



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 563

**ESTUDO DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS (HPA) EM AMOSTRAS DE ÁGUA E
MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NO RIO
AURÁ, BELÉM-PA**

Dissertação apresentada por:

LARISSA COSTA DE SOUZA

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

Coorientador: Dr. Rosivaldo Alcântara Mendes (IEC)

**BELÉM
2019**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará**

**Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a)
autor(a)**

S719e Souza, Larissa Costa de
Estudo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em amostras de
água e material particulado em suspensão no rio Aurá, Belém - PA / Larissa Costa
de Souza. — 2019.
xiv, 93 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
Coorientador(a): Prof. Dr. Rosivaldo Alcântara Mendes Dissertação
(Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Ciências Ambientais, Instituto de Geociências, Universidade Federal do
Pará, Belém, 2019.

1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 2. Material particulado
em suspensão. 3. Água - poluição. 4. rio Aurá - PA. I. Título.

CDD 551.9



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

**ESTUDO DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS (HPA) EM AMOSTRAS DE ÁGUA E
MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NO RIO
AURÁ, BELÉM-PA**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR
LARISSA COSTA DE SOUZA**

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA, linha de pesquisa MINERALOGIA E
GEOQUÍMICA**

Data de Aprovação: 12 / 07 / 2019

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
Orientador – UFPA

Prof.ª Dr.ª Flaviana Cardoso Damasceno
Membro – UFPA

Dr.ª Camila Carneiro dos Santos Rodrigues
Membro – MPEG

AGRADECIMENTOS

Ao professor José Augusto Martins Corrêa, por aceitar me orientar e pela oportunidade de fazer parte do Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) da Universidade Federal do Pará.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudo concedida no período de maio de 2017 a março de 2019.

Ao Dr. Rosivaldo de Alcântara Mendes, do instituto Evandro Chagas, por aceitar a coorientação desse trabalho e por sua colaboração, disposição e amizade;

Ao Instituto Evandro Chagas pela oportunidade de realizar este trabalho.

Aos amigos de laboratório, Cassia Rocha, Amilton Costa, Leticia Furtado e Mônia Carvalho pelo apoio técnico e amizade.

À minha família.

Ao meu amigo Willian, que sempre acreditou em mim e me incentivou nos momentos de desânimo e nas horas mais difíceis.

Ao Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal pela infraestrutura para realização do meu mestrado.

Aos membros da banca examinadora pela revisão do texto e sugestões valiosas.

Aos professores coordenadores dos Laboratórios de Análises Químicas, Extração e Cromatografia à Líquido (José Augusto); Difração e Fluorescência de raios X (Rômulo Simões Angélica) pela disponibilidade de uso dos instrumentos e equipamentos contidos nestes laboratórios.

“Faz – se ciências com fatos, como se faz uma casa com pedras, mas uma acumulação de fatos não é ciência, assim como um monte de pedras não é uma casa”

Henri Poincaré

RESUMO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são contaminantes orgânicos ubíquos gerados por processos naturais e antropogênicos. Eles são formados principalmente durante a decomposição da matéria orgânica induzida por altas temperaturas. São compostos persistentes e que podem ser transportados por longas distâncias. Dezesesseis desses HPA são considerados prioritários em estudos ambientais pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), devido as suas propriedades tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas. Este trabalho teve como objetivo avaliar a contaminação ambiental por HPA, no rio Aurá, através dos níveis estabelecidos pela legislação e suas possíveis fontes de origem em amostras de água e Material Particulado em Suspensão (MPS). Dez amostras de água e MPS foram coletadas em dois períodos distintos (Chuvoso e Menos Chuvoso). As técnicas de extração utilizadas foram o SPE automatizado para as amostras de água e extração assistida por micro-ondas para as amostras de MPS. As amostras foram analisadas em Cromatógrafo Gasoso acoplado a Espectrômetro de Massas com Triploquadropolo. Em água, as concentrações de HPA encontradas ficaram abaixo do limite de detecção do equipamento. No MPS, as concentrações totais de HPA variaram de 31,71 a 2.498,15 $\mu\text{g L}^{-1}$, no período menos chuvoso e de 31,71 a 2.865,84 $\mu\text{g L}^{-1}$, no período chuvoso. A discriminação das fontes de HPA e seu potencial de toxicidade é necessário para avaliar seus efeitos no meio ambiente. As fontes dos HPA tenderam para uma associação à origem petrogênica, porém foram classificadas como de origem mista, petrogênica e pirolítica, devido às respostas obtidas nas razões diagnósticas aplicadas. Estudos anteriores realizados no sedimento de fundo do rio Aurá, enquanto o aterro sanitário estava em funcionamento, mostraram uma predominância de HPA de origem pirogênicas, enquanto que os resultados obtidos neste estudo, após a desativação do aterro, mostraram uma maior concentração de fontes petrogênicas, indicando a influência que o aterro exercia sobre a área de estudo.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Material Particulado em Suspensão. Fontes. Rio Aurá-Pará.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are ubiquitous organic contaminants generated by natural and anthropogenic processes. They are formed, mainly, during the decomposition of organic matter which is induced by high temperatures. They are persistent compounds that can be transported over long distances. The US Environmental Protection Agency (US EPA) considers sixteen of these PAH, because of their toxic, mutagenic and carcinogenic properties. The objective of this study was to evaluate the environmental contamination by PAH in the Aurá river, against the levels established by the legislation, and its possible sources in water samples and in suspended particulate matter (SPM). Ten samples of water and SPM were collected in two distinct seasons (rainy and less Rainy). The extraction techniques used were automated SPE for water samples and microwave assisted extraction for the SPM samples. Samples were analyzed in Gas Chromatography coupled to a Mass Spectrometer with Triple quadropole. In water the concentrations of PAH found were below the detection limit of the equipment. PAH total concentrations founded in SPM ranged from 31.71 to 2.498,15 $\mu\text{g L}^{-1}$ in the Less Rainy season and from 31.71 to 2865.84 $\mu\text{g L}^{-1}$ in the rainy season. Discrimination of PAH sources and their toxicity potential are required to assess their effects on the environment. The PAH sources tended to be associated with petrogenic source but were classified as mixed, petrogenic and pyrolytic sources, due to the responses obtained with the diagnostic ratios applied. Previous studies carried out on the bottom sediment of the Aurá River, while the landfill was in operation, showed a predominance of PAH from pyrogenic origin while the results obtained in this study after the landfill deactivation showed a higher concentration of petrogenetic sources indicating the influence of the landfill on the study area.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Suspended Particulate Matter. Sources. Aurá River-Pará.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura e nomenclatura de alguns HPA. Fonte: Modificado de Sodré (2014).....	5
Figura 2 - Esquema geral para reação de formação de HPA. Fonte: Basic Information about Benzo(a)pyrene in Drinking Water. US EPA. [online] (2010).....	9
Figura 3 - Representação da região de baía dos HPAs. Fonte: Adaptado de Baird (2008).....	12
Figura 4 - Estrutura do Benzo[a]Pireno, BaP. Fonte: Adaptado de Baird (2008).....	13
Figura 5 - Mapa da área de estudo.....	15
Figura 6 - Mapa da área de estudo, com a localização dos pontos coletados.....	19
Figura 7 - Garrafa de Van Dorn.....	20
Figura 8 - Sonda multiparamétrica.....	20
Figura 9 - Fluxograma analítico da determinação de carbono orgânico (CO) e matéria orgânica (MO).....	24
Figura 10 - Fluxograma do procedimento de extração de HPA nas amostras de águas Superficiais (adaptado da US EPA).....	29
Figura 11 - Concentração de MPS, em mg L ⁻¹ , nos períodos menos chuvoso e chuvoso.	37
Figura 12 - Difractogramas das amostras de MPS, coletadas durante o período chuvoso...	38
Figura 13 - Difractogramas das amostras de MPS, coletadas durante o período menos chuvoso.....	39
Figura 14 - Resultados de % C.O. nos períodos menos chuvoso e chuvoso.....	41
Figura 15 - Resultados de % M.O nos períodos Menos chuvoso e chuvoso.....	41
Figura 16 - Diagrama de Piper, representando as amostras coletadas no período menos chuvoso.....	46
Figura 17 - Diagrama de Piper, representando as amostras coletadas no período chuvoso...	47
Figura 18 - Diagramas de Stiff, representando as amostras coletadas no período menos chuvoso.....	48
Figura 19 - Diagrama de Schoeller – Berkallof, representando as tendências das amostras coletadas no período menos chuvoso.....	49
Figura 20 - Diagramas de Stiff, representando as amostras coletadas no período chuvoso...	50
Figura 21 - Diagrama de Schoeller – Berkallof, representando as tendências das amostras coletadas no período chuvoso.....	51

Figura 22 - Σ HPAs totais, Σ HPAs leves e Σ HPAs pesados ($\mu\text{g L}^{-1}$) no período menos chuvoso.....	56
Figura 23 - Σ HPAs totais, Σ HPAs leves e Σ HPAs pesados ($\mu\text{g L}^{-1}$) no período chuvoso	57
Figura 24 - Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ de HPA em material particulado em suspensão coletados no rio Aurá, durante o período menos chuvoso.....	60
Figura 25 - Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ de HPA em material particulado em suspensão coletados no rio Aurá, durante o período chuvoso.....	60
Figura 26 - Razões das concentrações dos HPA ($\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$), no rio Aurá, durante os dois períodos de coleta.....	65
Figura 27 - Razões das concentrações dos HPA (Phe/Ant), no rio Aurá, durante os dois períodos de coleta.....	66
Figura 28 - Razões de Concentrações dos HPA (Ant/(Ant + Phe), no rio Aurá, durante os dois períodos de coleta.....	66
Figura 29 - Razões de Concentrações dos HPA (Flt/(Flt + Pyr), no rio Aurá, durante os dois períodos de coleta.....	67
Figura 30 - Razões de Concentrações dos HPA(Flt/Pyr), no rio Aurá, durante os dois períodos de coleta.....	67
Figura 31 - Razões de Concentrações dos HPA($\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{HPA Total}$), no rio Aurá, durante os dois períodos de coleta.....	68
Figura 32 - Razões de Concentrações dos HPA($\Sigma\text{HPA}(4)/\Sigma\text{HPA}(5+6)$), no rio Aurá, durante os dois períodos de coleta.....	69
Figura 33 - Diagrama Flt/Pyr X Phe/Ant, das amostras coletadas durante o período menos chuvoso.....	69
Figura 34 - Diagrama Flt/Pyr X Phe/Ant, das amostras coletadas durante o período chuvoso.....	70
Figura 35 - Diagrama Flt/Pyr X Phe/(Phe+Ant), das amostras coletadas durante o período menos chuvoso.....	70
Figura 36 - Diagrama Flt/Pyr X Phe/(Phe+Ant), das amostras coletadas durante o período chuvoso.....	71
Figura 37 - Diagrama Flt/Pyr X Flt/(Flt+Pyr), das amostras coletadas durante o período menos chuvoso.....	72

Figura 38 - Diagrama Flt/Pyr X Flt/(Flt+Pyr), das amostras coletadas durante o período chuvoso.....	72
Figura 39 - Diagrama Σ BMM/ Σ AMM X Flt/(Flt+Pyr), das amostras coletadas durante o período menos chuvoso.....	73
Figura 40 - Diagrama Σ BMM/ Σ AMM X Flt/(Flt+Pyr), das amostras coletadas durante o período chuvoso.....	73
Figura 41 - Diagrama Σ COMB/ Σ HPA X Flt/(Flt+Pyr), das amostras coletadas durante o período menos chuvoso.....	74
Figura 42 - Diagrama Σ COMB/ Σ HPA X Flt/(Flt+Pyr), das amostras coletadas durante o período chuvoso.....	74
Figura 43 - Diagrama Σ COMB/ Σ HPA X Σ BMM/ Σ AMM, das amostras coletadas durante o período menos chuvoso.....	75
Figura 44 - Diagrama Σ COMB/ Σ HPA X Σ BMM/ Σ AMM, das amostras coletadas durante o período chuvoso.....	75
Figura 45 - Análise de PCA, para as razões diagnósticos, no período menos chuvoso.....	78
Figura 46 - Análises de PCA, para a caracterização do MPS, durante o período menos chuvoso.....	78
Figura 47 - Dendogramas de Similaridade, para caracterização de MPS, durante o período menos chuvoso.....	79
Figura 48 - Análise de PCA, para as razões diagnósticos, no período chuvoso.....	80
Figura 49 - Análises de PCA, para a caracterização do MPS, durante o período chuvoso....	80
Figura 50 - Dendogramas de Similaridade, para caracterização de MPS, durante o período chuvoso.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estrutura e nomenclatura dos 16 HPA considerados prioritários pela USEPA. Fonte: Adaptada de Sodré (2014).....	6
Tabela 2 - Constantes físico-químicas de alguns HPA. Fonte: Adaptado de IPCS (1998).....	11
Tabela 3 - Padrões de qualidade de águas doce (classe 1) e de sedimento de águas doces (Nível 1) estabelecidos pelas resoluções CONAMA N° 357/05 e CONAMA N° 454/12.....	14
Tabela 4 - Coordenadas geográficas dos pontos de coleta.....	20
Tabela 5 - Condições cromatográficas utilizadas para a determinação de HPA.....	28
Tabela 6 - Concentrações de MPS em mg L ⁻¹ , no período menos chuvoso.....	36
Tabela 7 - Concentrações de MPS em mg L ⁻¹ , no período chuvoso.....	36
Tabela 8 - Resultados das análises de (%) C.O. e (%) M.O. no material particulado em suspensão, coletado no período menos chuvoso.....	39
Tabela 9 - Resultados das análises de (%) C.O. e (%) M.O. no material particulado em suspensão, coletado no período chuvoso	40
Tabela 10 - Resultados dos parâmetros físico-químicos, das amostras coletadas no período menos chuvoso.....	42
Tabela 11 - Resultados dos parâmetros físico-químicos, das amostras coletadas no período chuvoso.....	43
Tabela 12 - Concentrações (em mg.L ⁻¹) dos principais cátions e ânions, no período menos chuvoso.....	45
Tabela 13 - Concentrações (em mg.L ⁻¹) dos principais cátions e ânions, no período chuvoso	45
Tabela 14 - Dados da estimativa da fidelidade através da repetibilidade do composto Antraceno (padrão certificado).....	52
Tabela 15 - Parâmetros utilizados na curva de calibração.....	52
Tabela 16 - Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) dos HPA estudados.....	53
Tabela 17 - Determinação da precisão dos compostos (desvio padrão (σ) e coeficiente de variação (CV %)).....	54
Tabela 18 - Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) de HPA durante o período menos chuvoso.....	58
Tabela 19 - Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) de HPA durante o período chuvoso.....	59
Tabela 20 - Razões diagnósticos para determinação de fonte dos HPA encontradas na literatura, adaptada de Wang (2017).....	63

Tabela 21 - Razões diagnósticas de HPA, das amostras coletadas durante o período menos chuvoso.....	64
Tabela 22 - Razões diagnósticas de HPA, das amostras coletadas durante o período chuvoso.....	64
Tabela 23 - Análise da correlação de Pearson para as variáveis do período menos chuvoso...	76
Tabela 24 - Análise da correlação de Pearson para as variáveis do período chuvoso.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AcOEt	Acetato de Etila
AMM	Alta massa molecular
Ant	Antraceno
BaA	Benzo[a] antraceno
BaP	Benzo[a]pireno
BghiP	Benzo[g,h,i]perileno
BMM	Baixa massa molecular
Chr	Criseno
CO	Carbono orgânico
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CRM	Certified Reference Materials (Material Certificado de Referência)
CV	Coeficiente de Variação
DCM	Diclorometano
EtOH	Etanol
Flt	Fluoranteno
GC-MS	Gas Chromatography with Mass Spectrometry (Cromatografia Gasosa acoplada a espectrômetro de massas)
HEX	Hexano
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IcdP	Indeno [1,2,3-c,d]pireno
K _{oc}	Coeficiente de partição de carbono orgânico
K _w	Constante de Equilíbrio Iônico da água
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MAE	Microwave Assisted Extraction (Extração Assistida por Microondas)
MO	Matéria orgânica
MPS	Material Particulado em Suspensão
OD	Oxigênio Dissolvido

PCA	Principal Component Analysis (Análise dos Componentes Principais)
pH	Potencial Hidrogeniônico
Phe	Fenantreno
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
Pyr	Pireno
RMB	Região Metropolitana de Belém
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
STP	Substâncias Tóxicas Persistentes
U.M.A	Unidade de Massa Atômica
US EPA	United States Environmental Protection (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
WHO	World Health Organization (Organização Mundial de Saúde)

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
EPIÍGRAFE	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 SUBSTÂNCIAS TÓXICAS PERSISTENTES (STPs).....	4
3.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA).....	4
3.2.1 Origem	6
3.2.2 Formação de HPA durante a Combustão Incompleta	8
3.2.3 Transporte e Distribuição dos HPA no Ambiente	9
3.2.4 Propriedades Físico-Químicas	10
3.2.5 Toxicidade dos HPA	12
3.3 VALORES DE REFERÊNCIA – LEGISLAÇÃO.....	13
3.4 ÁREA DE ESTUDO: RIO AURÁ.....	14
3.4.1 Caracterização da área de estudo	15
3.4.1.2 Geologia.....	16
3.4.1.3 Clima.....	16
3.4.1.4 Vegetação.....	17
3.4.1.5 Aspectos Antrópicos.....	17
4 MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1 AMOSTRAGEM.....	19
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	21
4.2.1 Materiais e reagentes	21
4.2.1.1 Equipamentos.....	21
4.2.1.2 Reagentes.....	22

4.2.2	Limpeza do materia.....	22
4.2.3	Caracterização mineralógica e química do material particulado em suspensão.....	23
4.2.3.1	Quantificação de material particulado em suspensão.....	23
4.2.3.2	Análise mineralógica.....	23
4.2.3.3	Determinação do carbono orgânico (%CO) e matéria orgânica (% MO).....	24
4.2.4	Caracterização físico-química das águas superficiais.....	25
4.2.4.1	Parâmetros físico-químico.....	25
4.2.4.2	Principais íons dissolvidos.....	25
4.2.4.2.1	<i>Condições cromatográficas.....</i>	26
4.2.5	Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	26
4.2.5.1	Otimização das condições cromatográficas para identificação dos HPA em MPS	26
4.2.5.1.1	<i>Técnica de Extração.....</i>	26
4.2.5.1.2	<i>4.2.5.1.2 Clean – Up.....</i>	26
4.2.5.2	Otimização das condições cromatográficas para identificação do HPA em águas superficiais.....	27
4.2.5.2.1	<i>Técnica de extração.....</i>	27
4.2.6	Condições Cromatográficas.....	27
4.2.7	Controle de Qualidade.....	30
4.2.7.1	Controle de qualidade no desenvolvimento da análise (brancos) para amostras de água.....	30
4.2.7.2	Controle de qualidade no desenvolvimento da análise (brancos) para amostras de material particulado em suspensão.....	30
4.2.8	Validação de parâmetros de método de análise de HPA.....	30
4.2.8.1	Fidelidade.....	31
4.2.8.2	Linearidade.....	31
4.2.8.3	Limite de Detecção e Limite Quantificação.....	32
4.2.8.4	Precisão.....	33
4.2.8.5	Exatidão / Tendência/ Recuperação.....	34
4.2.8.6	Seletividade.....	35
4.2.9	Identificação de Fontes (Razões Diagnósticas).....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36

5.1	CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO.....	36
5.1.1	Quantificação de material particulado em suspensão.....	36
5.1.2	Análise mineralógica	37
5.1.3	Determinação de Carbono Orgânico (%C.O.) e Matéria Orgânica (%M.O.).....	39
5.2	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS.....	42
5.2.1	Parâmetros físico-químicos.....	42
5.2.2	Principais Cátions e Ânions.....	45
5.3	DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICICLICOS AROMATICOS.....	51
5.3.1	Validação de parâmetros de método para determinação de HPA.....	51
5.3.1.1	Fidelidade.....	51
5.3.1.2	Linearidade.....	52
5.3.1.3	Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ).....	53
5.3.1.4	Precisão.....	54
5.3.1.5	Exatidão (Recuperação do padrão interno.....	55
5.3.1.5	Seletividade.....	55
5.3.2	Determinação de HPA no material particulado em suspensão.....	55
5.3.2.1	Identificação das fontes de HPA - análise da razão diagnóstico.....	62
5.3.2.2	Análise Estatística.....	76
5.3.3	Determinação de HPA em águas superficiais.....	81
6	CONCLUSÕES	82
	REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional, somado ao desenvolvimento industrial e tecnológico, tem sido o causador dos problemas ambientais na Terra, pois afetam a saúde da população e provocam desequilíbrios no ambiente (Kluczkovski 2015).

O desequilíbrio ambiental é consequência do consumo descontrolado dos recursos naturais gerando uma elevada carga poluidora que se intensificou desde a revolução industrial. São vários os poluentes ambientais encontrados atualmente, porém alguns se destacam pela sua presença em todo o mundo e também pelas suas consequências.

Os HPA são compostos caracterizados por possuírem dois ou mais anéis aromáticos condensados (Kalwa *et al.* 2014). São compostos emitidos, principalmente, através da combustão incompleta de matéria orgânica, tanto por fontes naturais, como os vulcões, quanto por fontes antropogênicas, como os combustíveis fósseis (Liu *et al.* 2012, Palm 2004). Encontram-se entre os contaminantes de maior interesse no estudo da contaminação ambiental em função do seu reconhecido potencial mutagênico, teratogênico e carcinogênico, além de sua relativa persistência no meio e a possibilidade de bioacumulação (Guzzella *et al.* 2011, Rodrigues 2018). São considerados ambientalmente estáveis, resistentes a degradação, bioacumuláveis, lipofílicos e tóxicos, como consequência, possuem alta capacidade de distribuição através do planeta sendo identificados em áreas remotas e distante de fontes antrópicas (Liu *et al.* 2012, Macdonald 2005, Paraíba *et al.* 2011).

De acordo com a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA – Environment Protection Agency) 16 HPA são considerados particularmente importantes no monitoramento ambiental de poluentes orgânicos prioritários (EPA 1986): acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno e pireno. Esses compostos apresentam de 2 a 6 anéis aromáticos fundidos entre si com massa molecular (MM) variando entre 128 e 278 g/mol. Suas características físico-químicas, como solubilidade (S) e pressão de vapor (PV), são fatores importantes que direcionam a distribuição desses contaminantes entre as fases solúvel e particulada em meio atmosférico, aquoso e biótico (Meire *et al.* 2007).

O Rio Aurá, localizado na região metropolitana de Belém (RMB), é uma área intensamente explorada, onde destacam-se como problemas ambientais o desmatamento, as

inundações, a erosão, a poluição e a contaminação das águas e sedimentos por compostos orgânicos. O aterro sanitário, atualmente desativado, localizado nas proximidades do rio é um dos principais responsáveis pela contaminação da região, pois apresenta uma infraestrutura não adequada para a destinação de seus resíduos sólidos, por esse motivo, parte das substâncias consideradas perigosas, presentes nestes resíduos tendem a se acumular. Pode-se citar como exemplo os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). O estresse ambiental, que resulta das atividades antrópicas locais, contribui para o transporte do chorume para o rio e tem como possíveis consequências a contaminação ambiental e humana demonstrando a necessidade de uma melhor avaliação da área de estudo sob o aspecto ambiental e de saúde pública.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a contaminação ambiental por HPA, através dos níveis estabelecidos pela legislação brasileira e suas possíveis fontes em amostras ambientais (água e material particulado) no Rio Aurá, Belém – PA.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Validar a metodologia analítica para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em amostras de água e material particulado;
- Determinar a ocorrência de HPA em amostras de água e material particulado em suspensão, em períodos sazonais distintos: período menos chuvoso (outubro) e período chuvoso (abril);
- Verificar associações e correlações dos níveis de HPA e as demais variáveis (matéria orgânica, pH, sólidos totais dissolvidos, oxigênio dissolvido, Cátions e Aníons) do estudo.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 SUBSTÂNCIAS TÓXICAS PERSISTENTES (STPs)

As Substâncias Tóxicas Persistentes, STPs, são substâncias semi-voláteis altamente tóxicas e resistentes a degradação (Barra *et al.* 2005, Guzzella *et al.* 2011). Suas Principais características são: alta hidrofobicidade, baixa reatividade no meio ambiente e grande tendência a se acumular nos tecidos de organismos vivos (Almeida *et al.* 2007). São consideradas poluentes globais, pois podem ser transportadas pelo ar, além de poluírem o solo e as águas (como consequência da deposição atmosférica, lavagem dos solos e/ou descarte direto dos efluentes urbanos e industriais) (Almeida *et al.* 2007, Jiao *et al.* 2009).

Dentre os STPs, destacam-se os poluentes orgânicos persistentes (POPs) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), classes de compostos que tem causado sérios danos ambientais (Guzzella *et al.* 2011). Os POPs são um grupo de compostos que foram intencionalmente ou inadvertidamente produzidos e introduzidos no meio ambiente, devido à sua estabilidade e propriedades de transporte, eles podem ser encontrados em lugares remotos, tais como as regiões árticas. Por causa de sua alta solubilidade em lipídeos esses compostos tendem a se bioacumular, chegando a atingir o topo da cadeia alimentar (Xu *et al.* 2013). Em contraste, os HPA, compõem uma classe de STPs caracterizada como subprodutos não intencionais. Estas substâncias são formadas tanto por fontes naturais como por fontes antrópicas que as atividades antrópicas são as principais responsáveis pelos HPA no meio ambiente (Almeida *et al.* 2007, Dabestani & Ivanov 1999).

3.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), são uma classe de compostos orgânicos formados apenas por carbono e hidrogênio. Possuem dois ou mais anéis aromáticos associados que podem estar arrançados de 3 maneiras: linear, angular ou agrupada (Figura 1) (Abdel-Shafy & Mansour 2016, Sodré 2014, Souza 2007).

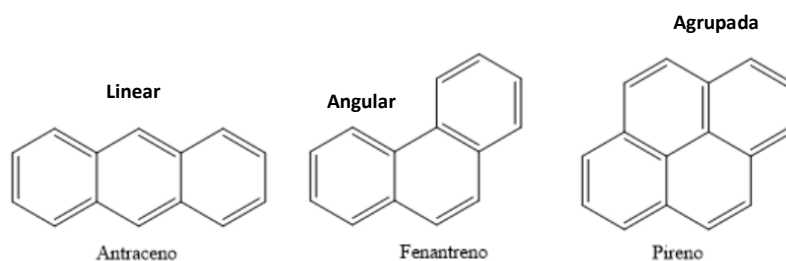

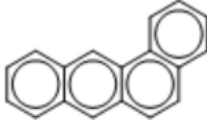

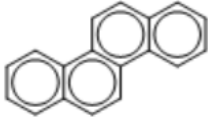


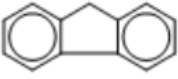
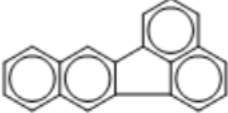

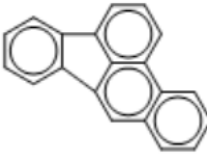
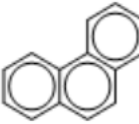

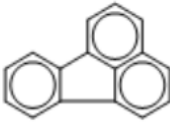
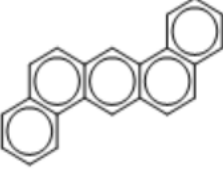




Figura 1 - Estrutura e nomenclatura de alguns HPA. Fonte: Modificado de Sodré (2014).

