



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – BACHARELADO

JESSICA APARECIDA DOS SANTOS

Avaliação da correlação entre contaminação crônica e granulométrica das areias das praias brasileiras afetadas pelo derramamento de óleo em 2019

João Pessoa
2025

JESSICA APARECIDA DOS SANTOS

Avaliação da correlação entre contaminação crônica e granulométrica das areias das praias brasileiras afetadas pelo derramamento de óleo em 2019

Trabalho de conclusão de curso,
requisito parcial para obtenção do
grau de Bacharel em Química,
submetido ao Curso de Graduação
em Química – Bacharelado, da
Universidade Federal da Paraíba.

Orientador: Prof. Dr. Wallace Duarte Fragoso

João Pessoa

2025

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S237a Santos, Jessica Aparecida dos.

Avaliação da correlação entre contaminação crônica e granulométrica das areias das praias brasileiras afetadas pelo derramamento de óleo em 2019 / Jessica Aparecida dos Santos. - João Pessoa, 2025.
47 p. : il.

Orientação: Wallace Duarte Fragoso.
TCC (Curso de Bacharelado em Química) - UFPB/CCEN.

1. Derramamento de óleo. 2. PARAFAC. 3. Espectroscopia fluorescência. 4. Análise granulométrica. I. Fragoso, Wallace Duarte. II. Título.

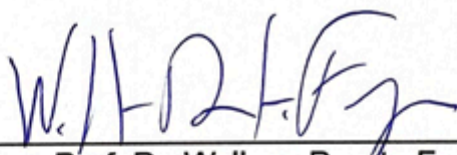
UFPB/CCEN

CDU 54(043.2)

Avaliação da correlação entre contaminação crônica e granulométrica das areias das praias brasileiras afetadas pelo derramamento de óleo em 2019

Trabalho de conclusão de curso,
requisito parcial para obtenção do
grau de Bacharel em Química,
submetido ao Curso de Graduação
em Química – Bacharelado, da
Universidade Federal da Paraíba.

Data de aprovação: 03/10/2025



Prof. Dr. Wallace Duarte Fragoso
(Orientador/UFPB)



Profa. Dra. Cláudia De Oliveira Cunha
Membro Interno
(UFPB/CCEN/Departamento de Química)



Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos
Membro Interno
(UFPB/CCEN/Departamento de Química)

Dedico este trabalho a Deus e aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me sustentado até aqui, assim como em toda a minha vida. A Ele sejam dadas toda a honra, glória e louvor. Sei que, sem Sua presença, eu não teria sido capaz de superar nem uma fração dos desafios e obstáculos enfrentados ao longo deste curso.

Aos meus pais, Severino e Maria, por todo o apoio — desde o incentivo para deixar meu emprego no interior de São Paulo e vir para João Pessoa, mesmo sem conhecer ninguém na cidade, até me ajudarem a realizar o sonho de concluir uma graduação, sendo a primeira da família a fazê-lo.

À minha mãe de fé, Anália, por todo o apoio emocional nos momentos em que pensei em desistir ou surtar, e por cada oração, que me fortaleceu e me sustentou até aqui.

Ao meu orientador, professor Wallace, pela disponibilidade, paciência para tirar dúvidas, pelas conversas e pelo interesse genuíno em saber sobre meus planos para o futuro. Obrigada por me estimular a continuar firme na pesquisa e, consequentemente, concluir o curso.

À Lucimary — minha "mãe científica", como gosto de chamá-la — pelas conversas e risadas.

Aos meus amigos do laboratório: Kelvin, Alcides, Larissa e Ingrid. Vocês são incríveis! Tudo teria sido muito sem graça sem a presença de vocês.

A todos os professores que tive o prazer de conhecer durante a graduação, em especial à professora Cláudia Cunha, por me convidar para participar do projeto Mares Sem Plástico, proporcionando uma experiência enriquecedora não só no âmbito acadêmico e profissional, mas também pessoal.

Aos amigos e colegas Thereza, Agatha, Lucas César, Camila, Lucas Fernandes, Rita, João e Isaque — de alguma forma, cada um de vocês fez parte disso.

Ao Grupo de Estudos Avançados em Química Analítica – GEAQA, por cada experiência que contribuiu para meu aprendizado e crescimento.

À Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio dos recursos disponibilizados

Por fim, a todos que, de alguma forma, me apoiaram nesse período, o meu muito obrigada!

*“Pois dele, por ele e para ele são todas as coisas.
A ele seja a glória para sempre! Amém”.
Bíblia, Romanos 11:36.*

RESUMO

No segundo semestre de 2019, a costa do litoral nordestino do Brasil foi atingida por um derramamento de óleo, considerado o maior desastre ambiental do país em extensão e impacto. O óleo alcançou mais de 4.000 km da faixa costeira, afetando diretamente diversos estados das regiões Nordeste e Sudeste. O presente trabalho teve como objetivo investigar a presença de possíveis HPAs em amostras de solo coletadas em praias do litoral nordestino, utilizando a espectroscopia de fluorescência sincrônica associada ao modelo PARAFAC e à análise granulométrica dos solos. Na etapa de extração, foi empregada a técnica *headspace*, utilizando um bloco de aquecimento conectado a uma bomba de vácuo que operava com quatro tubos de ensaio por vez. Cada tubo foi vedado com uma tampa rosqueável contendo uma membrana de náilon, e em seu interior foram adicionados o solo e 2 mL de uma solução de acetonitrila e água (40:60 v/v). Essa condição aumentou a polaridade do meio, favorecendo a liberação de gases que, puxados pelo vácuo, atravessaram a membrana. Para a análise granulométrica, as amostras de solo foram submetidas a peneiramento úmido e seco, seguido de pesagem. A aplicação do modelo PARAFAC aos dados espectroscópicos permitiu a deconvolução de três fatores, sendo o fator 1 identificado como um composto do tipo pireno e o fator 3 como um composto do tipo fenantreno, com base na comparação com espectros de soluções-padrão. Os resultados granulométricos mostraram que a maioria das amostras apresentou predominância de areia grossa ou muito grossa. A praia de Tabatinga (A) foi a única que apresentou, em todas as frações de areia, classificação de curtose mesocúrtica e presença consistente do fator 1, enquanto as demais praias apresentaram diferentes classificações de curtose ao longo das frações. Os resultados indicam que a espectroscopia de fluorescência acoplada ao modelo PARAFAC foi eficiente na identificação de compostos fluorescentes, mesmo em baixas concentrações e na presença de interferentes naturais.

Palavras-Chave: derramamento de óleo; PARAFAC; espectroscopia fluorescência; análise granulométrica.

ABSTRACT

In the second half of 2019, the northeastern coast of Brazil was affected by an oil spill, considered the largest environmental disaster in the country in terms of both extent and impact. The oil reached more than 4,000 km of coastline, directly affecting several states in the Northeast and Southeast regions. The aim of this study was to investigate the presence of possible polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil samples collected from beaches along the northeastern coast, using synchronous fluorescence spectroscopy associated with the PARAFAC model and granulometric analysis of the soils. In the extraction stage, the headspace technique was employed, using a heating block connected to a vacuum pump operating with four test tubes per run. Each tube was sealed with a screw cap containing a nylon membrane, and 2 mL of an acetonitrile–water solution (40:60 v/v) was added along with the soil sample. This condition increased the polarity of the medium, favoring the release of gases that, drawn by vacuum, passed through the membrane. For granulometric analysis, soil samples were subjected to wet and dry sieving, followed by weighing. The application of the PARAFAC model to the spectroscopic data enabled the deconvolution of three factors, with factor 1 identified as a pyrene-type compound and factor 3 as a phenanthrene-type compound, based on comparison with standard solution spectra. Granulometric results showed that most samples consisted predominantly of coarse or very coarse sand. Tabatinga Beach (A) was the only one that presented mesokurtic classification across all sand fractions and consistent presence of factor 1, while the other beaches showed different kurtosis classifications throughout the fractions. The results indicate that fluorescence spectroscopy combined with the PARAFAC model was effective in identifying fluorescent compounds, even at low concentrations and in the presence of natural interferences.

Keywords: oil spill; PARAFAC; fluorescence spectroscopy; granulometric analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Estrutura esquemática do espectrofluorímetro.....	23
Figura 2 — Esquema de decomposição do PARAFAC.....	24
Figura 3 — Fluxograma das metodologias aplicadas.....	28
Figura 4 — Delimitação da área territorial do campo de estudo.....	29
Figura 5 — Peneiramento úmido.....	30
Figura 6 — Peneiras para análise granulométricas.....	31
Figura 7 — Sistema de aquecimento com bomba de vácuo para a formação de <i>headspace</i>	32
Figura 8 — Suporte de sólidos do espectrofluorímetro.....	33
Figura 9 — Interface do MVC2 empregada neste modelo.....	34
Figura 10 — Perfis espectrais obtidos da análise espectroscópica.....	35
Figura 11 — Dados amostrais obtidos pós deconvolução do PARAFAC: (a) Perfis espectrais reconstruídos dos fatores PARAFAC; (b) Distribuição dos fatores PARAFAC nas diferentes frações de areias.....	35
Figura 12 — Representação dos fatores espectrais identificados pelo modelo PARAFAC e sua relação com a curtose nas frações de areia.....	40
Figura 13 — Espectro de fluorescência total do pireno e fenantreno, respectivamente.....	41
Figura 14 — Fatores 1 e 3 deconvoluídos pelo método PARAFAC similares ao pireno e fenantreno, respectivamente.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 — Ocorrências significativas de derramamento de petróleo no Mundo.....	18
Tabela 2 — 16 HPAs prioritários e monitorados no meio ambiente.....	19
Tabela 3 — Dados amostrais obtidos na análise granulométrica realizada no programa Sysgran 3.0.....	37

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
CWA	<i>Clean Water Act</i>
CPRH-PE	Companhia Pernambucana do Meio Ambiente
PARAFAC	<i>Parallel Factor Analysis</i> (Análises de Fatores Paralelos)
SF	Fluorescência Sincrônica
EEMs	Matrizes de Emissão-Excitação
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
λ_{exc}	Comprimento de onda de excitação
λ_{em}	Comprimento de onda de emissão
HS-SPME	<i>Headspace Solid-Phase Microextraction</i> (Microextração em Fase Sólida por <i>Headspace</i>)
S-HS	<i>Static Headspace</i>
D-HS	<i>Dynamic Headspace</i>
VA-HS	<i>Vacuum-Assisted Headspace</i>
RN	Rio Grande do Norte
PB	Paraíba
PE	Pernambuco
AL	Alagoas
PVC	Policloreto de Vinil
ACN	Acetonitrila
H₂O	Água
μm	Micrômetro
s_{fit}^2	Soma dos Quadrados dos Erros

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1 Derramamento de óleo no Brasil e ao redor do mundo.....	15
2.2 HPAs e Meio Ambiente.....	18
2.3 Granulometria de solo.....	21
2.4 Espectroscopia de Fluorescência.....	21
2.5 Análise De Fatores Paralelos: PARAFAC.....	24
2.6 Modo headspace.....	25
3 OBJETIVOS.....	26
3.1 Objetivo Geral.....	26
3.2 Objetivos Específicos.....	27
4 METODOLOGIA.....	27
4.1 Amostragem nas praias do RN, PB, PE e AL.....	28
4.2 Análise granulométrica.....	30
4.3 Preparação do extrato das amostras de solo.....	32
4.4 Análise dos extratos.....	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
6 CONCLUSÃO.....	42
REFERÊNCIAS.....	44

1. INTRODUÇÃO

O derramamento de óleo na costa nordestina no segundo semestre de 2019 foi o maior desastre, em termos de extensão, do Brasil e causou graves impactos ao longo da costa, sendo mais de 4.000 km da costa, afetando 11 estados nas regiões nordeste e sudeste do país, sendo que o primeiro surgimento de óleo se deu no 30 de agosto no sul da Paraíba. Os danos provocados nos diferentes ecossistemas ainda estão sendo investigados, sendo que no ano do acidente foram retiradas mais de 100 toneladas de óleo, acarretando problemas ambientais e financeiros nas áreas afetadas pelo aparecimento desses resíduos oleosos. Além dos grandes fragmentos de óleo que contaminaram as praias, pequenos detritos permaneceram nas areias ou continuaram a surgir (LOURENÇO et al., 2020; ARAÚJO et al., 2021; LEMOS et al., 2024).

