

## 1. Informações Básicas do Projeto

### Título do Projeto:

Plantas de manguezais como filtro ambiental de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) distribuídos em sedimento, água e atmosfera: estratégias de avaliação *in situ* e diagnóstico ambiental

### Local de Execução do Projeto:

Setor da UFPR ou Empresa

Campus Pontal do Paraná – Centro de Estudos do Mar

### Justificativa:

*Demonstrar a relevância do problema abordado, quando pertinente resumir o estado da arte relativo ao tema do projeto, evidenciando como os resultados previstos pelo projeto justificam sua execução*

O manguezal é considerado um dos ecossistemas mais produtivos do planeta, com impactos significativos diretos e indiretos e em escala regional e global na qualidade de vida humana e marinha (ICMBio, 2018; Mitra, 2020; Billah et al., 2022). Serviços ecossistêmicos essenciais relacionados a segurança, acesso ao material básico, saúde e relações sociais são fornecidas pelos manguezais, a citar: i) melhoria da qualidade da água, ao atuar como um eficiente filtro de contaminantes e nutrientes provenientes de atividades antrópicas (Bayen, 2012; Qiu et al., 2018); ii) proteção de habitats e linha de costa, com as raízes atuando na retenção de sedimentos e estabilização do solo costeiro, formando uma barreira física complexa contra eventos extremos, como tempestades e ressacas (ICMBio, 2018); iii) fontes de produtos florestais e importantes fornecedores e mantenedores de recursos pesqueiros, sendo berçário e habitat para uma ampla variedade de espécies, tanto de interesse comercial, dentre moluscos, crustáceos e peixes, como de conservação, a exemplo do mero (ICMBio, 2018; Romañach et al., 2018). Destaca-se neste ponto a importância socioeconômica do ecossistema manguezal ao gerar renda para comunidades humanas adjacentes, permitindo acesso ao básico para subsistência, como alimentação, abrigo, acesso a bens e oportunidades de trabalho (ICMBio, 2018). Ainda, o manguezal tem grande relevância global em relação ao sequestro e estoque de grandes quantidades de carbono, sendo um dos três principais habitats de estoque de carbono azul e reconhecido agente regulador do clima e mitigador do aquecimento global (Sanderman et al., 2018; Hatje et al., 2020).

Em contrapartida, os manguezais são vulneráveis a uma variedade de impactos antrópicos devido ao preferencial e histórico estabelecimento e desenvolvimento de grandes cidades e empreendimentos humanos em áreas costeiras. No mundo, estima-se que mais de 35% da cobertura original de manguezal tenha sido perdida, e áreas maiores tenham sido degradadas (Valiela et al., 2001; Spalding et al., 2010), mesmo aquelas situadas em áreas protegidas. Cerca de 87% da cobertura de manguezais brasileiros, por exemplo, está contida em áreas protegidas (ICMBio, 2018). Porém, a conservação deste ecossistema é fragilizada devido a pressões antrópicas de origem terrestre e marinha, tais como agricultura que ocasiona assoreamento e introdução de fertilizantes e pesticidas no ambiente; extração ilegal de madeira; instalações

urbanas, industriais e turísticas, que acarretam em desmatamento, erosão, eutrofização e introdução de contaminantes; sobrepesca de crustáceos e peixes; aquicultura, que promove alteração de fluxo da água, introdução de patógenos e espécies exóticas; atividades portuárias e; eventos resultantes das mudanças climáticas (Duke et al., 2007; Romañach et al., 2018). Além disso, a maior parte do óleo proveniente de derrames oceânicos converge para ecossistemas costeiros (Santos et al., 2011), atingindo manguezais, considerado ecossistema altamente sensível a derrames de petróleo (Petersen et al., 2019).

Como consequência deste conjunto de atividades antrópicas, resíduos complexos constituídos de contaminantes orgânicos e inorgânicos são produzidos e chegam ao manguezal através de todos os compartimentos ambientais (Lewis et al., 2011; Billah et al., 2022). Ambientes de baixa energia como os manguezais, possuem condições físicas e químicas que favorecem a deposição e retenção de sedimentos finos e matéria orgânica (Bayen, 2012), o que contribui para a adsorção e acúmulo de contaminantes, aumentando a vulnerabilidade do ecossistema (Lewis et al. 2011; Zhang et al. 2014). Portanto, investigar o *status* da qualidade ambiental, principais processos de ciclagem (introdução, incorporação e destino) de contaminantes por componentes estruturantes deste ecossistema, bem como meios sustentáveis de reter ou amenizar tais impactos, é essencial na geração de informação de base para auxiliar nas tomadas de decisão visando desenvolvimento sustentável e a manutenção dos serviços ecossistêmicos do manguezal.