São compostos formados, principalmente, em processos de combustão incompleta ou pirólise da matéria orgânica, podendo ser de fontes antrópicas como queima de carvão, escapamento de veículos, fumaça de cigarros dentre outras, bem como de fontes naturais, como erupções vulcânicas e queimadas espontâneas (Bettin & Franco 2005, Caruso & Alaburda 2008, García-Falcón & Simal-Gándara 2005). Alguns organismos, tais como bactérias, algas e fungos, também podem produzir naturalmente HPA, porém as fontes naturais são insignificantes frente as fontes antrópicas (Cavalcante *et al.* 2007, Reddy & Quinn 1999). Apresentam uma ampla distribuição no meio ambiente, são compostos lipofílicos altamente persistentes, possuem elevada tendência a bioacumulação e muitos apresentam propriedades carcinogênicas e mutagênicas, para homens e animais (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER- IARC 1983).

A presença de HPA no ambiente faz de seu monitoramento uma tarefa prioritária em todos os programas relativos a avaliação de riscos ambientais, foram identificados como substâncias prioritárias em estudos ambientais pela European Water Framework Directive (Directive 2013/39/UE,2000) e pela Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) (Uher *et al.* 2016). Embora no ambiente existam centenas de HPA a US EPA recomenda a determinação e quantificação dos 16 compostos: Naftaleno, Acenafteno, Acenaftileno, Fluoreno, Antraceno, Fenantreno, Fluoranteno, Pireno, Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[a]pireno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[b]fluoranteno, dibenzo [a,h]antraceno, Benzo[g,h,i]perileno e Indeno[1,2,3-C,D]pireno, sendo estes prioritários e devem ser rotineiramente monitorados (Azevedo *et al.* 2004, Souza 2007). A tabela 1 apresenta a estrutura dos 16 HPA considerados prioritários pela US EPA.

Tabela 1 - Estrutura e nomenclatura dos 16 HPA considerados prioritários pela USEPA. Fonte: Adaptada de Sodré (2014).

Nomenclatura	Estrutura	Nomenclatura	Estrutura
Naftaleno		Benzo[a]antraceno	
Acenafteno		Criseno	
Acenaftileno		Benzo[a]pireno	
Fluoreno		Benzo[k]fluoranteno	
Antraceno		Benzo[b]fluoranteno	
Fenantreno		Benzo[g,h,i]perileno	
Fluoranteno		Dibenzo[a,h]antraceno	
Pireno		Indeno(1,2,3-c,d)pireno	

3.2.1 Origem

O modo de formação dos HPA pode ser natural ou antropogênico. Exemplos de fontes naturais de formação de HPA incluem incêndios florestais, vulcões, síntese de algas e microrganismos, escoamento de petróleo etc. É importante mencionar que a combustão incompleta, seja naturalmente ou de origem antropogênica, foi identificada como o maior contribuinte individual dos HPA para o meio ambiente (Xu *et al.* 2006, Zhang & Tao 2009).

Os HPA têm sua principal origem em impactos antrópicos, especialmente os relacionados a combustíveis fósseis e seus derivados, em processos de combustão parcial e descartes de efluentes domésticos e industriais. As principais fontes de HPA para o ambiente são: pirogênicas, petrogênicas e biológicas (Meniconi 2008). Os de origem pirogênicas, são formados sempre que substâncias orgânicas são expostas a altas temperaturas, sob condições subóxicas ou anóxicas, em curto tempo de duração, normalmente estão associados a fuligem durante o processo de combustão, como por exemplo a destilação destrutiva do carvão em coque e alcatrão de carvão, a combustão incompleta de combustíveis em automóveis e combustão incompleta da madeira. São caracterizados pela predominância de compostos não substituídos em relação aos seus homólogos alquilados, assim como pela predominância dos compostos de maior massa molecular de 4 a 6 anéis aromáticos. As temperaturas nas quais os processos pirogênicos ocorrem variam de 350°C a mais de 1200°C. Os HPA pirogênicos são geralmente encontrados em maiores concentrações em áreas urbanas e em locais próximos as principais fontes de HPA (Abdel-Shafy & Mansour 2016, Huang *et al.* 2014, Latimer & Zheng 2003).

Os HPA petrogênicos são formados em temperaturas mais baixas e de formas mais lenta, os óleos crus contêm HPA que se formaram ao longo de milhões de anos a temperaturas baixas, variando de 100°C a 150°C, com predominância de compostos com 2 a 3 anéis e de homólogos alquilados. Os HPA petrogênicos são comuns devido ao transporte, armazenamento e uso generalizado de petróleo bruto e derivados. Algumas das principais fontes de HPA petrogênicos incluem, vazamento de óleos nos oceanos e rios, vazamento de tanques de armazenamento acima do solo e acúmulo de um grande número de pequenas liberações de combustíveis fósseis (Burgess *et al.* 2003, Mauad 2010).

Os HPA também podem ser produzidos biologicamente, através da síntese de certas plantas e bactérias ou formados durante a degradação da matéria vegetal. Acredita-se que a síntese biogênica dos HPA por microorganismos, plantas e animais seja uma fonte considerável, principalmente em áreas remotas, longe da presença humana, em especial nas regiões tropicais, que apesar de poucos dados com relação as zonas temperadas, parecem obter misturas distintas de HPA (Abdel-Shafy & Mansour 2016, Krauss *et al.* 2005).

3.2.2 Formação de HPA durante a Combustão Incompleta

Os HPA são originados da combustão incompleta de compostos de carbono, da reação de compostos orgânicos ou são biossintetizados por alguns organismos (Laflamme & Hites 1978, Neff *et al.* 2005). Acredita-se que no mecanismo de formação dos HPA estejam envolvidos dois processos distintos: A pirólise e a pirossíntese. Em altas temperaturas, compostos orgânicos são convertidos em moléculas pequenas não estáveis (pirólise). Esses e outros radicais recombina-se para produzir moléculas maiores e mais estáveis (pirossíntese). Uma vez formados, os HPA podem sofrer reações pirossintéticas, originando estruturas mais complexas, com anéis altamente condensados (Bettin & Franco 2005). A formação pirolítica dos HPA é bastante complexa e variável dependendo das condições reacionais. O mecanismo aceito para essa reação envolve a polimerização via radicais livres em várias etapas até a formação de núcleos aromáticos condensados. A formação desses compostos depende de fatores como, tipo de biomassa presente, quantidade de oxigênio disponível, pressão e principalmente calor, pois a concentração de HPA aumenta linearmente na faixa de temperatura de 400°C a 1000°C (Baird 2008, Conde *et al.* 2004). Existem várias teorias que descrevem os mecanismos da formação dos HPA. Caminhos que utilizam radicais livres têm sido pesquisados e considerados os mais importantes (Cherchneff 2011, Richter & Howard 2000). A figura 2 apresenta um esquema geral de reação para formação de HPA.

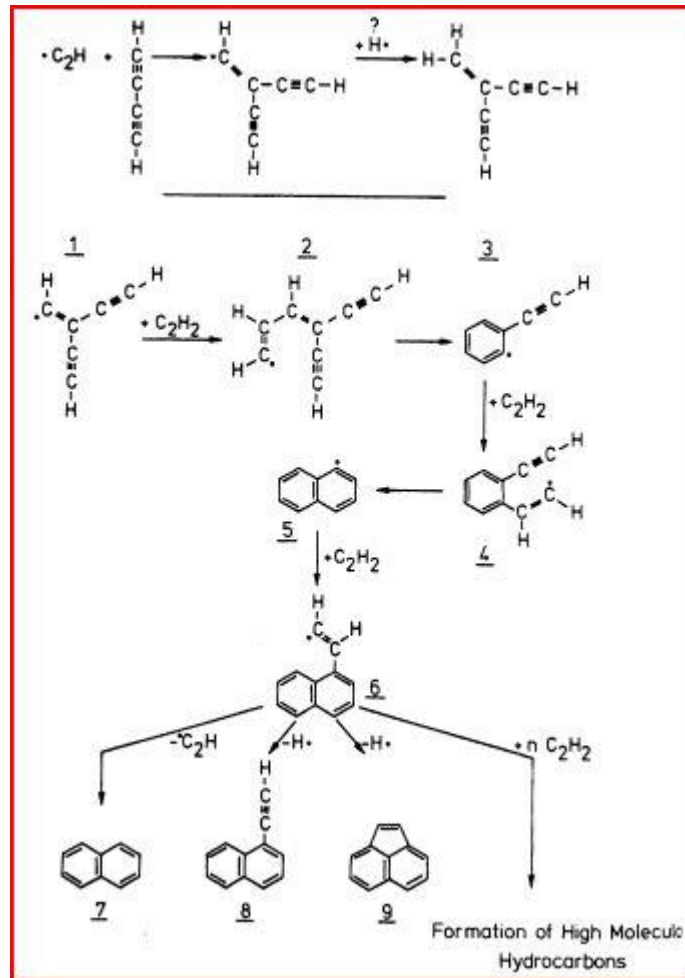


Figura 2 - Esquema geral para reação de formação de HPA. Fonte: Basic Information about Benzo(a)pyrene in Drinking Water. US EPA. [online] (2010).

3.2.3 Transporte e Distribuição dos HPA no Ambiente

O transporte dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no ambiente se dá principalmente por via atmosférica, associado ao material particulado fino, o que permite uma ampla distribuição desses compostos no ambiente. Uma vez emitidos na atmosfera os HPA podem ser depositados sob a forma seca (vapor ou particulada) ou úmida (precipitação sob a forma dissolvida ou particulada) sobre sistemas terrestres e aquáticos (Garban *et al.* 2002, Meire *et al.* 2007, Rose & Rippey 2002). O comportamento de partição entre água e ar, água e sedimento e entre água e biota, são características importantes na distribuição dos HPA no ambiente. Esses poluentes apresentam altos coeficientes de partição entre solventes orgânicos e águas, o que nos permite prever possíveis processos cumulativos em compartimentos como sedimentos e solos (ricos em matéria orgânica adsorvida), assim como na bioacumulação em sistemas biológicos (Meire *et al.* 2007).

3.2.4 Propriedades Físico-Químicas

As características físico-químicas dos HPA variam, em geral de acordo com a massa molar. Os HPA, à temperatura ambiente, são compostos sólidos, possuem altos pontos de fusão e ebulição, baixa pressão de vapor e baixa solubilidade em água, propriedades estas que assim como a resistência a oxidação e redução, têm a tendência de diminuir com o aumento da massa molecular, número de anéis aromáticos e grau de alquilação (Schröder *et al.* 2010, Wang *et al.* 2012). A volatilidade, pressão de vapor e constante de Henry dos HPA também diminui com o aumento da massa molecular. Sendo assim, os HPA de menor massa molar serão mais voláteis e apresentam maiores pressões de vapor. HPA de dois ou três anéis aromáticos tendem a concentrar-se na fase gasosa do ar, enquanto que HPA com quatro anéis, distribuem-se entre as fases do ar, e os HPA de cinco anéis ou mais, se concentram principalmente no material particulado atmosférico (Silva 2016, Zhang *et al.* 2012). A hidrofobicidade dos HPA (Log K_{ow} entre 3 e 8) faz com que eles apresentem alta afinidade por frações orgânicas, por isso os HPA tendem a se acumular nos sedimentos (Chu & Chan 2000, Neves 2015). Na tabela 2 são apresentadas algumas constantes físico-químicas dos HPA.

Tabela 2 - Constantes físico-químicas de alguns HPA. Fonte: Adaptado de IPCS (1998).

HPAS	Peso Molecular (u.m.a.)	Ponto de Fusão (C)	Ponto de Ebulição (°C)	Pressão de Vapor a 25 C	log Kow	Solubilidade em água a 25° C (ug/L)	Constante de Henry a 25 C (kPa)
Naftaleno	128,17	81	217,9	10,4	3,4	3,17 x 10 ⁴	4,89 x 10 ⁻²
Acenaftileno	152,20	92-93	-	8,9 x 10 ⁻¹	4,07	-	1,14 x 10 ⁻³
Acenafteno	154,21	95	279	2,9 x 10 ⁻¹	3,92	3,93 x 10 ³	1,48 x 10 ⁻²
Fluoreno	166,22	115-116	295	8,0 x 10 ⁻²	4,18	1,98 x 10 ³	1,01 x 10 ⁻²
Antraceno	178,23	216,4	342	8,0 x 10 ⁻⁴	4,5	73	7,3 x 10 ⁻²
Fenantreno	178,23	100,5	340	1,6 x 10 ⁻²	4,6	1,29 x 10 ³	3,98x 10 ⁻³
Fluoranteno	202,26	108,8	375	1,2 x 10 ⁻³	5,22	260	6,5 x 10 ⁻⁴
Pireno	202,26	150,4	393	6,0 x 10 ⁻⁴	5,18	135	1,1 x 10 ⁻³
Benzo(a)antraceno	228,29	160,7	400	2,8 x 10 ⁻⁵	5,61	14	-
Criseno	228,29	253,8	448	8,4 x 10 ⁻⁵	5,91	2,0	-
Benzo(a)fluoranteno	252,32	168,3	481	6,7 x 10 ⁻⁵	6,12	1,2 (20° C)	5,1 x 10 ⁻⁵
Benzo(k)fluoranteno	252,32	215,7	480	1,3 x 10 ⁻⁷	6,84	0,76	4,4 x 10 ⁻⁵
Benzo(a)pireno	252,32	178,1	496	7,3 x 10 ⁻⁷	6,50	3,8	3,4x10 ⁻⁵ (20°C)
Benzo(g,h,i)perileno	276,34	278,3	545	1,4 x 10 ⁻⁸	7,10	0,26	2,7x10 ⁻⁵ (20°C)
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	276,34	163,6	536	1,3 x10 ⁻⁸ (20°C)	6,58	62	2,9x10 ⁻⁵ (20°C)
Dibenzo(a,h)antraceno	278,35	266,6	524	1,3 x10 ⁻⁸ (20°C)	6,50	0,5 (27° C)	7 x 10 ⁻⁶

3.2.5 Toxicidade dos HPA

Os HPA apresentam efeitos adversos aos seres humanos, possuem toxicidade elevada, são potentes agentes cancerígenos, mutagênicos teratogênicos e desreguladores endócrinos. A contaminação se dá pela ingestão de água e/ou alimentos contaminados, inalação, absorção cutânea, pulmões e trato gastrointestinal (Al-Saleh *et al.* 2013, Mirsadeghi *et al.* 2011, Wang *et al.* 2012).

Compostos com diferentes massas moleculares apresentam efeitos diferenciados sobre o sistema biológico. Compostos de baixa massa molecular, HPA com dois ou três anéis aromáticos, apresentam alta toxicidade para organismos aquáticos. HPA com quatro anéis aromáticos ou mais são considerados carcinogênicos (Beyer *et al.* 2010, Quiroz *et al.* 2010, Silva 2016). A toxicidade dos HPA está relacionada com a estrutura do composto, alguns HPA possuem uma região côncava, conhecida como região de baía (Figura 3), formada pelas ramificações na sequência de anéis benzênicos. Compostos que possuem essa região são considerados carcinogênicos mais potentes, pois tal organização dos átomos de carbono fornece um alto grau de reatividade bioquímica (Baird 2008).

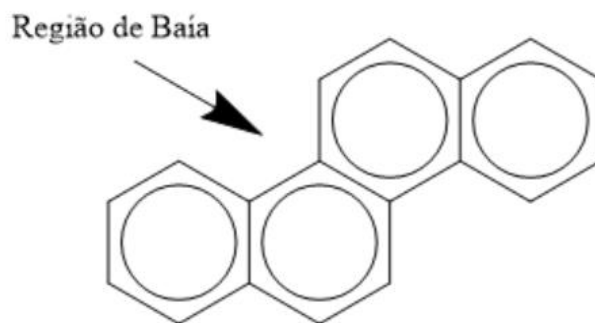


Figura 3 - Representação da região de baía dos HPAs. Fonte: Adaptado de Baird, 2008.

O mais notório e comum HPA carcinogênico é o Benzo [a] Pireno, BaP, que contém cinco anéis benzênicos condensados (Figura 4)



Figura 4 - Estrutura do Benzo[a]Pireno, BaP. Fonte: Adaptado de Baird, 2008.

O BaP é um subproduto comum da combustão incompleta de combustíveis fósseis, de matéria orgânica (incluindo lixo) e de madeira. Ele se mostrou um composto cancerígeno em testes com animais e um provável cancerígeno humano. O BaP é preocupante, já que bioacumula na cadeia alimentar: seu valor de K_{oc} é 6,3, comparável a muitos inseticidas organoclorados. É considerado um dos 15 compostos orgânicos de maior carcinogenicidade em água potável (Baird 2008).

3.3 VALORES DE REFERÊNCIA - LEGISLAÇÃO

Agências de controle ambiental no Brasil e no mundo listam os principais HPA a serem monitorados, entre eles estão o pireno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-cd]pireno, benzo[b]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno (US EPA 1990, World Health Organization - WHO 1998). No Brasil, a resolução, CONAMA 357/05, lista sete HPAs que devem ser monitorados em águas superficiais de classe 1 e a resolução CONAMA 454/12, que monitora critérios de qualidade para sedimentos de água doce nível 1, lista 13 HPA que devem ser monitorados (Tabela 3). O material particulado em suspensão, não se enquadra em nenhuma das duas categorias, mas é necessário o monitoramento, pois com o passar do tempo tende a se depositar, formando o sedimento de fundo.

Tabela 3 - Padrões de qualidade de águas doce (classe 1) e de sedimento de águas doces (Nível 1) estabelecidos pelas resoluções CONAMA N° 357/05 e CONAMA N° 454/12.

HPA	Valor Máximo Permitido ($\mu\text{g/L}$)	
	Resolução CONAMA 357/05 Águas superficiais de Classe 1	Resolução CONAMA 454/12 Sedimentos de Águas Doce Nível 1
Benzo(a)antraceno	0,05	31,7
Benzo(a)pireno	0,05	31,9
Criseno	0,05	57,1
Dibenzo(a,h)antraceno	0,05	6,22
Benzo[b]fluoranteno	0,05	-
Benzo[k]fluoranteno	0,05	-
Acenafteno	-	6,71
Acenaftileno	-	5,87
Antraceno	-	46,9
Fenantreno	-	41,9
Fluoranteno	-	111,0
Fluoreno	-	21,2
2-Metilnaftaleno	-	20,2
Naftaleno	-	34,6
Pireno	-	53
Somatória dos HPA	-	1000

Trabalhos realizados no Brasil e no mundo relatam a presença destes poluentes no ambiente e mostram que se faz necessário uma preocupação com a qualidade destes corpos d'água (Brum *et al.* 2008, Dórea *et al.* 2007, Lima 2009, Locatelli 2006, Xu & Lee 2008).

3.4 ÁREA DE ESTUDO: RIO AURÁ

O Rio Aurá está situado na região metropolitana de Belém (RMB), entre os municípios de Belém e Ananindeua e forma uma micro bacia, pertencente à bacia do Rio Guamá, com drenagens de pequeno porte e pouca extensão, como é o caso dos igarapés Santo Antônio do Aurá, Pescada, Juvêncio, Jaruca e Santana do Aurá. A Oeste da micro bacia, a cerca de 1.400

m de distância, estão localizados os mananciais dos lagos Bolonha e Água Preta que abastecem de água a RMB, e aproximadamente a mesma distância no rumo Norte encontra-se instalado um aterro sanitário, o lixão do Aurá, fechado em junho de 2015 (Figura 5).

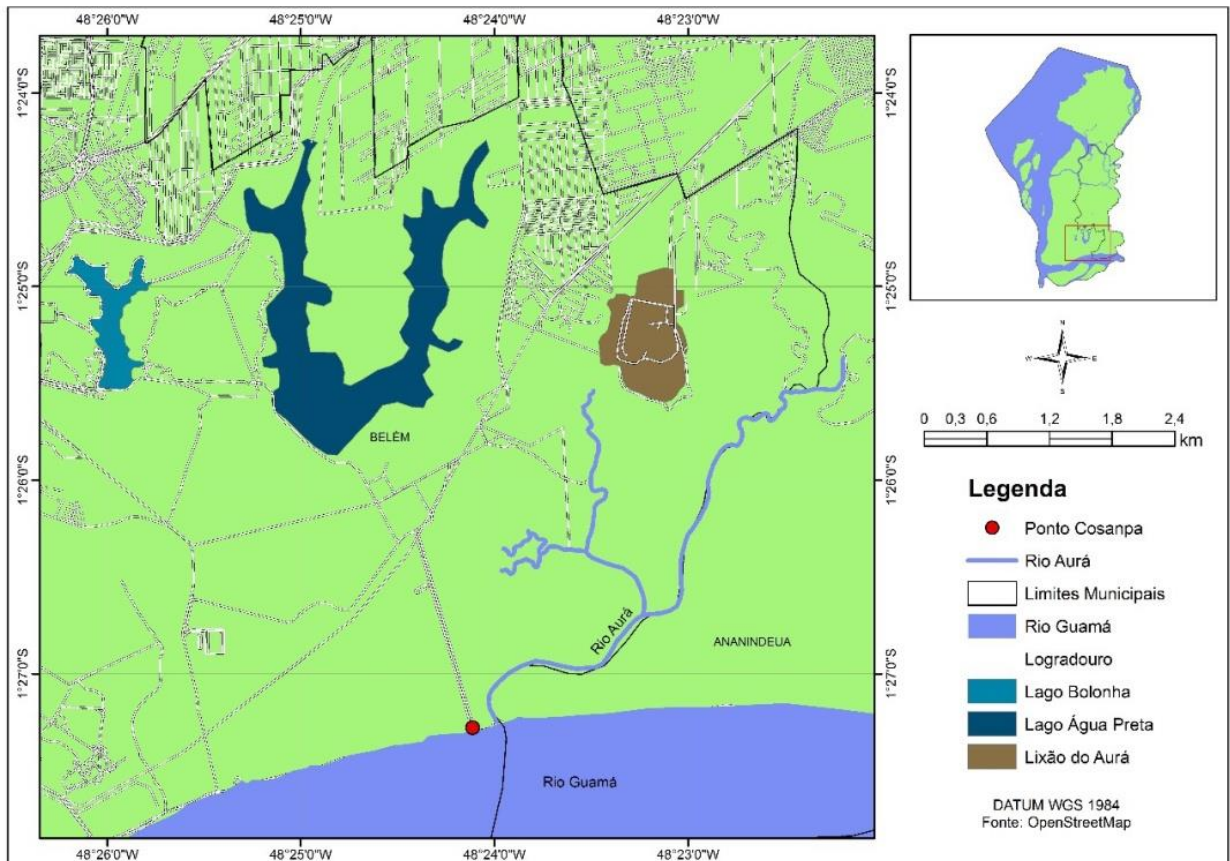


Figura 5- Mapa da área de estudo

A bacia do Rio Aurá possui uma extensão total de aproximadamente 10.400 m distribuídos pelos principais corpos de água da seguinte forma: Rio Aurá com aproximadamente 6800 m; igarapé Santo Antônio do Aurá com aproximadamente 2000 m, e igarapé Santana do Aurá com cerca de 1600 m. A região é intensamente explorada, sendo que os principais problemas ambientais são o desmatamento, a erosão, as inundações, a poluição e a contaminação das águas (Siqueira & Aprile 2002).

3.4.1 Caracterização da área de estudo

A cidade de Belém e sua região metropolitana (RMB) apresentam, aproximadamente, 1,4 milhões de habitantes (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística IBGE 2012) e situam-se a uma altitude média de 15 m em relação ao nível do mar, na confluência do rio Guamá (ao sul) com a Baía do Guajará, sob influência marinha e fluvial. A rede de abastecimento chega a 80% das residências, mas somente 8% da descarga domiciliar está conectada à rede coletora de

resíduos, o que provoca o descarte inadequado dos dejetos em 14 bacias que abastecem a cidade (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE 2012). Os dados mais recentes encontrados na literatura, entretanto estimados há mais de 15 anos, indicam que os corpos d'água próximos à cidade de Belém recebem efluentes de 30 km de drenagens naturais, que cortam a zona urbana da cidade e transportam uma carga total de 60.000 m³ dia⁻¹ de esgoto *in natura*. Além disso, Belém está no ranking de municípios com maior percentual de esgoto a céu aberto entre as cidades brasileiras com mais de 1 milhão de habitantes, entorno de 44,5% domicílios, e também com relação ao lixo acumulado (10,4%) (IBGE 2012).

3.4.1.2 Geologia

O lixão do Aurá está localizado sobre os sedimentos pós-barreiras (Souza & de Anjos 2004). O conjunto de rochas que compõem a região em estudo e adjacências faz parte da bacia sedimentar da Amazonas, cuja área emersa é conhecida como Bacia Sedimentar do Marajó (Souza & de Anjos 2004). Os litotipos que compõem a moldura geológica da área estão dentro dos domínios das coberturas Fanerozóicas e são representados por uma sequência carbonática em subsuperfície, denominada Formação Pirabas, de idade Miocênica, e recobertos por sedimentos clásticos do grupo Barreiras, de idade Terciária, Cobertura Detrítico Laterítica, Cobertura sub-recente e Cobertura Aluvionar Recente, de idade quaternária (Araújo *et al.* 2015).

3.4.1.3 Clima

Belém é a capital mais chuvosa do Brasil, seu clima é classificado como tropical úmido sem estação fria, com temperaturas médias anuais que variam entre 29°C e 34°C, baixas amplitudes térmicas diárias, índices de umidade relativa do ar raramente menores que 70% (oscilando em torno de 90%), a menor precipitação mensal é sempre superior a 60 mm e o total pluviométrico superior a 2.500 mm. Esses dados são indicativos de uma região com bastante calor e umidade (Sodré 2014, Somar Meteorologia 2015). São comuns precipitações pluviométricas, ditas de convecção, trazidas pelos ventos NE sobre a baía de Guajará e ilhas adjacentes (Bastos *et al.* 2002). A região não apresenta meses secos bem definidos, além de não existir uma repartição muito uniforme das chuvas durante o ano; o que ocorre é uma sensível diminuição mensal das precipitações a partir do mês de junho, geralmente atingindo índices

mínimos em torno de outubro e novembro (Rodrigues 2018). O regime das chuvas exerce uma grande influência sobre os sistemas hídricos da região (Moraes *et al.* 1998).