Os processos litorâneos são bastante complexos, sendo influenciados pelo movimento das marés, pela ação dos ventos e até pela presença constante de banhistas, que modificam continuamente a configuração da faixa de areia. Assim, substâncias depositadas na superfície podem ser facilmente soterradas e penetrar nas camadas mais profundas, dependendo do tamanho dos detritos e da granulometria da areia da praia (LONGO et al., 2014).

O petróleo bruto é uma mistura natural altamente complexa composta por uma variedade de compostos orgânicos. Dentre esses, destacam-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), uma subclasse de compostos caracterizada por estruturas constituídas por dois ou mais anéis aromáticos fundidos. A presença de ligações duplas conjugadas nesses sistemas confere-lhes a capacidade de absorver luz em faixas específicas do espectro e de emitir fluorescência quando excitados, propriedade amplamente explorada em técnicas espectroscópicas. Esses compostos podem ser liberados no ambiente tanto por processos naturais como pela queima incompleta de combustíveis fósseis, como antrópico como derramamento de óleo (ROCHMAN, 2015; SPARLING, 2016; FARRINGTON, 2020).

Existem mais de uma centena de HPAs identificados, dos quais 16 são classificados como poluentes prioritários pela *Environmental Protection Agency*

(EPA), segundo os critérios do *Clean Water Act* (CWA). Esses compostos são agrupados com base em seu potencial toxicológico.

O grupo I abrange os sete HPAs reconhecidos como carcinogênicos e o grupo II inclui nove compostos que, embora não sejam classificados como carcinogênicos de forma isolada, podem potencializar ou inibir os efeitos de HPAs com ação cancerígena (FREITAS, 2021).

A literatura científica apresenta diversos estudos que evidenciam os efeitos crônicos dessas substâncias, associados à sua capacidade adsorptiva, dispersão no ambiente marinho, à persistência e à bioacumulação em organismos aquáticos, resultando em impactos negativos de longo prazo nos ecossistemas e na saúde humana (ZHAO et al., 2015; ARAÚJO et al., 2021; FERNANDES et al., 2022; MAGALHÃES et al., 2022; SANTOS, 2023).

Através da análise das características espectrais dos HPAs presentes nas amostras de solo coletadas ao longo da costa nordestina, foi possível identificar a presença desses compostos característicos utilizando espectroscopia de fluorescência. Os HPAs apresentam dois ou mais anéis aromáticos condensados, os quais possuem ligações conjugadas. Quando excitados a um nível de energia mais elevado, parte dessa energia é reemitida na forma de luz visível ao retornarem ao nível de energia fundamental.

A técnica espectroscópica de fluorescência baseia-se na capacidade dos compostos analisados de emitir luz. Espectros de fluorescência sincrônica são obtidos ao varrer, de forma simultânea, os comprimentos de onda de excitação e emissão com um intervalo constante, o que reduz significativamente a interferência de sinais de espalhamento como Rayleigh, segundo harmônico e Raman Stokes (SIQUEIRA, 2019; ARAÚJO et al., 2021).

Uma das vantagens da fluorescência sincrônica é a possibilidade de selecionar regiões livres de ruído, permitindo a obtenção de espectros mais informativos. Os dados obtidos, como matrizes de fluorescência sincrônica, são transformados em matrizes de emissão-excitação (EEMs) por meio de uma correção espectral, cisalhamento (BARRETO et al., 2026).

Os espectros de fluorescência total (EEMs), por sua estrutura trilinear, são particularmente compatíveis com a modelagem PARAFAC, que consegue decompor os dados em perfis individuais de emissão e excitação, além de estimar a concentração relativa de cada substância fluorescente presente. Essa capacidade é

essencial quando os espectros dos compostos se sobrepõem, o que é comum em amostras ambientais complexas (BRO, 1997; BORTOLATO et al., 2008; ARAÚJO et al., 2021).

Com a aplicação do método PARAFAC é possível separar compostos mesmo na presença de interferentes não identificados, o que caracteriza sua “vantagem de segunda ordem”. Essa propriedade reduz significativamente a necessidade de etapas complexas de preparo da amostra, como extrações ou pré-concentrações, tornando a metodologia mais simples, eficiente e ambientalmente sustentável. Em aplicações ambientais, essa abordagem integrada tem sido eficaz na de diversos poluentes, como os emergentes HPAs (SIQUEIRA, 2019; FREITAS, 2021; ARAÚJO et. al., 2021).

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo estabelecer correlações entre os atributos físicos dos sedimentos arenosos e a intensidade da presença de possíveis compostos presentes no óleo (HPAs) ao longo de toda a extensão da coluna sedimentar. Para isso, foram coletadas amostras em praias da costa nordestina afetadas pelo derramamento de óleo, as quais foram utilizadas em análises espectroscópicas e granulométricas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Derramamento de óleo no Brasil e ao redor do mundo

Os derramamentos de óleo configuram uma das formas mais impactantes de poluição ambiental, tanto pela escala quanto pelos efeitos duradouros sobre os ecossistemas marinhos e costeiros. Esses eventos, que podem ser acidentais ou deliberados, representam sérias ameaças à biodiversidade, à saúde humana e à economia das comunidades afetadas. Historicamente, diversos países têm enfrentado desastres petrolíferos de grande magnitude, e o Brasil, infelizmente, não é exceção. Nos últimos anos, o país protagonizou alguns dos episódios mais intensos já registrados em águas tropicais (ARAÚJO et al., 2021).

O Brasil enfrentou o maior e mais extenso derramamento de óleo já registrado em oceanos tropicais. Os primeiros registros ocorreram em 30 de agosto de 2019, no litoral sul da Paraíba, e, ao longo dos meses seguintes, mais de 4.000 km de costa foram impactados, abrangendo 11 estados das regiões Nordeste e Sudeste, com a remoção de cerca de 5.380 toneladas de óleo (ARAÚJO et al.,

2021). A gravidade do episódio despertou ampla atenção nacional e internacional. O *The New York Times*, por exemplo, relatou que, somente em setembro de 2019, cerca de 100 toneladas de óleo atingiram 132 praias em nove estados brasileiros. Já jornais estrangeiros, como o *Bild* e o *Taz*, destacaram que o material não possuía origem nacional e que sua procedência permanecia indefinida. Na Ásia, veículos como *Sinchew* e *Liberty Times Net* ressaltaram que a região atingida corresponde a um importante habitat de baleias-jubarte, cuja recuperação poderia levar anos. A origem do óleo, inicialmente tratada como um “mistério”, foi posteriormente associada ao petróleo venezuelano, provavelmente despejado por um navio em trânsito internacional (ARAÚJO et al., 2021, ARAÚJO, 2023).

Ecossistemas como manguezais, recifes de corais, sofreram impactos diretos, incluindo registros de contaminação em organismos marinhos (invertebrados, peixes, plâncton) e em espécies ameaçadas de extinção. Pelo menos 57 Unidades de Conservação foram afetadas, sendo 60% delas classificadas como áreas de uso sustentável (SOARES et al., 2023).

Mesmo após a coleta de toneladas de óleo das praias, fragmentos menores permaneceram aderidos às areias e rochas ou ressurgiram periodicamente no mar, evidenciando a persistência do contaminante. Em março de 2020, sete meses após o início do desastre, ainda havia registros de gotas de óleo na Bahia, identificadas como pertencentes ao mesmo material inicial. Em junho do mesmo ano, novas ocorrências foram constatadas em diferentes pontos do litoral, confirmadas pela Marinha do Brasil como remanescentes do derramamento de 2019. Segundo a Agência Estadual de Meio Ambiente de Pernambuco (CPRH-PE), esse ressurgimento pode estar relacionado ao desprendimento de óleo retido nos recifes (ARAÚJO et al., 2021).

Após o desastre ambiental, o litoral brasileiro continuou a ser impactado por novos episódios de poluição por petróleo. Em janeiro de 2022, uma ocorrência afetou aproximadamente 400 km do litoral do Ceará. Já no final de 2022 e em setembro de 2023, fragmentos de óleo voltaram a aparecer nas praias da Bahia, especialmente em Salvador, Ondina e Paciência. A análise geoquímica forense das amostras indicou que o petróleo encontrado em 2023 era distinto dos anteriores, possivelmente oriundo de navios petroleiros provenientes do Oriente Médio, como o Kuwait (SOARES et al., 2023).

O vazamento do navio-tanque *Torrey Canyon*, ocorrido em 1967 nas proximidades da costa da Cornualha (Inglaterra), é considerado o primeiro desastre moderno de grandes proporções envolvendo um superpetroleiro. O navio, carregando cerca de 119 mil toneladas de petróleo bruto do *Kuwait*, atingiu recifes e liberou óleo que contaminou mais de 200 km da costa inglesa e partes da França. Estima-se que mais de 25 mil aves marinhas tenham morrido, além de inúmeros impactos em moluscos, peixes e habitats costeiros. A tentativa de resposta envolveu o uso de dispersantes químicos, que, por serem de primeira geração, agravaram os danos ecológicos ao invés de mitigá-los (KERR et al., 2010; WELLS et al., 2017).

Outros acidentes notáveis incluem o desastre da plataforma *Ixtoc I*, no Golfo do México em 1979, considerado o maior vazamento de petróleo já ocorrido a partir de uma perfuração em alto-mar. Estima-se que mais de 3 milhões de barris de óleo tenham sido liberados ao oceano, afetando a costa do México e, posteriormente, o litoral do Texas. Mais recentemente, o caso do *Deepwater Horizon* (2010) reacendeu debates globais sobre segurança na exploração offshore e uso de dispersantes no oceano profundo, dada a complexidade dos impactos sobre a fauna aquática, os corais profundos e as cadeias alimentares marinhas (KERR et al., 2010).

Os casos apresentados ilustram a diversidade de acidentes petrolíferos, tanto em águas brasileiras quanto em outros países. Uma síntese desses derramamentos é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Ocorrências significativas de derramamento de petróleo no Mundo.

Ano	Incidente	País	Local	Volume / Extensão estimada
1967	<i>Torrey Canyon</i>	Inglaterra / França	Cornualha	119.000 toneladas
1978	<i>Amoco Cadiz</i>	França	Brittany	223.000 toneladas
1979	<i>IxTOC blowout</i>	México	Golfo do México	~ 470.000 toneladas / > 3 milhões de barris
1979	<i>Atlantic Empress / Aegean Captain</i>	Off Tobago	Mar do Caribe	287.000 toneladas

1983	<i>Castillo de Bellver</i>	África do Sul	Baía Saldanha	260.000 toneladas
1991	<i>Gulf War</i>	Kuwait	Sea Island	800.000 toneladas
1991	<i>ABT Summer</i>	Angola	Oceano Atlântico	260.000 toneladas
1991	<i>Haven</i>	Itália	Gênova	144.000 toneladas
1992	<i>Oil well blowout</i>	Uzbequistão	Fergana Valley	285.000 toneladas
1993	<i>Oil platform</i>	Irã	Nowruz Field	270.000 toneladas
2010	<i>Deepwater Horizon</i>	EUA	Golfo do México	~ 500.000 toneladas / ~4,9 milhões de barris
2019	Costa tropical brasileira	Brasil	NE e SE	~ 5.380 toneladas

Fonte: Adaptada de ARAÚJO, 2023

2.2 HPAs e Meio Ambiente

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos formados por dois ou mais anéis aromáticos fundidos, contendo ligações carbono-hidrogênio em sua estrutura. Esses compostos são classificados em dois grupos principais: os de origem pirolítica, formados pela pirólise de hidrocarbonetos saturados em temperaturas superiores a 500 °C, como na combustão incompleta de matéria orgânica, processo no qual as ligações entre os átomos de carbono são rompidas, permitindo a reorganização em estruturas com quatro ou mais anéis, que conferem maior estabilidade e difícil degradação; e os de origem petrogênica, formados a partir da lenta decomposição de matéria orgânica, típicos da gênese de combustíveis fósseis, geralmente compostos com até três anéis aromáticos (8 ARAÚJO, 2023).

Devido à sua toxicidade, persistência ambiental e capacidade de bioacumulação, os HPAs são classificados como contaminantes de alta preocupação ambiental por órgãos como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC). Dentre as

centenas de HPAs existentes, 16 são considerados prioritários, sendo divididos em: grupo 1, cancerígenos para seres humanos; grupo 2, possivelmente cancerígenos; e grupo 3, compostos que até o momento não demonstraram potencial cancerígeno em humanos. (FREITAS, 2021).