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são contaminantes orgânicos de elevada toxicidade, caracterizados pela estrutura molecular cíclica insaturada contendo ao menos dois anéis aromáticos fundidos. HPAs são principalmente associados a fontes antropogênicas relacionadas a petróleo e derivados, pois é um dos principais constituintes do petróleo e o principal subproduto da combustão incompleta de combustíveis fósseis e outros materiais relacionados (Farrington e Takada, 2014; Garcia e Martins, 2021). As principais fontes ou vias de introdução de HPAs para o ambiente marinho são escoamento urbano, esgoto, deposição atmosférica, atividades petroquímicas, navegação, operações portuárias e derrames acidentais de petróleo (Farrington e Takada, 2014; Billah et al., 2022). Ainda que somente uma fração dos HPAs seja biodisponível, eles são detectados em todos os compartimentos ambientais e passíveis de absorção nos tecidos animais e vegetais (Zhang et al., 2015; Billah et al., 2022), e a detecção destes compostos em ambiente marinho é motivo de alerta e preocupação devido suas propriedades tóxicas carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas, tanto para seres humanos como comunidade marinha (Bayen, 2012; Kim et al., 2013; Zhang et al., 2015).

De característica predominantemente hidrofóbica, HPAs são preferencialmente adsorvidos em partículas em suspensão (atmosférica e aquática), sendo posteriormente depositadas e incorporadas ao sedimento marinho (Cardoso et al., 2016). Após sua incorporação no ambiente, HPAs tendem a permanecer estocados nos sedimentos por anos ou décadas devido à persistência ambiental conferida pela alta massa molecular e estabilidade química. Dessa forma, sedimentos são importantes reservatórios de HPAs, e podem atuar como fonte secundária para outros compartimentos através de ressuspensão, remobilização ou volatilização (Volkman, 2006). Por isso, sedimento é a matriz abiótica mais extensivamente estudada para HPAs no

ecossistema manguezal, com foco em distribuição espacial e determinação de fontes (Bayen, 2012; Billah et al., 2022), enquanto informações destes contaminantes em outras matrizes, tais como água, atmosfera e vegetação (especialmente obtidos *in situ*) são raros ou ausentes (Li et al., 2014; Qiu 2018; Billah et al., 2022). Estas lacunas de conhecimento dificultam um entendimento abrangente sobre o comportamento e ciclagem de HPAs em um hábitat tão vulnerável como o manguezal.

Plantas são consideradas sumidouro significativo para poluentes orgânicos hidrofóbicos, pois podem absorver contaminantes da atmosfera, sedimento e água (Simonich and Hites 1995; Huang et al. 2018). No entanto, estudos *in situ* sobre HPAs em plantas de manguezais são escassos (Lu et al. 2005; Qiu et al. 2018; Billah et al., 2022). Em termos globais, há somente oito publicações nesta temática, realizados principalmente em manguezais da Ásia (Lu et al., 2005; Li et al., 2014; Qiu et al., 2018 dentre outros listados em Billah et al., 2022). No entanto, tais estudos têm fornecido informações interessantes como: i) acumulação preferencial de HPAs em folhas que nos demais tecidos vegetais; ii) absorção preferencial de HPAs de menor peso molecular (2 – 3 anéis) pelas plantas em relação aos de maior peso molecular (> 3 anéis) e; iii) níveis de fator de bioacumulação biota – matriz abiótica indicando capacidade de manguezais para interceptar e reter contaminantes em seus tecidos, evidenciando seu papel como biorremediador (Qiu et al., 2018). Estes resultados também revelam novos questionamentos ou pontos que necessitam de maiores investigações. Qiu et al. (2018), por exemplo, discutiram que as maiores concentrações de HPAs em folhas sugere uma absorção preferencial atmosférica, via cutícula ou estômato, o que já havia sido sugerido por Simonich and Hites 1995. Porém, estudos *in situ* sobre concentrações de HPAs na atmosfera e/ou fator de bioconcentração atmosfera – vegetação no ecossistema manguezal, que reforcem estas conclusões, são ausentes (Billah et al., 2022). Além destes pontos, outras lacunas de conhecimento são identificadas em relação a i) capacidade das plantas de manguezais em absorver HPAs de diferentes matrizes abióticas, como sedimentos, água e ar; ii) possíveis diferenças nos padrões de acumulação de HPAs entre diferentes espécies de plantas de manguezais e; iii) sobre padrões de translocação de HPAs entre os tecidos vegetais destas plantas (Billah et al., 2022).