3.4.1.4 Vegetação

A geomorfologia controla fortemente a cobertura vegetal da região, sendo possível distinguir três tipos predominantes de florestas, a floresta densa, presente nas áreas pediplanadas, a vegetação de várzea, associada aos terraços inundáveis e a floresta secundária, desenvolvida nas áreas que sofreram desmatamento (Lima 1956). Nas várzeas muito baixas, associadas a áreas de deposição recente de sedimentos, predominam espécies ditas pioneiras, como: a aninga (*Montrichardia arborescens schott*), o mururé (*Eichhornia azurea kunth*), a canarana (*Panicum elephantipes*), além de outras menos frequentes. Nos terrenos mais elevados, ocorrem as florestas densas, caracterizadas principalmente por uma maior diversidade de espécies com predominância das dicotiledôneas. A vegetação de várzea pode ser vista como um indicativo seguro dos processos geológicos – hidrodinâmicos, atuando em uma reduzida e limitada escala de tempo e mesmo, de um estágio geomorfológico distinto pelo qual transita o relevo (Lima 1956, Pinheiro 1987, Rodrigues 2018).

3.4.1.5 Aspectos Antrópicos

A atividade humana vem alterando o ciclo global dos elementos químicos, o que se comprova pelo aumento das concentrações de substâncias potencialmente poluidoras em ambientes como estuários, rios, zonas costeiras e principalmente em bacias hidrográficas. De maneira geral, os recursos hídricos são o destino final dos efluentes industriais e domésticos que podem causar desequilíbrios ao ecossistema aquático (Sodré 2014)

O aterro sanitário Aurá, vulgarmente conhecido como “lixão Aurá” foi fundado em 1987, e situa-se próximo a margem esquerda do Rio Aurá, idealizado para ser um aterro sanitário, que receberia apenas cinzas e resíduos incinerados, o projeto inicial do Aurá incluía o funcionamento conjunto com uma usina de incineração de resíduos sólidos e uma usina de reciclagem e compostagem. Desde o ano de 1990, quando o lixão iniciou suas atividades de forma precipitada, por não haver mais condições de utilizar o antigo lixão localizado no bairro de Águas Lindas, em Ananindeua, as usinas não foram habilitadas, o que resultou no segundo maior lixão a céu aberto do país (Bahia 2003). Os principais impactos sociais e ambientais gerados pela distribuição desordenada do lixo no Aurá resultaram na poluição constante do solo, que atingiu o limite montanhoso de 20 metros de lixo distribuídos em mais de 120

hectares; quanto à poluição do ar, gerou-se grande quantidade de odor fétido de lixo e a liberação de gás metano decorrente da decomposição dos resíduos, o que pode gerar picos de incêndio e, em alguns casos, até explosão. Os mananciais localizados naquela área também sofreram impactos da contaminação por chorume, como é o caso do Rio Bolonha e do Lago Água Preta, que são responsáveis pelo abastecimento de água potável na cidade (Santos 2016).

Em julho de 2015, o Lixão do Aurá teve suas atividades encerradas e transformou-se em aterro Controlado. O espaço recebia cerca de 1000 toneladas de resíduos por dia, provenientes dos municípios de Belém, Ananindeua e Marituba (Vilar 2017).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAGEM

A coleta das amostras de águas superficiais e material particulado em suspensão no Rio Aurá foi realizada em 10 pontos nas proximidades de sua porção insular (Figura 6), em dois períodos distintos, sendo a primeira coleta em outubro de 2017, correspondendo ao período menos chuvoso, e a segunda coleta em abril de 2018, correspondendo ao período chuvoso.

As coordenadas geográficas dos pontos amostrados foram obtidas com auxílio de um receptor de GPS (Global Positioning System) modelo GPS GARMIN's® III Plus TM. Os valores das coordenadas dos pontos coletados são apresentados na Tabela 4.

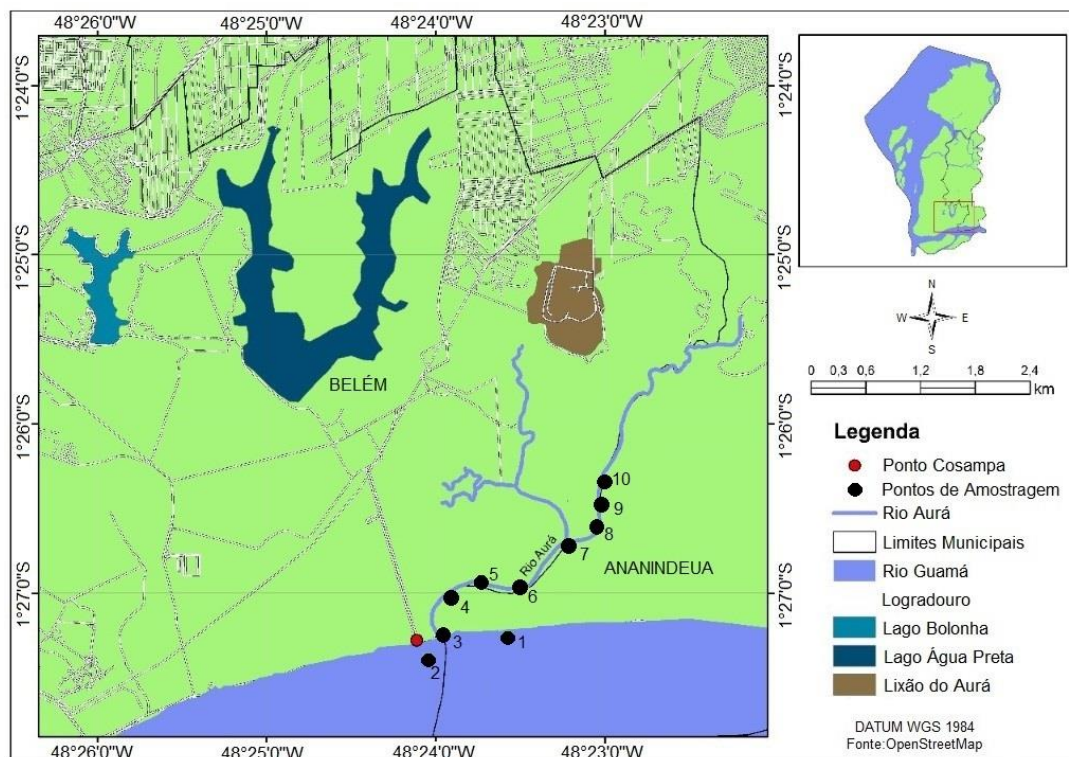


Figura 6 - Mapa da área de estudo, com a localização dos pontos coletados

Tabela 4 - Coordenadas geográficas dos pontos de coleta

PONTOS DE COLETA	IDENTIFICAÇÃO DOS PONTOS	LEGENDAS	LATITUDE	LONGITUDE
1	RIO GUAMÁ	G - 01	1° 27' 15.79"S	48°23'33.49"O
2	ESTAÇÃO COSANPA	COS - 01	1° 27' 19.82"S	48°24'4.77"O
3	RIO AURÁ - FOZ	AU - 01	1° 27' 14.60"S	48°23'59.74"O
4	RIO AURÁ	AU - 02	1° 27' 1.55"S	48°23'57.36"O
5	RIO AURÁ	AU - 03	1° 26' 56.32"S	48°23'45.73"O
6	RIO AURÁ	AU - 04	1° 26' 58.41"S	48°23'31.57"O
7	RIO AURÁ	AU - 05	1° 26' 42.27"S	48°23'13.71"O
8	RIO AURÁ	AU - 06	1° 26' 38.71"S	48°23'3.17"O
9	RIO AURÁ	AU - 07	1° 26' 29.53"S	48°23'2.26"O
10	RIO AURÁ	AU - 08	1° 26' 19.53"S	48°23'0.79"O

Os procedimentos de coleta e manipulação das amostras foram realizados no sentido de preservar a integridade do material coletado. Os parâmetros de físico-químicos de campo (pH, STD, Condutividade, Salinidade, OD e temperatura) foram medidos com o auxílio da sonda multi-paramétrica (Figura 7). Para a coleta de água e material particulado em suspensão foi utilizada uma garrafa de van Dorn (Figura 8).



Figura 8 - Sonda multiparamétrica



Figura 7 - Garrafa de Van Dorn

Em campo, após a coleta com a garrafa de Van Dorn, a água e o material particulado foram transferidos para frascos de vidro âmbar de 5 L. Todo o material foi identificado no

momento da coleta e acondicionado sob refrigeração até a chegada no laboratório de Toxicologia/Cromatografia do Instituto Evandro Chagas.

As amostras de água foram filtradas em laboratório utilizando filtros de microfibra de vidro (diâmetro de 47 mm e porosidade de 0,7 μm), pré-calcinados a uma temperatura de 350°C por 8 horas e pré-pesados em balança analítica, posteriormente as amostras foram armazenadas em frascos âmbar e conservadas sob refrigeração para as análises de cátions e ânions e HPA.

A filtração foi feita em sistema de bomba a vácuo, e em seguida os filtros, contendo o material particulado, foram congelados, para o procedimento de liofilização. No processo de liofilização o sedimento é seco sob vácuo, evitando o aquecimento da amostra. Esse processo evita que a matriz sofra possíveis perdas do analito de interesse, que pode ser volatilizado se for submetido a temperaturas elevadas, como no processo tradicional de secagem em estufa. Após o procedimento de liofilização os filtros contendo o MPS, foram pesados, para fornecer a massa do MPS para um determinado volume, dado em miligramas por litro (mgL^{-1}). Em seguida foram homogeneizados e triturados.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 Materiais e reagentes

4.2.1.1 Equipamentos

- Balança analítica – SARTORIUS, Modelo: TE-214-S.
- Capela de exaustão – VIDY.
- Cartucho - UCT CLEAN-UP®, Modelo: CEG 1815Z
- Centrifuga – KOHUSAN, Modelo: H-18.
- Chapa Aquecedora – QUIMIS, Modelo: 261.1.
- Concentrador Rotativo à Vácuo – ANALÍTICA, Modelo RVC-2-25 CD.
- Cromatógrafo Gasoso Acoplado a Espectrometria de Massas (GC-MS) - THERMO SCIENTIFIC, Modelo: Trace 1300 – TSQ 8000.
- Extrator Automático de Fase Sólida – DIONEX, Modelo: 280
- Liofilizador – LIOTOP, Modelo:L101.
- Micropipeta (100 -1000 μl) - DIGIPET.
- Micropipeta (2 – 20 μl) SEALPETTE.
- Pipetador Automático - ROTA FILLER, Modelo: 3000/ HS

- Sistema de extração em fase sólida (SPE) – VARIAN (SAMPLE PREPARATION PRODUCTS) VACUO ELUT SPS 24.
- Sistema de Purificação de Água Integral - MERCK MILLIPORE, Modelo: Milli – Q e ELIX.

4.2.1.2 Reagentes

- Acetato de Etila Grau Pesticida, Marca: RIEDEL DE HAEN;
- Ácido Fosfórico, 85%, Marca: SIGMA-ALDRICH;
- Ácido Sulfúrico, 98%, Marca: CRQ;
- Diclorometano Grau Pesticida, Marca: PANREAC;
- Dicromato de Potássio, 99%, Marca: SYNTH;
- Difenilamina;
- Hexano Grau Resíduo Pesticida, Marca: QHEMIS HIGH PURITY;
- Material Certificado – Standard Reference Material – 1944 New Jersey, Marca: WATERWAY SEDIMENT;
- Metanol Grau HPLC, Marca: JT BAKER;
- Óxido de Alumínio, Marca: VARIAN
- Padrão TLC Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix, contendo: Naftaleno (Nap); Acenaftileno (Acy); Acenafteno (Ace); Acenafteno Deteurado (AceD); Fluoreno (Fl); Fenantreno (Phe); Antraceno (Ant); Fluoranteno (Flr); Benzo(a)antraceno (BaA); Criseno (Chry); Benzo(b)fluoranteno (BbF); Benzo(k)fluoranteno (BkF); Benzo(a)pireno (BaP); Benzo(a)pireno Deuterado (BaPD); Pireno (Pyr); Indeno(1,2,3-cd) pireno (IncdP); Dibenzo(a,h)antraceno (DahA); Benzo(g,h,i)perileno (BghiP), Marca: SIGMA - ALDRICH
- Sílica Gel 60 (0,05-0,20 mm/70-270 mesh), Marca: MACHEREY NAGEL;
- Sulfato de Sódio Anidro, 99%, Marca: SIGMA-ALDRICH;
- Sulfato Ferroso Amoniacal Hexahidratado, 98.5%, Marca: NEON.

4.2.2 Limpeza do material

As vidrarias utilizadas nas determinações analíticas foram limpas por imersão em sabão neutro (Extran – Merck) e em seguida lavadas com acetona. Após a lavagem foram levadas para a estufa a uma temperatura de 200 °C, por 24h, com exceção do material volumétrico, que foi seco à temperatura ambiente. Nos procedimentos de limpeza dos materiais, foram utilizados

os solventes acetona e metanol grau HPLC e água ultrapura (Sistema Millipore Milli Q). A sílica gel, o sulfato de sódio anidro e o óxido de alumínio utilizados no procedimento de clean-up das amostras foram levados a estufa por 12 horas a uma temperatura de 200°C para sua ativação antes do procedimento de clean-up das amostras.

4.2.3 Caracterização mineralógica e química do material particulado em suspensão.

4.2.3.1 Quantificação de material particulado em suspensão

Para a determinação da concentração de MPS, filtrou-se 5L de amostra através do filtro com uso de uma bomba a vácuo acoplada ao sistema de filtração, com filtros de fibra de vidro de 0,45 µm de poros e de 47 mm de diâmetro previamente pesados. Após esse processo, o filtro contendo o material em suspensão foi liofilizado e novamente pesado.

A diferença entre as massas dos filtros, fornece o peso do material particulado em suspensão para um determinado volume dado em miligrama por litro (mg L⁻¹).

$$\text{Conc. de MPS} = \frac{m}{V} \quad (1)$$

Onde,

m = Massa de MPS (mg)

V = Volume filtrado (L)

4.2.3.2 Análise mineralógica

As análises por difração de raios X foram realizadas no laboratório de Difração e Raios X do Instituto de Geociências. Os minerais presentes no material particulado em suspensão foram determinados por Difração de Raios X (DRXP) em amostra total. Utilizou-se um difratômetro de raios X da marca PANalytical, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) com Goniômetro PW 3050/60 (Theta/Theta) modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60Kv e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu (Kα1 1,540598 Å). A aquisição de dados dos registros foi obtida com o software X'Pert Data Colletor, versão 2.1^a, e o tratamento dos dados com o software X'Pert HighScore, versão 2.1b, também da PANalytical. Os registros foram realizados no intervalo de 5 a 75° 2θ.

4.2.3.3 Determinação do carbono orgânico (%CO) e matéria orgânica (% MO).

A determinação de matéria orgânica (MO) em sedimentos foi realizada de acordo com o método titrimétrico de Walkley-Black (1934) que está baseado na ação oxidante do dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido. O excesso de íon dicromato após a oxidação é titulado com uma solução padrão de sulfato ferroso amoniacal sendo este excesso reduzido rapidamente a sulfato de cromo (III), surgindo assim uma coloração verde em virtude dos íons Cr^{3+} (Embrapa 1997, Guimarães *et al.* 1970). Para a identificação do ponto final da titulação usa-se um indicador redox (difetilamina) que produzirá uma mudança de coloração forte e nítida de violeta para verde. O procedimento analítico dessa determinação está descrito no fluxograma mostrado na figura a seguir (Figura 9).

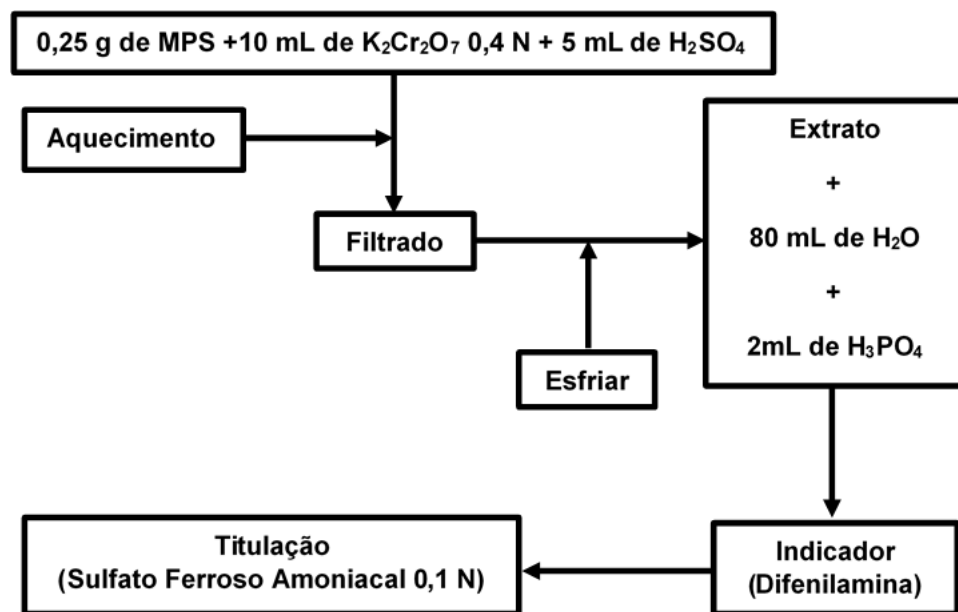


Figura 9 - Fluxograma analítico da determinação de carbono orgânico (CO) e matéria orgânica (MO).

Para calcular a porcentagem de matéria orgânica (MO) presente na amostra do sedimento são necessárias três etapas:

- 1ª etapa: Cálculo miliequivalente de carbono ($m_{eq}C$)

$$m_{eq}C = m_{eq}(K_2Cr_2O_7) \cdot (adic. exc.) - m_{eq} \text{ Sulfato ferroso amoniacal} \quad (2)$$

$$m_{eq}C = [V_1 (ml)N_1F_{c1}]K_2Cr_2O_7 - [V_2 (ml)N_2F_{c2}] \text{ Sulfato ferroso amoniacal} \quad (3)$$

Onde:

V_1 = Volume (mL) adicionado em excesso de $K_2Cr_2O_7$;

V_2 = Volume (mL) gasto de sulfato ferroso amoniacal na titulação do excesso de $K_2Cr_2O_7$;

N_1 = normalidade da solução de $K_2Cr_2O_7$;

N_2 = normalidade da solução de SFA;

f_{c1} = fator de correção de $K_2 Cr_2 O_7$;

f_{c2} = fator de correção do sulfato ferroso amoniacal.

- 2ª etapa: Cálculo da porcentagem de carbono orgânico usando a relação a seguir:

$$m \rightarrow 3 \times 10^{-3} \times (m_{eqC}) \quad (4)$$

$$100g \rightarrow \%C_{org}$$

Onde:

m = massa (g) da amostra.

- 3ª etapa: Cálculo a porcentagem de matéria orgânica.

$$\frac{\%MO}{\%C_{org}} = \frac{100}{58} = 1724 \quad (5)$$

$$\%(MO) = \%C_{org} \times 1,724 \quad (6)$$

Onde:

$\% C_{org}$ = Porcentagem de carbono orgânico;

1,724 = fator de proporcionalidade entre as massas de MO e de C_{org} .

4.2.4 Caracterização físico-química das águas superficiais

4.2.4.1 Parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos, potencial hidrogeniônico (pH), temperatura, sólidos totais dissolvidos (STD), condutividade, oxigênio dissolvido (OD) e salinidade, foram analisados no momento da coleta por potenciometria com uma sonda multiparamétrica *Professional Plus* YSI®.

4.2.4.2 Principais íons dissolvidos

Os principais íons presentes nas amostras foram analisados por cromatografia iônica. Para as análises de cromatografia iônica uma sub-amostra de água foi submetida à filtração a vácuo com filtro de éster de celulose (0,45µm) e dividida em duas alíquotas, uma para análise de

ânions e outra para análise de cátions. A fração para cátions foi acidificada para conservar os íons. As análises foram feitas utilizando um cromatógrafo DIONEX modelo DX-120, com detector de condutividade elétrica. Os íons analisados são: nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}), sulfato (SO_4^{2-}), cloreto (Cl^-), fluoreto (F^-), amônio (NH_4^+), sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}).

4.2.4.2.1 Condições cromatográficas

Para a determinação dos cátions utilizou-se uma coluna catiônica (CSRS ULTRA-CS12A Dionex), eluente 20 mM MSA (Ácido Metanosulfônico) e fluxo $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Para análise dos ânions foi utilizada uma coluna aniônica (ASRS ULTRA-AS14 Dionex) e como eluente uma solução $3,5 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3/1,0 \text{ mM NaHCO}_3$ e fluxo $1,2 \text{ mL min}^{-1}$.

4.2.5 Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

4.2.5.1 Otimização das condições cromatográficas para identificação dos HPA em MPS

4.2.5.1.1 Técnica de Extração

A metodologia de extração utilizada para a análise do material particulado foi a extração assistida por micro-ondas (MAE). O procedimento seguiu técnicas de extração US EPA, Method 3540c, com adaptações, como forma de otimizar o processo, com o objetivo de reduzir gastos de solventes, reagente e tempo nessa etapa do procedimento.

A fase suspensa em partículas contendo filtros de fibra de vidro foi cortada em pedaços e misturada com o padrão surrogate na concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$. Os padrões surrogates usados foram: Acenafteno d^{10} e Benzo [A] Pireno d^{12} . Em tubos de teflon colocou-se aproximadamente 0,5 g de amostra e adicionou-se 15 mL de solução de hexano–diclorometano 2:3 (extrato orgânico). A rampa de aquecimento da temperatura foi de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a $115 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos. A extração ocorre sob agitação média e uma potência de 800 W.

4.2.5.1.2 Clean - Up

O procedimento de clean-up é usado na “limpeza” da amostra e separação dos constituintes de interesse. Esse procedimento é realizado a partir da passagem do extrato da amostra em uma coluna de sílica e/ou alumina (Cavalcante *et al.* 2008).

A coluna foi construída a partir da adição de 1 g de sílica gel, seguida de 1 g de óxido de alumínio e 1 g de sulfato de sódio. Com a finalização da montagem da coluna, a mesma foi lavada com 10 mL de hexano, tornando-a pronta para a adição do extrato da amostra.

Após a adição dos extratos na coluna, foram adicionadas misturas de solventes para melhor eficiência do procedimento. Tais solventes foram escolhidos de acordo com seus índices de polaridade.

As eluições provenientes das colunas de clean-up foram concentradas, em centrifuga evaporativa à temperatura constante (abaixo de 40° C), para um volume de aproximadamente 1 mL. Em seguida, foram identificadas e colocadas em vials de 2 mL de capacidade para posterior análise cromatográfica.

4.2.5.2 Otimização das condições cromatográficas para identificação do HPA em águas superficiais

4.2.5.2.1 Técnica de extração

O procedimento de extração dos HPA em amostras de águas superficiais do Rio Aurá foi realizado através da técnica de extração por fase sólida automatizada, baseada no método 525.2 proposta pela Environmental Protection Agency (EPA).

O procedimento seguiu técnicas de extração US EPA com adaptações, como forma de otimizar o processo, com o objetivo de reduzir gastos de solventes, reagente e tempo nessa etapa do procedimento.

Foram utilizados 160 mL de água, previamente filtrada. À amostra foi adicionado 40 mL de etanol (EtOH), que no processo de extração, atuou como co-solvente, que tem como função aumentar a solubilidade do analito na amostra, diminuindo as perdas no processo de extração. A amostra foi fortificada com 10µl de um padrão interno, para obterem a concentração final de 500 µg L⁻¹. Os padrões surrogates usados foram: Acenafteno d¹⁰ e Benzo[a]Pireno d¹². No procedimento de extração foram utilizados os solventes Água (H₂O), Acetato de Etila (AcOEt), Metanol (MeOH) e Diclorometano (DCM). A figura 10, descreve as etapas do procedimento de extração.

4.2.6 Condições Cromatográficas

As Condições cromatográficas utilizadas no experimento realizado, encontram-se na tabela 5.

Tabela 5 - Condições cromatográficas utilizadas para a determinação de HPA.

Sistema Cromatográfico	Descrição
Cromatografo gasoso acoplado a espectrômetro de massas	Cromatógrafo Gasoso Acoplado a Espectrometria de Massas (GC-MS) - THERMO SCIENTIFIC, Modelo: Trace 1300 – TSQ 8000
Coluna	TG 5 MS, 30m X 0,25mm X 0,25 µm
Rampa de Aquecimento	Início com 60°C, mantido constante por 5 min; Variação de 8 °C/min, até 300°C, mantido constante por 5 min.
Volume de injeção	1 µL
Temperatura – Transferline	300°C
Temperatura – Fonte de Íons	225°C
Programa de aquisição de Dados	TraceFinder

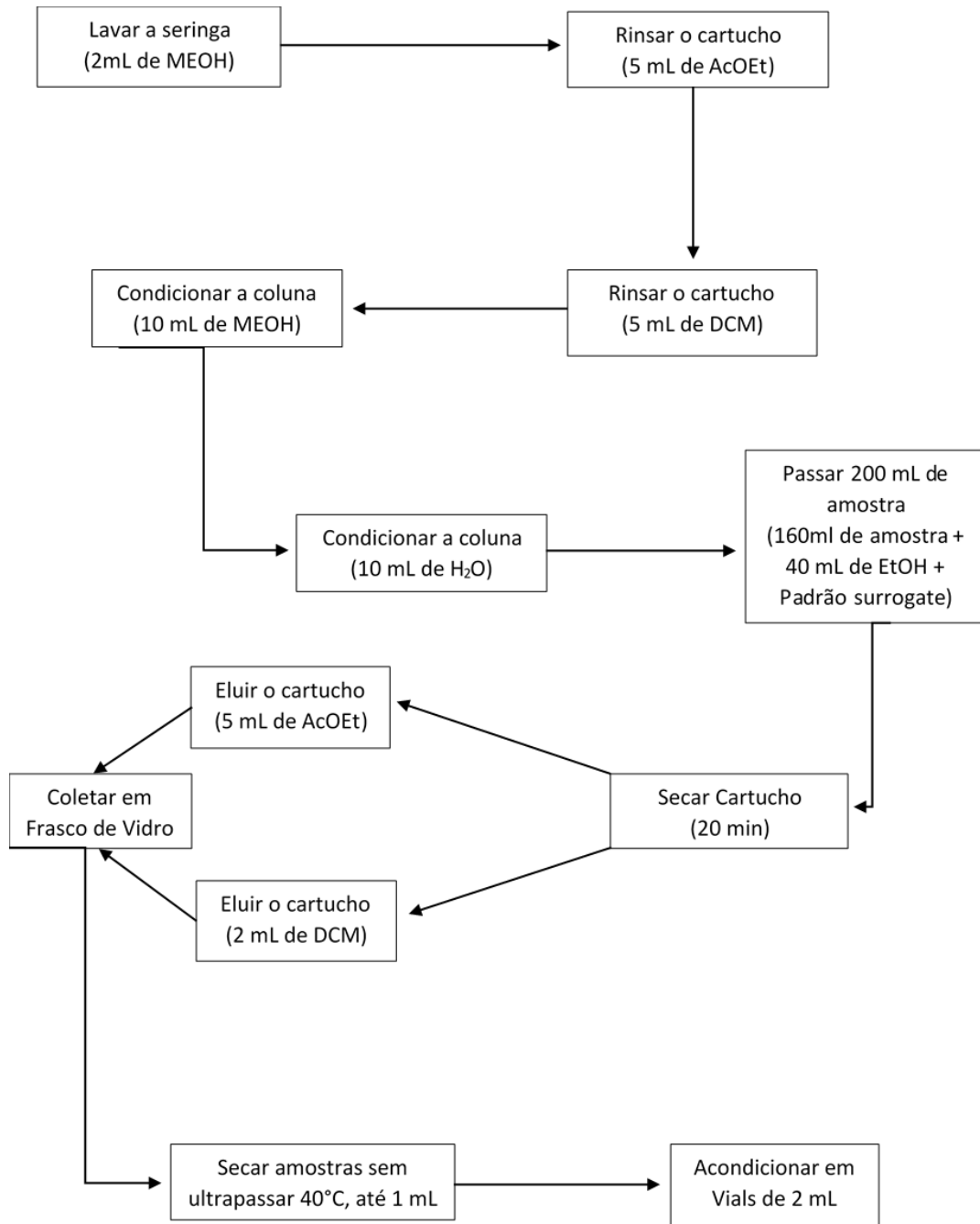


Figura 10 - Fluxograma do procedimento de extração de HPA nas amostras de águas Superficiais (adaptado da US EPA)

4.2.7 Controle de Qualidade

4.2.7.1 Controle de qualidade no desenvolvimento da análise (brancos) para amostras de água.

Foram feitos brancos do método e branco para o solvente. Para o branco da metodologia foram medidos 160 mL de água ultrapura, que passou pelos mesmos procedimentos de extração, e identificação cromatográfica como uma amostra real. Após essa etapa a amostra foi levada ao CG-MS para leitura e confirmação de ausência de qualquer tipo de contaminação na etapa de extração da amostra. Para o branco dos reagentes, foi preparado um *vial* com aproximadamente 2 mL do sistema de solventes utilizado no procedimento de extração dos HPA, e levado ao CG- MS para leitura. O objetivo da preparação e análise de brancos no processo é avaliar a contaminação da amostra no desenvolvimento da análise, funciona como controle de qualidade analítico.