Na tabela 2 é possível observar os HPAs listados como contaminantes no meio ambiente e que são alvos nas pesquisas.

Tabela 2: 16 HPAs prioritários e monitorados no meio ambiente.

Compostos	Massa Molecular (g/mol)	Grupo¹
Acenafteno	124,1	3
Acenaftileno	152,2	3
Antraceno	178,23	3
Benzo[a]antraceno	228,29	2
Benzo[a]pireno	252,32	1
Benzo[b]fluoranteno	252,32	2
Benzo[k]fluoranteno	252,32	2
Benzo[g,h,i]perileno	276	3
Criseno	228,29	2
Dibenzo(a,h)antraceno	278,35	2
Fenantreno	178,23	3
Fluoranteno	202,26	3
Fluoreno	166,22	3
Indeno(1, 2, 3-c,d)pireno	276,34	2
Naftaleno	128,17	3
Pireno	202,26	3

Fonte: Adaptado SIQUEIRA, 2019. ¹IARC, 2010.

Em ecossistemas de baixa dinâmica hídrica, como manguezais e estuários, esses compostos podem permanecer por anos, influenciando diretamente a estrutura das comunidades biológicas locais (ZHAO et al., 2022; SOARES et al., 2023). Os processos litorâneos são altamente complexos e multifacetados, integrando tanto forças naturais quanto pressões antrópicas. O movimento das marés e a dinâmica dos ventos geram ondas que provocam erosão, transporte e deposição contínua de sedimentos ao longo da zona entre-marés. No nordeste, essa complexidade é exacerbada por um déficit sedimentar, especialmente em áreas com suprimento limitado de sedimentos, como resultado da estreiteza da plataforma continental e da formação geológica das Barreiras (SANTOS, 2023).

Essa combinação intensifica a erosão, especialmente em praias expostas e zonas de restinga influenciadas por urbanização ou infraestrutura costeira. Além disso, a ação de correntes marítimas quentes redistribui sedimentos, influenciando a morfologia costeira e potencialmente soterrando material depositado de forma rápida. A presença de banhistas e outras atividades humanas acrescenta variabilidade à distribuição da granulometria da areia, afetando o soterramento mais profundo de substâncias depositadas na superfície: fragmentos maiores tendem a permanecer na camada superficial, enquanto partículas finas são incorporadas mais facilmente em níveis mais profundos (LONGO et. al., 2014; SANTOS, 2023).

A exposição aos HPAs pode ocorrer por diversas vias, incluindo a ingestão de organismos contaminados, o contato direto com solos, águas e até mesmo pela inalação de partículas suspensas no ar. Sua hidrofobicidade e alta lipofilicidade favorecem a adsorção em partículas finas e sedimentos, dificultando a dispersão e contribuindo para sua persistência no meio ambiente. Como consequência, os HPAs podem ser incorporados às cadeias alimentares, afetando organismos de diferentes níveis tróficos (MAGALHÃES et al., 2022; AL-RUBAYE et al., 2023).

Nesse contexto, técnicas instrumentais, como a espectroscopia de fluorescência associada com técnicas quimiométricas, têm sido empregadas com sucesso na detecção desses contaminantes (BORTOLATO et al., 2008; SIQUEIRA, 2019; FREITAS, 2021; ARAÚJO, 2023).

2.3 Granulometria de solo

A granulometria corresponde à análise da distribuição dos tamanhos das partículas que compõem o solo e é um dos principais parâmetros utilizados na sua caracterização física. Essa propriedade exerce influência direta sobre diversas características do solo, como porosidade, permeabilidade, retenção de água, compactação, estabilidade estrutural e capacidade de adsorção (SANTOS et al., 2013). De modo geral, os solos são constituídos, em sua fração sólida, por partículas classificadas segundo seu diâmetro em areia, silte e argila. A classificação granulométrica pode variar conforme o sistema adotado. A fração sólida dos solos é composta por partículas de diferentes dimensões — cascalho, areia, silte e argila — classificadas conforme seu diâmetro. Segundo a NBR 6502/95 (ABNT, 1995), a classificação no Brasil considera a areia entre 0,06 mm e 2 mm, o silte entre 0,002 mm e 0,6 mm, e a argila abaixo de 0,002 mm.

A análise dessa distribuição gera a chamada curva granulométrica, que permite avaliar o grau de uniformidade do solo. Solos bem graduados, com ampla variedade de tamanhos de partículas, tendem a apresentar melhor compactação e menor permeabilidade. Em contrapartida, solos uniformes, com partículas de tamanho semelhante, costumam apresentar maior porosidade.

Além das propriedades físicas, a granulometria exerce influência relevante em estudos ambientais, sobretudo na retenção e transporte de poluentes. Solos com maior proporção de partículas finas, como o silte e a argila, tendem a possuir maior capacidade de adsorção, sendo mais eficazes na retenção de contaminantes como metais pesados, hidrocarbonetos e resíduos oleosos. Por outro lado, solos predominantemente arenosos favorecem maior percolação e dispersão desses compostos no ambiente (HUANG et al., 2020).

2.4 Espectroscopia de Fluorescência

A fluorescência é um fenômeno físico-químico em que certas moléculas, ao absorverem radiação eletromagnética, emitem parte dessa energia sob a forma de luz visível. Esse processo baseia-se na excitação eletrônica: quando uma molécula absorve fótons, seus elétrons transitam de estados de menor energia para estados excitados de maior energia. A subsequente relaxação radiativa para o estado fundamental resulta na emissão de radiação em comprimentos de onda específicos, caracterizando a fluorescência. De acordo com a Lei de Stokes, o comprimento de

onda da luz emitida é maior que o da radiação absorvida, devido à dissipação parcial de energia por processos não radiativos internos, como vibrações moleculares ou colisões com o meio (VOGEL, 1981; SINGH et al., 2021; WANG et al., 2021).

A espectroscopia de fluorescência explora esse fenômeno sendo possível a caracterização de compostos químicos. Uma molécula é considerada fluorescente quando a emissão de luz ocorre em um intervalo de tempo extremamente curto após a excitação, envolvendo transições singleto–singleto, isto é, entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin. A técnica permite adquirir espectros de emissão ou de excitação. Nos espectros de emissão, a intensidade da radiação emitida é medida enquanto o monocromador de emissão varre um intervalo de comprimentos de onda, mantendo o comprimento de onda de excitação fixo. Nos espectros de excitação, o monocromador de excitação é varrido enquanto o comprimento de onda de emissão é mantido constante (SIQUEIRA, 2019; ARAÚJO, 2023).

Para análises mais complexas, é possível gerar matrizes de excitação-emissão (EEMs), resultando em espectros tridimensionais que correlacionam os comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}) e emissão (λ_{em}) com a intensidade de fluorescência. A técnica fornece um “perfil espectral completo” da amostra, útil para identificar múltiplos componentes simultaneamente. Uma abordagem complementar é a fluorescência síncrona, na qual os monocromadores de excitação e emissão são varridos simultaneamente mantendo uma diferença de comprimento de onda fixa ($\Delta\lambda$). Esse método aumenta a resolução espectral, minimiza interferências ópticas como espalhamentos de Rayleigh e harmônicos de segunda ordem, e produz sinais mais definidos, denominado de *fingerprints*, nada mais é do que perfis espectrais característicos para cada composto, que funcionam como verdadeiras ‘impressões digitais’ espectrais, permitindo sua identificação mesmo em misturas complexas (BORTOLATO et al., 2008; SIQUEIRA, 2019; ARAÚJO, 2023).

Para realizar a aquisição dos espectros de fluorescência é utilizado um instrumento analítico de denominação espectrofluorímetro, no qual quem está manuseando pode fazer alterações nas propriedades do equipamento, como por exemplo: no comprimento de ondas para emissão e/ou excitação, voltagem da lâmpada, etc. A Figura 1 apresenta um esquema de um espectrofluorímetro.

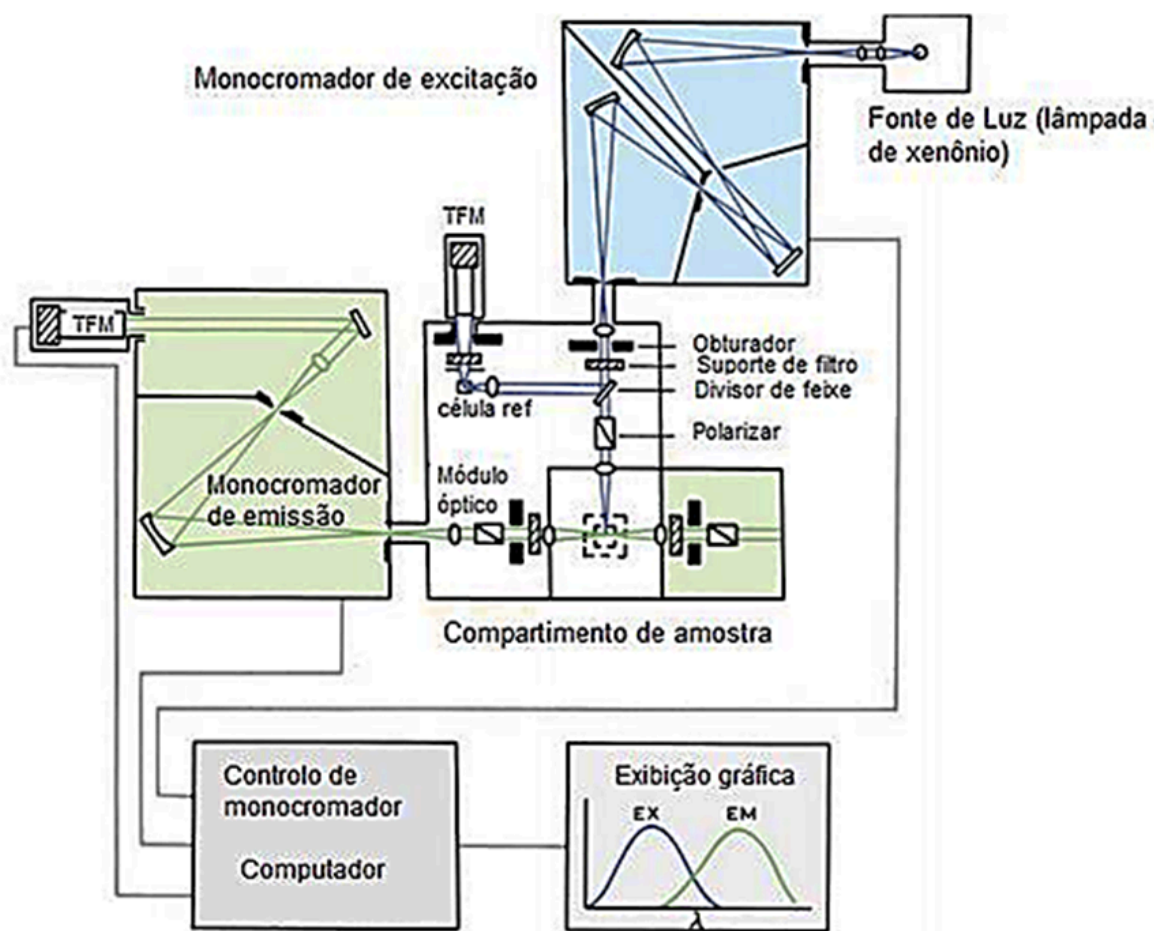


Figura 1: Estrutura esquemática do espectrofluorímetro. Fonte: Adaptado Lakowicz, 2006.

No contexto do monitoramento ambiental, a espectroscopia de fluorescência tem se mostrado uma ferramenta poderosa na detecção e quantificação de poluentes orgânicos, como os hidrocarbonetos derivados de petróleo nas mais diversas matrizes (SIQUEIRA, 2019; FREITAS, 2021; ARAÚJO, 2023; CAI et al., 2023). Substâncias como os HPAs, frequentemente associadas a atividades antropogênicas e ao petróleo bruto, apresentam espectros de fluorescência individuais, permitindo sua identificação mesmo em matrizes ambientais complexas. Dessa forma, a técnica oferece não apenas alta sensibilidade, mas também a

capacidade de diferenciar compostos sobrepostos, sendo amplamente utilizada em estudos de contaminação de águas e sedimentos (SIQUEIRA, 2019; FREITAS, 2021; ARAÚJO, 2023).