Portanto, ainda permanecem importantes lacunas de conhecimento sobre ocorrência, contaminação e ciclagem biogeoquímica de HPAs em manguezais, principalmente com base em investigações *in situ* e contemplando atmosfera e plantas de manguezais entre as matrizes analisadas. Entender o potencial de absorção, bioacumulação e distribuição de HPAs em diferentes compartimentos ambientais é importante na compreensão da ciclagem de contaminantes, bem como o potencial das plantas de mangue para filtrar e prevenir seu espalhamento para ambientes adjacentes (Qiu et al., 2018; Gong et al., 2021), contribuindo nos estudos sobre fitorremediação. Ainda, estudos de correlação entre contaminantes presentes na atmosfera e em tecidos vegetais podem gerar informações relevantes em relação ao papel das árvores de mangue como ferramenta de biomonitoramento atmosférico (p. ex. Wannaz et al., 2013).

Neste contexto, o presente projeto pretende realizar uma abrangente investigação *in situ* sobre

o papel das plantas de manguezais como agente biorremediador e / ou biomonitor de contaminação por HPAs através da avaliação de absorção e transferência destes contaminantes de diferentes matrizes abióticas (atmosfera, água e sedimento), para os tecidos vegetais e entre os tecidos vegetais dos três gêneros de mangue ocorrentes em manguezais brasileiros *Rhizophora mangle*; *Avicennia* sp. e *Laguncularia* sp.. As principais questões a serem respondidas nesse projeto são: i) Estas plantas podem atuar como um filtro ambiental por absorver contaminantes orgânicos como HPAs distribuídos da atmosfera, água e sedimento? ii) Existe um caminho preferencial de absorção de HPAs por plantas de mangues considerando os diferentes compartimentos abióticos (atmosfera, água e sedimento) e tecidos de plantas (raízes, galhos e folhas)?

O projeto deve ser desenvolvido prioritariamente em manguezais localizados no eixo leste - oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), Estado do Paraná (25°30' S; 48°05' W). A área estuarina do litoral paranaense é de interesse para o presente projeto porque tem o mangue como principal tipo de vegetação (~31 mil hectares) (ICMBio, 2018), mas concentra também importantes adensamentos humanos e atividades de impacto a este ecossistema. As cidades de Antonina e Paranaguá são os dois principais adensamentos humanos da região, com estimativa populacional de mais de 170 mil habitantes para o ano de 2021 (IBGE, 2022). As principais atividades antrópicas são portuárias (Portos de Paranaguá e Antonina), agricultura e turismo. A atividade portuária é intensa e recebe destaque regional e nacional, visto que o Porto de Paranaguá é um dos principais portos exportadores de grãos da América Latina. Além disso, o CEP é afetado também pelo intenso turismo e risco de contaminação por esgoto (Martins et al., 2010; Cabral et al., 2018). Além dos manguezais do Paraná, pretende-se também estender o projeto para manguezais do estado da Bahia que, entre os anos de 2019 e 2020 foram atingidos pela introdução aguda de grandes volumes de óleo sem origem conhecida (Lourenço et al., 2020; Soares et al., 2020), sendo, portanto, áreas de recente exposição aguda a fonte direta de HPAs. Desta forma o estudo abrangerá também manguezais de duas diferentes condições climáticas: subtropical (Paraná) e tropical (Bahia).

O desenvolvimento deste projeto deve também dar continuidade à incipiente investigação científica iniciada pela proponente no âmbito da Chamada Pós-Doutorado Júnior CNPq 16/2020 (vigência até Novembro/2022) intitulada “*A floresta de mangue como biorremediadora de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs): estratégias de avaliação in situ e diagnóstico ambiental*”. A atual proposta acrescenta análises de mais duas espécies de árvores de mangue (completando os três gêneros ocorrentes em manguezais do Brasil), e duas matrizes abióticas (água e atmosfera) não contempladas anteriormente, o que permitirá investigar lacunas ainda remanescentes e aspectos do papel das árvores de mangue como biomonitoras, a exemplo da absorção atmosférica de HPAs pelas plantas de mangue.

Ainda, o projeto pretende contribuir com pelo menos quatro indicadores para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (1 - erradicação da pobreza; 3 - saúde e bem-estar; 14 - vida na água e; 15 - vida na terra), e quatro metas da Década do Oceano (oceano limpo; seguro; saudável e resiliente; produtivo e explorado sustentavelmente e; previsível), visto que investigar e

evidenciar a fitorremediação e/ou retenção de contaminantes orgânicos como outro importante serviço ecossistêmico fornecido pelos manguezais irá gerar relevante informação de base para auxiliar nas tomadas de decisão para a manutenção dos demais serviços ecossistêmicos através da conservação do manguezal e outros habitats adjacentes. Ainda, considera-se que o presente projeto tem relação direta com as áreas prioritárias do CCT-Paraná Educação, Sociedade e Economia, e, principalmente, com a área transversal Desenvolvimento Sustentável, ao contemplar tópicos como mitigação de resíduos provenientes de atividades antropogênicas, ciclagem de contaminantes orgânicos e do carbono, diagnóstico ambiental, preservação do ecossistema, biodiversidade do manguezal e, conseqüentemente, da economia local.