4.2.7.2 Controle de qualidade no desenvolvimento da análise (brancos) para amostras de material particulado em suspensão.

Foram feitos brancos do método e branco para o solvente. Para o branco da metodologia foram pesadas 0,5 gramas de uma amostra de material particulado em suspensão a 400°C na mufla por 24 h para eliminação de possíveis interferente na análise. Após essa etapa a amostra selecionada passou pelos mesmos procedimentos de extração, *clean-up* e identificação cromatográfica como uma amostra real. Após essas etapas a amostra foi levada ao CG-MS para leitura e confirmação de ausência de qualquer tipo de contaminação nas etapas de extração e clean-up das amostras. Para o branco dos reagentes, foi preparado um *vial* com aproximadamente 2 mL do sistema de solventes utilizado no procedimento de extração dos HPA, (HEX/DCM 2:3), e levado ao CG-MS para leitura. O objetivo da preparação e análise de brancos no processo é avaliar a contaminação da amostra no desenvolvimento da análise, funciona como controle de qualidade analítico.

4.2.8 Validação de parâmetros de método de análise de HPA

A avaliação metodológica consiste no desenvolvimento, e posterior controle, de determinada metodologia analítica implantada em um laboratório, parte fundamental de um programa de qualidade analítica (QA). Para assegurar que um método analítico apresente

informações confiáveis e interpretáveis sobre uma amostra, ele deve ser submetido a uma avaliação denominada de validação.

A validação do método desenvolvido foi realizada com base no documento: DOQ-CGCRE-008 do INMETRO (INMETRO 2018). O processo de validação de uma metodologia analítica pode variar bastante, dependendo do objetivo da análise. A validação do método analítico envolve um procedimento que prova que o método fornece os resultados esperados com credibilidade, precisão e exatidão adequadas (Lanças 2004). Para a validação da eficiência de separação e quantificação dos HPA foram estudados cinco parâmetros de identificação e confirmação dos analitos de interesse, são eles: Fidelidade, Linearidade, Limite de Detecção e de Quantificação, Precisão, Exatidão (em termos de Recuperação) e Seletividade.

4.2.8.1 Fidelidade

A dispersão entre uma série de medidas obtidas a partir de ensaios múltiplos para uma mesma amostra é definida como fidelidade, podendo ser estabelecida através da sua repetibilidade. Em análise cromatográfica é importante conhecer a repetibilidade de pelo menos dois parâmetros: o tempo de retenção e área ou altura do pico. A repetibilidade do tempo de retenção é importante na maioria das análises cromatográficas, ela será usada para confirmar a identidade do composto (análise qualitativa) e no caso da repetibilidade da área ou altura do pico, é importante por ser um parâmetro utilizado na quantificação dos compostos de interesse (análise quantitativa) (INMETRO 2018).

A fidelidade do tempo de retenção e área do pico (em triplicata) foram estimadas durante o período de análise em dias diferenciados (Exp1, Exp2 e Exp3,) utilizando o tempo de retenção e área do pico de um HPA de um padrão certificado (Lanças 2004).

4.2.8.2 Linearidade

A linearidade é a resposta obtida em função da concentração do analito, a qual deve ser estudada em um intervalo de concentração apropriado, expressa a faixa na qual o sinal analítico, denominado variável y , é linearmente proporcional à sua concentração, denominada variável independente x . A Equação matemática que descreve esta dependência é conhecida como curva analítica ou curva de calibração. Dessa forma deve-se construir um gráfico relacionado a resposta do equipamento em função das várias concentrações do analito em estudo. A

estimativa dos coeficientes de uma curva analítica a partir de um conjunto de medições experimentais pode ser efetuada usando o método matemático conhecido como regressão linear (Ribani *et al.* 2004, Sodré 2014). A Equação de reta que descreve uma curva analítica pode ser expressa pela Equação 7.

$$y = ax + b \quad (7)$$

Onde:

y é a resposta medida (altura ou área do pico);

x é a concentração do analito;

a é o coeficiente angular (inclinação da curva);

b é o coeficiente linear (intersecção da curva com o eixo y).

A partir da regressão linear, além dos coeficientes de regressão a e b, também é possível calcular o coeficiente de correlação r e o coeficiente de determinação r^2 . Estes coeficientes permitem avaliar a qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados (Ribani *et al.* 2004). O INMETRO (2018) preconiza valores acima de 0,90 para uma boa correlação linear. Quanto maior o valor dos coeficientes mais explicativo é modelo e melhor ele se ajusta à amostra.

4.2.8.3 Limite de Detecção e Limite Quantificação

O limite de detecção (LD), segundo a definição adotada em 1975, expressa a concentração derivada da menor medida que pode ser detectada com razoável certeza para dado método analítico, ou seja, o limite de detecção é a mais baixa concentração de um determinado analito que se pode detectar por determinado procedimento analítico (Long & Winefordner 1983). O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental (INMETRO 2018). Como o LD, o LQ é expresso como concentração, a precisão e exatidão das determinações também devem ser registradas. O LD e o LQ podem ser afetados pelas condições cromatográficas. Picos maiores aumentam a relação sinal- ruído resultando em LOD e LQ mais baixos. Além disso, a determinação cromatográfica desses parâmetros deve considerar tanto o tipo quanto o tempo de uso da coluna. O melhor caminho para resolver este problema do cálculo

do LD e LQ é utilizar o método baseado nos parâmetros da curva analítica. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) serão determinados com base na definição IUPAC (Long & Winefordner 1983) segundo as equações 8 e 9, pelas curvas analíticas de cada composto, sendo:

$$LD = 3.3 x \left(\frac{\sigma}{a} \right) \quad (8)$$

$$LQ = 10x \left(\frac{\sigma}{a} \right) \quad (9)$$

Onde:

σ = desvio-padrão dos valores de y no ponto de intercepto com a regressão linear;

a = coeficiente angular da curva analítica.

4.2.8.4 Precisão

A precisão é a medida da concordância entre os valores experimentais de ensaios independentes repetidos de uma mesma amostra sob condições definidas, e deve ser a primeira etapa no estabelecimento de um método quantitativo de análise (Lanças 2004) e pode ser expresso através do desvio padrão (σ) e da estimativa do desvio padrão relativo (σ_r), também conhecido como coeficiente de variação (CV). Em métodos de análise de traços ou impurezas são aceitos CV de até 20%, dependendo da complexidade da amostra (Ribani *et al.* 2004). O σ e o σ_r podem ser obtidos utilizando-se as equações 10 e 11, respectivamente.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (10)$$

$$CV (\%) = \left(\frac{\sigma}{\bar{x}} \right) x 100 \quad (1)$$

Onde:

\bar{x} é a média aritmética de um pequeno número de medições;

x_i é o valor individual de uma medição;

n é o número de medições.

4.2.8.5 Exatidão / Tendência/ Recuperação

A exatidão de um método analítico é o grau de concordância entre o valor médio obtido de uma série de medidas e o valor de referência aceito, e pode ser expressa como o percentual de resposta obtido através do ensaio de uma quantidade conhecida da substância de interesse incorporada em um meio de composição definida, geralmente padrões certificados (Sodré 2014).

Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são: materiais de referência certificados, ensaios de recuperação e comparação de métodos. A exatidão é calculada como porcentagem de recuperação da quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito, acrescida dos intervalos de confiança (INMETRO 2018). A exatidão é expressa pela relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica correspondente, pode ser calculada pela Equação 12.

$$\frac{\text{Valor observado}}{\text{Valor esperado}} \times 100 \quad (12)$$

Nesse trabalho a exatidão será avaliada em termos de recuperação dos padrões Certificados e Padrões Internos.

A recuperação (ou fator de recuperação), R, é definida como a proporção da quantidade da substância de interesse, presente ou adicionada na porção analítica do material teste, que é extraída e passível de ser quantificada (Silveira *et al.* 2010).

A informação de recuperação pode ser estimada de CRM (Materiais de referência certificados) em que a quantidade de substância é previamente conhecida, quando disponíveis, ou de um composto substituto (“Padrão Interno”). O substituto é definido como um composto ou elemento puro adicionado ao material teste, no qual o comportamento químico e físico é representativo da substância de interesse na forma nativa (Cuadros-Rodríguez *et al.* 2001). Diz-se que o composto é um substituto porque este é transferido para a amostra e pode não estar efetivamente no mesmo equilíbrio que se encontra a substância na forma nativa, então determina-se a recuperação do substituto, fazendo uma “correção de recuperação” para a

substância de interesse. Na maior parte dos procedimentos analíticos de validação, recuperações dentro da faixa 70% a 120% são aceitas (INMETRO 2018).

4.2.8.6 Seletividade

A seletividade corresponde à capacidade de um método em determinar o analito de maneira inequívoca na presença de outras substâncias suscetíveis de interferirem na determinação. A seletividade é um parâmetro de grande importância na análise de amostras complexas, como resíduos de pesticidas no ambiente. Neste caso deve-se analisar várias alíquotas diferentes da mesma matriz de forma a determinar, inequivocamente, os componentes da matriz que interfere na determinação do analito de interesse. O termo seletividade tem sido empregado como sinônimo de especificidade, a despeito da objeção de alguns autores. A seletividade será avaliada por meio de observação do cromatograma contendo todos os compostos. Foram identificados cada um dos HPA, seus respectivos tempos de retenção e separação dos mesmos durante a corrida cromatográfica.

4.2.9 Identificação de Fontes (Razões Diagnósticas)

HPA são originários de processos naturais como queima de biomassa, erupção vulcânica e diagênese, bem como de atividades antrópicas como a combustão de carvão e madeira, gasolina e óleo diesel além das atividades industriais (Mostert *et al.* 2010, Wang *et al.* 2007, Wang *et al.* 2017). No entanto, os HPA são sempre emitidos como uma mistura. Portanto, métodos apropriados podem ser usados para identificar fontes específicas de HPA. A Compreensão do impacto de determinadas fontes de emissão em diferentes ecossistemas é crucial para a avaliação e gestão de riscos (Tobiszewski & Namieśnik 2012). Atualmente, muitos métodos eficientes são usados para identificação da fonte de HPA. Para este trabalho, serão utilizadas as razões diagnósticas dos HPA e cálculos de razões de massas moleculares para identificação de suas possíveis fontes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO

5.1.1 Quantificação de material particulado em suspensão

Os valores de MPS variaram de 64,50 a 344,16 mg L⁻¹ (média de 178,37 mg L⁻¹) no período menos chuvoso (Tabela 6) e de 47,00 a 275,10 mg L⁻¹ com média de 181,94 mg L⁻¹ período chuvoso (Tabela 7).

Tabela 6 - Concentrações de MPS em mg L⁻¹, no período menos chuvoso.

Amostras	Concentração (mg.L⁻¹)
G - 01	324,84
COS - 01	224,24
AU - 01	344,16
AU - 02	114,28
AU - 03	97,72
AU - 04	135,26
AU - 05	64,50
AU - 06	298,04
AU - 07	107,34
AU - 08	73,30

Tabela 7 - Concentrações de MPS em mg L⁻¹, no período chuvoso.

Amostras	Concentração (mg L⁻¹)
G - 01	250,32
COS - 01	95,72
AU - 01	275,10
AU - 02	273,48
AU - 03	256,62
AU - 04	207,60
AU - 05	189,94
AU - 06	72,80
AU - 07	47,00
AU - 08	150,84

Na figura 11, observa-se a comparação entre os valores de concentrações de Material Particulado em Suspensão, nos períodos menos chuvoso e chuvoso.

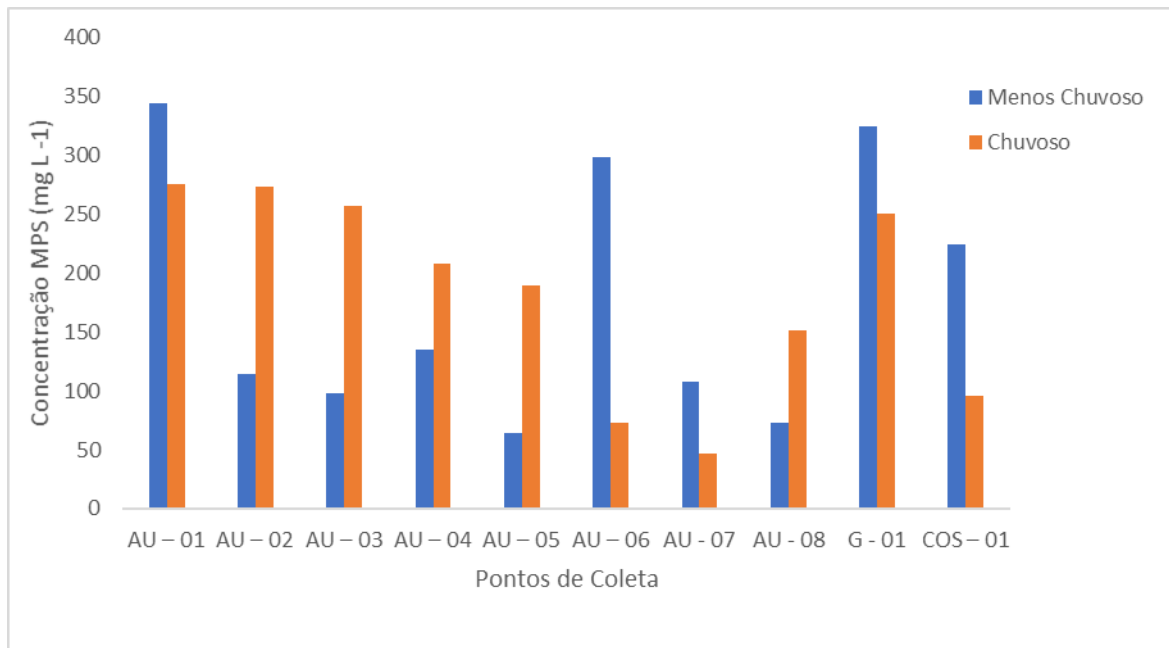


Figura 11 - Concentração de MPS, em mg L⁻¹, nos períodos menos chuvoso e chuvoso.

Os valores de concentração de MPS nos rios são regidos pela sazonalidade e também pela oscilação diária da maré. À medida que os índices pluviométricos aumentam e os níveis das águas dos rios também sobem, promove um crescimento no carregamento de material particulado para os rios, por este motivo, observa-se uma maior concentração de MPS, durante o período chuvoso, nos pontos Au - 02, Au - 03, Au - 04, Au - 05 e Au - 08. Os pontos G - 01, Cos - 01, e Au - 01 encontram – se no rio Guamá, que por ser um rio mais extenso possui maior influência que o rio Aurá, justificando a predominância da maior concentração de MPS no período menos chuvoso. Já as maiores concentrações obtidas, durante o período menos chuvoso, nos pontos Au - 06 e Au - 07 podem estar relacionados a ação humana, que foi observada durante o momento da coleta.

5.1.2 Análise mineralógica

A composição mineralógica dos MPS nos 10 pontos coletados no período chuvoso, mostra características semelhantes, apresentando a seguinte constituição: Quartzo, Ilita e Caulinita. A Figura 12 mostra o difratograma da amostra de material particulado em suspensão no ponto de coleta Au – 03 durante o período chuvoso.

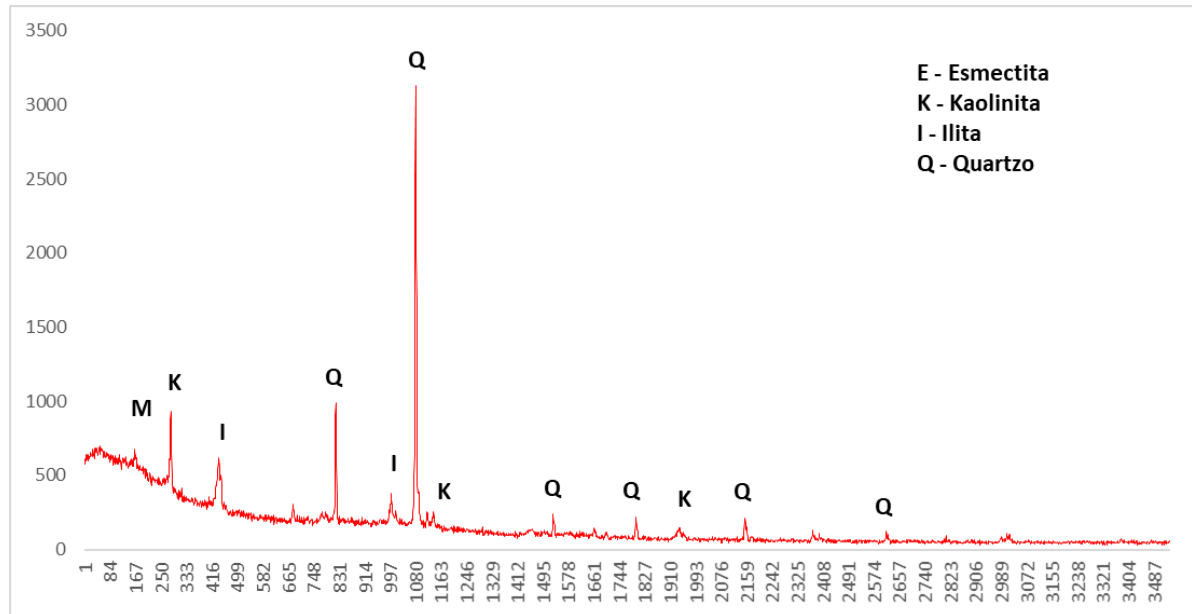


Figura 12 - Difratomogramas das amostras de MPS, coletadas durante o período chuvoso.

A composição dos MPS nos 10 pontos coletados no período menos chuvoso, mostrou características semelhantes ao período chuvoso, apresentando: Quartzo, Ilita e Caulinita. A Figura 13 apresenta o difratograma da amostra de MPS no ponto de coleta Au – 03 do período menos chuvoso.

Nos dois períodos coletados observou-se a presença pontual de Albita, Microclínio e Montmorilonita que podem ser considerados, produtos de erosão da margem.

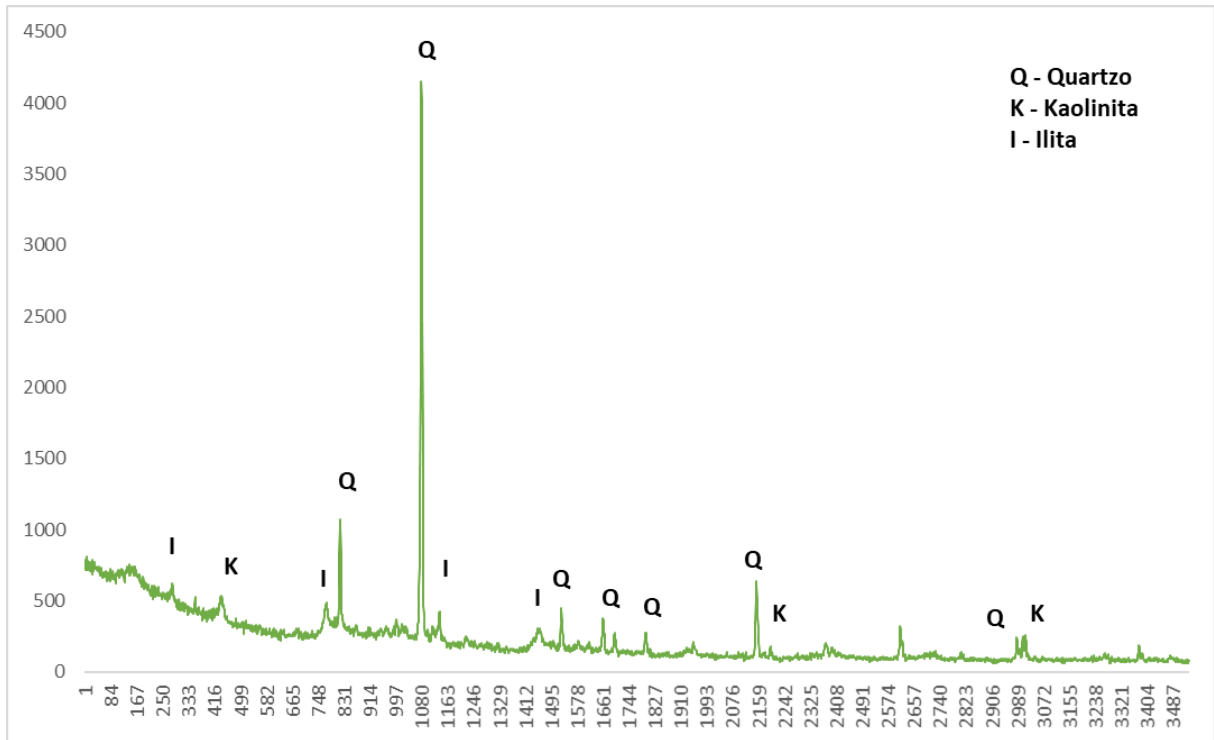


Figura 13 - Difratogramas das amostras de MPS, coletadas durante o período menos chuvoso.

5.1.3 Determinação de Carbono Orgânico (%C.O.) e Matéria Orgânica (%M.O.)

Os resultados de %CO e %MO encontrados nas amostras coletadas no período menos chuvoso e chuvoso, encontram -se na tabela 08 e 09 respectivamente.

Tabela 08 - Resultados das análises de (%) C.O. e (%) M.O. no material particulado em suspensão, coletado no período menos chuvoso.

Amostras	% C.O.	% M.O.
G - 01	1,32	2,29
COS - 01	1,28	2,21
AU - 01	0,68	1,17
AU - 02	0,53	0,93
AU - 03	2,06	3,56
AU - 04	-	-
AU - 05	1,01	1,75
AU - 06	0,23	0,41
AU - 07	1,35	2,33
AU - 08	0,14	0,24

No período menos chuvoso os valores de % C.O. variaram de 0,14% a 2,06%, com média de 0,96% e a matéria orgânica de 0,24% a 3,56%, com média de 1,65%. Os menores e maiores

teores de %CO e %MO foram encontrados nos pontos Au - 08 e Au - 03 respectivamente, não foi possível determinar as concentrações de M.O. e C.O no ponto Au - 04, por não haver material suficiente para a repetição da análise.

Tabela 09 - Resultados das análises de (%) C.O. e (%) M.O. no material particulado em suspensão, coletado no período chuvoso.

Amostras	% C.O.	% M.O.
G - 01	0,63	1,09
COS - 01	0,24	0,42
AU - 01	0,31	0,53
AU - 02	0,34	0,59
AU - 03	0,44	0,77
AU - 04	0,37	0,64
AU - 05	2,34	4,04
AU - 06	1,44	2,49
AU - 07	1,05	1,81
AU - 08	0,59	1,03

No período chuvoso os valores de % C.O. variaram de 0,24% a 2,34%, com média 0,78% e a matéria orgânica de 0,42% a 4,04%, com média de 1,34%. Os menores e maiores teores de %C.O. e %M.O. foram encontrados nos pontos Cos - 01 e Au - 05 respectivamente.

Nas figuras 14 e 15, encontram-se a comparação dos valores de C.O. e M.O., nos períodos Menos Chuvoso e Chuvoso.

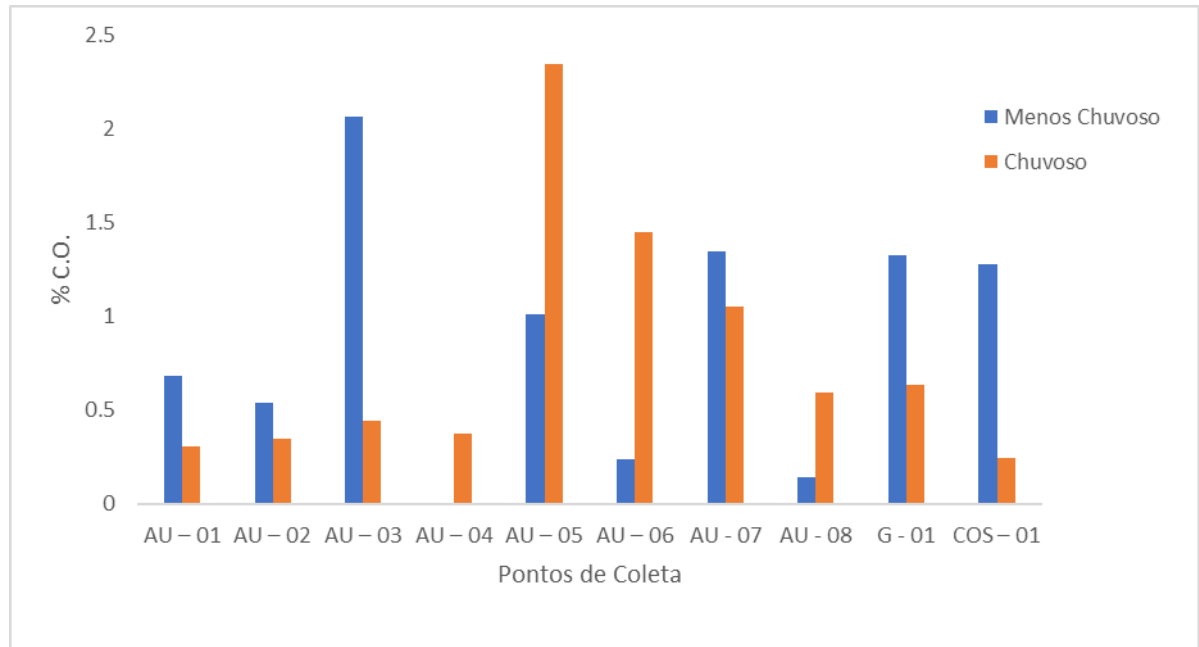


Figura 14 - Resultados de % C.O. nos períodos menos chuvoso e chuvoso.