2.5 Análise De Fatores Paralelos: PARAFAC

O PARAFAC constitui uma abordagem estatística robusta utilizada para a decomposição de conjuntos de dados multidimensionais. Essa técnica é particularmente eficaz quando os dados envolvem mais de duas dimensões, como ocorre em experimentos que incorporam simultaneamente variáveis espaciais, temporais e espectrais (BRO, 1997; SIQUEIRA, 2019).

Uma das principais vantagens do PARAFAC é sua capacidade de fornecer soluções unívocas sob condições adequadas, eliminando a necessidade de etapas adicionais como a rotação de fatores — exigência comum nos métodos bilineares. Essa característica decorre da propriedade de identificabilidade do modelo, a qual assegura que, quando os perfis latentes são suficientemente distintos, os fatores estimados são únicos em sua orientação (BRO, 1997; SIQUEIRA, 2019).

Além disso, o modelo apresenta ampla aplicação, podendo ser ajustado diretamente a arranjos tridimensionais oriundos de dados experimentais ou a matrizes de covariância provenientes de diferentes grupos, o que confere maior versatilidade em análises multivariadas complexas (HARSHMAN et.al., 1994; BRO, 1997; ARANCIBIA et. al., 2003).

O método PARAFAC decompõe conjuntos de dados de segunda ordem (ou seja, arranjos tridimensionais) em F tríades de vetores (A , B e C), sendo cada tríade associada a um componente químico ou fator latente presente na amostra. Cada vetor dessas tríades corresponde a uma dimensão dos dados: amostra, excitação e emissão, respectivamente. A estrutura resultante é composta por três matrizes fatoriais que representam as contribuições relativas de cada componente nas três direções do tensor de dados. A decomposição pode ser expressa matematicamente como a soma de produtos externos de vetores individuais, o que permite representar o comportamento espectral dos analitos presentes na amostra, como expresso na Figura 2 (SIQUEIRA, 2019; BRO, 1997 HARSHMAN et.al., 1994).

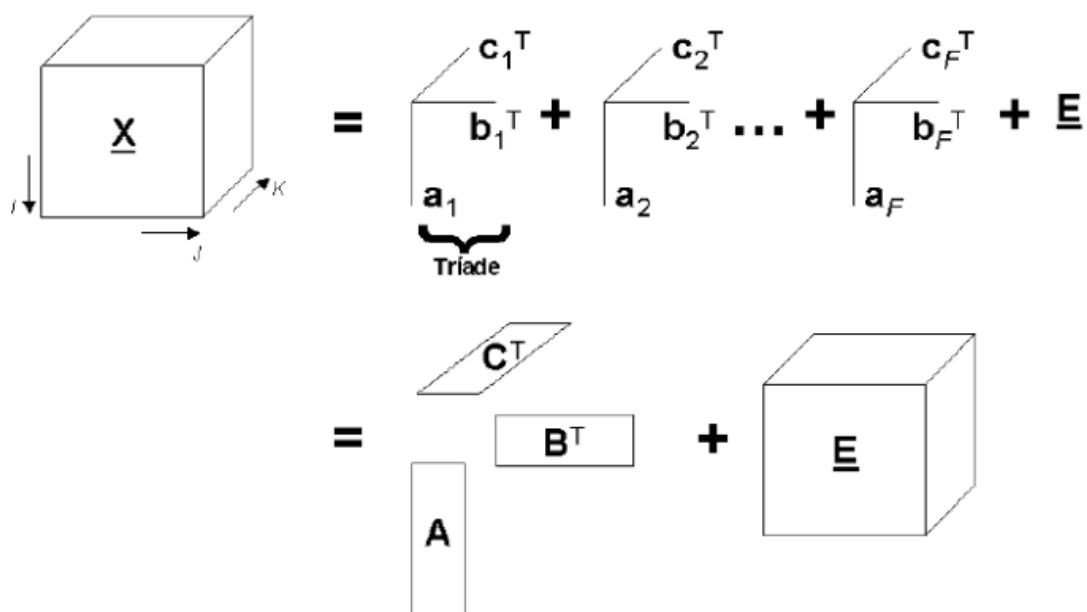


Figura 2: Esquema de decomposição do PARAFAC. Fonte: Adaptado Siqueira, 2019.

Os vetores **B** e **C** representam, respectivamente, os perfis espectrais de emissão e excitação de cada componente, sendo normalizados para facilitar comparações entre os fatores. Já o vetor **A** carrega as informações relativas às intensidades observadas nas diferentes amostras, funcionando como um indicador da abundância relativa de cada componente identificado em cada amostra.

2.6 Modo *headspace*

A técnica *headspace solid-phase microextraction* (HS-SPME), ou microextração em fase sólida por *headspace*, representou um avanço significativo na análise de compostos voláteis e semivoláteis, especialmente em matrizes complexas. Introduzida por Zhang e Pawliszyn (1993), essa abordagem livre de solventes combina os princípios da extração em fase sólida com a extração em *headspace*, utilizando fibras recobertas por fases extratoras seletivas que adsorvem os compostos presentes na fase gasosa. Após a adsorção, a fibra é transferida diretamente ao sistema cromatográfico para a dessorção térmica dos analitos. A proposta destacou-se pela simplicidade, seletividade, rapidez e sustentabilidade, características que ainda sustentam sua ampla aplicação em análises ambientais, alimentares e farmacêuticas.

O termo "*headspace*" refere-se à fase gasosa situada acima de uma amostra líquida ou sólida, em um recipiente fechado, onde os compostos voláteis atingem o

equilíbrio entre as fases (ZHANG et. al., 1993). Duas abordagens principais são utilizadas: a estática (*static headspace*, S-HS), em que a amostra é aquecida até atingir o equilíbrio e uma alíquota do espaço de cabeça é analisada; e a dinâmica (*dynamic headspace*, D-HS), ou *purge and trap*, que utiliza um fluxo contínuo de gás inerte para remover os voláteis, posteriormente retidos e dessorvidos de um adsorvente. Entre os avanços mais recentes, destaca-se a técnica *vacuum-assisted headspace* (VA-HS), baseada na redução da pressão interna do frasco de amostragem para intensificar a liberação de compostos da matriz sólida. Essa variante tem sido aplicada com sucesso na análise de amostras de solo seco, água e sedimentos (YIANTZI et. al., 2015; KOONANI et. al., 2023; MALEKI et. al., 2023).

Entre as aplicações emergentes, destaca-se o uso do método *headspace* em estudos de contaminação crônica do solo por resíduos oleosos, como os causados por derramamentos de petróleo. Abordagens como a *cooling-assisted headspace* e a acoplada à cromatografia bidimensional (GC×GC-MS) têm demonstrado alto desempenho na separação e identificação de compostos com ampla diversidade de polaridade e volatilidade (SERENJEH et. al., 2020; KENESSOV et.al., 2022).

Dessa forma, o método *headspace*, com suas variantes e aprimoramentos, consolida-se como uma ferramenta versátil e eficaz na análise de compostos voláteis em matrizes ambientais complexas, destacando-se por sua adaptabilidade, eficiência e potencial de aplicação contínua em contextos ambientais e de controle de qualidade (YIANTZI et. al., 2015; SERENJEH et al., 2020; KENESSOV et. al., 2022; KOONANI et. al., 2023).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Investigar se há correlações entre os atributos físicos de sedimentos arenosos e a retenção e transporte de constituintes presentes no óleo cru de petróleo em areias de praias da costa nordestina do Brasil afetadas pelo derramamento.

3.2 Objetivos Específicos

- Realizar a análise granulométrica das frações sedimentares em diferentes profundidades das amostras de areia coletadas em praias do Nordeste brasileiro afetadas por derramamento de óleo;
- Conduzir a análise espectroscópica das amostras por meio da metodologia de suporte em filme de náilon, seguida da modelagem dos espectros utilizando o PARAFAC;
- Investigar as possíveis correlações entre a distribuição granulométrica e os sinais de óleo nas praias com confirmação de contaminação.

4 METODOLOGIA

Para facilitar a compreensão do processo metodológico do estudo, a Figura 3 apresenta um fluxograma das etapas do trabalho, fornecendo uma visão geral dos procedimentos, que serão detalhados a seguir.

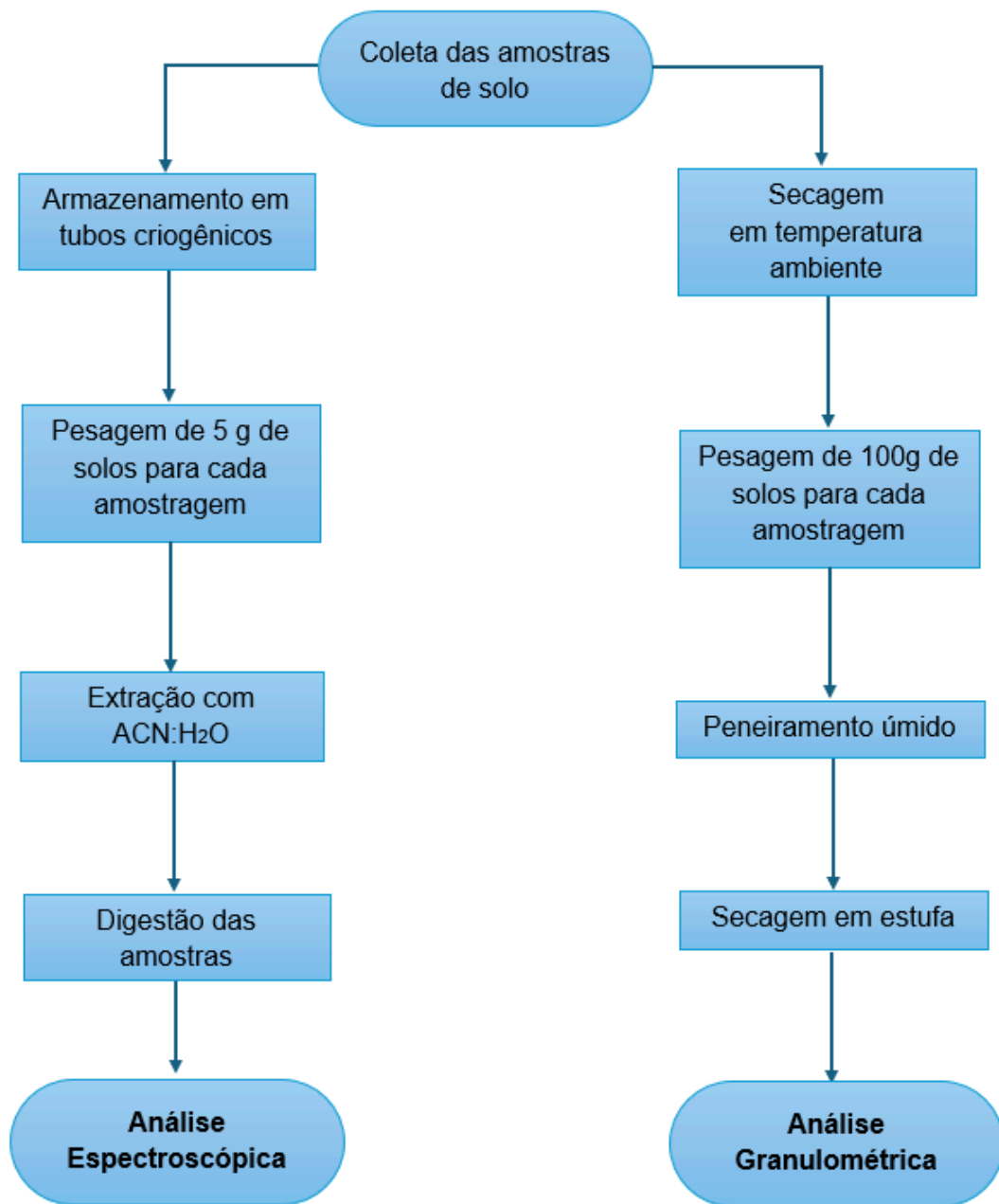


Figura 3: Fluxograma das metodologias aplicadas. Fonte: Autoria própria, 2025.