### **Objetivos:**

O objetivo geral deste projeto é investigar o potencial das árvores de mangue dos gêneros *Rhizophora mangle*; *Avicennia* sp. e *Laguncularia* sp. em absorver hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes na atmosfera, água e sedimento em seus diferentes tecidos vegetais (raízes, galhos e folhas), bem como identificar a principal via de absorção (sedimento/água - raízes ou atmosfera - folhas?).

#### Objetivos específicos

- Determinar a concentração e perfis de HPAs em sedimento, água e atmosfera de manguezal e tecido vegetal (raiz, galhos e folhas) de plantas dos gêneros *Rhizophora*, *Avicennia* e *Laguncularia*.
- Verificar e comparar os perfis de HPAs entre os diferentes gêneros de mangue (*Rhizophora*, *Avicennia* e *Laguncularia*), a fim de identificar variações entre os gêneros acerca do potencial de absorção de HPAs.
- Verificar e comparar os perfis de HPAs entre os tecidos vegetais (raízes, galhos e folhas) e matrizes abióticas a fim de identificar a principal via de absorção de HPAs pelas plantas.
- Calcular os fatores de acumulação biota – matriz entre os tecidos das plantas e as matrizes abióticas.

### **Metodologia:**

*Descrever quais métodos e/ou procedimentos serão utilizados para o desenvolvimento do projeto*

#### Amostragem e processamento inicial

As áreas de manguezais elegíveis para as coletas foram pré-selecionadas com base em evidências de exposição das plantas a fontes de HPAs, considerando proximidade a atividades antrópicas relacionadas a este contaminante, como portos e centros urbanos, registros prévios de concentrações de HPAs em sedimentos de manguezal e, especificamente para os manguezais da Bahia, áreas atingidas pelo derrame de óleo ocorrido entre 2019 e 2020.

Resultados de recentes estudos realizados na Bahia e no Paraná (Soares et al., 2020; Lourenço et al., 2020; Garcia e Martins 2021) e observações e resultados obtidos durante a execução do projeto Entre-Mares (CAPES Entre-Mares 88881.469705/2019-01) e da Chamada Pós-Doutorado Júnior CNPq 16/2020 (vigência até Novembro/2022) nortearam a pré-seleção das áreas a serem investigadas. Dentre estas áreas, pretende-se definir duas áreas de manguezal do CEP e uma área na Bahia, onde, em cada área, serão definidos 5 pontos de coleta.

Em cada ponto de coleta serão amostrados simultaneamente água superficial (1L), sedimento (0 - 2 cm) e tecidos (raízes, galhos e folhas) dos três gêneros de plantas. Os materiais coletados serão armazenados em frascos de vidro ambar descontaminados ou de alumínio, previamente muflados (~400 °C for 4 hours), sendo as amostras mantidas resfriadas até o início dos procedimentos laboratoriais. É prevista uma amostragem atmosférica para o manguezal da Bahia e duas para as áreas de manguezal do CEP, a serem realizadas por meio de amostradores atmosféricos passivos, compostos por discos de espuma de poliuretano (EPU) protegidos em cúpulas de aço inox. Este é um dos principais amostradores passivos utilizados em estudos e monitoramento atmosférico, tanto em escala regional como global (Marcé et al., 2015; Qu et al., 2019), e apresenta vantagens como não depender de energia elétrica (apropriado para instalação na área de estudo), baixo custo, fácil manuseio e operação, além de amostrar tanto a fase gasosa como a particulada (Tuduri et al., 2012; Marcé et al., 2015). A estrutura do amostrador passivo deverá permanecer fixada em tronco de árvore, a no mínimo 2 m de altura por um período de aproximadamente 90 dias, considerado período de máxima absorção do material (Shoeib e Harner, 2002). Após este período, os discos de EPU serão recolhidos e armazenados em frascos de vidro descontaminados, permanecendo refrigerados até o início dos procedimentos laboratoriais.

O processamento inicial das amostras da Bahia será realizado em colaboração com o Laboratório de Geoquímica Marinha (GeoqMar) da Universidade Federal da Bahia. As amostras serão posteriormente transportadas para o Laboratório de Geoquímica e Poluição Marinha – LaGPoM da UFPR, onde serão finalizadas as etapas analíticas para a determinação de HPAs, junto às amostras do CEP.