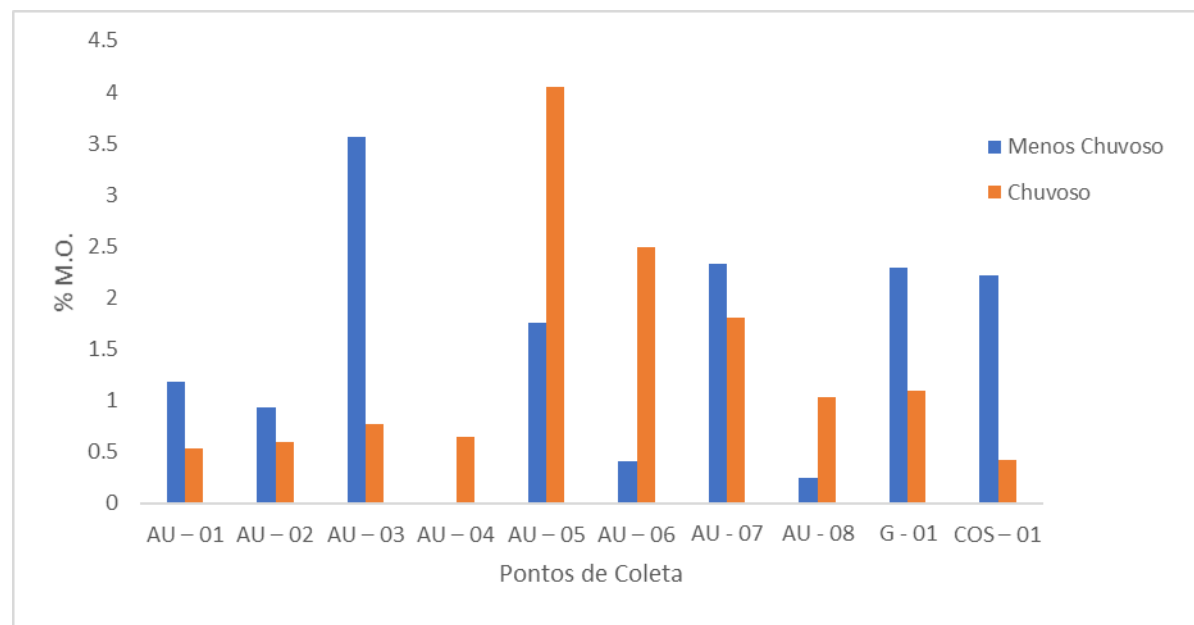


Figura 15 - Resultados de % M.O. nos períodos Menos chuvoso e chuvoso.

Nos gráficos, observam-se maiores teores de C.O. e M.O. durante o período menos chuvoso nos pontos G - 01, Cos - 01, Au - 01, Au - 02, Au - 03 e Au - 07 e durante o período chuvoso, nos pontos Au - 05, Au - 06 e Au - 08.

A concentração de C.O. e M.O, em material particulado em suspensão, detectados no rio Aurá, encontram-se abaixo dos valores encontrados na região amazônica. Em estudos realizados por Zell *et al.*, 2013, no qual o carbono orgânico e a matéria orgânica foram

determinados no material particulado em suspensão dos rios Amazonas, Negro, Solimões e Tapajós. Para C.O. verificou-se as concentrações médias de 3,00%, para o rio Solimões, 23,00% para o rio Negro, 2,00% para o rio Madeira, 3,25% para o rio Amazonas e 22,00% para o rio Tapajós. Já para M.O. encontrou-se as concentrações médias de 5,17%, para o rio Solimões, 39,65% para o rio Negro, 3,45% para o rio Madeira, 5.60% para o rio Amazonas e 37.98% para o rio Tapajós.

5.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS

5.2.1 Parâmetros físico-químicos

As caracterizações físico-químicas da água e de soluções aquosas têm como objetivo identificar e quantificar os elementos e espécies iônicas presentes nesses compostos e associar os efeitos de suas propriedades às questões ambientais, permitindo a compreensão dos processos naturais ou alterações no ambiente. Os teores determinados nas amostras analisadas são comparados aos padrões conhecidos, os quais são especificados em portarias e resoluções legais, que dão subsídios aos laboratórios na expedição de seus laudos (Parron *et al.* 2011). Os resultados das análises realizadas foram comparados aos valores especificados na resolução CONAMA N°357/2005, para águas superficiais e a Portaria Consolidada N°05/2017, do Ministério da Saúde, para águas de consumo, pois a população que mora nas proximidades do Rio Aurá, acaba consumindo a água do rio.

Os resultados dos parâmetros físico-químicos analisados, são mostrados nas tabelas 10 e 11.

Tabela 10 - Resultados dos parâmetros físico-químicos, das amostras coletadas no período menos chuvoso.

Pontos	Temperatura (°C)	pH	STD (mg L ⁻¹)	Salinidade (PSU)	Condutividade (uS/cm)	Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)
G - 01	29,53	5,56	80	0,07	159	2,89
COS - 01	29,38	6,64	80	0,07	160	3,05
AU - 01	27,79	5,23	48	0,04	96	3,37
AU - 02	29,31	5,15	44	0,04	87	3,35
AU - 03	29,08	5,04	46	0,04	92	3,29
AU - 04	29,83	6,58	42	0,03	85	3,18
AU - 05	28,04	5,2	51	0,05	102	3,43
AU - 06	27,98	5,17	53	0,05	105	3,42
AU - 07	27,55	5,31	56	0,05	112	3,05
AU - 08	27,77	5,35	61	0,06	121	2,98

Tabela 11 - Resultados dos parâmetros físico-químicos, das amostras coletadas no período chuvoso.

Pontos	Temperatura (°C)	pH	STD (mg L ⁻¹)	Salinidade (PSU)	Condutividade (uS/cm)	Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)
G - 01	28,78	7,08	17	0,01	28	4,74
COS - 01	28,69	8,15	17	0,01	28	4,62
AU - 01	28,65	7,12	18	0,01	30	4,75
AU - 02	28,56	7,28	35	0,02	58	4,44
AU - 03	28,42	7,39	43	0,03	70	4,01
AU - 04	27,6	7,42	58	0,04	93	3,2
AU - 05	27,44	7,58	74	0,05	119	3,09
AU - 06	27,07	7,7	171	0,07	161	2,7
AU - 07	26,43	7,82	154	0,11	244	2,46
AU - 08	26,78	8,45	396	0,29	630	2,6

A temperatura das amostras, no período menos chuvoso, variou de 27,55 a 29,83°C, com média de 28,63°C. No período chuvoso, houve variação de 26,43 a 28,78°C, com média de 27,84°C.

A legislação brasileira não estipula valores quanto à temperatura, mas esta é de extrema importância, pois influencia diretamente outros parâmetros, tais como, pH e OD.

O pH das amostras de águas superficiais coletadas, durante o período menos chuvoso, apresentou variação de 5,04 a 6,64, com média de 5,52. No período chuvoso, observou-se a variação de 7,08 a 8,45, com média de 7,59.

A portaria de consolidação N° 05/2017, do Ministério da Saúde, estabelece como padrão de potabilidade, uma faixa de valores que vai de 6,0 a 9,5. Já a resolução Conama N° 357/2005, estabelece como padrão para águas doces, do tipo classe 1, uma faixa de valores que vai de 6,0 a 9,0.

Os valores de pH ligeiramente ácidos observados, principalmente no período menos chuvoso, refletem o pH ácido típico das águas amazônicas e isto se dá pela cobertura vegetal densa que, a partir de sua decomposição nos solos, gera ácidos orgânicos que apresentam grupos carboxílicos (-COOH), que dissociam, liberando H⁺, e reduzindo o pH das águas (Freddo Filho 2018). Outro fator a ser considerado é a existência de atividades antrópicas no local, com potencial significativo para alterar o pH da água.

Nos resultados de STD das águas coletadas durante o período menos chuvoso, observou-se a variação de 42 a 80 mg L⁻¹, com média de 56,1 mg L⁻¹. No período chuvoso, apresentou variação de 17 a 396 mg L⁻¹, com média de 98,3 mg L⁻¹.

O STD mede a concentração de substâncias iônicas e é expressa em mg L^{-1} . Todas as amostras estão de acordo com os padrões aceitos pela Portaria de consolidação N° 05/2017, que estabelece o Valor Máximo Permitido (VMP) para STD de 1.000 mg/L para água potável e pela resolução CONAMA 357/2005, que estabelece o valor máximo permitido para STD de 500 mg/L .

A condutividade das amostras coletadas durante o período menos chuvoso, variou de 80 a 160 uS/cm , com média de 111,9 uS/cm . Durante o período chuvoso, observou-se a variação de 28,0 a 630,0 uS/cm , com média de 146,1 uS/cm .

A legislação brasileira não estipula valores quanto à condutividade elétrica, mas valores que ultrapassem 150 uS/cm podem estar relacionados a ambientes impactados negativamente. Valores superiores a este podem gerar sabor desagradável à água, afetando diretamente sua potabilidade e capacidade para consumo. (Freddo Filho 2018).

Os resultados de oxigênio dissolvido nas amostras de águas superficiais, durante o período menos chuvoso, variaram de 2,89 a 3,43 mg L^{-1} , com média de 3,20 mg L^{-1} . Durante o período chuvoso, as concentrações de OD variaram de 2,46 a 4,75 mg L^{-1} , com média de 3,661 mg L^{-1} .

A legislação brasileira, CONAMA N° 357/2005, para águas doces classes 1, estabelece valores de OD não inferiores a 6,0 mg L^{-1} . Todas as amostras estão em desacordo com os padrões estabelecidos pela legislação.

O OD na água reflete diretamente os efeitos da poluição dos corpos hídricos por despejos orgânicos. Seus níveis de concentração em corpos hídricos dependem diretamente do processo fotossintético, da respiração e da decomposição de matéria orgânica em meio aquático. Estes fenômenos dependem da intensidade da luz e da temperatura, que variam diretamente em regiões tropicais (Esteves 1998, Von Sperling 2014).

Com relação a salinidade das amostras coletadas no período menos chuvoso, observou-se uma variação de 0,03 a 0,07%, com média de 0,05%. No período chuvoso, ocorreu uma variação de 0,01 a 0,29%, com média de 0,064%.

A resolução CONAMA N° 357/2005, estabelece como padrão para águas doces, do tipo classe 1, valores inferiores ou iguais a 0,05%. Algumas amostras, coletadas na área de estudo, estão acima do valor permitido. Esses valores podem ser justificados pela influência da maré, que age sobre a região amazônica.

5.2.2 Principais Cátions e Ânions

Nas tabelas 12 e 13 encontram-se os dados dos principais cátions e ânions analisados, nos períodos menos chuvoso e chuvoso, respectivamente.

Tabela 12 - Concentrações (em mg.L⁻¹) dos principais cátions e ânions, no período menos chuvoso.

Ponto	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
G - 01	13,05	0,85	1,12	0,64	30,69	3,71	0,70
COS - 01	19,36	0,85	1,14	0,82	30,44	3,54	0,68
AU - 01	10,30	0,52	0,60	0,49	18,25	2,58	0,7
AU - 02	15,17	1,01	0,97	0,83	15,56	2,31	0,73
AU - 03	7,85	0,97	0,77	0,51	16,37	2,32	0,9
AU - 04	9,79	0,96	0,65	0,66	16,54	2,36	1,07
AU - 05	7,29	1,58	0,76	0,83	17,52	2,42	1,7
AU - 06	8,55	1,66	0,79	0,87	17,16	2,58	1,77
AU - 07	9,04	1,67	0,75	0,94	18,03	2,67	2,17
AU - 08	14,68	3,75	0,93	1,52	19,44	2,99	2,55

Tabela 13 - Concentrações (em mg.L⁻¹) dos principais cátions e ânions, no período chuvoso.

Ponto	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
G - 01	8,01	1,26	0,67	2,23	4,28	4,74	1,64
COS - 01	4,15	1,00	0,62	1,49	3,13	1,89	0,28
AU - 01	5,53	1,02	0,59	1,59	3,12	2,32	0,11
AU - 02	6,26	1,87	0,92	2,31	4,92	2,69	0,49
AU - 03	6,46	2,38	1,06	2,27	6,17	2,47	0,64
AU - 04	10,78	2,63	1,23	2,79	8,14	5,46	0,90
AU - 05	12,87	2,58	1,31	3,11	9,15	4,51	0,94
AU - 06	12,78	4,74	1,88	4,76	12,46	6,16	1,18
AU - 07	12,14	6,76	2,26	6,63	14,82	5,84	1,04
AU - 08	12,12	5,14	2,52	8,50	12,42	7,09	0,77

A Portaria Consolidada N° 05, do Ministério Brasileiro de Saúde, e a resolução CONAMA N° 357/2005, estabelecem como padrão de potabilidade os parâmetros de Cloreto

(Cl⁻), Sulfato (SO₄²⁻), Nitrito (NO₂⁻) e Nitrato (NO₃⁻). Nas amostras analisadas, determinou-se as concentrações de Cl⁻, SO₄²⁻ e NO₃⁻, sendo os valores encontrados dentro dos limites estabelecidos na legislação.

A classificação química das águas analisadas foi realizada a partir do diagrama de Piper e as tendências das águas obtidas através dos diagramas de Stiff e de Schoeller – Berkallof. Através desses diagramas é possível identificar as características químicas das águas e as semelhanças entre vários tipos de águas (Bonotto & Mancini 1992, Terra *et al.* 2012).

Os diagramas de Piper, gerados para os períodos menos chuvoso e chuvoso, encontram-se nas figuras 16 e 17, respectivamente.

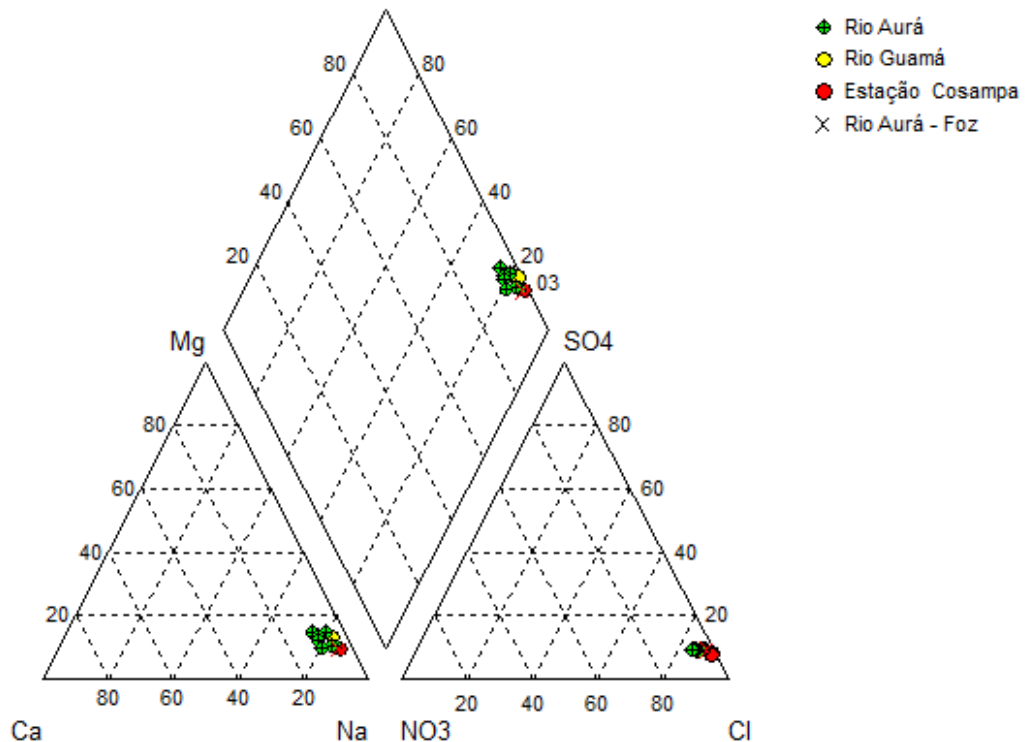


Figura 16 - Diagrama de Piper, representando as amostras coletadas no período menos chuvoso.

Durante o período menos chuvoso, as amostras de água coletadas, foram classificadas como sódio cloretado, sendo o cátion mais abundante o sódio e o ânion predominante o cloreto. Esta tendência deve-se a influência da água da chuva, que é frequente na região.

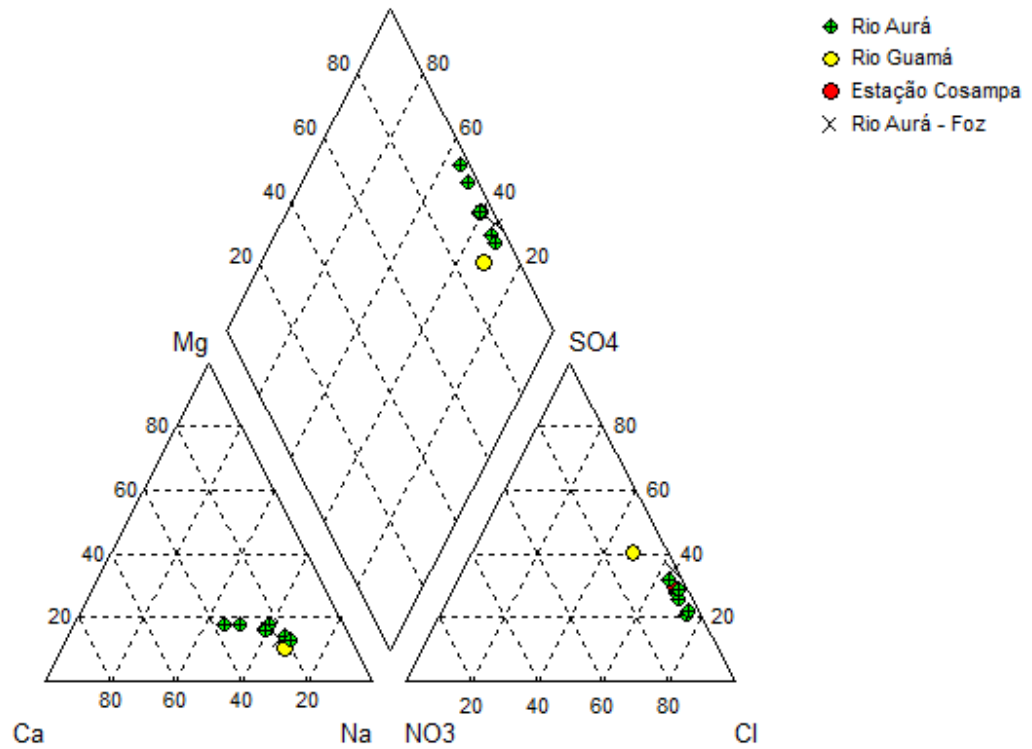


Figura 17 - Diagrama de Piper, representando as amostras coletadas no período chuvoso.

Os diagramas de Stiff, observados nas figuras 18 e 20, permitem identificar a tendência das amostras e o agrupamento conforme sua semelhança ou distinção.

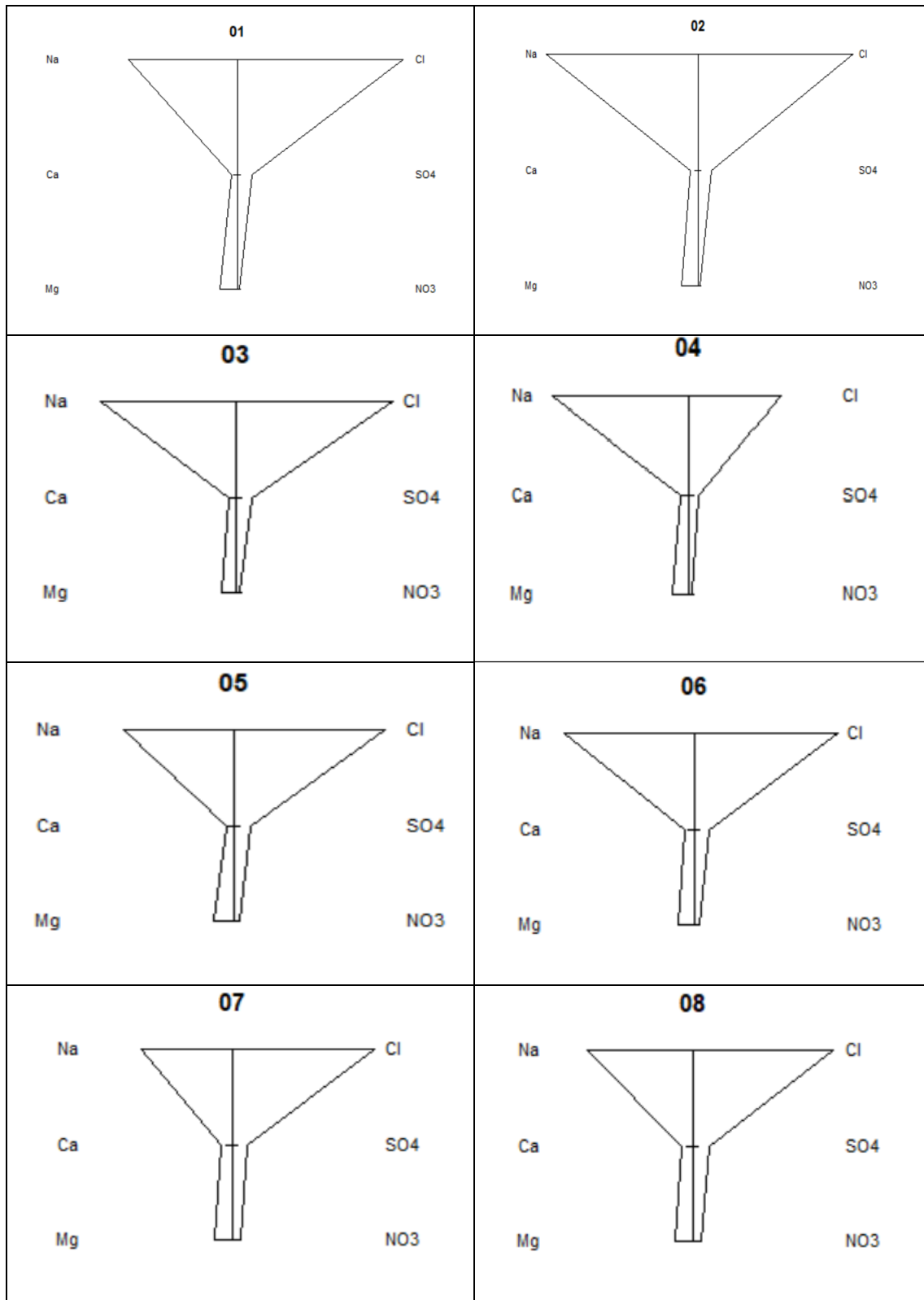


Figura 18 - Diagramas de Stiff, representando as amostras coletadas no período menos chuvoso.

Observa-se que as amostras do período menos chuvoso, possuem tendências semelhantes. Verifica-se ainda que todas as amostras possuem tendências sódio – cloretadas. O diagrama de Schoeller – Berkhalof, também mostra a tendência sódio – cloretada das águas (figura 19).

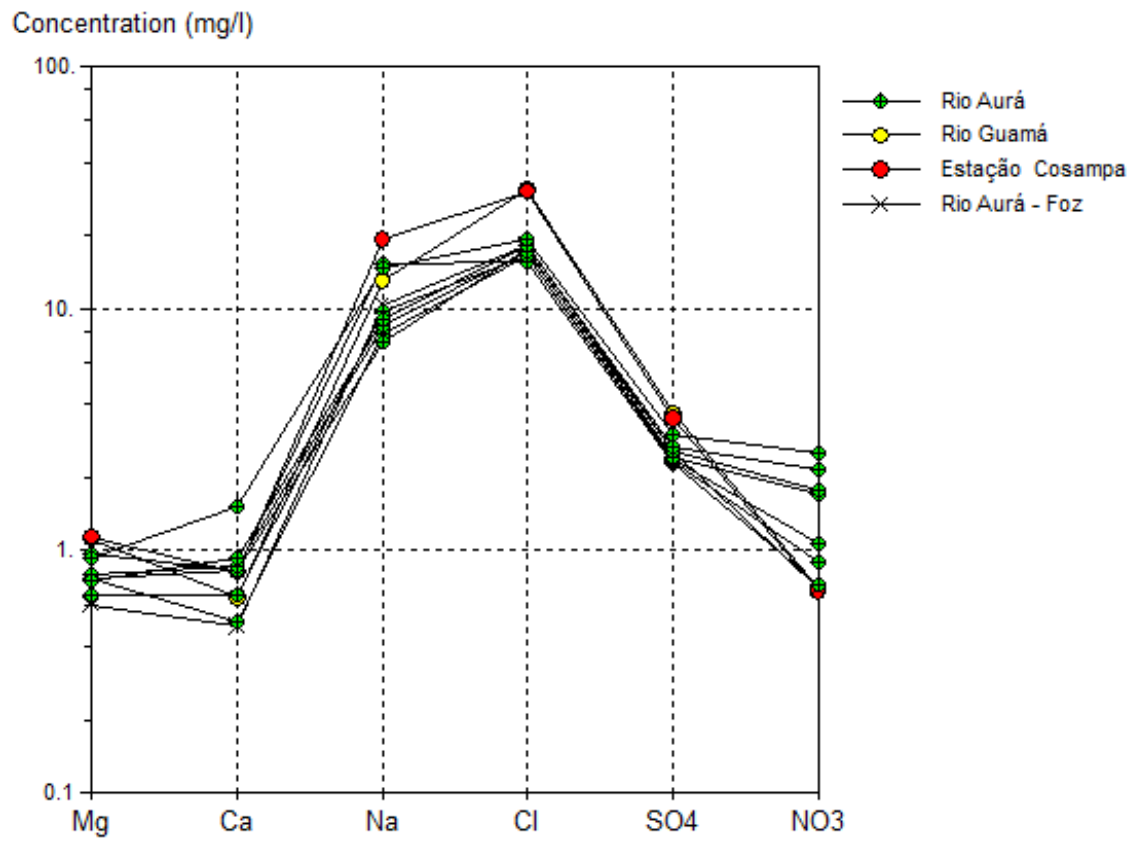


Figura 19 - Diagrama de Schoeller – Berkalof, representando as tendências das amostras coletadas no período menos chuvoso.

