




4<sup>as</sup> Jornadas de Engenharia Hidrográfica  
21 a 23 junho 2016  
Lisboa, Portugal



# METODOLOGIAS PARA A IDENTIFICAÇÃO DE FONTES DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

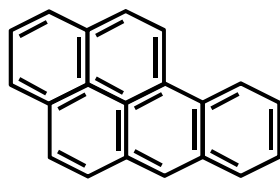
A.C. Rocha, P. Santos, C. Palma

Div. Química e Poluição do Meio Marinho  
Instituto Hidrográfico

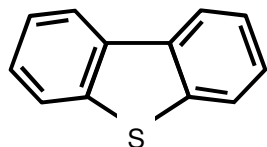
## Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAHs)

➤ Compostos orgânicos constituídos por dois ou mais anéis benzénicos:

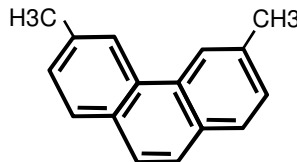
- PAHs Parentais (sem ramificações);
- PAHs Alquilados (com ramificações): séries homólogas alquiladas (e.g. Metilnaftalenos; Dimetilnaftalenos, Trimetilnaftalenos e Tetrametilnaftalenos);



Benzo(a)pireno



Dibenzotiofeno



3,6-Dimetilfenantreno

➤ Reservatórios ambientais:

- Ar: na forma gasosa ou adsorvidos ao aerossol atmosférico;
- Água: dissolvidos ou adsorvidos à matéria em suspensão;
- Sedimento (reservatório final e principal): adsorvidos.

➤ Fontes:

### Natureza da fonte emissora

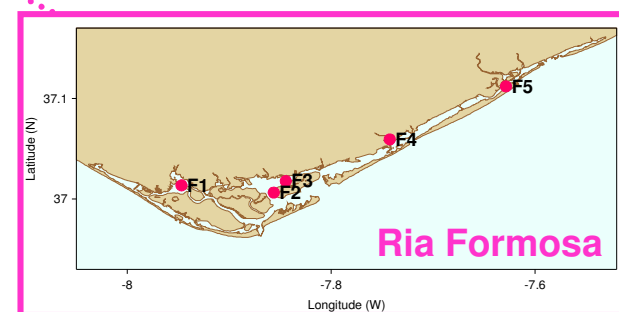
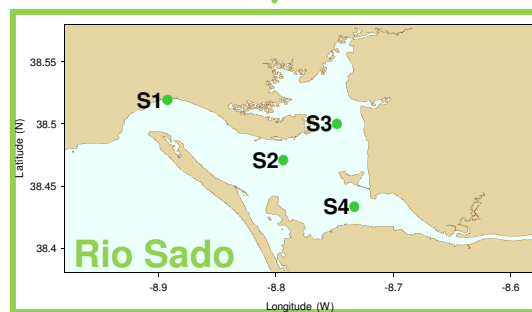
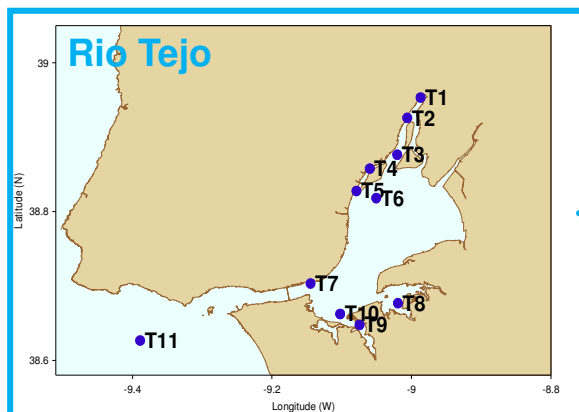
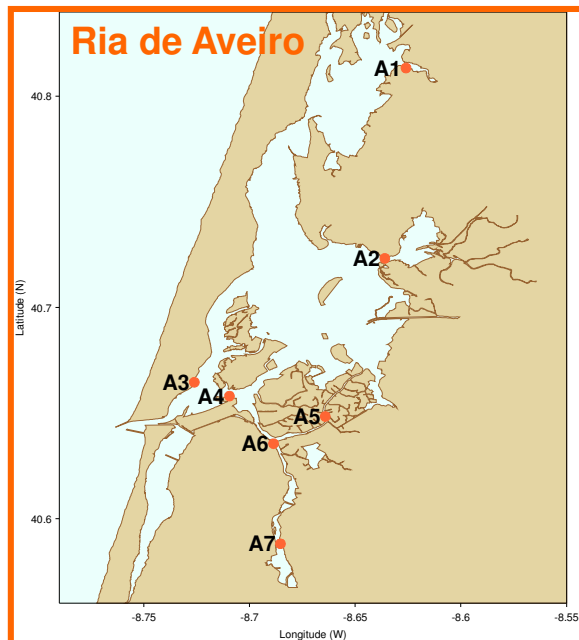
- Fonte natural
- Fonte antropogénica