#### Método Analítico para HPAs

O procedimento analítico será baseado no método adotado pela *United Nations Environment Program method* (UNEP, 1992), com adaptações descritas em Wisnieski et al. (2016). A extração das amostras de água será realizada de acordo com o protocolo EPA 3510C (*Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction*) (EPA - US Environmental Protection Agency, 1996), enquanto as matrizes sedimento, atmosfera (EPU) e tecidos vegetais serão individualmente extraídos em *Soxhlet* com 80 mL de uma mistura de 50% *n*-hexano/DCM (diclorometano) por 8 h. Padrões sub-rogados serão adicionados previamente à etapa de extração em cada amostra (HPAs deuterados – naftaleno-d<sub>8</sub>, acenafteno-d<sub>10</sub>, fenantreno-d<sub>10</sub>, criseno-d<sub>12</sub> e perileno-d<sub>12</sub>) para a avaliação de recuperação e quantificação dos compostos. Os extratos resultantes serão concentrados (~2 mL) em um evaporador rotativo a vácuo em banho maria (45 °C) e então

submetidos a cromatografia de adsorção para purificação e fracionamento em uma coluna de vidro contendo 3,2 g de sílica e 1,8 g de alumina (5% desativadas) e sulfato de sódio. Esta etapa prosseguirá com a eluição inicial de 10 mL de *n*-hexano, fornecendo a fração alifática (F1 – não analisada neste projeto), seguida de 15 mL de uma mistura 30% DCM/*n*-hexano para obter a fração aromática - HPAs (F2). O extrato F2 será então concentrado e transferido para *vials* de vidro, onde será adicionado o padrão interno cromatográfico benzo[b]fluoranthene-d<sub>12</sub>, e o volume final (0,5 mL) aferido. A determinação dos HPAs será feita através da injeção de 2 µL de amostra em cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS).

### Análise de dados

A absorção de HPAs nos tecidos vegetais será avaliada através do fator de bioacumulação biota-matriz abiótica, sendo calculado o fator de acumulação biota – sedimento, biota – água e biota – atmosfera para cada tecido vegetal (raiz, galhos e folhas). O fator de bioacumulação é definido como a razão entre a concentração do contaminante (ng g<sup>-1</sup>) em tecidos vegetais e a concentração do contaminante (ng g<sup>-1</sup>) nas respectivas matrizes abióticas. O cálculo do fator de bioacumulação é recorrente em análises de bioacumulação de contaminantes em organismos da epi ou infauna. No entanto, recentes estudos têm aplicado esta análise com sucesso em investigações de HPAs e outros contaminantes orgânicos em tecidos de plantas (Zhu et al. 2014; Qiu et al., 2018). Razões diagnósticas estabelecidas na literatura (Yunker et al., 2002) também serão aplicadas para a determinação das fontes de HPAs. Além disso, os perfis de HPAs encontrados em cada tecido da planta serão comparados com perfis encontrados em cada matriz abiótica através de análises estatísticas tais como análise de componentes principais (ACP) e correlações. Tais análises são propostas com o intuito de testar as seguintes hipóteses i) Se as plantas de mangue atuam como filtros para HPAs que ocorrem em diferentes compartimentos ambientais, então serão encontrados valores positivos e relevantes para fatores de acumulação biota-matriz abiótica; e ii) se existe um caminho preferencial de absorção de HPAs por plantas de manguezais considerando as diferentes matrizes abióticas, então serão encontrados perfis de HPAs em cada tecido de planta similares aqueles determinados em cada matriz abiótica.

### **Resultados esperados:**

*Listar os resultados e os benefícios esperados considerando o aspecto social, econômico, ambiental científico, tecnológico e/ou sociocultural para o Estado ou região:*

Este estudo contribuirá com dados inéditos a nível nacional e global para tópicos como ciclagem de contaminantes orgânicos no manguezal e o potencial das plantas de mangue para filtrar e impedir sua disseminação para ambientes adjacentes, ao fornecer dados abrangentes sobre absorção, bioacumulação e distribuição de HPAs em diferentes compartimentos ambientais do manguezal, incluindo matrizes com pouca ou nenhuma investigação *in situ* (como tecidos vegetais, água e atmosfera).

A abordagem de investigação *in situ* permitirá a obtenção de dados mais realistas acerca do potencial fitorremediador das plantas de mangue, pois não exclui a complexidade e sinergia do

conjunto de fatores ambientais interferentes, aprimorando as discussões proporcionadas pelas investigações experimentais e contribuindo na temática fitorremediação.

A investigação e correlação quali-quantitativa de HPAs determinados em folhas e atmosfera deve contribuir na avaliação do potencial das plantas de mangue como biomonitor de qualidade do ar, gerando dados de base para a elaboração de protocolos de monitoramento.

Os cálculos de fator de bioacumulação tecidos vegetais – marizes abióticas, sendo positivos, têm potencial de evidenciar o papel das plantas de mangue como agente fitorremediador, elencando a fitorremediação como mais um importante serviço ecossistêmico prestado pelos manguezais. Tais resultados servirão como informação de base relevante e norteadora para tomada de decisões e implementação de políticas públicas visando a sinergia entre utilização dos serviços ecossistêmicos fornecidos pelo manguezal e a conservação do mesmo, sendo este um dos principais retornos deste projeto para o desenvolvimento sustentável.