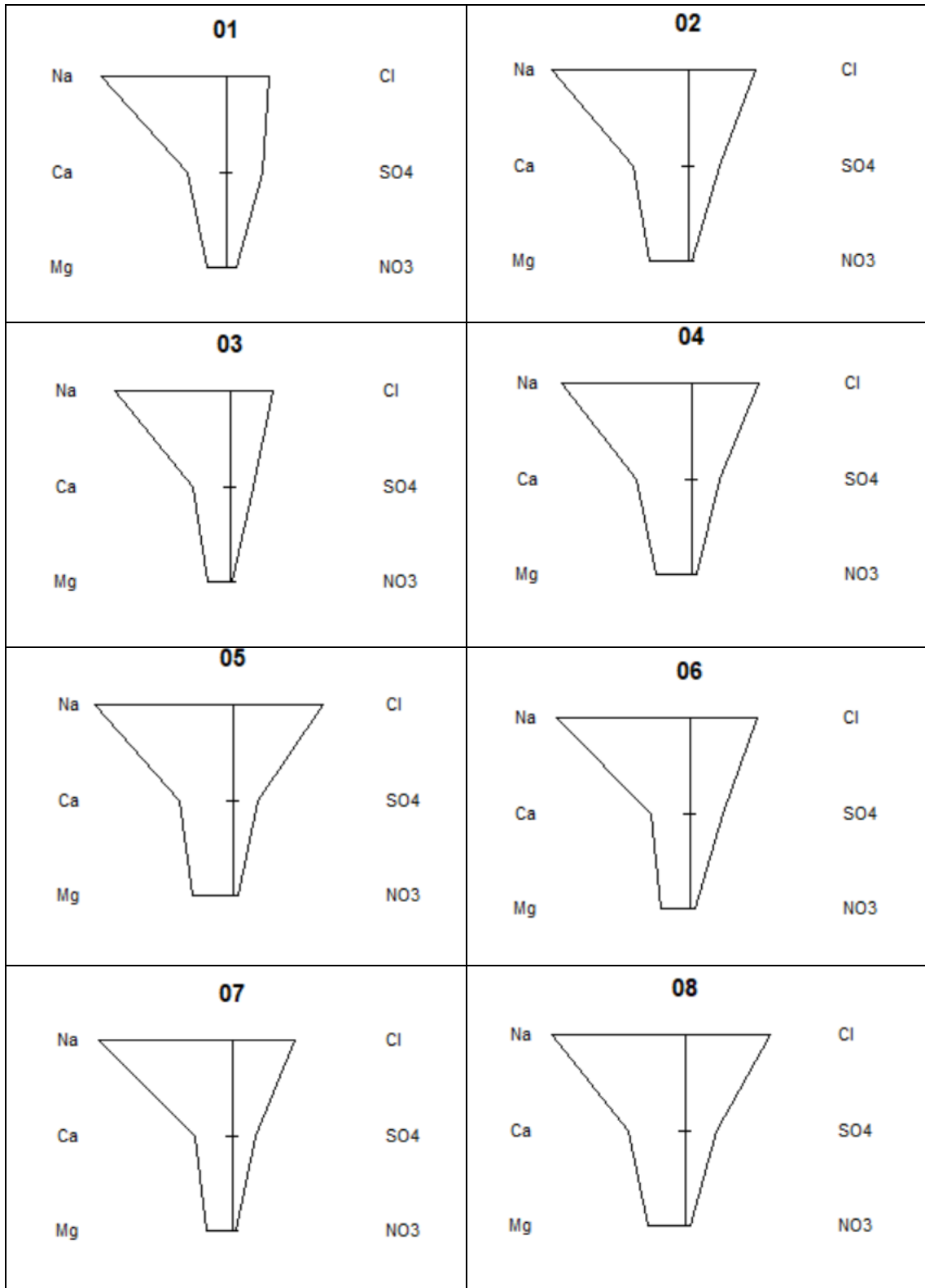


Figura 20 - Diagramas de Stiff, representando as amostras coletadas no período chuvoso.

Observa-se que as amostras do período chuvoso, possuem tendências semelhantes. Verifica-se ainda que todas as amostras possuem tendências sódicas, com uma maior

concentração de cátions em relação aos ânions. Já o diagrama de Schoeller – Berkallof (figura 21), mostra a predominância dos íons catiônicos Sódio (Na^+) e Cálcio (Ca^{2+}) e do ânion Cloreto (Cl^-).

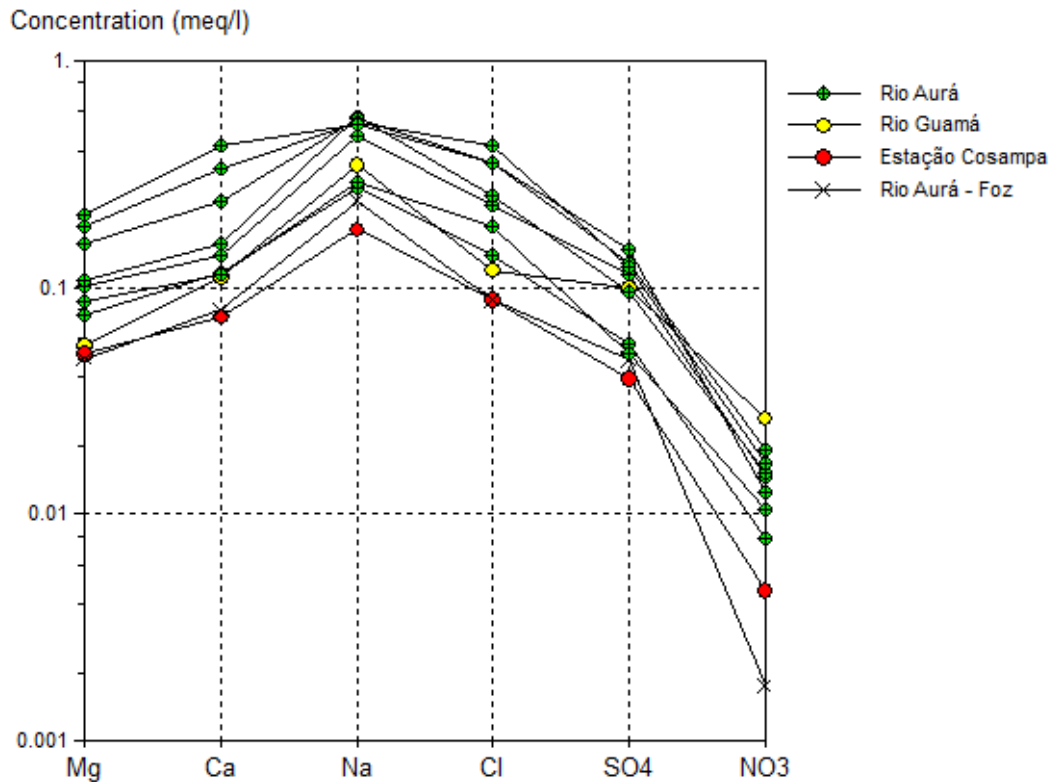


Figura 21 - Diagrama de Schoeller – Berkallof, representando as tendências das amostras coletadas no período chuvoso.

5.3 DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICICLICOS AROMATICOS.

5.3.1 Validação de parâmetros de método para determinação de HPA

5.3.1.1 Fidelidade

A fidelidade do tempo de retenção (em triplicata) foi estimada durante o período de análise em dias diferenciados (A1, A2 e A3) utilizando o tempo de retenção do Antraceno (Padrão Mix certificado). No caso da repetibilidade da área (em triplicata), a fidelidade foi estimada da mesma forma (Tabela 14).

Tabela 14 - Dados da estimativa da fidelidade através da repetibilidade do composto Antraceno (padrão certificado).

	Área do Pico			Tempo de Retenção		
	A1	A2	A3	A1	A2	A3
	6835169,5	6339275,04	6635339,19	10,42	10,41	10,44
	6691167,79	6229459,56	6431461,36	10,39	10,43	10,45
	6727979,54	6458459,49	6225067,21	10,44	10,44	10,47
MÉDIA	6751438,94	6342398,03	6430622,59	10,42	10,43	10,45
DP	74812,30	114531,90	205137,28	0,03	0,02	0,02
CV (%)	1,11	1,81	3,19	0,24	0,15	0,15

Para a estimativa da fidelidade do método analítico, o cálculo do CV não ultrapassou 4%, enquanto que para a repetibilidade, o CV foi inferior a 1%. Esses valores podem ser considerados valores satisfatórios segundo Lanças (2004).

5.3.1.2 Linearidade

Para este trabalho, foram construídas curvas de calibração com as 6 concentrações em triplicata, na faixa de 10 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ cujos respectivos coeficientes de correlação (r), coeficiente de determinação (r^2) e curvas analíticas estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Parâmetros utilizados na curva de calibração.

Compostos	Curva Analítica - Equação	r	r^2
Acenaftaleno	$y = 24806x - 216546$	0,9991	0,9982
Acenafteno	$y = 76006x - 336376$	0,9996	0,9992
Antraceno	$y = 86016x - 2E+6$	0,9974	0,9949
Benzo(a)antraceno	$y = 13649x - 349812$	0,9967	0,9935
Benzo(a)pireno	$y = 42565x - 818179$	0,9980	0,9960
Benzo(b)fluoranteno	$y = 54924x - 1E+6$	0,9979	0,9959
Benzo(ghi)perileno	$y = 43550x - 957813$	0,9984	0,9969
Benzo(k)fluoranteno	$y = 65713x - 2E+6$	0,9929	0,9858
Criseno	$y = 17465x - 467589$	0,9970	0,9940
Dibenzo (a,h) antraceno	$y = 43275x - 894092$	0,9980	0,9961
Fenantreno	$y = 54587x - 519140$	0,9982	0,9965
Fluoranteno	$y = 16756x - 394780$	0,9967	0,9934
Fluoreno	$y = 35764x - 739481$	0,9968	0,9936
Indeno (1,2,3-cd)perileno	$y = 30740x - 571186$	0,9990	0,9980
Naftaleno	$y = 63613x + 481496$	0,9995	0,9991
Pireno	$y = 15799x - 661853$	0,9965	0,9930

Quanto mais próximo de 1,0 for o coeficiente de correlação linear, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados (Ribani *et al.* 2004). O INMETRO recomenda um coeficiente de correlação acima de 0,90. Os coeficientes lineares encontrados a partir das curvas de calibração de cada composto foram maiores que 0,90, podendo-se concluir que o modelo de regressão linear proposto foi adequado para a quantificação dos analitos.

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

Para a determinação dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) instrumental foram construídas curvas de calibração dos padrões de HPA em nove diferentes concentrações, na faixa de 10,0 a 500,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) determinados no presente estudo estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) dos HPA estudados.

Compostos	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Acenaftaleno	1,34	4,05
Acenafteno	1,26	3,82
Antraceno	2,16	6,54
Benzo(a)antraceno	1,72	5,20
Benzo(a)pireno	1,35	4,10
Benzo(b)fluoranteno	2,31	7,00
Benzo(ghi)perileno	2,79	8,45
Benzo(k)fluoranteno	1,29	3,90
Criseno	1,55	4,70
Dibenzo (a,h) antraceno	1,95	5,90
Fenentreno	2,24	6,80
Fluoranteno	1,59	4,83
Fluoreno	2,29	6,94
Indeno (1,2,3-cd)perileno	2,92	8,84
Naftaleno	3,12	9,45
Pireno	1,84	5,57

O Limite de detecção (LD) é a menor quantidade de um analito que pode ser detectada. Na prática, o LD é determinado como a menor concentração do analito que pode ser diferenciada com segurança do ruído do sistema (Lanças 2004). O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão e com uma fidelidade determinada aceitável (Lanças 2004). O LD e o LQ foram estimados através de diluições sucessivas, nas quais os picos ainda se apresentassem definidos.

5.3.1.4 Precisão

A precisão é um termo geral que pretende avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos sobre uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas (Castro *et al.* 2000). Portanto, a precisão mede a capacidade de repetir (em condições experimentais muito próximas) ou reproduzir (em condições experimentais não tão próximas) um resultado analítico. Para avaliar a precisão do método uma amostra com concentração conhecida ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) foi injetada 10 vezes. A precisão foi determinada em condições de repetibilidade, a qual pode ser medida a partir do cálculo do desvio padrão (S) ou coeficiente de variação (CV). Como pode ser visto na Tabela 17, o CV calculado para o método variou de 1,84% para o naftaleno a 10,31% para indeno (1,2,3-cd)perileno. A Tabela 17 apresenta os resultados dos desvios padrão e dos coeficientes de variação encontrados para os HPA estudados.

Tabela 17 - Determinação da precisão dos compostos (desvio padrão (σ) e coeficiente de variação (CV %)).

Compostos	Média (μgL^{-1})	Dp (σ)	CV(%)
Acenaftaleno	99,53	3,81	3,83
Acenafteno	102,21	3,65	3,57
Antraceno	94,03	2,92	3,11
Benzo(a)antraceno	83,47	2,00	2,39
Benzo(a)pireno	82,55	5,95	7,20
Benzo(b)fluoranteno	82,04	4,87	5,93
Benzo(ghi)perileno	89,35	6,37	7,13
Benzo(k)fluoranteno	89,03	5,48	6,16
Criseno	87,11	2,79	3,20
Dibenzo (a,h) antraceno	83,24	5,58	6,71
Fenentreno	97,11	4,29	4,41
Fluoranteno	87,00	2,24	2,58
Fluoreno	104,63	2,72	2,60
Indeno (1,2,3-cd)perileno	90,13	9,29	10,31
Naftaleno	107,12	1,97	1,84
Pireno	99,46	2,04	2,05

Em métodos de análise de traços ou impurezas são aceitos CV de até 20%, dependendo da complexidade da amostra (Ribani *et al.* 2004). Os coeficientes de variação (%CV) nesse estudo, não ultrapassaram 10,31%, estando dentro dos limites de precisão aceitáveis para o método.

5.3.1.5 Exatidão (Recuperação do padrão interno)

A exatidão, definida como a concordância entre o valor real do analito na amostra e o estimado pelo processo analítico, constitui a chave para o propósito da validação (Brito *et al.* 2003). A recuperação é dada em função da relação da concentração do analito adicionado no início e a concentração obtida no final da extração. Os limites para recuperação, indicados pela literatura variam entre 70 a 120% (INMETRO 2018, Ribani *et al.* 2004).

Esse cálculo é feito de maneira indireta, através da comparação com valores obtidos a partir da adição de um padrão interno a amostra no início do processo de extração. Pelo percentual de recuperação do padrão interno calcula-se a recuperação dos HPA encontrados na amostra (Sodré 2014).

Neste trabalho, as recuperações dos padrões internos, variaram de 83,76% para o Benzo (A) Pireno d¹² a 97,62% para o Acenafteno d¹⁰. As concentrações de HPA encontradas nas amostras, foram corrigidas de acordo com as recuperações dos padrões internos.

5.3.1.6 Seletividade

Seletividade é a capacidade do método em detectar o analito de interesse na presença de outros componentes da matriz (Brito *et al.* 2003). É um parâmetro de grande importância na análise de amostras complexas. Em geral, uma forma simples de verificar a seletividade de um método cromatográfico é observar a presença de picos na região do tempo de retenção do analito de interesse, injetando amostras em branco (Lanças 2004). Para o teste de seletividade, utilizou-se o ensaio em branco dos solventes de extração, repetidos 10 vezes. Os solventes foram expostos aos mesmos procedimentos de extração e *clean – up*, e injetados no cromatografo.

5.3.2 Determinação de HPA no material particulado em suspensão

Nas tabelas 18 e 19, encontram-se os resultados obtidos nas análises de HPA em material particulado em suspensão, nos períodos chuvoso e menos chuvoso, respectivamente.

Dos 16 HPA estudados, foram detectados 10 compostos no período menos chuvoso e 15 compostos no período chuvoso. Os valores de HPA totais encontrados variaram de < LQ a 2.552,76 µg L⁻¹, com média de 950,99 µg L⁻¹ no período menos chuvoso e no período chuvoso

ocorreu a variação de < LQ a $2.901,59 \mu\text{g L}^{-1}$, com média de $1.122,44 \mu\text{g L}^{-1}$. O somatório dos limites de quantificação dos HPA foi $96,09 \mu\text{g L}^{-1}$. Dentre os compostos analisados destacou-se o pireno, com as maiores concentrações, tanto no período menos chuvoso ($555,74 \mu\text{g L}^{-1}$), quanto no período chuvoso ($604,84 \mu\text{g L}^{-1}$).

Os gráficos das figuras 22 e 23, mostram os valores dos somatórios de HPA leves, pesados e totais em $\mu\text{g L}^{-1}$ nos dois períodos de coleta. No período menos chuvoso os pontos G - 01, Cos - 01, e Au - 08, mostraram concentrações acima de $1.500 \mu\text{g L}^{-1}$. No período Chuvoso os pontos G - 01, Cos - 01 e Au - 06 obtiveram concentrações acima de $1.500 \mu\text{g L}^{-1}$.

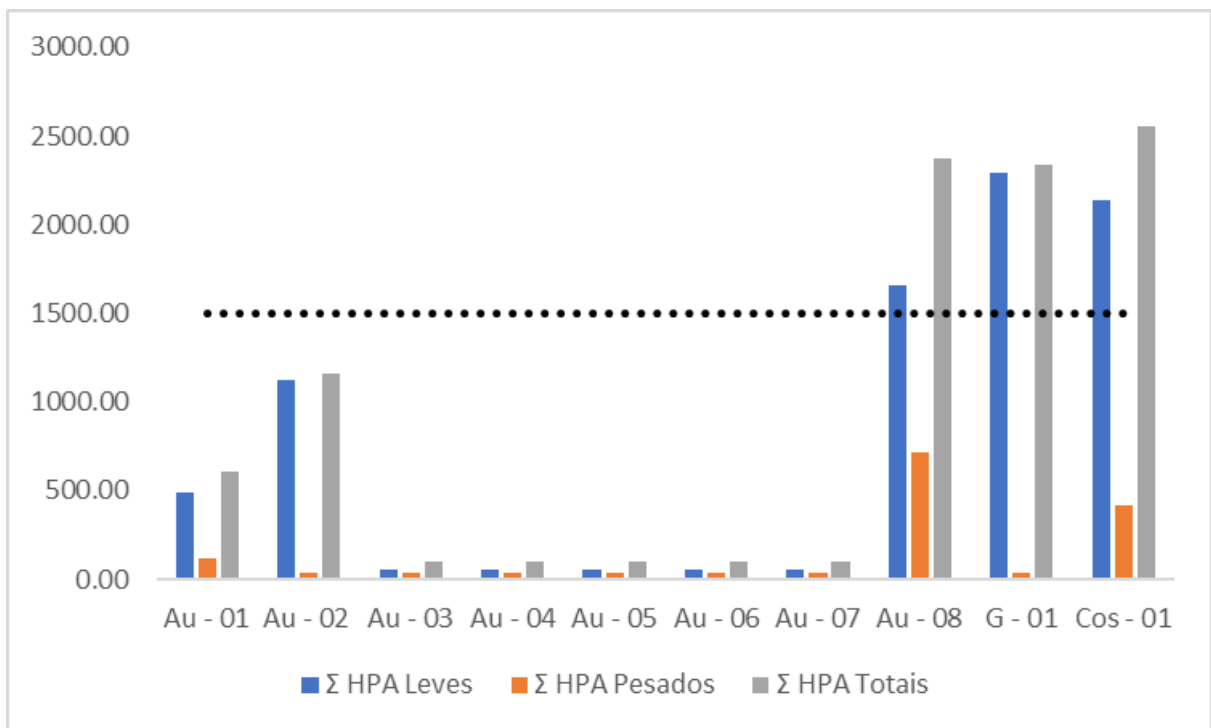


Figura 22 - Σ HPAs totais, Σ HPAs leves e Σ HPAs pesados ($\mu\text{g L}^{-1}$) no período menos chuvoso.

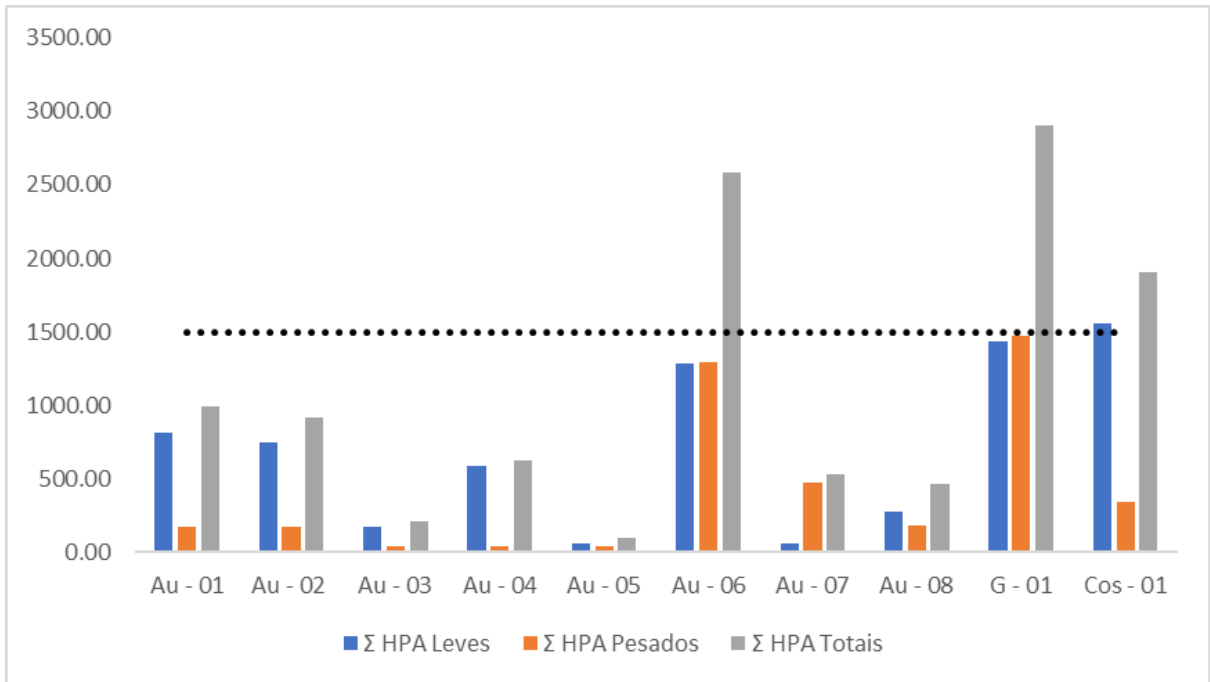


Figura 23 - ΣHPAs totais, ΣHPAs leves e ΣHPAs pesados (µg L⁻¹) no período chuvoso.

Tabela 18 - Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) de HPA durante o período menos chuvoso.

	PONTOS DE COLETA									
	Au - 01	Au - 02	Au - 03	Au - 04	Au - 05	Au - 06	Au - 07	Au - 08	G - 01	Cos - 01
Acenaftaleno	54,55	97,00	4,05*	4,05*	4,05*	4,05*	4,05*	127,82	130,45	174,60
Acenafteno	3,82*	3,82*	3,82*	3,82*	3,82*	3,82*	3,82*	3,82*	90,00	3,82*
Antraceno	165,01	258,36	6,54*	6,54*	6,54*	6,54*	6,54*	368,01	6,54*	465,03
Benzo(a)antraceno	5,20*	5,20*	5,20*	5,20*	5,20*	5,20*	5,20*	5,20*	5,20	5,20
Benzo(a)pireno	79,51	4,10*	4,10*	4,10*	4,10*	4,10*	4,10*	4,10*	4,10*	384,44
Benzo(b)fluoranteno	7,00*	7,00*	7,00*	7,00*	7,00*	7,00*	7,00*	7,00*	7,00*	7,00*
Benzo(ghi)perileno	8,45*	8,45*	8,45*	8,45*	8,45*	8,45*	8,45*	8,45*	8,45*	8,45*
Benzo(k)fluoranteno	3,90*	3,90*	3,90*	3,90*	3,90*	3,90*	3,90*	3,90*	3,90*	3,90*
Criseno	4,70*	4,70*	4,70*	4,70*	4,70*	4,70*	4,70*	4,70*	4,70*	4,70*
Dibenzo (a,h) antraceno	5,90*	5,90*	5,90*	5,90*	5,90*	5,90*	5,90*	330,86	5,90*	5,90*
Fenantreno	6,80*	6,80*	6,80*	6,80*	6,80*	6,80*	6,80*	6,80*	847,01	6,80*
Fluoranteno	4,83*	261,80	4,83*	4,83*	4,83*	4,83*	4,83*	282,91	383,57	471,25
Fluoreno	103,43	229,75	6,94*	6,94*	6,94*	6,94*	6,94*	246,88	396,36	413,55
Indeno (1,2,3-cd)perileno	8,84*	8,84*	8,84*	8,84*	8,84*	8,84*	8,84*	359,78	8,84*	8,84*
Naftaleno	24,03	9,45*	9,45*	9,45*	9,45*	9,45*	9,45*	60,27	69,29	151,38
Pireno	121,18	243,27	5,57*	5,57*	5,57*	5,57*	5,57*	555,74	363,67	437,90
Σ HPA Leves	493,54	1120,15	57,90	57,90	57,90	57,90	57,90	1662,14	2296,78	2134,23
Σ HPA Pesados	113,60	38,19	38,19	38,19	38,19	38,19	38,19	714,10	38,19	418,53
Σ HPA Totais	607,14	1158,34	96,09	96,09	96,09	96,09	96,09	2376,24	2334,97	2552,76

* Limites de Quantificação

Tabela 19 - Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) de HPA durante o período chuvoso,

	PONTOS DE COLETA									
	Au - 01	Au - 02	Au - 03	Au - 04	Au - 05	Au - 06	Au - 07	Au - 08	G - 01	Cos - 01
Acenaftaleno	68,09	70,18	4,05	4,05	4,05	138,44	4,05	4,05	4,05	4,05
Acenafteno	3,82	3,82	3,82	3,82	3,82	3,82	3,82	3,82	43,00	3,82
Antraceno	198,38	195,65	6,54	193,76	6,54	6,54	6,54	166,77	274,86	424,30
Benzo(a)antraceno	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	456,54	5,20	5,20	5,20	5,20
Benzo(a)pireno	138,71	4,10	4,10	4,10	4,10	4,10	4,10	4,10	220,85	4,10
Benzo(b)fluoranteno	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	477,50	7,00
Benzo(ghi)perileno	8,45	8,45	8,45	8,45	8,45	561,87	443,11	8,45	8,45	316,45
Benzo(k)fluoranteno	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90	3,90
Criseno	4,70	4,70	4,70	4,70	4,70	515,02	4,70	4,70	4,70	4,70
Dibenzo (a.h) antraceno	5,90	138,58	5,90	5,90	5,90	352,93	5,90	148,79	458,09	5,90
Fenantreno	69,34	6,80	73,16	6,80	6,80	139,37	6,80	68,65	281,57	139,31
Fluoranteno	4,83	4,83	4,83	4,83	4,83	4,83	4,83	4,83	221,61	357,26
Fluoreno	153,59	145,55	6,94	6,94	6,94	6,94	6,94	6,94	191,77	6,94
Indeno (1.2.3-cd)perileno	8,84	8,84	8,84	8,84	8,84	365,28	8,84	8,84	301,63	8,84
Naftaleno	9,45	9,45	58,22	9,45	9,45	9,45	9,45	9,45	9,45	9,45
Pireno	299,23	302,66	5,57	349,10	5,57	5,57	5,57	5,57	394,94	604,84
Σ HPA Leves	816,64	748,84	173,03	588,65	57,90	1286,52	57,90	279,99	1431,16	1559,87
Σ HPA Pesados	172,80	170,87	38,19	38,19	38,19	1295,08	472,85	181,08	1470,43	346,19
Σ HPA Totais	989,44	919,71	211,22	626,84	96,09	2581,60	530,75	461,07	2901,59	1906,07

* Limites de Quantificação

Nas figuras 24 e 25 estão representados os perfis de distribuição dos 16 HPA estudados nas amostras de MPS, durante os períodos menos chuvoso e chuvoso, respectivamente.