### Formação dos PAHs

- Origem petrogénica
- Origem pirogénica (pirolítica)
- Origem natural: - biogénica  
- diagenética



# Áreas de estudo e Métodos



➤ Amostragem: colheita de sedimento, em 2010, com draga *Petit Ponar*, exceto T1 e T2, amostradas em 2014, com vibrocócorer elétrico *Rossfeler* P3-C (apenas fração 0-100 cm analisada).

➤ Método: extração por ASE com purificação de extratos por cromatografia de adsorção em coluna de vidro de alumina e sílica; análise instrumental por GC-MSD/EI/SIM:

- 16 PAHs considerados prioritários da US EPA, Benzo(e)pireno e Perileno;
- C1, C2 e C3-Metilnaftalenos e C1 e C2-Metilfenantrenos.

## 3 abordagens para identificação de fontes de PAHs:

### ➤ Reconhecimento de padrões de distribuição:

- Identificação dos PAHs mais abundantes e forma da distribuição das séries homólogas alquiladas;
- Análise espacial.

### ➤ Razões de diagnóstico:

- Rácios entre teores de PAHs, cuja predominância de uns em detrimento de outros remete para determinada origem.

### ➤ Análise de componentes principais:

- Avalia os fatores que contribuem para a variação entre agrupamentos de variáveis.



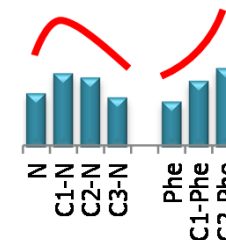
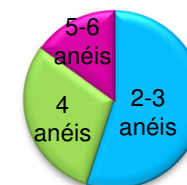
### Como se pode avaliar

- Teor de PAHs discriminado por tipo e por número de anéis;
- Teor e forma da distribuição das séries homólogas alquiladas.

### Petrogénica

↑ % Alquilados

↓ Teor de PAHs parentais



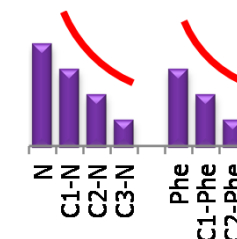
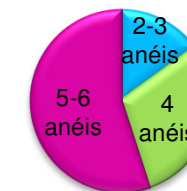
### Caracterização da origem

- Petróleo constituído maioritariamente por PAHs parentais de 2-3 anéis e tem elevados teores em PAHs alquilados (predomínio dos PAHs mono/dialquilados);
- Combustão gera PAHs parentais de maior n.º de anéis e tem abundância em PAHs parentais em detrimento de PAHs alquilados.

