadêmica que me permitiu realizar esse trabalho.

Agradeço, por fim, a todos que de forma direta ou indireta me ajudaram e contribuíram durante esses dois anos. Não foi fácil, e essa conquista não é só minha. Obrigado!

*“Cada pessoa deve trabalhar para
o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo
tempo, participar da responsabilidade
coletiva por toda a humanidade.”*

Marie Curie

RESUMO

Quando introduzidos no ambiente, os materiais plásticos podem ter vários destinos, sendo um deles a fragmentação. A contínua degradação e fragmentação dos materiais plásticos origina os chamados microplásticos (MP), partículas com tamanhos que variam de 5 mm a 1 μm de grande potencial de dispersão. Quando em ambientes poluídos, os microplásticos tendem a se tornar superfícies de adsorção para poluentes hidrofóbicos de forma mais eficiente do que partículas sólidas naturais, como os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA). Os HPA são poluentes orgânicos que podem ter sua origem tanto de forma natural quanto antrópica. Assim como os microplásticos, os HPA possuem uma alta persistência no meio ambiente, e por apresentarem propriedades mutagênicas e potencialmente carcinogênicas quando absorvidos pelo metabolismo humano e de organismos aquáticos são extremamente perigosos. Por sua característica tóxica e nociva à saúde ambiental e humana, dezesseis HPA são definidos como prioritários em estudos ambientais pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*US EPA*). Diversos estudos avaliaram a ocorrência de microplásticos e HPA individualmente em matrizes ambientais, mas ainda são poucos os que investigaram a associação desses dois poluentes. Sendo assim, especialmente no Brasil, existe uma necessidade de expansão de trabalhos a respeito dessa temática. O presente trabalho tem por objetivo investigar a ocorrência e concentração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em microplásticos presentes em sedimentos praias de oito estados costeiros brasileiros, verificar sua composição e possíveis fontes dos compostos para os MP nas áreas estudadas, relacionando o acúmulo dos MP e presença dos HPA considerando os fatores de uso de terra e socioambientais de cada região, e por fim avaliar o potencial tóxico e de contaminação dos HPA através dos MP para organismos aquáticos. Amostras de sedimentos superficiais foram coletadas na linha de maré alta das faixas praias de locais potencialmente poluídos nas praias do Ver-o-Rio e Farol (PA), Iracema (CE), Boa Viagem (PE), Porto da Barra (BA), Curva da Jurema (ES), Arpoador e Botafogo (RJ), Praia Grande, Santos e São Vicente (SP), e Praia Grande (RS). Em laboratório utilizando uma solução hipersalina e um sistema de filtração, os MP foram separados dos sedimentos. Os HPA foram extraídos utilizando três tipos de microplásticos, sendo estes 0,2-0,3 g de fragmentos e *pellets*, e 0,02 g de EPS (isopor) e analisados em Cromatógrafo a Gás acoplado a um Espectrômetro de Massas com Triplo Quadrupolo (GC/MS/MS). Foi possível detectar quatorze dos dezesseis HPA estudados, onde a concentração total de HPA (Σ -HPA) variou de 0,25 a 71,60 ng g^{-1} entre as amostras e os tipos de MP. Na região Norte e Nordeste, as baixas concentrações (0,31 a 71,60 ng g^{-1}) dos

HPA nos MP aparentam estar relacionadas aos intensos processos hidrodinâmicos atuantes. As concentrações do Naftaleno nas amostras de isopor estiveram acima do *Threshold Effect Level* (TEL > 35) nas amostras coletadas em Pernambuco e Bahia, e próxima no Ceará (70,15, 36,97 e 33,28 ng g⁻¹, respectivamente); sendo assim, efeitos nos organismos podem ocorrer devido a esse composto. As regiões Sudeste e Sul são as únicas que apresentaram estudos anteriores de HPA em MP, foi então possível realizar uma melhor comparação e discussão dos dados obtidos no presente estudo. As fontes de HPA para o meio e conseqüentemente para os MP foram atribuídas à contribuição antropogênica (petrogênica e pirogênica). As maiores concentrações de HPA foram encontradas nas amostras de isopor, sugerindo que esse tipo de MP pode ter considerável contribuição na dispersão desses contaminantes especialmente em locais mais poluídos. Por fim, conclui-se que os HPA estão presentes em todos os estados brasileiros estudados e sua ocorrência foi evidenciada pela adsorção deles em MP coletados em ambientes praias. Esses contaminantes orgânicos originam-se tanto petrogênica como pirogenicamente, sendo as principais fontes para os locais avaliados são as atividades industriais e portuárias, o descarte inadequado de efluentes, e o escoamento superficial urbano por águas pluviais.