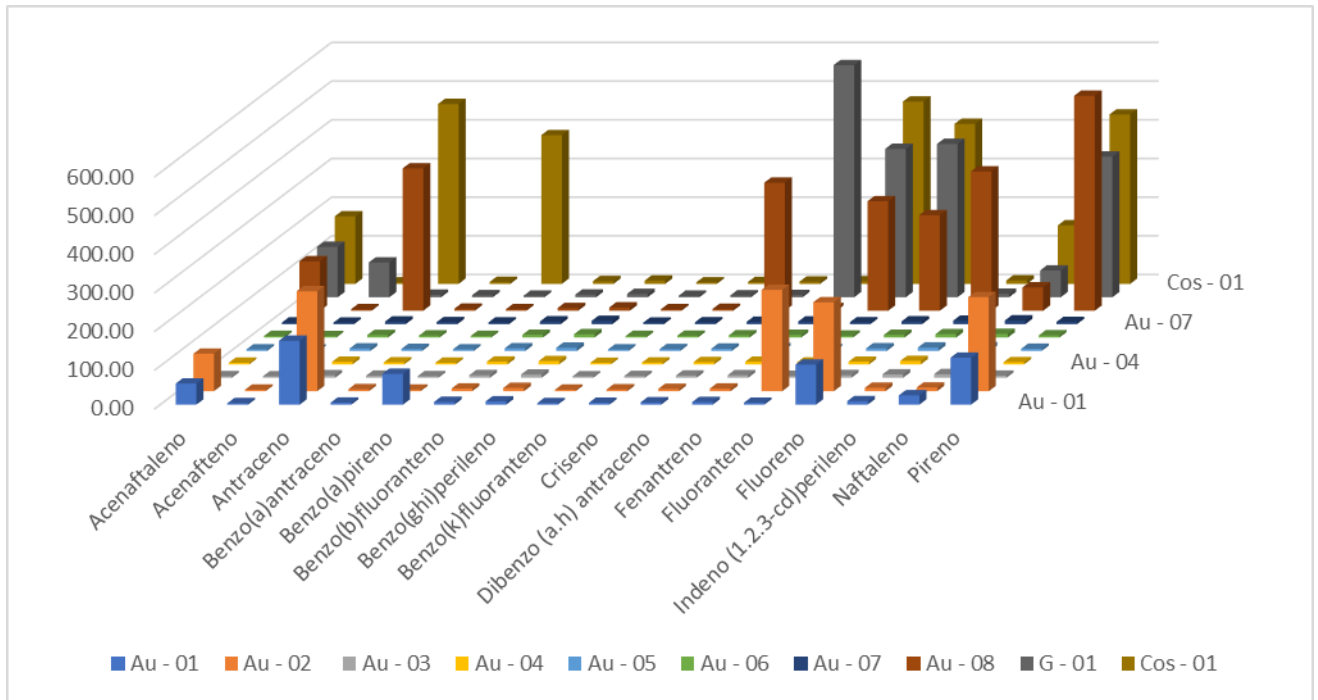


Figura 24 - Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ de HPA em material particulado em suspensão coletados no rio Aurá, durante o período menos chuvoso.

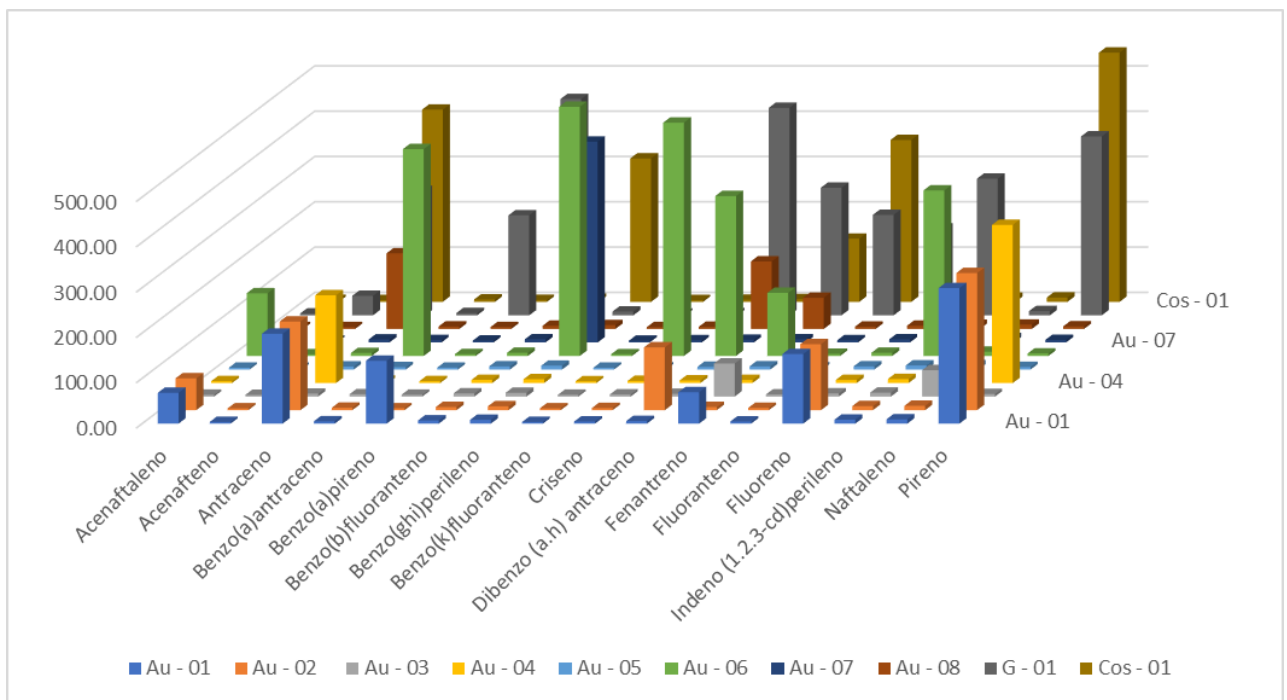


Figura 25 - Concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ de HPA em material particulado em suspensão coletados no rio Aurá, durante o período chuvoso

A distribuição dos HPA ao longo dos 10 pontos coletados no rio Aurá, apresentam um perfil de distribuição diferente nas duas coletas de campo, o que pode ser justificado pela sazonalidade, pois, a medida que os índices pluviométricos aumentam (período chuvoso), há um aumento no escoamento superficial, promovendo um crescimento no carreamento de material particulado para os rios (Costa 2014). Os compostos que apresentam maior porcentagem com relação à concentração total de HPA no material particulado, durante o período menos chuvoso, são: Pireno (18,39%); Fluoranteno (15,02%); Fluoreno (14,98%) e Antraceno (13,62%). Durante o período chuvoso foram: Pireno (17,62%); Antraceno (13,18%); Benzo (GHI) Perileno (12,29%) e Dibenzo (a, h) Antraceno (10,10%).

Os compostos fenantreno, fluoranteno, naftaleno e pireno foram relatados como os predominantes em efluentes domésticos (Qiao *et al.* 2006). Padrões de composição de hidrocarbonetos são frequentemente usados para investigar a origem desses compostos no ambiente aquático (Sodré 2014). Vários compostos do grupo de HPA podem ser associados com uma fonte de emissão específica. O fluoranteno é um constituinte do xisto betuminoso e asfalto derivado de petróleo, além de ser um produto de combustão de matéria orgânica e de combustíveis fósseis. Esse composto frequentemente resulta da combustão incompleta de uma variedade de compostos orgânicos, incluindo madeira e combustíveis fósseis. O pireno e o dibenzo(a, h) antraceno, por outro lado, tem uma origem tipicamente pirolítica, derivados de qualquer tipo de combustão incompleta (Irwin 1997, Qiao *et al.* 2006).

Os HPA podem ser divididos em dois grupos, os HPA de 2-4 anéis aromáticos (HPA Leves) e os HPA de 4 a 6 anéis aromáticos (HPA Pesados). Nas amostras coletadas, observou-se a predominância dos HPA leves, com 86,03%, no período menos chuvoso e 62,58%, no período chuvoso. A predominância de HPA de estrutura mais simples provavelmente se deve ao fato deles serem liberados para o meio hídrico, contudo, devido a sua hidrofobicidade são rapidamente adsorvidos aos particulados. Os HPA mais complexos se depositam mais rapidamente juntando-se ao sedimento de fundo (Sodré 2014).

Estudos realizados por Rodrigues (2016) determinaram a concentração de HPA em sedimentos de fundo, no Rio Aurá. Os autores observaram a presença de todos os HPA em maiores concentrações do que aqueles encontrados neste trabalho, e detectaram também uma predominância de HPA pesados.

5.3.2.1 Identificação das fontes de HPA - análise da razão diagnóstico

O perfil de emissão de HPA para uma determinada fonte depende dos processos que produzem os HPA (Manoli *et al.*, 2004). As razões diagnósticas identificam a origem da contaminação pela comparação das concentrações relativas de cada um dos HPA (fluoranteno (Flr), pireno (Pyr), benz [a] antraceno (BaA), criseno (Chr), indeno [1,2, 3-cd] pireno (IcdP), benzo [g, h, i] perileno (BghiP), antraceno (Ant), fenantreno (Phe), benzo [a] pireno (BaP), etc.) com referências bem conhecidas e, assim, é possível distinguir qualitativamente as fontes petrogênicas e pirolíticas (Wang *et al.* 2017).

A tabela 20, lista algumas razões de diagnósticas utilizadas em estudos anteriores.

Tabela 20 - Razões diagnósticos para determinação de fonte dos HPA encontradas na literatura. Fonte: Adaptada de Wang (2017).

Razão	Valor da Razão	Fonte	Referência
Σ HPA BMM/ Σ HPA AMM	< 1	Pirogênico	Zhang <i>et al.</i> 2008
	>1	Petrogênico	
Phe/Ant	> 10	Petrogênico	Yunker <i>et al.</i> 2002
	< 10	Pirogênico	
Flt/ Pyr	<1	Petrogênico	Yunker <i>et al.</i> 2002
	>1	Pirogênico	
Flt/(Flt + Pyr)	< 0,4	Petrogênico	Yunker <i>et al.</i> 2002, Ravindra, Wauters e Van Grieken, 2008
	0,4–0,5	Combustíveis Fósseis	
	> 0,5	Combustão de Grama, Madeira e Carvão	
	< 0,5	Emissões de gasolina	
BaA/(BaA + Chr)	< 0,2	Petrogênico	Akyüz & Çabuk, 2010, Yunker <i>et al.</i> , 2002
	0,2–0,35	Combustão de Carvão	
	> 0,35	Emissão veiculares/ Combustível	
InP/(InP + BghiP)	< 0,2	Petróleo	Yunker <i>et al.</i> , 2002
	0,2–0,5	Combustão de petróleo	
	> 0,5	Combustão de Carvão	
Ant / (Ant + Phe)	< 0,1	Petrogênico	Pies <i>et al.</i> , 2008
	> 0,1	Pirogênico	
Σ COMB/ Σ HPA	0,2 - 0,9	Altas frações de origem pirolítica	Lee & Dong, 2011
BaP/BghiP	< 0,6	Emissões de tráfego	Katsoyiannis <i>et al.</i> 2007
	> 0,6	Emissões de Não Tráfego	

Nas tabelas 21 e 22 encontram-se as razões diagnósticas de HPA: $\Sigma\text{HPA BMM} / \Sigma\text{HPA AMM}$, Phe / Ant , $\text{Ant} / (\text{Ant} + \text{Phe})$, $\text{BaA} / (\text{BaA} + \text{Chr})$, $\text{IcdP} / (\text{IcdP} + \text{BghiP})$, Flt / Pyr , $\text{Flr} / (\text{Flr} + \text{Pyr})$, $\Sigma\text{COMB HPA} / \Sigma\text{HPA Total}$ $\Sigma\text{HPA (4)} / \Sigma\text{HPA (5 + 6)}$, para os períodos menos chuvoso e chuvoso, que são utilizadas para identificar fontes de HPA no rio Aurá e verificar a origem destes compostos.

Tabela 21 - Razões Diagnósticas de HPA, das amostras coletadas durante o período menos chuvoso.

Razões	Pontos de Coleta									
	G - 01	Cos - 01	Au - 01	Au - 02	Au - 03	Au - 04	Au - 05	Au - 06	Au - 07	Au - 08
$\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$	60,141	5,099	5,317	29,332	NC	NC	NC	NC	NC	2,328
Phe/Ant	129,512	0,015	0,041	0,026	NC	NC	NC	NC	NC	0,018
Ant/(Ant + Phe)	0,008	0,986	0,960	0,974	NC	NC	NC	NC	NC	0,982
BaA/(BaA + CHR)	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
IcdP/(IcdP + BghiP)	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	0,98
Flt/(Flt + PYR)	0,51	0,52	0,49	0,52	NC	NC	NC	NC	NC	0,34
Flt/Pyr	1,055	1,076	0,952	1,076	NC	NC	NC	NC	NC	0,509
$\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{HPA Total}$	0,341	0,524	0,502	0,478	NC	NC	NC	NC	NC	0,658
$\Sigma\text{HPA(4)}/\Sigma\text{HPA(5+6)}$	19,826	2,196	2,169	13,484	NC	NC	NC	NC	NC	1,188

NC – Não Calculado

Tabela 22 - Razões Diagnósticas de HPA, das amostras coletadas durante o período chuvoso.

Razões	Pontos de Coleta									
	G - 01	Cos - 01	Au - 01	Au - 02	Au - 03	Au - 04	Au - 05	Au - 06	Au - 07	Au - 08
$\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$	0,973	4,506	4,726	4,383	4,532	15,415	1,517	0,993	0,123	1,546
Phe/Ant	1,024	0,328	0,350	0,035	11,186	0,035	NC	21,310	NC	0,412
Ant/(Ant + Phe)	0,49	0,75	0,74	0,97	0,08	0,97	NC	0,04	NC	0,71
BaA/(BaA + CHR)	0,525	0,525	0,525	0,525	0,525	0,525	0,525	0,470	0,525	0,525
IcdP/(IcdP + BghiP)	0,991	0,009	0,511	0,511	0,511	0,511	0,511	0,394	0,007	0,511
Flt/(Flt + PYR)	0,359	0,371	0,016	0,016	NC	0,014	NC	NC	NC	NC
Flt/Pyr	0,56	0,59	0,02	0,02	NC	0,01	NC	NC	NC	NC
$\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{HPA Total}$	0,72	0,69	0,49	0,53	0,28	0,64	0,61	0,88	0,93	0,44
$\Sigma\text{HPA(4)}/\Sigma\text{HPA(5+6)}$	0,43	2,81	1,82	1,86	0,53	9,53	0,53	0,76	0,04	0,11

NC – Não Calculado

As razões $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$ para a maioria dos pontos coletados, em ambos os períodos, resultaram em valores acima de 1, com exceção dos pontos G - 01, Au - 06 e Au - 07 do período chuvoso (Figura 26), sugerindo a predominância de fontes petrogênicas na matriz estudada.

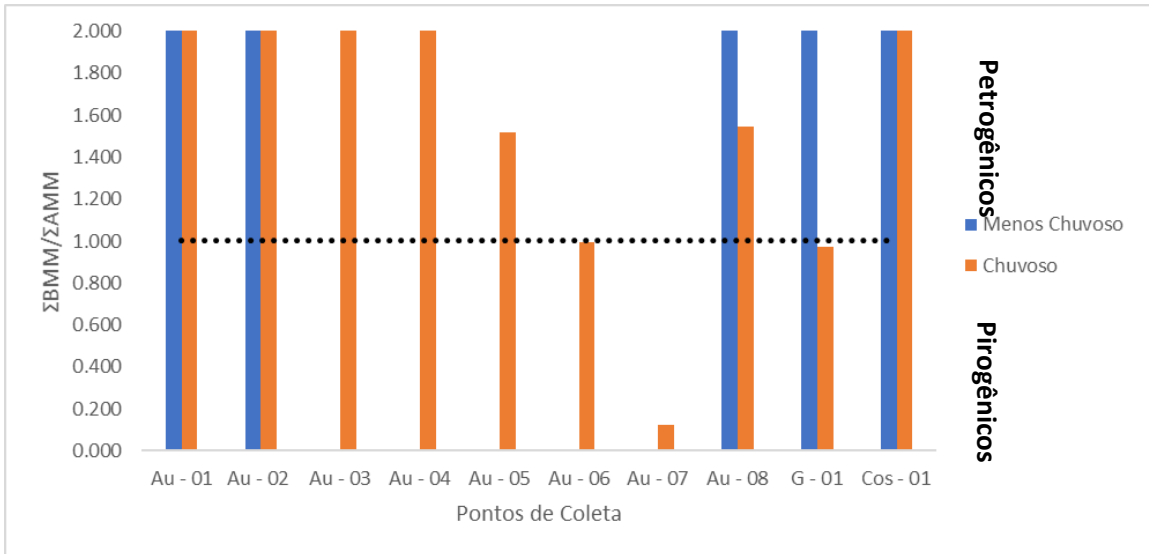


Figura 26 - Razões das concentrações dos HPA ($\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$), no rio Aurá, durante os dois períodos de coleta.

Phe e Ant são dois isômeros estruturais e devido a suas propriedades físico-químicas distintas, eles se comportam de forma diferente no ambiente, o que gera valores variáveis para a razão Phe/Ant, pois o Phe é termodinamicamente mais estável do que o Ant (Gschwend *et al.* 1983). Nas razões Phe/Ant, calculadas observa-se que os valores encontrados são predominantemente menores que 10, com exceção dos pontos G - 01, no período menos chuvoso e, Au - 03 e Au - 06 no período chuvoso (Figura 27), sugerindo a proveniência pirolítica dos HPA.

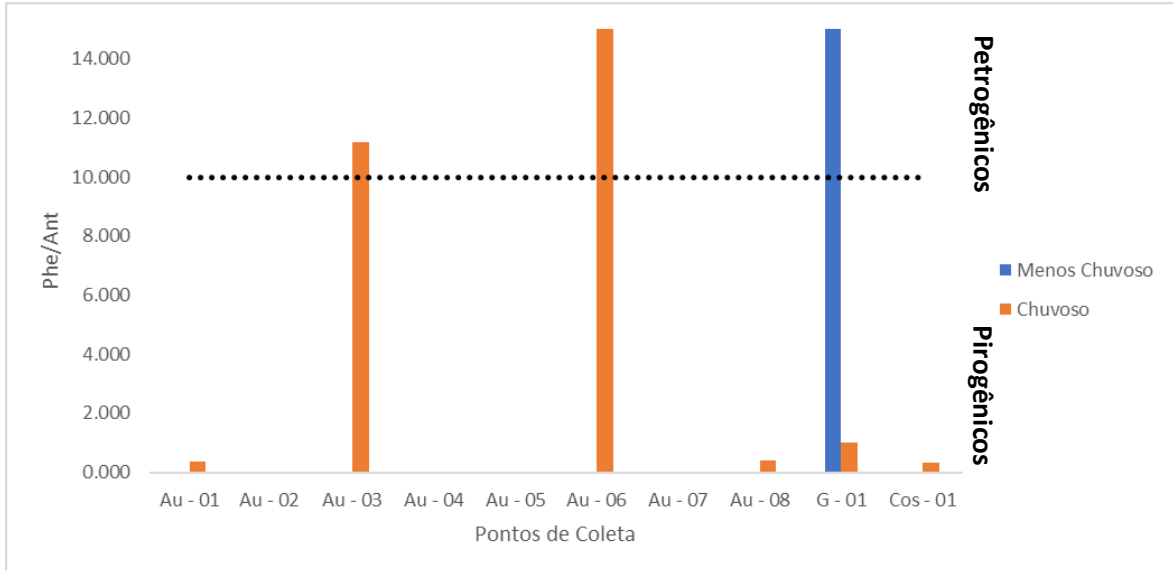


Figura 27 - Razões das concentrações dos HPA (Phe/Ant), no rio Aurá, durante os dois períodos de coleta.

Segundo PIES (2002), a razão $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$ é utilizada para diferenciar as fontes pirogênicas das fontes petrogênicas. No trabalho realizado, as razões calculadas foram, maiores que 0,1, com exceção dos pontos Au - 03 e Au - 06, durante o período chuvoso (Figura 28), indicado a origem pirogênica dos compostos.

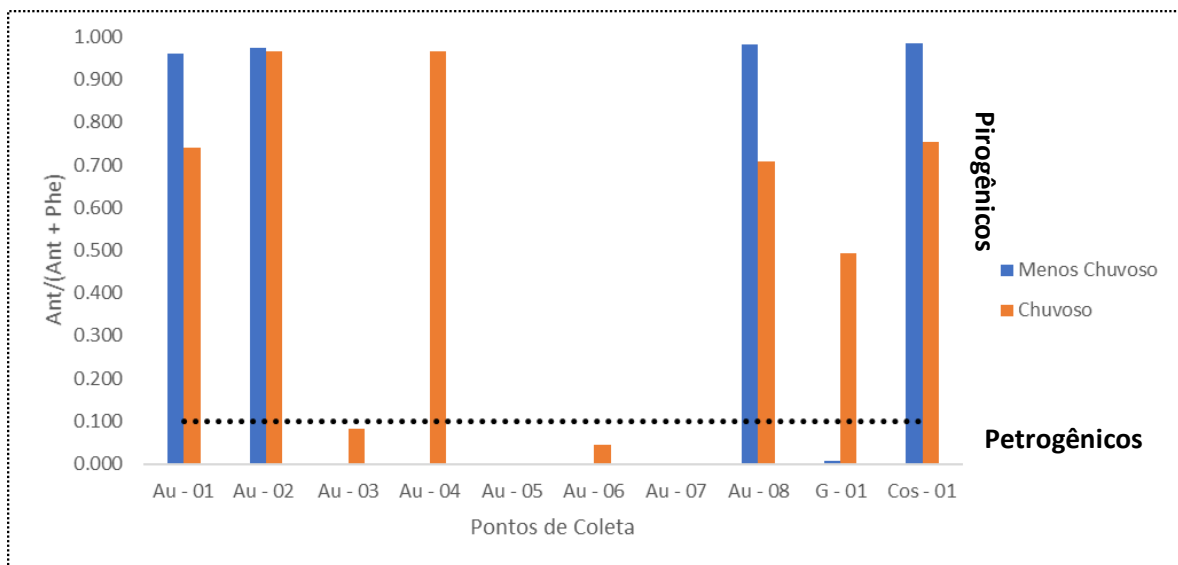


Figura 28 - Razões de Concentrações dos HPA ($\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phe})$), no rio Aurá, durante os dois períodos de coleta.

A razão $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$ de 0,5 é definida como ponto de transição entre Pirogênicos e petrogênicos. A relação $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pyr})$ está abaixo de 0,5 para as amostras que possuem fonte petrogênicas e acima de 0,5 para os que possuem fonte pirolítica, como querosene, grama, carvão e madeira. As amostras analisadas durante os dois períodos de coleta apresentaram

razões menores ou próximas de 0,5, indicando a predominância da origem petrogênica dos HPA (Figura 29). Já para razão Flt/Pyr, que apresenta valores < 1 para fontes petrogênicas e > 1 para as fontes pirolíticas, observou-se que durante o período menos chuvoso foi predominantemente pirolíticas e enquanto que no período chuvoso as fontes petrogênicas foram predominantes (figura 30).

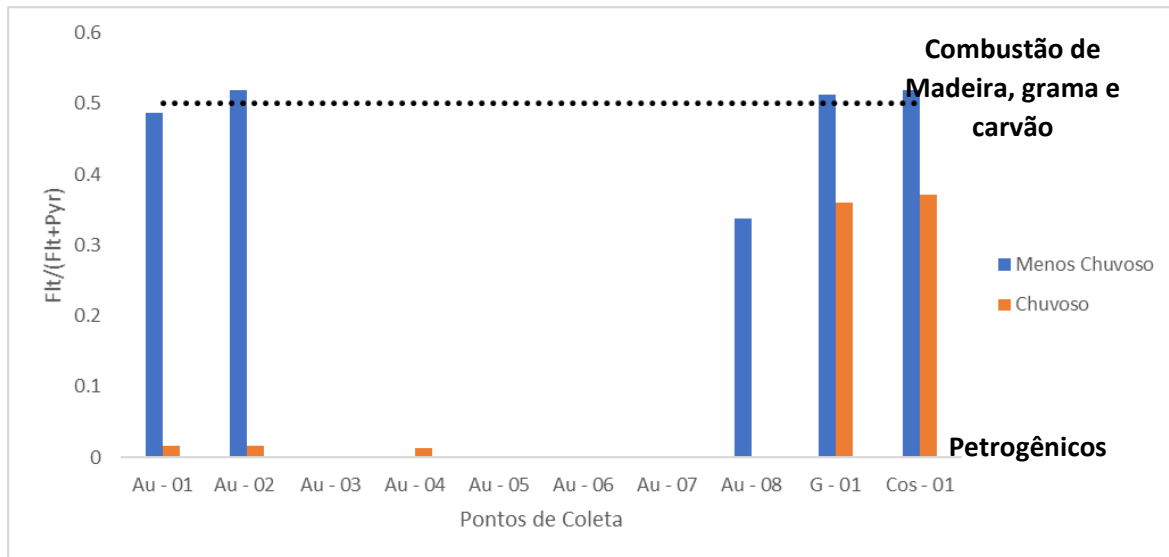


Figura 29 - Razões de Concentrações dos HPA (Flt/(Flt + Pyr)), no rio Aurá, durante os dois períodos de coleta.

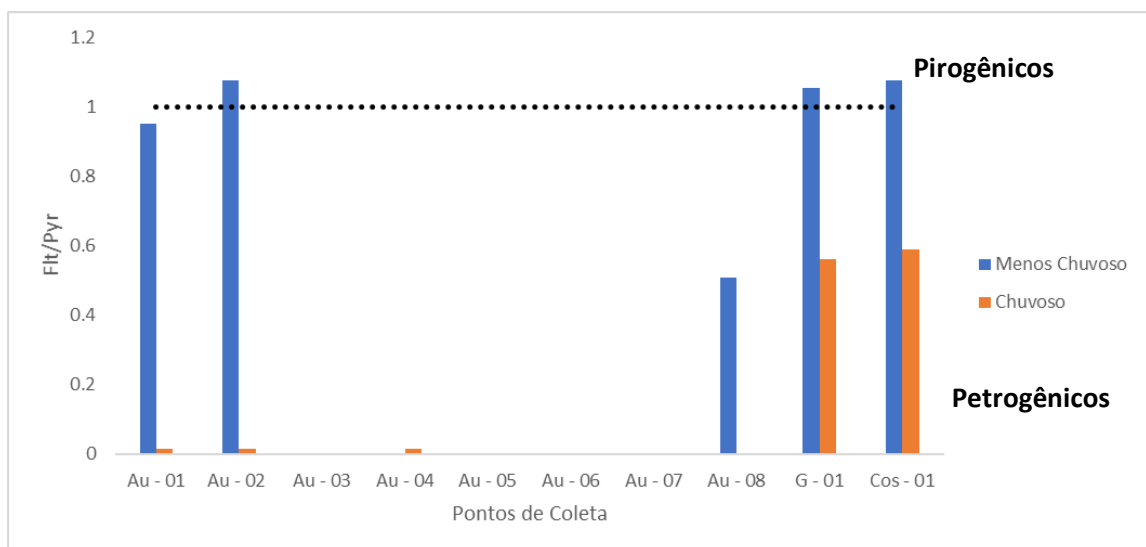


Figura 30 - Razões de Concentrações dos HPA(Flt/Pyr), no rio Aurá, durante os dois períodos de coleta.