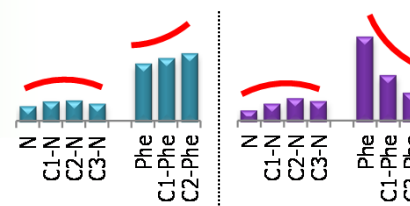
### Pirogénica

↓ % Alquilados

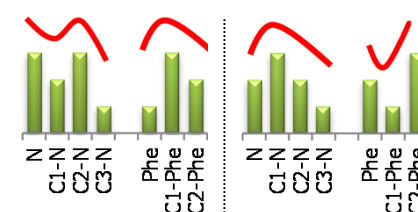
↑ Teor de PAHs parentais



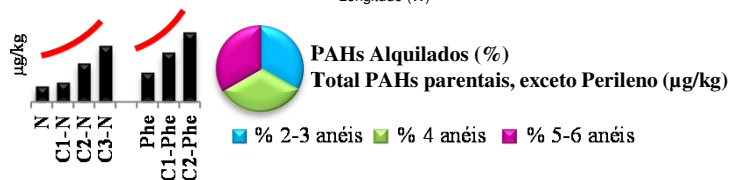
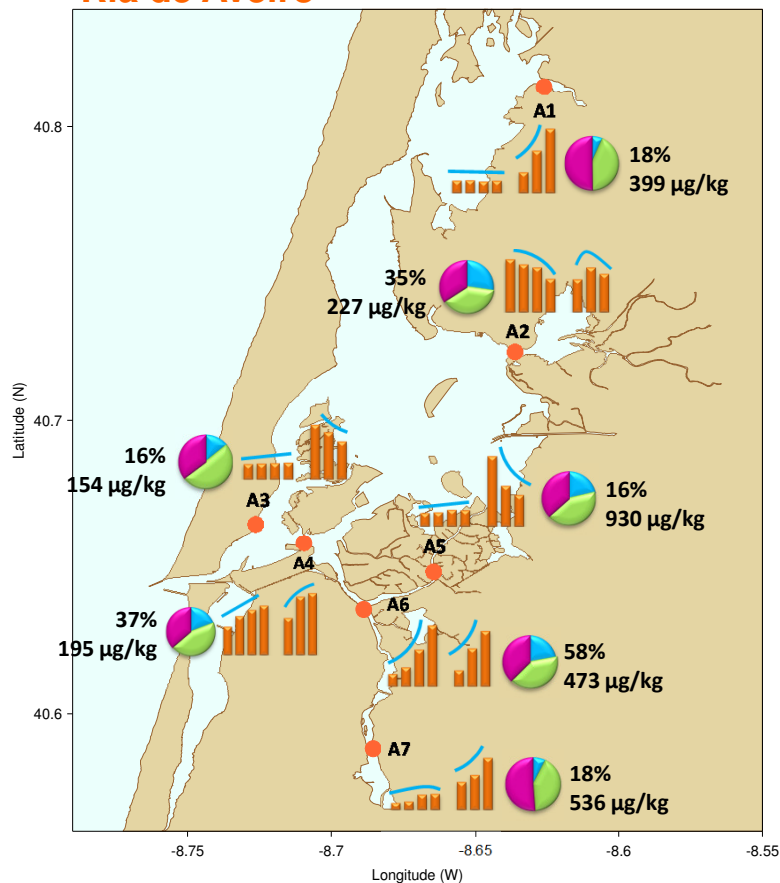
### Envelhecimento