A análise de amostras coletadas em áreas de manguezal do litoral baiano atingidas pela chegada de óleo contribuirá com dados relevantes sobre o impacto da exposição aguda de plantas de mangue a uma fonte primária de HPAs. Tais resultados podem contribuir no processo de estabelecimento de protocolos e políticas de recuperação e mitigação de impacto em áreas atingidas por derrames de petróleo.

Contribuir com dados de impacto e que atendam aos indicadores para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, sendo que estudar e evidenciar os serviços ecossistêmicos do manguezal, com vistas à sua preservação, tem relação direta com os objetivos 1 (erradicação da pobreza – muitas comunidades dependem exclusivamente dos recursos do manguezal), 3 (saúde e bem estar), 14 (vida na água) e 15 (vida na terra); e com as metas da Década do Oceano, i) oceano limpo; ii) seguro; iii) saudável e resiliente; iv) produtivo e explorado sustentavelmente e; v) previsível.

Outros impactos esperados a partir do presente projeto são:

- Dar continuidade à pesquisa iniciada pela proponente no âmbito da Chamada Pós-Doutorado Júnior CNPq 16/2020 (vigência até Novembro/2022), permitindo investigar questões não abordadas anteriormente como a variação de absorção de HPAs entre diferentes gêneros de plantas de mangue e o fator de acumulação biota – água e biota – atmosfera, incluindo a análise de dois gêneros de árvores de mangue e duas matrizes abióticas não investigadas anteriormente.

- Contribuir com projetos atuais e futuros desenvolvidos no âmbito dos *Novos Arranjos de Pesquisa e Inovação* (NAPI) do Paraná, em especial NAPI-Águas e NAPI-Litoral ao gerar dados de concentrações de HPAs em uma ampla gama de matrizes ambientais, inclusive matrizes ainda não avaliadas em manguezais do Paraná, como tecidos vegetais e atmosfera, com potencial para elaboração de protocolos de monitoramento e diagnóstico ambiental.



- Publicação de pelo menos dois artigos científicos em revistas Qualis CAPES A1 ou A2, com fator de impacto próximo ou superior a 7.000, que enfoquem aspectos de contaminação e ciclagem de contaminantes orgânicos em áreas marinhas e / ou fitorremediação e biomonitoramento (exemplos: *Marine Pollution Bulletin* e *Environmental Pollution*).
- Qualificação da proponente, do LaGPoM e demais colaboradores do projeto (incluindo alunos de iniciação científica) para atuar em diferentes linhas de pesquisa relacionadas à geoquímica orgânica e poluição marinha, incluindo novas matrizes de análise como tecido vegetal (pouco estudada *in situ* quanto aos contaminantes orgânicos) e atmosfera (ausência de dados acerca de HPAs nesta matriz em manguezais) às matrizes comumente analisadas (água e sedimento), abrindo o leque de possibilidades de atuação em pesquisas em Ciências do Mar e Química Ambiental.
- Aperfeiçoar e estreitar uma parceria interinstitucional entre centros de pesquisa localizados na região Sul e Nordeste (UFPR e UFBA), visando maior alcance científico e impacto dos estudos além de cooperação entre programa de pós-graduação.

#### **Colaborações ou parcerias:**

*Já estabelecidas com outros centros de pesquisa e/ou empresas na área, quando houver*

O presente projeto terá colaboração de grupo de pesquisadores do Laboratório de Geoquímica Marinha (GeoqMar) da UFBA, em nome das professoras pesquisadoras Dr<sup>a</sup>. Tatiane Combi e Dr<sup>a</sup>. Ana Cecília Rizzatti de Albergaria-Barbosa (CNPq-2), com envolvimento nas etapas de coleta, armazenamento (disponibilização de refrigerador para armazenamento das amostras), processamento inicial (liofilização de sedimentos, extração da matriz água) e co-autoria nos artigos científicos a serem elaborados.

As etapas de extração (sedimento, água, EPU e tecidos vegetais) e purificação e cromatografia serão realizadas no Laboratório de Geoquímica e Poluição Marinha (LaGPoM), localizado no Centro de Estudos do Mar/UFPR. O LaGPoM é coordenado pelo Prof. Dr. César de Castro Martins (CNPq-1D), e disponibiliza de dois espaços distintos, com área total de 90 m<sup>2</sup>, compreendendo as áreas destinadas à preparação analítica e à cromatografia. O laboratório de preparação analítica é equipado com duas capelas de exaustão, duas estufas, equipamento completo para extração em *Soxhlet*, dois evaporadores rotativos a vácuo, unidade de refrigeração, duas estufas, balança analítica digital, forno mufla, chapa de aquecimento, liofilizador e demais vidrarias e instrumentos necessários nesta etapa. O laboratório de cromatografia dispõe de três cromatógrafos a gás (GC/ECD, GC-FID, GC-MS). Há a expectativa da inclusão de ao menos dois estudantes de graduação da UFPR que irão colaborar nas etapas de coleta e processamento laboratorial das amostras, além de desenvolver pesquisa de Iniciação científica e/ou de conclusão de curso com temática relacionada ao presente projeto.