4.1 Amostragem nas praias do RN, PB, PE e AL

Foram coletadas as amostras de água foram realizadas por percurso de extensão de costa de 430 km, tendo início na praia de Piranji do Norte do estado de Rio Grande do Norte (RN), passando por praias do estado da Paraíba (PB) e do Pernambuco (PE) até a praia de Barreira do Boqueirão em Alagoas (AL) (ARAÚJO, 2023). Nessas missões de amostragens houve as coletas de amostras de solos em conjunto. Na Figura 4 apresenta as praias onde houveram as coletas de amostras de água, e por subsequente, algumas de solo.

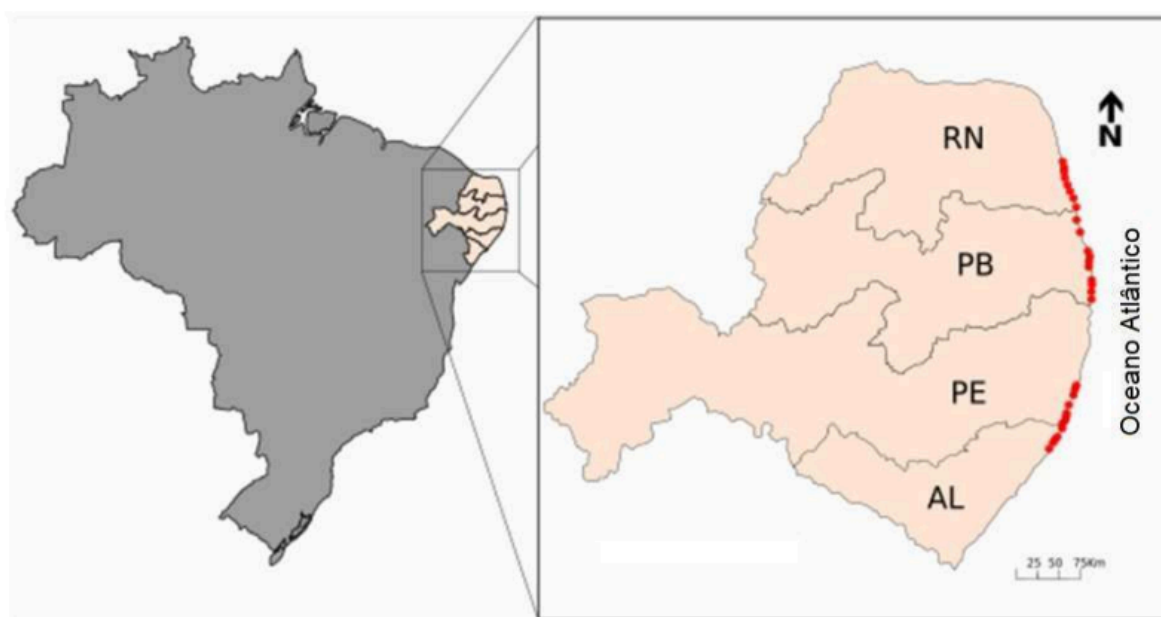


Figura 4: Delimitação da área territorial do campo de estudo. Fonte: Adaptado ARAÚJO, 2023.

As amostras de areias foram coletadas com a utilização de um amostrador construído com um tubo de PVC, que é inserido no solo com o auxílio de um vácuo e retirado de forma a preservar o perfil da amostra ao longo da coluna de areia.

A profundidade adotada para a coleta das amostras foi de 1 metro. Contudo, em determinados trechos, especialmente em praias onde a areia apresentou maior compactação, essa profundidade não pôde ser totalmente atingida. Em cada praia, além das amostras principais, foram coletadas amostras de contraprova para controle de qualidade e verificação da representatividade do material.

O material coletado foi segmentado em frações de 15 cm, sendo que a camada de 0 cm corresponde à superfície. Após a coleta, cada porção foi submetida ao quarteamento, procedimento que permitiu subdividir a amostra de forma representativa. A partir desse quarteamento, cada porção foi dividida em duas partes: uma destinada à análise granulométrica (cerca de 100 g, acondicionados em recipientes plásticos com tampa) e outra reservada para a extração com os sedimentos (aproximadamente 5 g, armazenados em tubos criogênicos sob congelamento).

Ao todo, foram obtidas 330 amostras, considerando-se tanto aquelas utilizadas nas análises granulométricas quanto as destinadas à análise espectroscópica.

4.2 Análise granulométrica

No laboratório, após as coletas, as amostras eram depositadas em pratos de plástico para serem secas à temperatura ambiente, logo após, havia a primeira pesagem, no qual eram reservados 100 g para a análise granulométrica. A primeira etapa consiste no processo de peneiramento úmido, onde são utilizadas duas peneiras: uma com abertura de 2 mm, que retém o cascalho, e outra com abertura de 0,045 mm, que retém a areia, permitindo a passagem da argila. Água corrente é utilizada para auxiliar o procedimento através das peneiras, conforme ilustrado na Figura 5.



Figura 5: Peneiramento úmido. Fonte: Autoria própria, 2025.

Após o peneiramento úmido, as frações de cascalho e areia são secas em estufa a 60 °C por 2 dias.

Um fixador para peneiras granulométricas foi construído junto com uma placa inox para ser fixada em um agitador do tipo mesa utilizado nessa etapa, seguido pela pesagem de cada fração após o peneiramento seco.

A massa da fração de argila é determinada por diferença das demais frações pesadas. A fração de areia é submetida ao processo de peneiramento seco utilizando um conjunto de peneiras sobrepostas, que separam a areia em categorias de areia muito grossa ($>1,0$ mm), areia grossa ($>0,5$ mm), areia média ($>0,25$ mm), areia fina ($>0,125$ mm) e areia muito fina ($<0,125$ mm). Na Figura 6, é apresentado o jogo de peneiras para análise granulométrica usados no peneiramento seco.



Figura 6: Peneiras para análise granulométricas. Fonte: Autoria própria, 2025.

A massa de cada fração obtida foi empregada para construir um histograma das amostras, que é modelado para determinar a classificação granulométrica e a distribuição da curtose.

4.3 Preparação do extrato das amostras de solo

Para realizar a extração das amostras das areias da praia usou-se um equipamento chamado de *headspace*, onde eram inseridos quatro tubos de ensaios roscáveis com tampas, a amostra já anteriormente pesada, era colocado dentro do tubo, seguindo uma solução de ACN:H₂O 40:60, com uma membrana de náilon de 0,22 µm na tampa, para a concentração dos HPAs. Os tubos eram colocados dentro de um banho de ultrassom por cerca de 3 minutos para uma agitação mais interna dos grãos de areia, depois desse tempo os tubos eram levados para o bloco de aquecimento que havia sido pré-aquecido para que a temperatura de 100 °C já estivesse estabilizada no momento que os tubos fossem introduzidos, conforme a Figura 7.

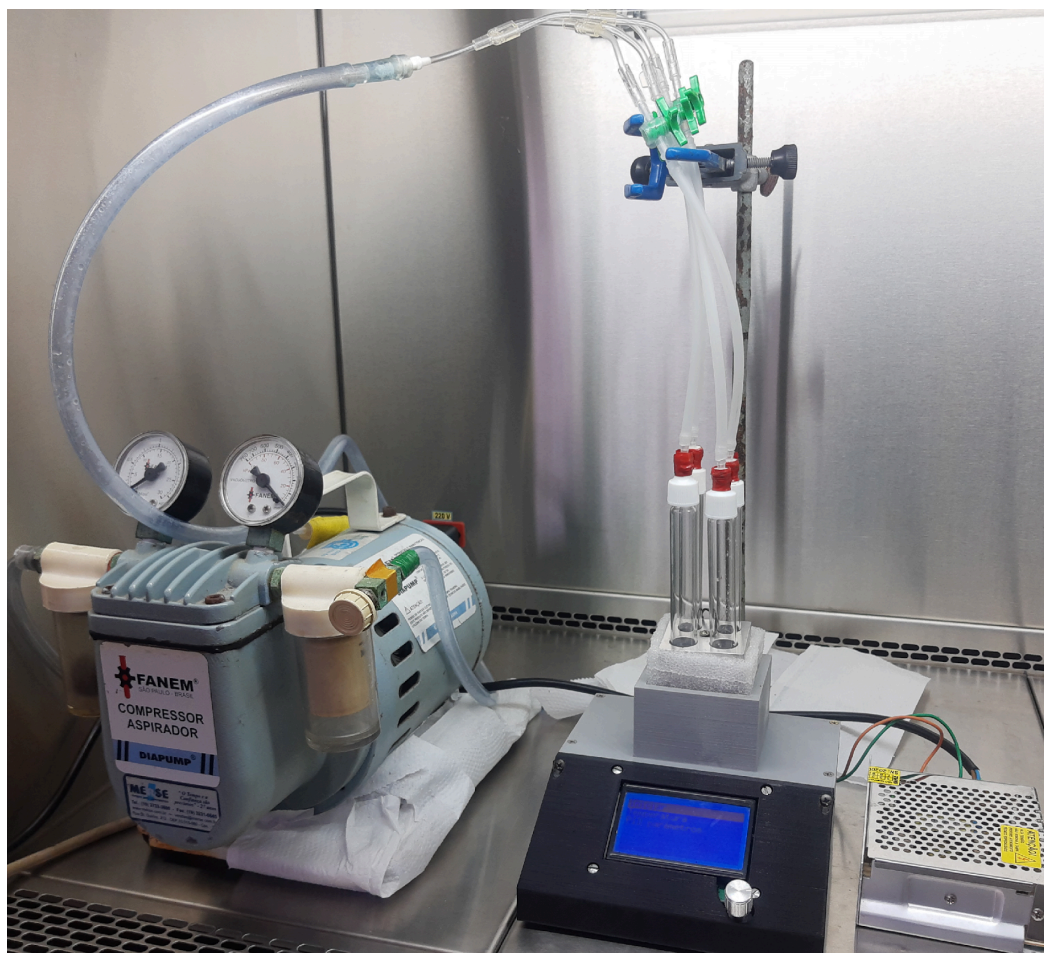


Figura 7: Sistema de aquecimento com bomba de vácuo para a formação de headspace. Fonte: Autoria própria, 2025.

Os tubos permaneceram no bloco por 20 minutos, e foram retirados após a temperatura atingir a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). Em seguida, os tubos foram abertos e as membranas colocadas em uma placa de petri forrada com lã de vidro por alguns minutos, até estarem completamente secas, e depois disso, seguiu-se para análise no espectrofluorímetro.

4.4 Análise dos extratos

As amostras foram analisadas no espectrofluorímetro pela metodologia de espectroscopia de fluorescência em membrana de náilon (BORTOLATO et al., 2008; ARAÚJO et al., 2021), utilizando um acessório para sólidos e filmes finos (Figura 8) do equipamento analítico, foi possível medir os espectros diretamente na membrana.



Figura 8: Suporte de sólidos do espectrofluorímetro. Fonte: Autoria própria, 2025.

Os resultados obtidos no espectrofluorímetro foram processados utilizando o MVC2 (Figura 9), a interface gráfica do Matlab empregada para a execução do modelo PARAFAC.