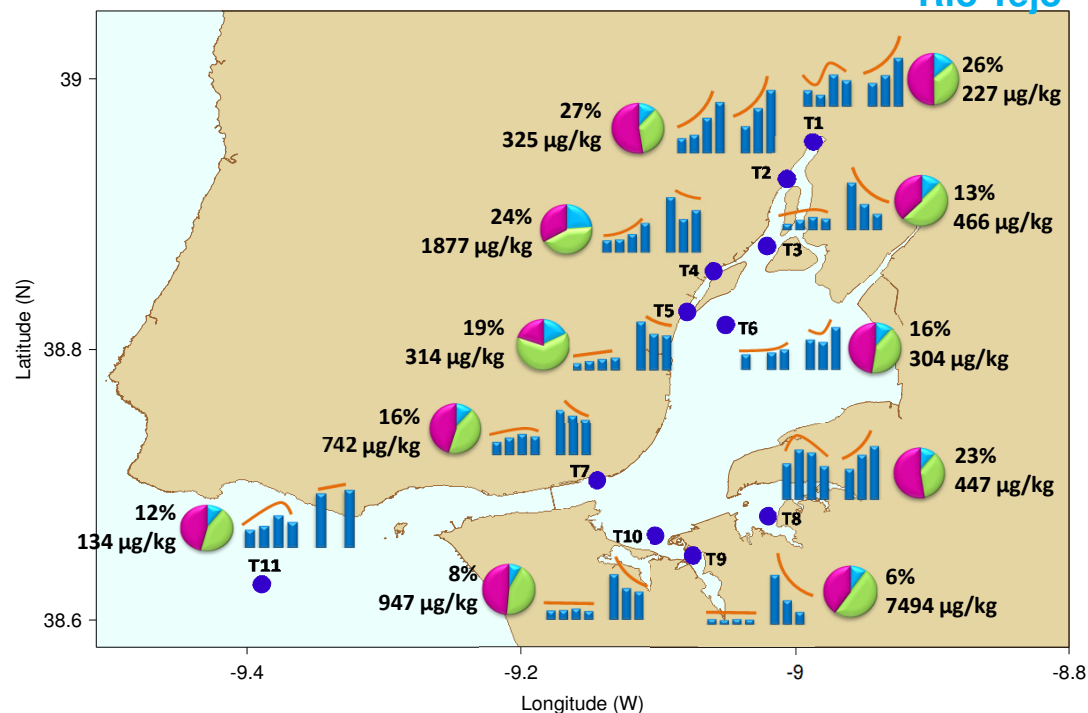
### Mistura de fontes



### Ria de Aveiro

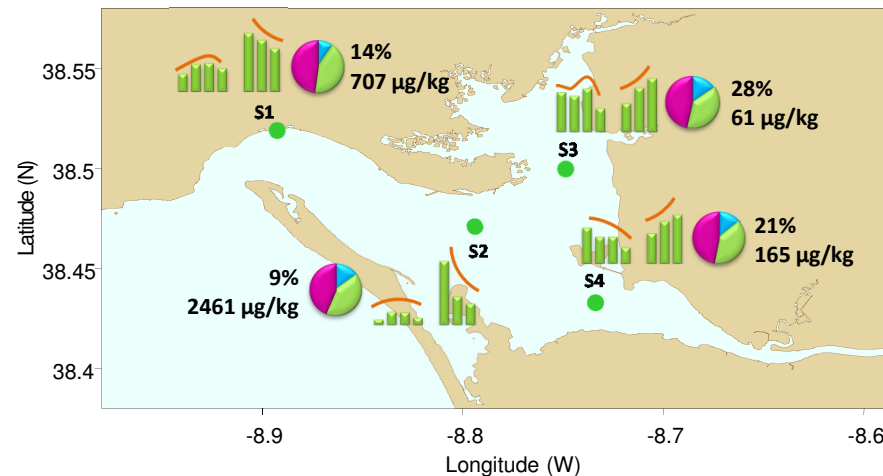


### Rio Tejo



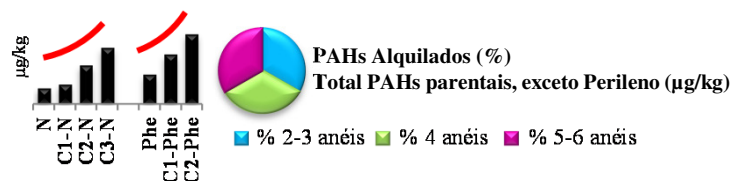
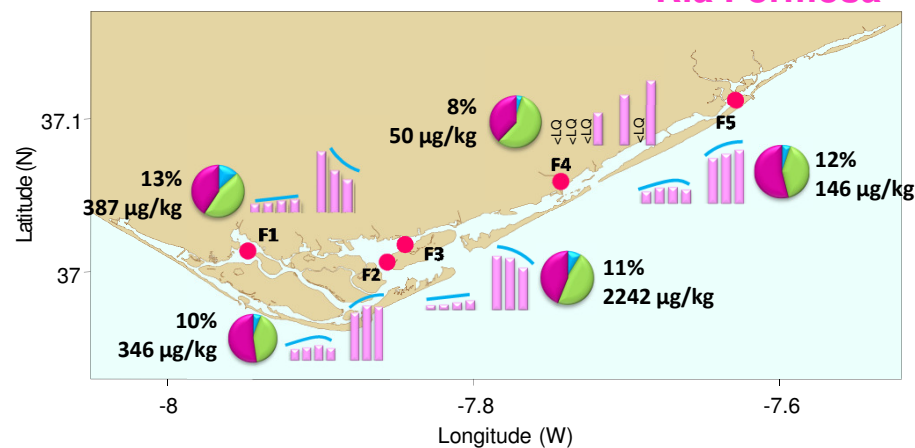
- A2/A4/A6 e T1/T2/T4/T8: ↑ %alquilados e ↑ %PAHs 2-3 e 4 anéis em A2/A4/A6/T4 embora T1/T2/T8 com ↓ %PAHs 4 e 5-6 anéis ;
- A1/A6/A7/A5 e T7/T10/T4/T9: ↑ teores PAHs parentais em e predomínio de PAHs 5-6 anéis em A1/A7 e T7/T9/T10;
- A4/A6 e T2/T8: séries com teores semelhantes e em forma de sino ou crescente;
- Restantes estações: série do naftaleno com teores mais reduzidos e formas decrescente e crescente para as duas distribuições em cada estação.