### Referências Bibliográficas:

- Bayen, S. 2012. Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: A review. *Environment International* 48: 84-101.
- Billah, M.M.; Bhuiyan, M.K.A.; Amran, M.I.U.A.; Cabral, A.C.; Garcia, M.R.D. 2022. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution in mangrove ecosystems: global synthesis and future research directions. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 21: 747-770.
- Cabral, A.C.; Stark, J.S.; Kolm, H.E.; Martins, C.C. 2018. An integrated evaluation of some faecal indicator bacteria (FIB) and chemical markers as potential tools for monitoring sewage contamination in subtropical estuaries. *Environmental Pollution* 235: 739-749.
- Cardoso, F.D.; Dauner, A.L.L.; Martins, C.C. 2016. A critical and comparative appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended particulate material from a large South American subtropical estuary. *Environmental Pollution* 214: 219-229.
- Duke, N.C.; Meynecke, J.O.; Dittmann, S.; Ellison, A.M.; Anger, K. et al. 2007. A world without mangroves? *Science* 317: 41-42.
- EPA (Environmental Protection Agency). 1996. Separatory funnel liquid-liquid extraction, p. 8.
- Farrington, J.W.; Takada, H. 2014. Persistent Organic Pollutants (POPs), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), and Plastics: Examples of the Status, Trend, and Cycling of Organic Chemicals of Environmental Concern in the Ocean. *Oceanography* 27: 196-213.
- Garcia, M.R.D.; Martins, C.C. 2021. A systematic evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons in South Atlantic subtropical mangrove wetlands under a coastal zone development scenario. *Journal of Environmental Management* 277: 111421.
- Gong, P.; Xu, H.; Wang, C.; Chen, Y.; Guo, L.; Wang, X. 2021. Persistent organic pollutant cycling in forests. *Nature Reviews Earth & Environment* 2: 182-197.
- Hatje, V.; Masqué, P.; Patire, V.F.; Dórea, A.; Barros, F. 2020. Blue carbon stocks, accumulation rates, and associated spatial variability in Brazilian mangroves. *Limnology and Oceanography* 66: 321-334.
- Huang S.; Dai C.; Zhou Y.; Peng H.; Yi K.; Qin P.; Luo S.; Zhang X. 2018. Comparisons of three plant species in accumulating polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the atmosphere: a review. *Environmental Science and Pollution Research* 25:16548-16566.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. 2022. Panorama dos municípios. Disponível em: < <https://cidades.ibge.gov.br/> > (acessado em 19/10/2022).
- ICMbio - Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. 2018. Atlas dos Manguezais do Brasil. 176 p. ISBN 978-85-61842-75-8.
- Kim, K.-H.; Jahan, S.A.; Kabir, E.; Brown, R.J.C. 2013. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International* 60: 71-80.
- Lewis M.; Pryor R.; Wilking L. 2011. Fate and effects of anthropogenic chemicals in mangrove ecosystems: a review. *Environmental Pollution* 159: 2328-2346.
- Li F.; Zeng, X.; Yang, J.; Zhou, K.; Zan, Q.; Lei, A.; Tam, N.F.Y. 2014. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments and plants of mangrove swamps in Shenzhen, China. *Marine Pollution Bulletin* 85: 590-596.
- Lourenço, R.A.; Combi, T.; Alexandre, M.R.; Sasaki, S.T.; Zanardi-Lamardo, E.; Yogui, G.T. 2020.