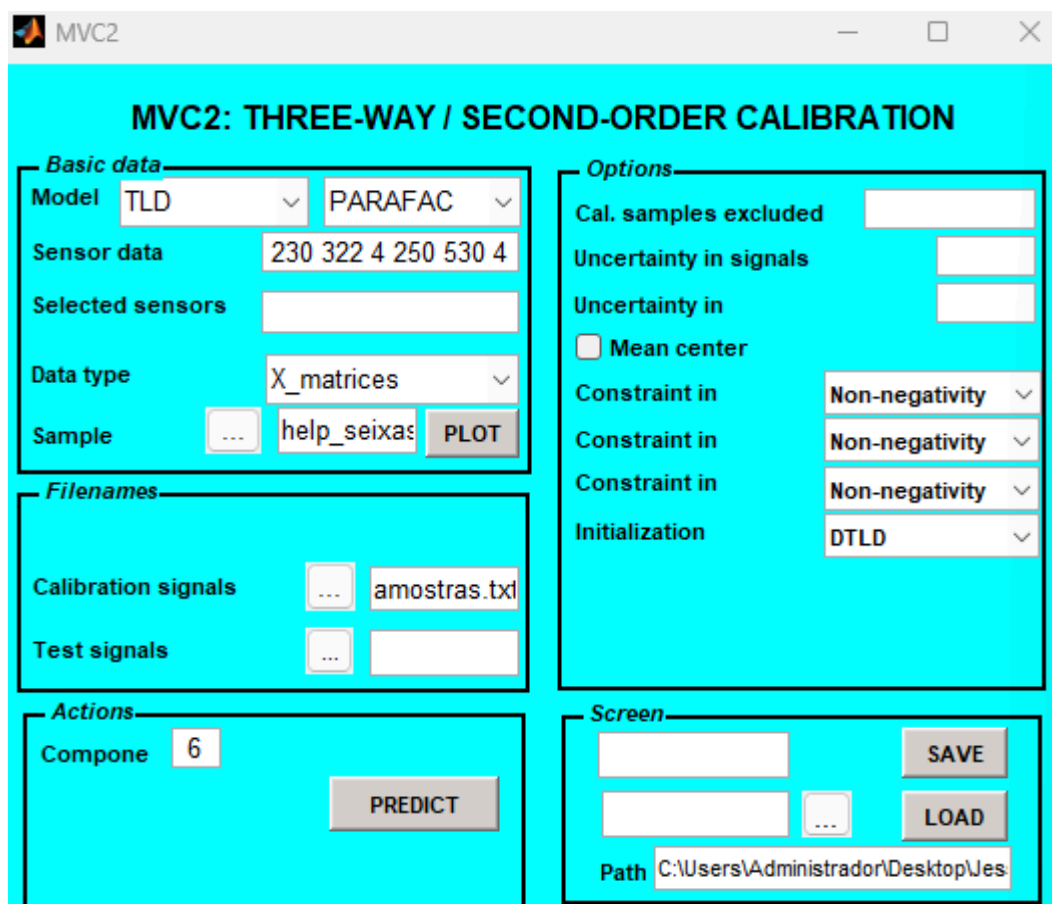


Figura 9: Interface do MVC2 empregada neste modelo. Fonte: Autoria própria, 2025.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises granulométricas das amostras de areia permitiram identificar padrões distintos de distribuição do tamanho de partículas ao longo das diferentes profundidades dos perfis sedimentares. Assim como a análise espectroscópica realizada em um volumoso número de membranas de náilon após a extração com os solos.

O ajuste residual da Soma dos Quadrados dos Erros (s_{fit}^2) na matriz de resíduos indicou a presença de três perfis espectrais aplicando o PARAFAC no modelo, a Figura 10 demonstra os perfis espectrais obtidos.

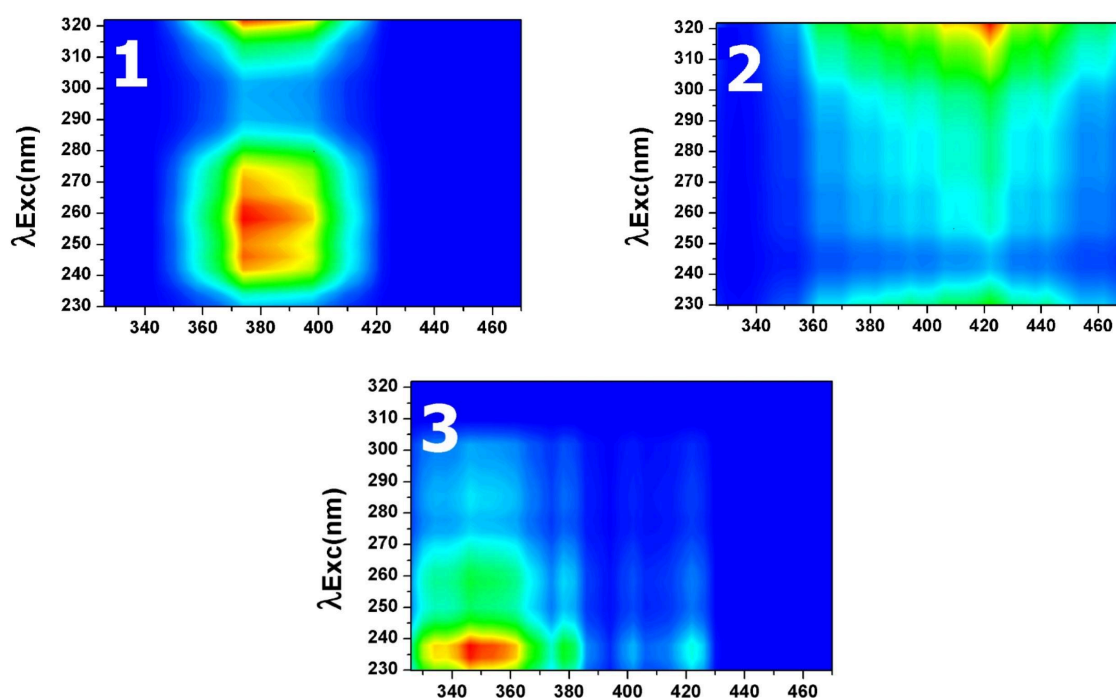


Figura 10: Perfis espectrais obtidos com o PARAFAC. Fonte: Autoria própria, 2025.

A Figura 11 (a) apresenta os perfis recuperados para esses três fatores significativos e suas distribuições ao longo de toda extensão nas frações das amostras coletadas, como demonstrado na Figura 11 (b).

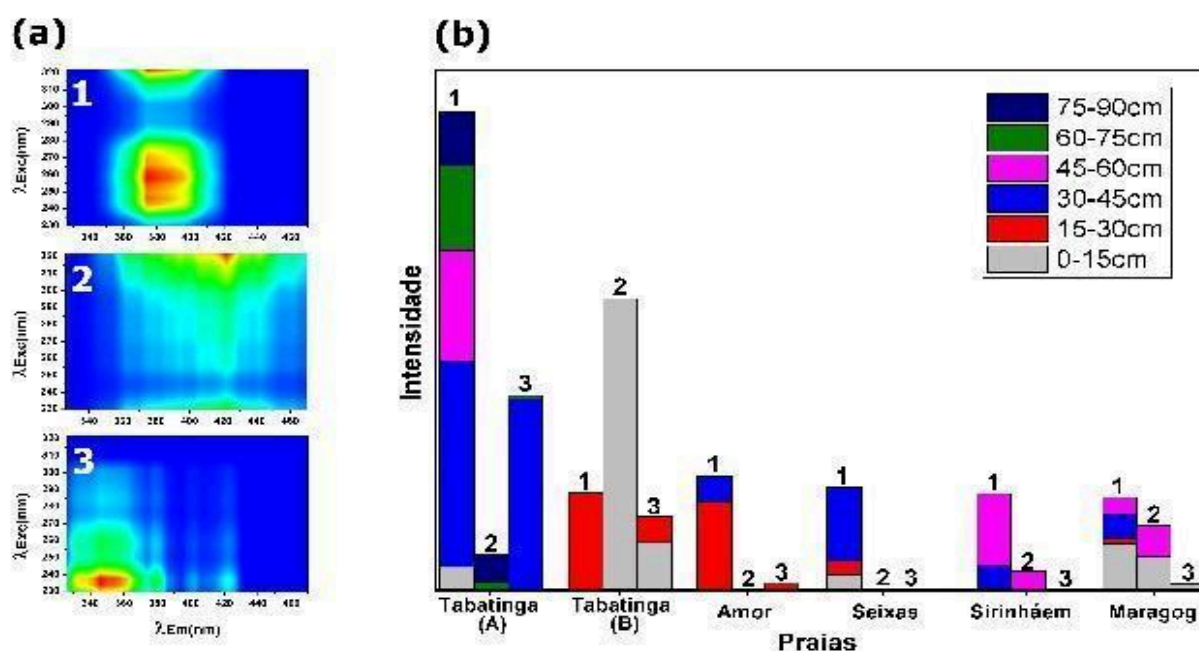


Figura 11: Dados amostrais obtidos pós deconvolução do PARAFAC: (a) Perfis espectrais reconstruídos dos fatores PARAFAC; (b) Distribuição dos fatores PARAFAC nas diferentes frações de areias. Fonte: Autoria própria, 2025.

Como pode ser observado nas figuras, as seis praias analisadas — Tabatinga (A)-RN, Tabatinga (B)-PB, Amor-PB, Seixas-PB, Sirinhaém-PE e Maragogi-AL — apresentaram sinais de um, dois ou três fatores ao longo das frações de areia (0–90 cm de profundidade), destacadas por cores: cinza (0–15 cm), vermelho (15–30 cm), azul (30–45 cm), rosa (45–60 cm), verde (60–75 cm) e azul-marinho (75–90 cm).

O fator 1 foi o único detectado em toda a extensão da praia de Tabatinga (A)-RN, onde também se observou a maior intensidade do sinal. Nas demais praias, embora presente, o fator 1 apareceu com menor intensidade e predominantemente em regiões superficiais, não atingindo as camadas mais profundas (cores verde e azul-marinho).

O fator 2 apresentou maior intensidade de sinal na praia de Tabatinga (B)-PB, concentrado em uma faixa mais superficial. Nas praias de Sirinhaém-PE e Maragogi-AL, esse fator foi identificado com intensidade relativamente menor, mas em camadas intermediárias (45–60 cm, cor rosa). Já nas praias do Amor-PB e Seixas-PB não houve detecção do fator 2 em nenhuma das frações de areia analisadas.

Por fim, o fator 3 esteve presente principalmente em Tabatinga (A)-RN e Tabatinga (B)-PB, com maior intensidade em profundidades intermediárias (30–45 cm, cor azul). Nas demais praias, esse fator apresentou sinal muito baixo ou ausente em comparação às duas primeiras.

Na Tabela 3, estão compilados todos os dados referentes à análise granulométrica das praias mencionadas.

Tabela 3: Dados amostrais obtidos na análise granulométrica realizada pelo programa *Sysgran* 3.0. Fonte: Autoria própria, 2025.

Praias	Classificação Granulométrica	Distribuição da Curtose
Tabatinga (B) - 0-15	Areia grossa	Mesocúrtica
Tabatinga (B) - 15-30	Areia muito grossa	Platicúrtica
Tabatinga (B) - 30-45	Areia grossa	Platicúrtica
Tabatinga (B) - 45-60	Areia grossa	Platicúrtica
Tabatinga (B) - 60-75	Areia grossa	Leptocúrtica
Tabatinga (B) - 75-90	Areia grossa	Leptocúrtica

Tabatinga (A) - 0 -15	Areia grossa	Mesocúrtica
Tabatinga (A) - 15-30	Areia grossa	Mesocúrtica
Tabatinga (A) - 30-45	Areia grossa	Mesocúrtica
Tabatinga (A) - 45-60	Areia muito grossa	Mesocúrtica
Tabatinga (A)- 60-75	Areia grossa	Mesocúrtica
Tabatinga (A) - 75-90	Areia muito grossa	Mesocúrtica
Amor - P1 - 0-15	Areia grossa	Mesocúrtica
Amor - P1 15-30	Areia grossa	Mesocúrtica
Amor - P1 - 30-45	Areia grossa	Leptocúrtica
Amor - P1 - 45-60	Areia grossa	Leptocúrtica
Seixas - P1 - 0-15	Areia grossa	Platicúrtica
Seixas - P1 - 15-30	Areia grossa	Mesocúrtica
Seixas - P1 – 30-45	Areia grossa	Mesocúrtica
Seixas - P1 - 45-60	Areia grossa	Mesocúrtica
Seixas - P1 - 60-75	Areia muito grossa	Platicúrtica
Sirinhaém - 0-15	Areia grossa	Muito leptocúrtica
Sirinhaém -15-30	Areia grossa	Mesocúrtica
Sirinhaém - 30-45	Areia grossa	Mesocúrtica
Sirinhaém - 45-60	Areia grossa	Mesocúrtica
Sirinhaém - 60-75	Areia grossa	Mesocúrtica
Maragogi - 0-15	Areia grossa	Platicúrtica
Maragogi - 30-45	Areia grossa	Platicúrtica
Maragogi - 45-60	Areia média	Muito leptocúrtica
Maragogi - 60-65	Areia média	Leptocúrtica

A Tabela 3 apresenta uma visão abrangente da granulometria das amostras coletadas nas diferentes praias e profundidades estudadas. Observa-se que a distribuição do tamanho dos grãos varia significativamente entre as localidades, refletindo as características hidrodinâmicas e processos sedimentares específicos de cada ambiente costeiro.