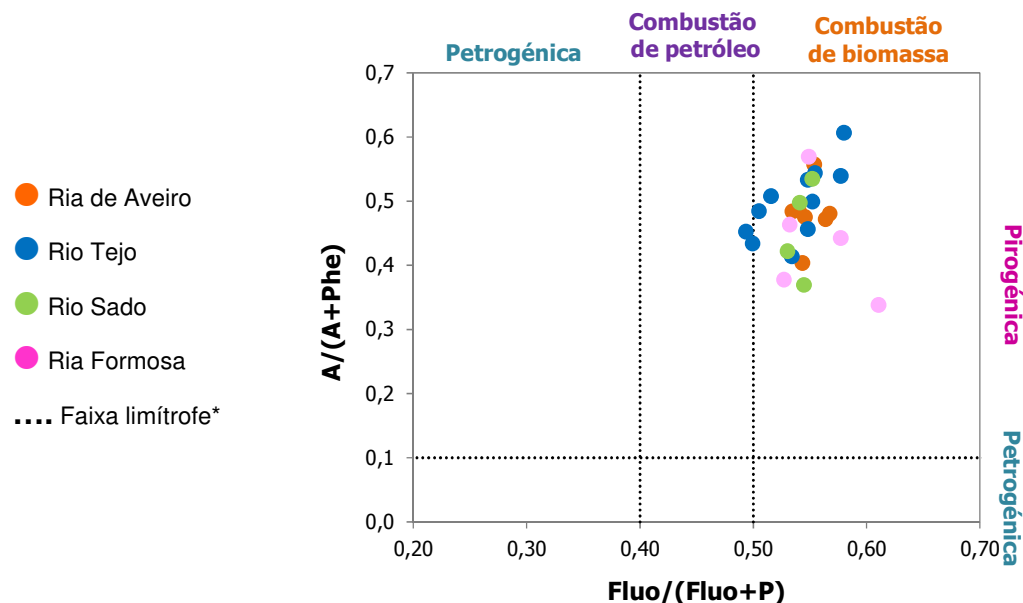
### Rio Sado



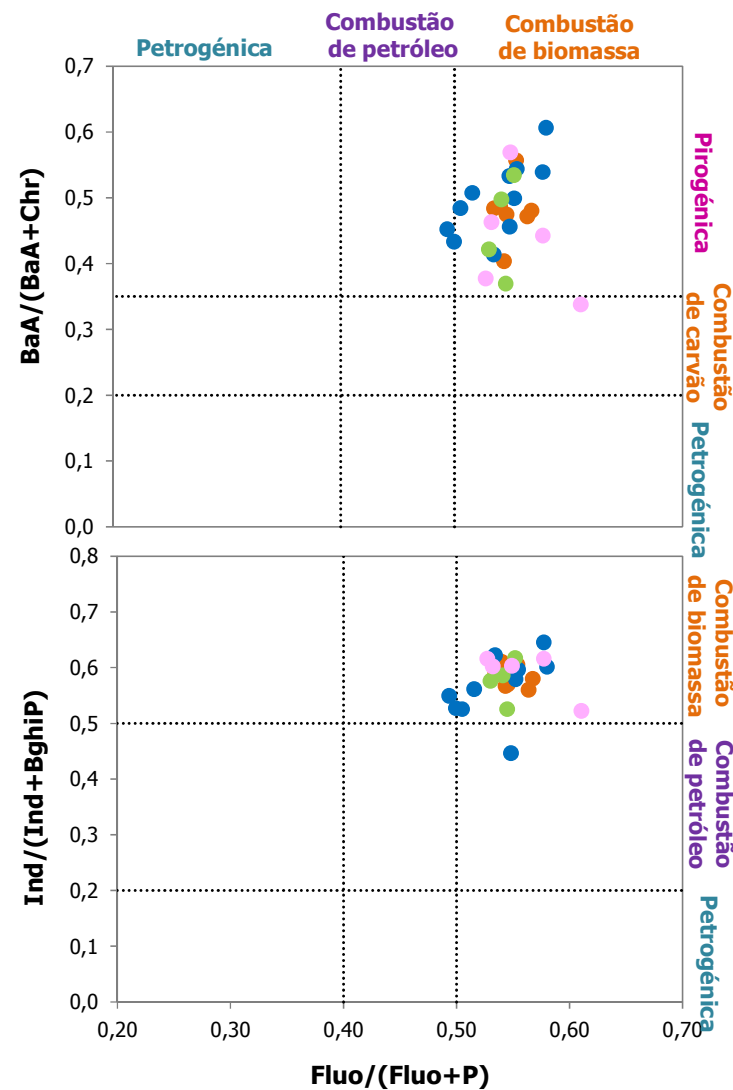
- S3/S4: ↑ %alquilados;
- Todas as estações da Ria Formosa: ↓ %alquilados
- S1/F1/F2 e em especial S2/F3: ↑ teores PAHs parentais;
- Todas as estações dos dois sistemas:
  - ↑ e ≈ PAHs 4 e 5-6 anéis;
  - séries homologas analisadas com formas crescente e decrescente para a mesma estação, exceto em F2/F5 que apresentam forma de sino ou crescente.