- Mysterious oil spill along Brazil's northeast and southeast seaboard (2019–2020): Trying to find answers and filling data gaps. *Marine Pollution Bulletin* 156: 111219.
- Lu Z.Q.; Zheng W.J.; Ma L. 2005. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in roots of three mangrove species in Jiulong River Estuary. *Journal of Environmental Sciences* 17: 285-289.
- Marć, M.; Tobiszewski, M.; Zabiegała, B.; de la Guardia, M.; Namieśnik, J. 2015. Current air quality analytics and monitoring: A review. *Analytica Chimica Acta* 853: 116-126.
- Martins, C.C.; Braun, J.A.; Seyffert, B.H.; Machado, E.C.; Fillmann, G. 2010. Anthropogenic organic matter inputs indicated by sedimentary fecal steroids in a large South American tropical estuary (Paranaguá estuarine system, Brazil). *Marine Pollution Bulletin* 60: 2137-2143.
- Mitra, A. 2020. Ecosystem Services of Mangroves: An Overview. In: *Mangrove Forests in India*. Springer, 1-32.
- Petersen, J.; Nelson, D.; Marcella, T. et al. 2019. Environmental Sensitivity Index Guidelines, Version 4.0. NOAA Technical Memorandum NOS OR&R 52.
- Qiu, Y.W.; Qiu, H.L.; Li, J.; Zhang, G. 2018. Bioaccumulation and cycling of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in typical mangrove wetlands of Hainan Island, South China. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 75: 464-475.
- Qu, C.; Albanese, S.; Lima, A.; Hope, D.; Pond, P.; Fortelli, A. et al. 2019. The occurrence of OCPs, PCBs, and PAHs in the soil, air, and bulk deposition of the Naples metropolitan area, southern Italy: implications for sources and environmental processes. *Environment International* 124: 89-97.
- Romañach, S.S.; DeAngelis, D.L.; Koh, H.L.; Li, Y.; The, S.Y.; Barizan, R.S.R.; Zhai, L. 2018. Conservation and restoration of mangroves: Global status, perspectives, and prognosis. *Ocean and Coastal Management* 154: 72-82.
- Sanderman, J.; Hengl, T.; Fiske, G.; Solvik, K.; Adame, M.F. et al. 2018. A global map of mangrove forest soil carbon at 30 m spatial resolution. *Environmental Research Letters* 13: 055002.
- Santos H.F.; Carmo F.L.; Paes J.E.; Rosado A.S.; Peixoto R.S. 2011. Bioremediation of mangroves impacted by petroleum. *Water Air Soil Pollution* 216: 329-350.
- Shoeib, M.; Harner, T. 2002. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environmental science & technology* 36: 4142-4151.
- Simonich S.L.; Hites R.A. 1995. Organic pollutant accumulation in vegetation. *Environmental science & technology* 29: 2905-2914.
- Soares, M.O.; Teixeira, C.E.P.; Bezerra, L.E.A.; Paiva, S.V.; Tavares, T.C.L. et al. 2020. Oil spill in South Atlantic (Brazil): environmental and governmental disaster. *Marine Policy* 115: 103879.
- Spalding, M.; Kainuma, M.; Collins, L. 2010. World Atlas of Mangroves. London (UK): Earthscan, 319 p.
- Tuduri, L.; Millet, M.; Briand, O.; Montury, M. 2012. Passive air sampling of semi-volatile organic compounds. *Trends in Analytical Chemistry* 31: 38-49.
- UNEP (United Nations Environmental Programme). 1992. Determination of petroleum

- hydrocarbons in sediments. Reference methods for marine pollution studies, n. 20.
- Valiela, I.; Bowen, J.L.; York, J.K. 2001. Mangrove forests: one of the world's threatened major tropical environments. *BioScience* 51: 807-815.
- Volkman, J.K. 2006. Lipid markers for marine organic matter. In: Hutzinger, O. (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg–New York, pp. 27–70.
- Wannaz, E.D.; Abril, G.A.; Rodriguez, J.H.; Pignata, M.L. 2013. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial and urban areas using passive air samplers and leaves of *Tillandsia capillaris*. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1: 1028-1035.
- Wisnieski, E.; Ceschim, L.M.M.; Martins, C.C. 2016. Validation of an analytical method for geochemical organic markers determination in marine sediments. *Química Nova* 38: 1007-1014.
- Yunker, M.B.; Macdonald, R.W.; Vingarzan, R.; Mitchell, H.; Goyette, D.; Sylvestre, S. 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33: 489-515.
- Zhang Z.W.; Xu X.R.; Sun Y.X.; Yu S.; Chen Y.S.; Peng J.X. 2014. Heavy metal and organic contaminants in mangrove ecosystems of China: a review. *Environmental Science and Pollution Research* 21: 11938-11950.

### Itens de despesa

\*Conforme item 4.1 do Edital. Inserir mais linhas se necessário.

Descrição do item	Quantidade	Valor Estimado
Despesas administrativas referentes a custo operacional de fundação de apoio (5% do total solicitado)* <i>Item obrigatório – não apagar</i>	-	2.500,00
<u>Diárias</u> nacionais para coleta e transporte de amostras, incluindo passagens aéreas e deslocamento terrestre	variável	14.500,00
<u>Material de Consumo laboratorial e de cromatografia</u> - material para coleta ( p. ex. Frascos de alumínio, EPU's, frascos de vidro) - material laboratorial (p. ex. solventes, vidrarias, adsorventes, gases especiais) - materiais de cromatografia (colunas, liners, gases especiais, itens gerais para cromatografia) - material para manutenção, reposição e aplicação em equipamentos - material de expediente (p. ex. Equipamentos de proteção pessoal, papelaria, cartucho impressora, canetas permanentes, fitas adesivas)	variável	22.000,00
<u>Ítens permanentes</u> - Cúpula de aço-inox para amostragem atmosférica	3	3.500,00