Na praia de Tabatinga (A), o fator 1 foi predominante em todas as profundidades (0–90 cm). A classificação granulométrica apontou, majoritariamente, areia grossa com distribuição mesocúrtica. Essa combinação é indicativa de uma

estrutura sedimentar relativamente estável, onde os grãos estão moderadamente concentrados em torno de um valor médio, com baixa dispersão. Tais características favorecem a retenção superficial de compostos orgânicos por apresentarem áreas de contato suficientes entre os grãos e espaços intersticiais regulares, limitando a percolação vertical.

Em Tabatinga (B), observou-se maior variabilidade entre os fatores e distribuições granulométricas. O fator 2 foi mais intenso na camada de 0–15 cm (areia grossa, mesocúrtica), enquanto o fator 3 surgiu nas profundidades de 0–15 e 15–30 cm, onde a areia foi classificada como muito grossa e a distribuição como platicúrtica, assim como o fator 1 que aparece apenas na fração de profundidade 15–30 cm. A presença de uma distribuição platicúrtica indica alta dispersão no tamanho dos grãos, favorecendo a formação de poros maiores e menos conectados.

A praia do Amor apresentou predominância dos fatores 1 e 3 nas profundidades de 15–30 cm e 30–45 cm, respectivamente. A camada de 15–30 cm foi caracterizada por distribuição mesocúrtica e areia grossa, enquanto a camada de 30–45 cm foi leptocúrtica, indicando maior concentração de grãos em torno de um tamanho médio. Essa uniformidade granulométrica pode favorecer a retenção por oferecer menor permeabilidade vertical. A presença de distribuições leptocúrticas pode, portanto, atuar como uma barreira difícil de ultrapassar para os compostos, aprisionando-os mais eficientemente.

Em Seixas, observou-se predomínio do fator 1 nas camadas de 0–45 cm, com destaque para a profundidade de 30–45 cm, classificada como areia grossa e distribuição mesocúrtica. A camada de 0–15 cm, por outro lado, apresentou distribuição platicúrtica, indicando maior heterogeneidade granulométrica. Essa condição pode reduzir a retenção de compostos na superfície e favorecer o transporte vertical. Nas camadas mais profundas (45–75 cm), a combinação de areia muito grossa e distribuição platicúrtica também sugere maior permeabilidade, o que pode explicar a redução de intensidade dos sinais espectrais.

Na praia de Sirinhaém, os fatores 1 e 2 foram detectados nas profundidades de 30–60 cm, ambas com distribuição mesocúrtica e classificação de areia grossa. Surpreendentemente, a camada superficial (0–15 cm) não apresentou sinal espectral, sendo caracterizada por distribuição muito leptocúrtica. Essa elevada uniformidade nos tamanhos dos grãos resulta em baixa porosidade efetiva, dificultando a infiltração inicial do óleo. No entanto, também pode contribuir para

maior suscetibilidade à remoção dos compostos pela ação hidrodinâmica (ondas e marés), devido à menor retenção superficial.

Em Maragogi, observaram-se variações significativas tanto na curtose quanto na classificação granulométrica. Camadas com areia grossa apresentaram distribuições platicúrticas (0–15 e 30–45 cm), enquanto as camadas mais profundas (45–60 e 60–65 cm) foram classificadas como areia média, com distribuição muito leptocúrtica e leptocúrtica, respectivamente. O fator 1 foi predominante, principalmente na superfície (0–15 cm), indicando maior concentração de compostos nas camadas superiores. A transição de granulometria grossa para média pode ter contribuído para o gradiente de retenção, com camadas mais finas atuando como barreiras acumulativas de compostos.

De forma mais ilustrativa, a Figura 12 apresenta a distribuição dos fatores espectrais deconvoluídos pelo algoritmo PARAFAC nas praias analisadas, evidenciando sua presença ao longo das diferentes frações de areia. Além disso, a figura mostra como a curtose se distribui em cada uma dessas frações, permitindo uma visualização comparativa dos padrões obtidos na análise espectroscópica.

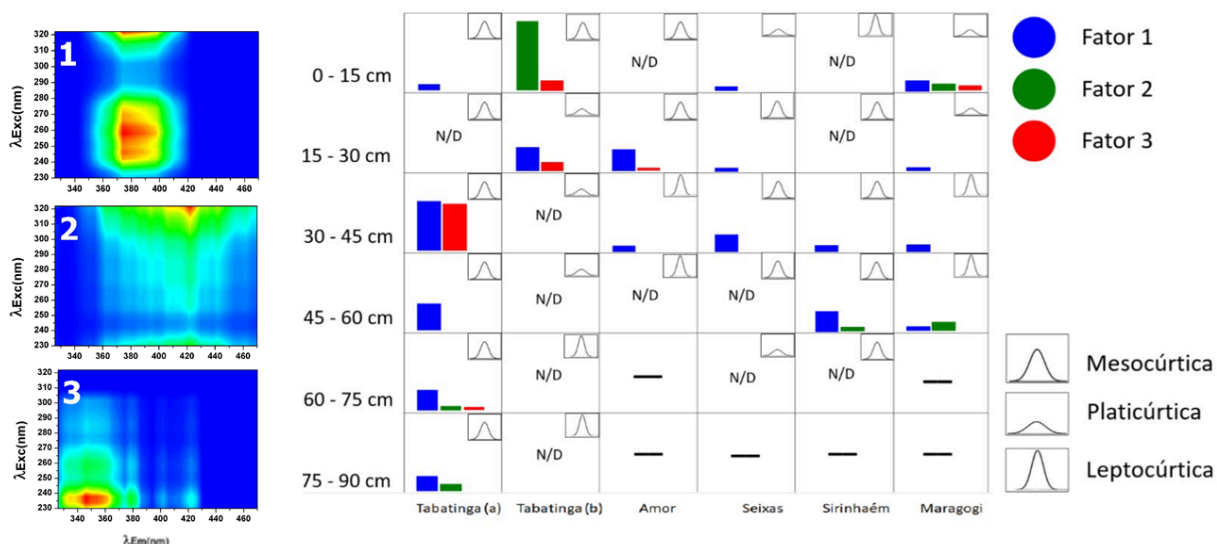


Figura 12: Representação dos fatores espectrais identificados pelo modelo PARAFAC e sua relação com a curtose nas frações de areia. Fonte: Autoria própria, 2025.

O Fator 1 (cor azul) foi predominante em Tabatinga (A), presente em todas as profundidades e com maior intensidade de sinal, especialmente associado a areia grossa com distribuição mesocúrtica, característica que favorece a retenção no solo.

Nas demais praias, esse fator ocorreu de forma menos intensa e concentrado em camadas mais superficiais.

O Fator 2 (cor verde) destacou-se em Tabatinga (B), particularmente na camada de 0–15 cm (areia grossa, mesocúrtica). Em Sirinhaém-PE e Maragogi-AL, apresentou menor intensidade e esteve localizado em profundidades intermediárias (45–60 cm), associada a distribuição mesocúrtica e muito leptocúrtica, respectivamente. Já nas praias do Amor-PB e Seixas-PB, esse fator não foi detectado.

O Fator 3 (cor vermelha) esteve presente principalmente em Tabatinga (A), com maior intensidade em camadas intermediárias (30–45 cm), onde predominaram classificações granulométricas de areia grossa e distribuição mesocúrtica. Na Tabatinga (B) houve sinal em camadas mais superficiais com distribuição mesocúrtica e platicúrtica, indicando maior dispersão no tamanho dos grãos. Nas demais praias, os sinais desse fator foram baixos ou ausentes.

De forma complementar, a figura também evidencia a variação da curtose em cada fração de areia, permitindo observar a relação entre granulometria e retenção de compostos. Distribuições leptocúrticas tendem a favorecer maior retenção, enquanto distribuições platicúrticas indicaram maior heterogeneidade e permeabilidade, contribuindo para o transporte vertical do sinal dos compostos, e a distribuição mesocúrtica indicam uma moderada homogeneidade nos grãos de areia.

Após a realização das análises espectroscópicas e granulométricas, foram conduzidos testes para identificar os fatores deconvoluídos pelo modelo PARAFAC. Considerando os dados experimentais — com comprimentos de onda de excitação variando entre $\lambda = 230$ e 320 nm e emissão entre $\lambda = 250$ e 530 nm — os perfis espectrais foram observados principalmente na faixa de emissão de 330 a 470 nm. A partir da comparação com dados disponíveis na literatura, foi possível atribuir dois desses fatores a hidrocarbonetos policíclicos aromáticos: pireno e fenantreno (Figura 13). Ambos são classificados pela IARC como compostos do Grupo 3, ou seja, substâncias para as quais não há evidências suficientes de carcinogenicidade em humanos até o momento.

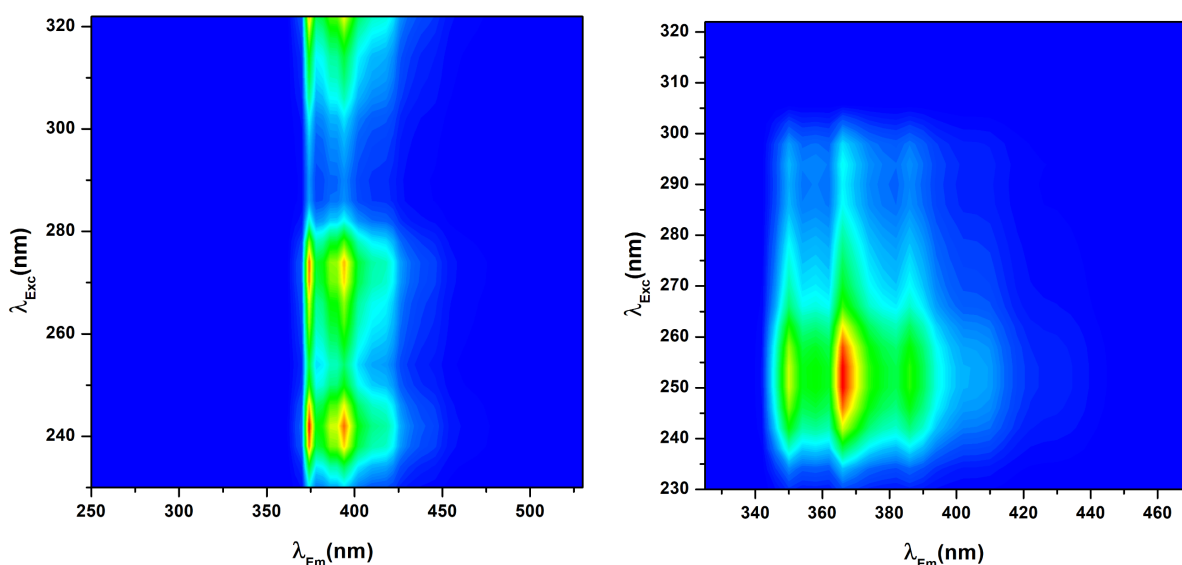


Figura 13: Espectro de fluorescência total do pireno e fenantreno, respectivamente. Fonte: Autoria própria, 2025.

Apesar de pequenas diferenças nos deslocamentos dos espectros e das concentrações das soluções-estoque — que eram mais altas (≈ 500 ppb) em comparação com as amostras de solo — os perfis espectrais mostraram correspondências significativas com os fatores obtidos nas amostras ambientais. Nos espectros de soluções puras, os sinais são bem definidos devido à maior concentração, enquanto nas amostras de solo, os sinais aparecem diluídos, mas com perfis similares. O pireno apresentou emissão iniciando em aproximadamente 360 nm, atingindo pico e perdendo intensidade em torno de 420 nm, comportamento que corresponde ao Fator 1 identificado nas amostras de solo (Figura 14). Já o fenantreno exibiu emissão a partir de 350 nm, com excitação próxima a 235 nm, ligeiramente deslocada para o lado direito em relação ao Fator 3 detectado no solo. No caso do solo, o Fator 3 mostrou deslocamento para a esquerda e intensidade reduzida, mantendo o término da excitação próximo de 300 nm e emissão pouco acima de 420 nm, mantendo assim similaridade com o espectro da solução-estoque (Figura 14).