Palavras-chave: microplásticos; poluentes orgânicos; poluição ambiental; potencial de contaminação; praias.

ABSTRACT

When introduced on the environment, plastic materials might have many destinies, and one of them is the fragmentation. The continue degradation and fragmentation of the plastic materials originates the called microplastics (MP), particles with sizes between 5 mm and 1 μm of a great potential of dispersion. When in polluted environments microplastics tend to become adsorption superficies for hydrophobic pollutants more efficiently than natural solid particles, as Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). PAH are organic pollutants that might have its origin from natural and anthropic processes. In the same way as microplastics, PAH are highly persistent in the environment, and for presenting mutagenic and potential carcinogenic properties when absorbed by human and aquatic organisms metabolisms they are extremely dangerous. Due to its toxic and harmful properties to environment and human health, sixteen PAH are defined as priorities in environmental studies by the United States Environmental Protection Agency (US EPA). Several studies have evaluated the occurrence of microplastics and PAH individually in environmental matrices, but still are few that investigated the association of these two pollutants. In this way, especially in Brazil, there is a need of expansion of research about this theme. The present study has the aim of investigate the occurrence and concentration of PAH in microplastics in beach sediments from eight Brazilian coastal states, to verify its composition and possible sources of the compounds to MP in the studied areas, to relate the accumulation of MP and PAH considering the land use and social-environment factors of each region, and to evaluate the toxic potential and of contamination of PAH from MP to aquatic organisms. Sediment samples were taken from the high tide mark from potentially polluted locals from the beaches of Ver-o-Rio and Farol (PA), Iracema (CE), Boa Viagem (PE), Porto da Barra (BA), Curva da Jurema (ES), Arpoador and Botafogo (RJ), Praia Grande, Santos and São Vicente (SP), and Praia Grande (RS). On the laboratory using a hypersaline solution and a filtration system, MP were separated from the sediments. PAH were extracted using three types of microplastics, 0,2-0,3 g of fragments and pellets, and 0,02 g of EPS (foam), and were analyzed in Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry (GC/MS/MS). It was possible to detect fourteen of the sixteen studied PAH, where the total concentration of PAH (Σ -PAH) varied between 0,25 to 71,60 ng g^{-1} on the samples and types of MP. On the North and Northeast regions, the low concentration (0,31 to 71,60 ng g^{-1}) of PAH in MP appears to be related to the intense hydrodynamic processes. The concentration of Naphthalene on the foam samples were above the Threshold Effect Level (TEL > 35) on the samples from Pernambuco and Bahia, e near of TEL at Ceará (70,15, 36,97

and 33,28 ng g⁻¹, respectively); so, effects in the organisms might occur due to this compound. The Southeast and South regions are the only that presented previous studies of PAH in MP, so it was possible to make a better comparison and discussion of the obtained data from the present study. The sources of PAH for the environment and consequently for MP were attributed to the anthropogenic contribution (petrogenic and pyrogenic). The highest concentration of PAH was found in the foam samples, suggesting that this type of MP might have a considerable contribution in the dispersion of these contaminants, especially in more polluted locals. Lastly, it's concluded that PAH are present on all the Brazilian states studied and its occurrence were evidenced by its adsorption in MP sampled in beach environments. The organic contaminants originate both from petrogenic and pyrogenic processes, and the principal sources of these compounds to the evaluated locals were industrial and port activities, the inadequate disposal of effluents, and the urban runoff by pluvial waters.

Keywords: microplastics; organic pollutants; environmental pollution; potential of contamination; beaches.