### Ria Formosa





- PAHs de origem pirogénica, atribuída maioritariamente à combustão de biomassa.
- Algumas estações do Tejo com contributo da combustão de produtos petrolíferos.



\* Tobiszewski, M. e Namieśnik, J. (2012). *Environmental Pollution*, 162, 110-119

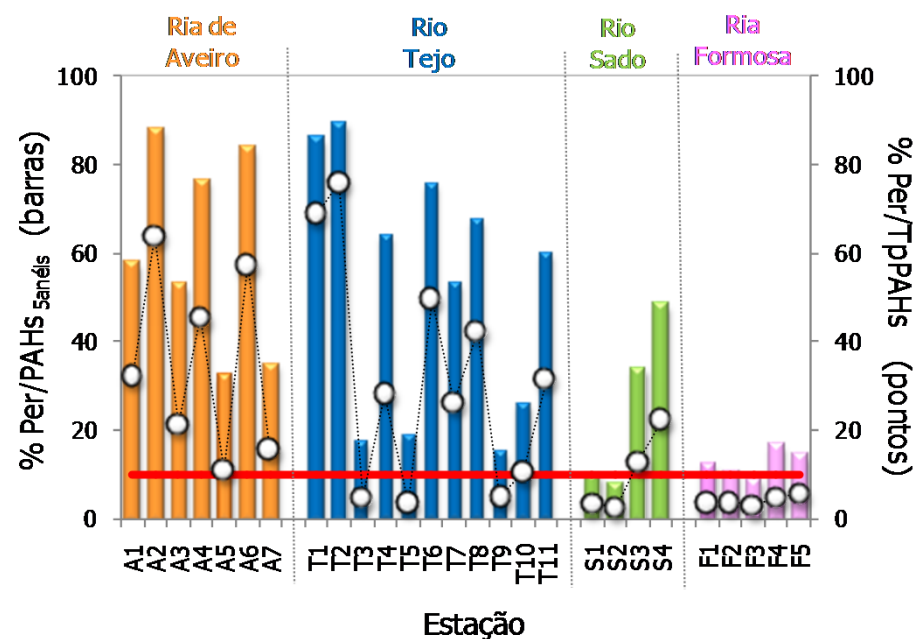
## Perileno

### ➤ Origem natural (maioritariamente):

- através de transformações da matéria orgânica em condições anóxicas (origem diagenética);
- produzido por organismos (origem biogénica);