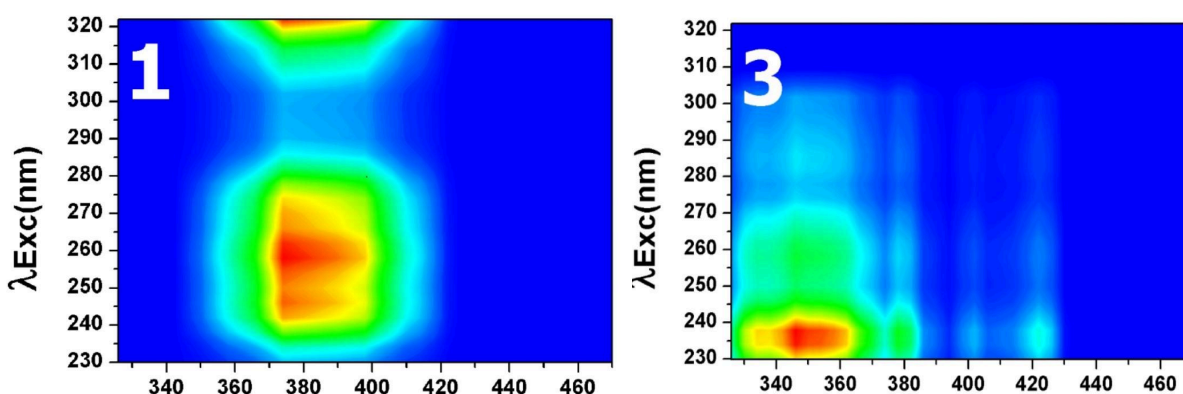


Figura 14 Fatores 1 e 3 deconvoluídos pelo método PARAFAC, tipo pireno e tipo fenantreno, respectivamente. Fonte: Autoria própria, 2025.

6 CONCLUSÃO

O Fator 1, associado a compostos do tipo pireno, apresentou maior intensidade e ocorrência em todas as frações apenas na praia de Tabatinga (A) – RN, que também se destacou por manter a mesma classificação de curtose (mesocúrtica) em todas as frações, ao longo de toda a coluna sedimentar.

O Fator 2 apresentou maior intensidade de sinal em Tabatinga (B) – PB, enquanto nas demais praias sua presença foi menos expressiva.

Já o Fator 3, identificado como um composto do tipo fenantreno, foi observado principalmente em Tabatinga (A) – RN, com maior intensidade em profundidades intermediárias (30–45 cm), e em Tabatinga (B) – PB, em camadas mais superficiais.

A análise granulométrica demonstrou que a variação na curtose e na classificação do tamanho dos grãos influenciou diretamente a distribuição e a retenção dos fatores identificados. As frações com curtose mesocúrtica apresentaram os sinais espectrais mais intensos.

A correspondência entre os espectros obtidos nas amostras de solo e nas soluções-padrão reforça a confiabilidade do método PARAFAC aliado à espectroscopia de fluorescência, mesmo em baixas concentrações e na presença de interferentes naturais.

Apesar de o Fator 2 permanecer parcialmente enigmático, sua semelhança com a matéria orgânica natural o distingue dos perfis associados aos resíduos de óleo observados nas praias estudadas. Essa constatação indica um caminho

promissor para pesquisas futuras, que poderão aprofundar a compreensão sobre a natureza e o comportamento desses componentes.

REFERÊNCIAS

- AL-RUBAYE, Ameer H.; JASIM, Dheyaa J.; AMEEN, Hawzhen Fateh M.; AL-ROBAI, Hazim Aziz; AL-ASSAL, Jawad R. The Impacts of Petroleum on Environment. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, v. 1158, 032014, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1158/3/032014>.
- ARANCIBIA, J. A.; ESCANDAR, G. M. Two different strategies for the fluorimetric determination of piroxicam in serum. *Talanta*, v. 60, n. 6, p. 1113–1121, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00221-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00221-2).
- ARAÚJO, K. et al. Oil spill in northeastern Brazil: Application of fluorescence spectroscopy and PARAFAC in the analysis of oil-related compounds. *Chemosphere*, v. 267, n. 129154, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129154>.
- ARAÚJO, Kelvin Costa de. Identificação de hidrocarbonetos de petróleo totais na costa do Nordeste do Brasil. 2023. 93 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, João Pessoa, 2023. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/30371>
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 6502:1995 – Solos e rochas: terminologia. Rio de Janeiro: ABNT, 1995. Disponível em: <https://www.normas.com.br/visualizar/abnt-nbr-nm/7933/abnt-nbr6502-solos-e-rochas-terminologia>.
- BARRETO, M. C.; FRAGOSO, W. D. A new generalized algorithm for conversion of synchronous fluorescence matrices in excitation-emission matrices for applications in second order analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 344, part 1, p. 126692, 2026. DOI: 10.1016/j.saa.2025.126692.
- BORTOLATO, S. A.; ARANCIBIA, J. A.; ESCANDAR, G. M. Chemometrics-Assisted Excitation-Emission Fluorescence Spectroscopy on Nylon Membranes. *Analytical Chemistry*, v. 80, n. 21, p. 8276-8286, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac801458a>.
- BRO, Rasmus. PARAFAC: tutorial and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 38, n. 2, p. 149–171, 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(97\)00032-4](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(97)00032-4).
- CAI, Weicheng et al. Compact fluorescence spectrometer with built-in in-line calibration: application to detect dissolved organic matter in water. *Analytical Chemistry*, 2023. DOI: 10.1021/acs.analchem.3c02200.
- DURAND, S. A review and analysis of particle size parameters and their relationships to physical properties of growing media. *Soil Science Society of America Journal*, v. 88, n. 3, p. 652–666, 2024. DOI: 10.1002/saj2.20661.
- EPA – U.S. Environmental Protection Agency. Guidelines for carcinogen risk assessment. Washington, DC: Risk Assessment Forum, 2005. (EPA/630/P-03/001F). Disponível em: <https://www.epa.gov/risk/guidelines-carcinogen-risk-assessment>.
- FARRINGTON, J. W. Need to update human health risk assessment protocols for

polycyclic aromatic hydrocarbons in seafood after oil spills. *Marine Pollution Bulletin*, v. 150, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110744>.

FERNANDES, G. M. et al. Levels, source appointment, and ecological risk of petroleum hydrocarbons in sediments from the Brazilian Northeast coast. *Environmental Pollution*, v. 296, n. 118709, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118709>.

FINGAS, M. The basics of oil spill cleanup. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9781420032598>

FREITAS, A. C. P. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos por extração em disco rotatório, espectrofluorimetria e calibração de ordem superior. 2021. (Mestrado) – Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João pessoa, 2019. Disponível em: https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/22211/1/AnneCarolinePinheirodeFreitas_Dissert.pdf

HARSHMAN, R.; LUNDY, M. PARAFAC: parallel factor analysis. *Computational Statistics & Data Analysis*, v. 18, p. 39–72, 1994. DOI: [https://doi.org/10.1016/0167-9473\(94\)90132-5](https://doi.org/10.1016/0167-9473(94)90132-5).

HUANG, B. et al. Effects of soil particle size on the adsorption, distribution, and migration behaviors of heavy metal(loid)s in soil: a review. *Environmental Science: Processes & Impacts*, v. 22, p. 1596–1615, 2020. DOI: 10.1039/D0EM00189A.

IARC (International Agency for Research on Cancer). Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. (IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, 920 PubMed, 2010. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21141735/>

KENESSOV, B.; KAPAR, A. Optimization of headspace solid-phase microextraction of volatile organic compounds from dry soil samples by porous coatings using COMSOL Multiphysics. *Chemical Bulletin of Kazakh National University*, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.15328/cb1300>.

KOONANI, S.; GHIASVAND, A. A comprehensive theory for vacuum-assisted headspace extraction of solid samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1712, p. 464465, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.464465>.

LAKOWICZ, Joseph R. Principles of fluorescence spectroscopy. 3. ed. New York: Springer, 2006.

LEMOES, Angelo; ANDRADE, Laiza; FRANKLIN, Larissa; BEZERRA, Diego; GHISOLFI, Renato; MAITA, Rosio; NOBRE, Paulo. Ship route oil spill modeling: a case study of the Northeast Brazil event, 2019. *Applied Sciences*, v. 14, n. 2, p. 865, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/app14020865>.

LONGO, L. de L.; AMADO FILHO, G. M. O conhecimento da fauna marinha bentônica brasileira através dos tempos. *História, Ciências, Saúde – Manguinhos*, Rio de Janeiro, v. 21, n. 3, p. 995–1010, jul./set. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-59702014000300011>.

LOURENÇO, R. A. et al. Mysterious oil spill along Brazil's northeast and southeast

seaboard (2019–2020): Trying to find answers and filling data gaps. *Marine Pollution Bulletin*, v. 156, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111219>.

MAGALHÃES, K.; CARREIRA, R.; FILHO, J.; ROCHA, P.; SANTANA, F.; YOGUI, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fishery resources affected by the 2019 oil spill in Brazil: Short-term environmental health and seafood safety. *Marine Pollution Bulletin*, v. 175, n. 113334, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113334>.

MALEKI, S.; HASHEMI, P.; ADELI, M. A simple and portable vacuum assisted headspace solid phase microextraction device coupled to gas chromatography based on covalent organic framework/metal organic framework hybrid for simultaneous analysis of volatile and semi-volatile compounds in soil. *Journal of Chromatography A*, v. 1705, p. 464195, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.464195>

ROCHMAN, C. M. The Complex Mixture, Fate and Toxicity of Chemicals Associated with Plastic Debris in the Marine Environment, Chapter 5. *Marine Anthropogenic Litter*, p. 117–140, 2015. Disponível em: https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-319-16510-3_5.pdf.

SANTOS, O. A. A. Apontamentos geo-históricos para o estudo da produção do espaço praiano no Nordeste do Brasil. *Sociedade & Natureza*, [S. l.], v. 35, n. 1, 2023. DOI: <https://doi.org/10.14393/SN-v35-2023-67680>. Disponível em: <https://seer.ufu.br/index.php/sociedadennatureza/article/view/67680>

SERENJEH, F.; HASHEMI, P.; GHASVAND, A.; RASOLZADEH, F.; HEYDARI, N.; BADIEI, A. Cooling assisted headspace microextraction by packed sorbent coupled to HPLC for the determination of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Analytica Chimica Acta*, v. 1125, p. 128-134, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.05.067>.

SINGH, D.; INAMDAR, Sanjeev R.; KUMAR, Sandeep. Fluorescence spectrometry. In: *Modern Techniques of Spectroscopy*. [S.l.]: Springer, 2021. DOI: 10.1007/978-981-33-6084-6_17.

SIQUEIRA, A. S. Metodologia analítica para determinação de HPAs leves em águas e solos por extração em fase sólida com membrana de náilon, espectrofluorimetria e calibração de segunda ordem. 2019. Dissertação (Mestrado) – UFPB. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/16764/1/Arquivototal.pdf>.

SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, J.; CROUCH, S. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª ed. norte-americana. São Paulo-SP: Thomson, 2006.

SOARES, Marcelo O.; BRANDÃO, Daysiane Barbosa; TEIXEIRA, Carlos Eduardo Peres; CAVALCANTE, Rivelino Martins; OLIVEIRA, André Henrique Barbosa de; BEZERRA, Luis Ernesto Arruda; BARROS, Eduardo Lacerda. Déjà vu: New oil spill poses cumulative risks to protected coastal environments in the South Atlantic. *Marine Pollution Bulletin*, v. 192, p. 115065, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2023.105764>.

VOGEL, A.; JEFFERY; BASSETT; MENDHAM J.; DENNEY R. C. Química Analítica Qualitativa, 5ª edição, Ed. Mestre Jou, 1981.

WELLS, Peter G. The iconic Torrey Canyon oil spill of 1967 – Marking its legacy. *Marine Pollution Bulletin*, v. 115, n. 1, p. 1–2, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.12.013>.

XIAO ZHAO et al. Effects of oil dispersant on solubilization, sorption and desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment–seawater systems. *Marine Pollution Bulletin*, v. 92, n. 1–2, p. 160–169, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.12.042>.

YIANTZI, E.; KALOGERAKIS, N.; PSILLAKIS, E. Vacuum-assisted headspace solid phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid samples. *Analytica Chimica Acta*, v. 890, p. 108-116, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.05.047>.

ZHANG, Z.; PAWLISZYN, J. Headspace solid-phase microextraction. *Analytical Chemistry*, v. 65, p. 1843-1852, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/AC00062A008>.