### ➤ Origem pirogénica (combustão).

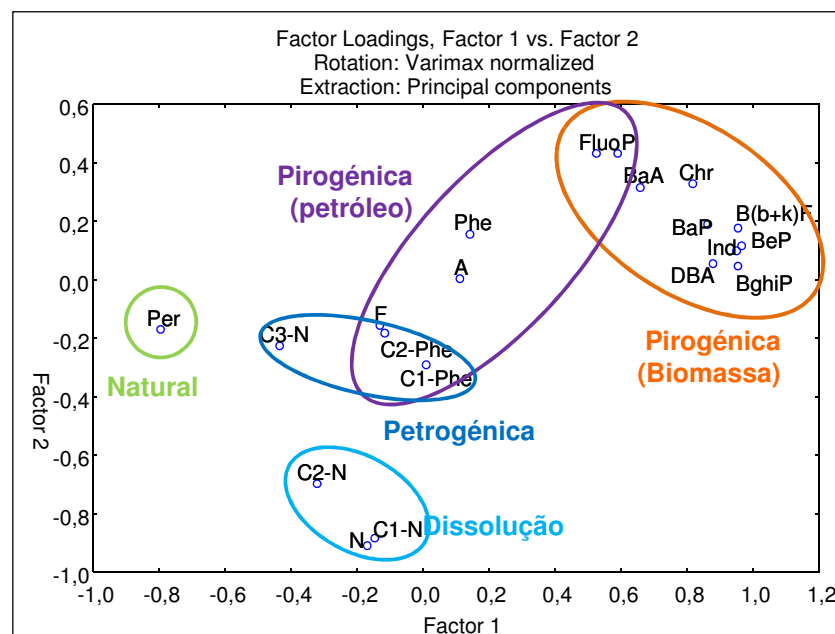
- %Per/PAHs<sub>5anéis</sub> excedem o critério de 10%\*: perileno de origem diagenética, exceto para nas estações S1, S2, F2 e F3.
- %Per/TpPAHs de 1-4% (origem pirogénica)\*: estações S1, S2 e F3.



TpPAHs – 16 PAHs EPA, Benzo(e)pireno e Perileno.

\*Fang, M.; Lee, C.; Yu, C. (2003). *Marine Pollution Bulletin*, 46, 941-953.

- Submetidas a análise 20 variáveis de 27 amostras;
- Obteve-se 4 componentes principais que explicam 86,3% da variância total.






Fator	PC1	PC2	PC3	PC4
Varição	50,8%	17,4%	12,5%	5,6%
Fonte	Pirogénica (biomassa) e Biogénica	Dissolução*	Pirogénica (petróleo) e Biogénica	Petrogénica
N		-0,91		
F			0,71	
Phe	4-6 anéis		0,94	
A			0,87	
FluoP	0,52		0,58	
P	0,59		0,57	
BaA	0,66		0,47	
Chr	0,82		3-4 anéis	
B(b+k)F	0,95			
BaP	0,86			
Ind	0,95			
DBA	0,88			
BghiP	0,95			
BeP	0,97			
Per	-0,79		-0,53	
C1-N		-0,88		PAHs Alquilados
C2-N		-0,70		0,58
C3-N				0,77
C1-Phe				0,66
C2-Phe				0,91

- Negrito: peso > 0,70.

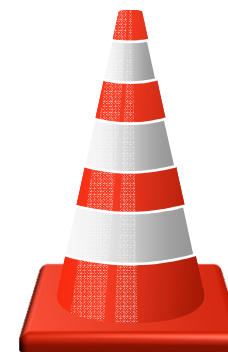
- Foram excluídos da PCA o Acenaftileno e o Acenafteno por demonstrarem valores < LOQ para a maioria das estações.

- Variáveis sujeitas a PCA normalizadas relativamente ao total de PAHs analisados.

\*Fang, M.; Lee, C.; Yu, C. (2003). *Marine Pollution Bulletin*, 46, 941-953.

- Reconhecimento de padrões de distribuição, análise espacial e razões de diagnóstico possibilitaram verificar que:
  - Principal origem é a combustão, especialmente de biomassa mas também de combustíveis fósseis;
  - Algumas estações com influência de atividade portuária têm ligeira assinatura petrogénica.
- A análise de componentes principais diferenciou as variáveis em 4 grupos:
  - Origem natural e na combustão de biomassa;
  - Origem natural e na combustão de petróleo;
  - Origem petrogénica;
  - Processos de dissolução.
- Fontes de PAHs nos sistemas estudados:   

As 3 abordagens empregues aos dados analíticos fornecem informação que se complementa e corrobora, possibilitando identificar fontes de PAHs de uma forma viável.





# Obrigada pela atenção

**Ana Catarina Rocha**

Bolseira de Investigação Científica

✉ catarina.rocha@hidrografico.pt

☎ +351 210 943 103

📍 Divisão de Química e Poluição do Meio Marinho  
Instituto Hidrográfico  
Rua das Trinas, 49  
1249-093 Lisboa, Portugal