A razão $\Sigma_{\text{COMB}}/\Sigma_{\text{HPA Total}}$ é útil para se determinar o grau em que a origem dos HPA está relacionada a combustão de compostos orgânicos, valores entre 0,2 e 0,9 indicam altas frações de origem pirolítica (Lee & Dong 2011). A concentração total de HPA está relacionado a Σ_{COMB} , representada pela soma de Flr, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA e BghiP, enquanto que Σ_{HPATotal} representa a concentração total de todos os 16 HPA analisados (Rodrigues 2018).

As razões $\Sigma_{\text{COMB}}/\Sigma_{\text{HPA Total}}$ analisados, nos dois períodos de coleta, encontram-se dentro dos valores indicados por Lee & Dong (2011), indicando a presença de altas frações de origem pirolítica (Figura 31).

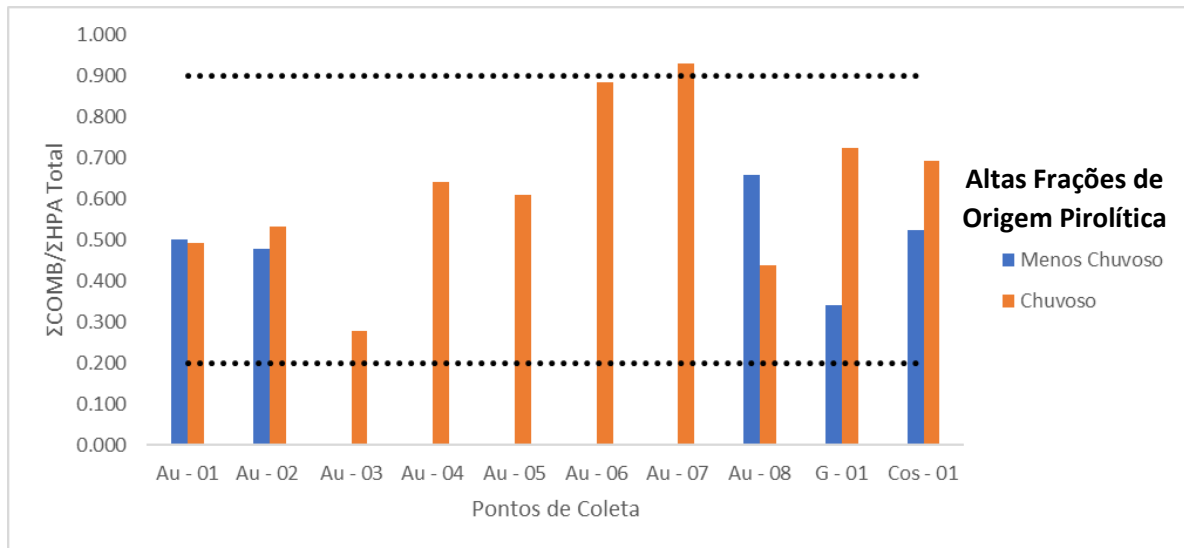


Figura 31 - Razões de Concentrações dos HPA ($\Sigma_{\text{COMB}}/\Sigma_{\text{HPA Total}}$), no rio Aurá, durante os dois períodos de coleta.

Com a razão entre HPA com 4 e HPA com 5 e 6 anéis aromáticos ($\Sigma_{\text{HPA}(4)}/\Sigma_{\text{HPA}(5+6)}$) é possível verificar a distância da fonte de contaminação de HPA. As razões $> 0,9$ sugerem um transporte por longas distâncias, enquanto que valores $< 0,9$ indicam que os HPA se originam a partir de emissões de fontes locais (Rodrigues 2018, Xu *et al.* 2006). Através das razões de $\Sigma_{\text{HPA}(4)}/\Sigma_{\text{HPA}(5+6)}$ calculadas (Figura 32), observa-se que, durante o período menos chuvoso as razões sugerem um transporte por longas distâncias, enquanto que durante o período chuvoso os pontos Cos - 01, Au - 01, Au - 02 e Au - 04 estão distantes das fontes de contaminação, já os pontos G - 01, Au - 03, Au - 05, Au - 06, Au - 07 e Au - 08 estão próximos de suas fontes de contaminação.

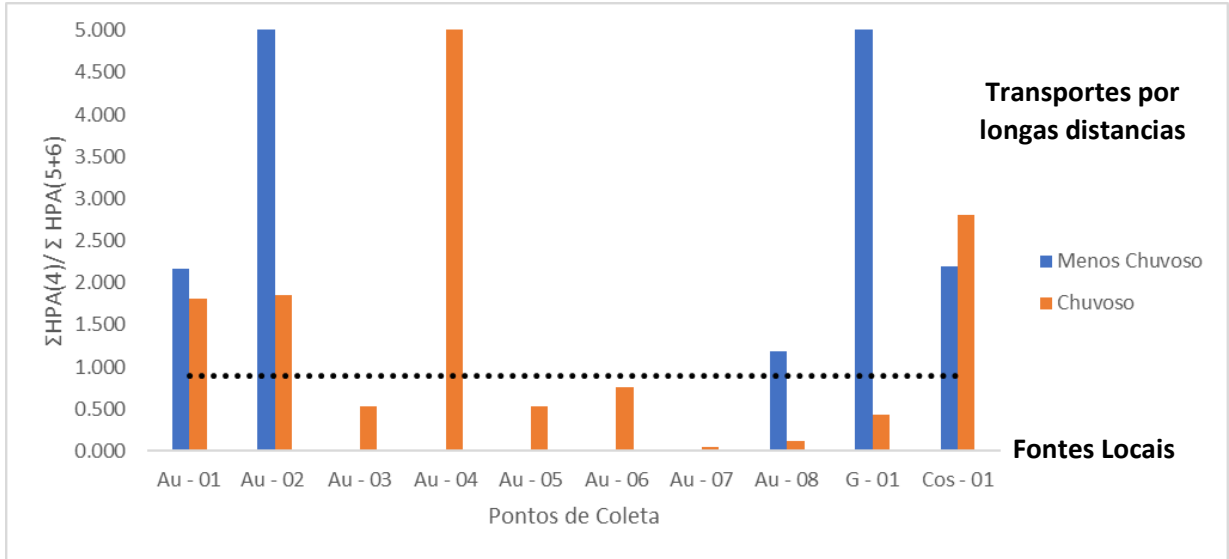


Figura 32 - Razões de Concentrações dos HPA($\Sigma\text{HPA}(4)/\Sigma\text{HPA}(5+6)$), no rio Aurá, durante os dois períodos de coleta.

Para facilitar a compreensão e interpretação dos dados obtidos, são utilizados diagramas cruzados de razões diagnósticas de HPA. De acordo com Meniconi (2007), a razão Phe/Ant devido a pequena diferença do calor de formação dos isômeros apresenta baixa capacidade de discriminação da razão, entretanto o diagrama Flt/Pyr versus Phe/Ant é frequentemente utilizado (Figuras 33 e 34).

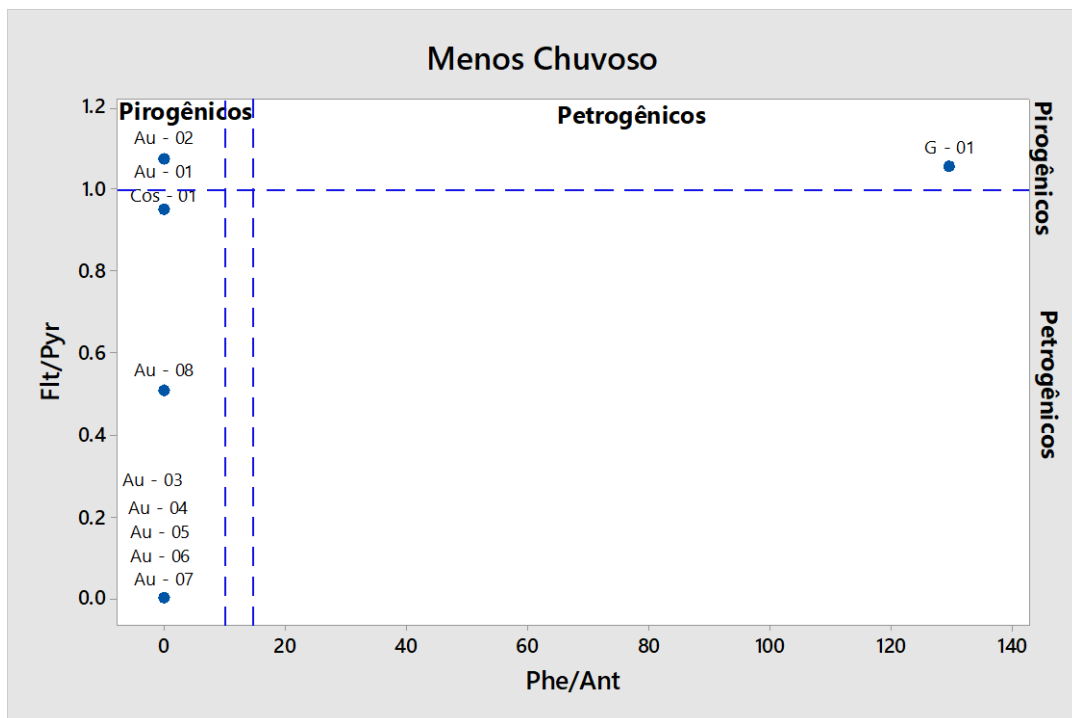


Figura 33 - Diagrama Flt/Pyr X Phe/Ant, das amostras coletadas durante o período menos chuvoso.

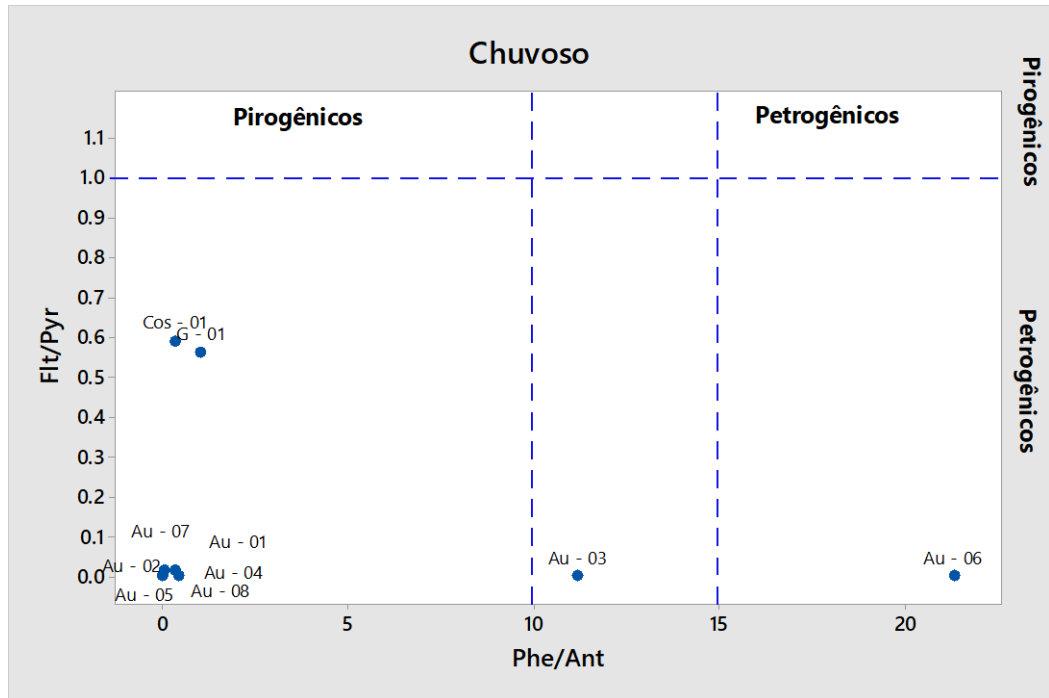


Figura 34 - Diagrama FIt/Pyr X Phe/Ant, das amostras coletadas durante o período chuvoso

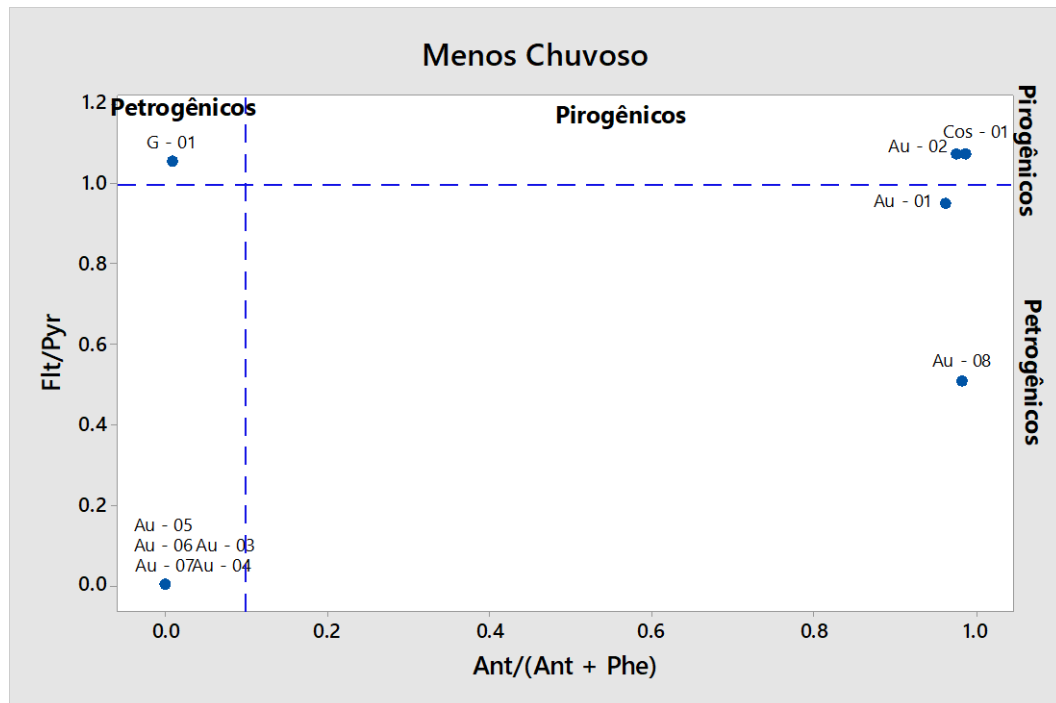


Figura 35 - Diagrama FIt/Pyr X Phe/(Phe+Ant), das amostras coletadas durante o período menos chuvoso.

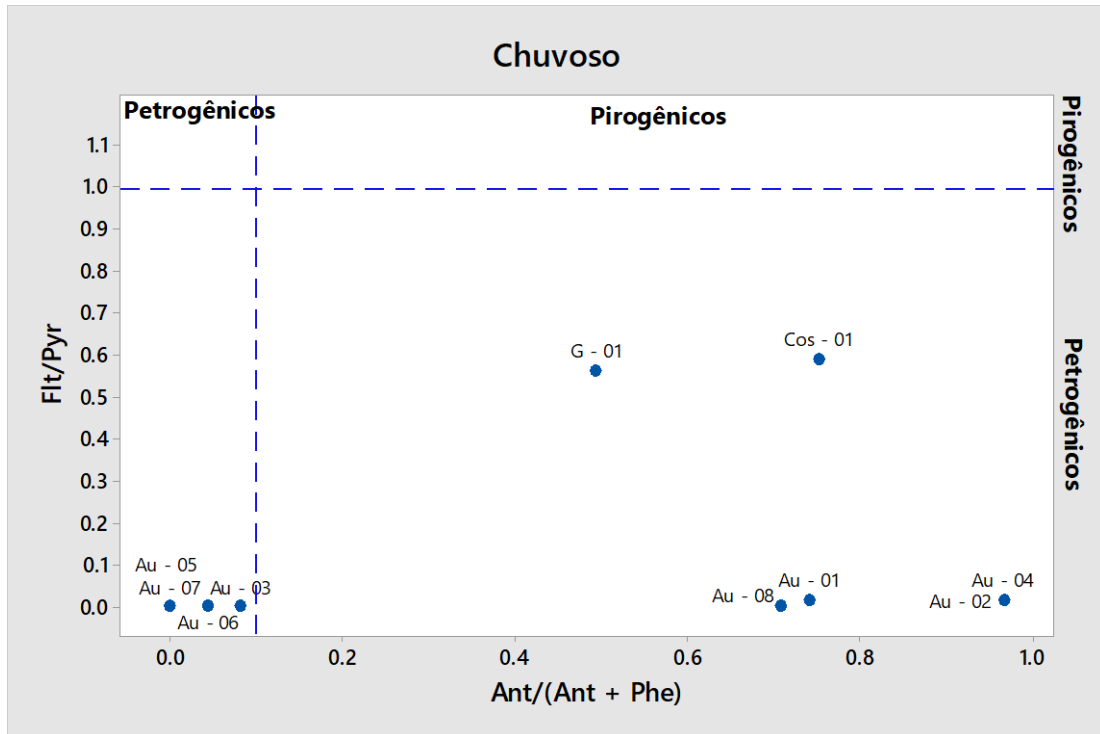


Figura 36 - Diagrama Flt/Pyr X Phe/(Phe+Ant), das amostras coletadas durante o período chuvoso.

Yunker *et al.*, (2002) propôs a introdução de variações do diagrama Flt/Pyr, pois estas variações facilitam a distinção entre as contribuições da combustão do petróleo (Figuras 35 e 36). Para este trabalho os diagramas utilizados foram: Flt/Pyr versus Flt/(Flt+Pyr) (Figuras 37 e 38), $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$ versus Flt/(Flt+Pyr) (Figuras 39 e 40), $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{HPA}$ Total versus Flt/(Flt+Pyr) (Figuras 41 e 42) e $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{HPA}$ versus $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$ (Figuras 43 e 44).

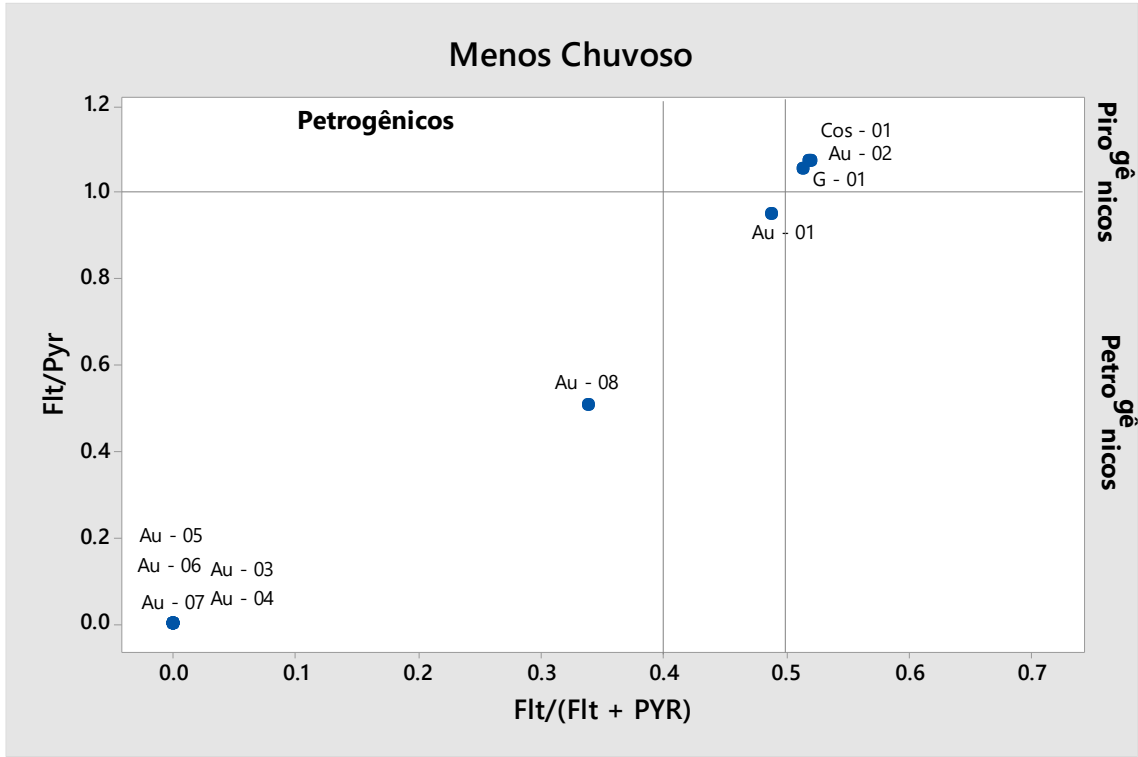


Figura 37 - Diagrama Flt/Pyr X Flt/(Flt+Pyr), das amostras coletadas durante o período menos chuvoso.

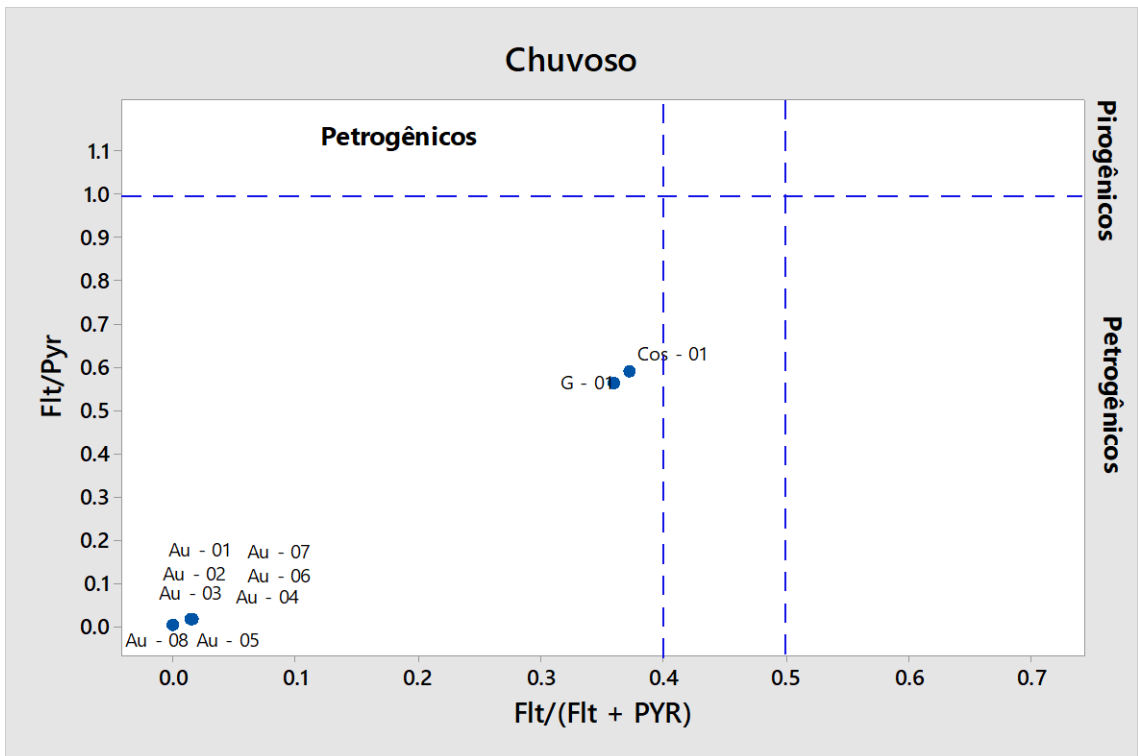


Figura 38 - Diagrama Flt/Pyr X Flt/(Flt+Pyr), das amostras coletadas durante o período chuvoso

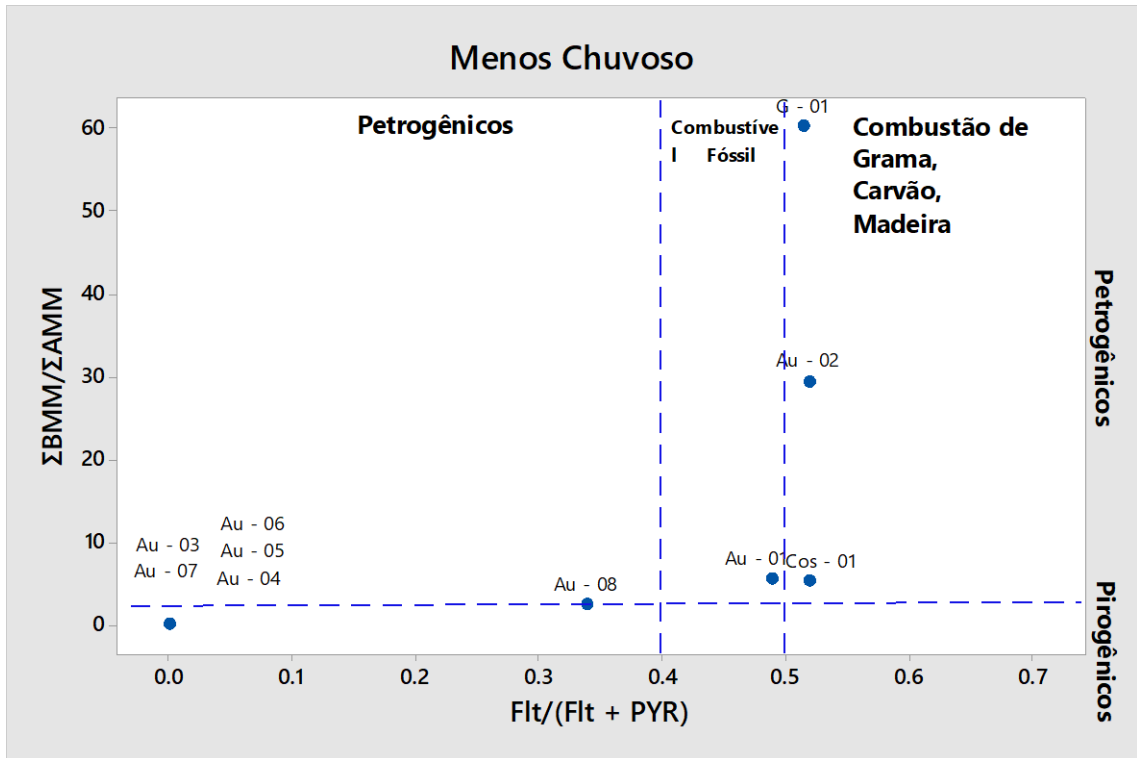


Figura 39 - Diagrama $\Sigma BMM / \Sigma AMM$ X $Flt / (Flt + PYR)$, das amostras coletadas durante o período menos chuvoso

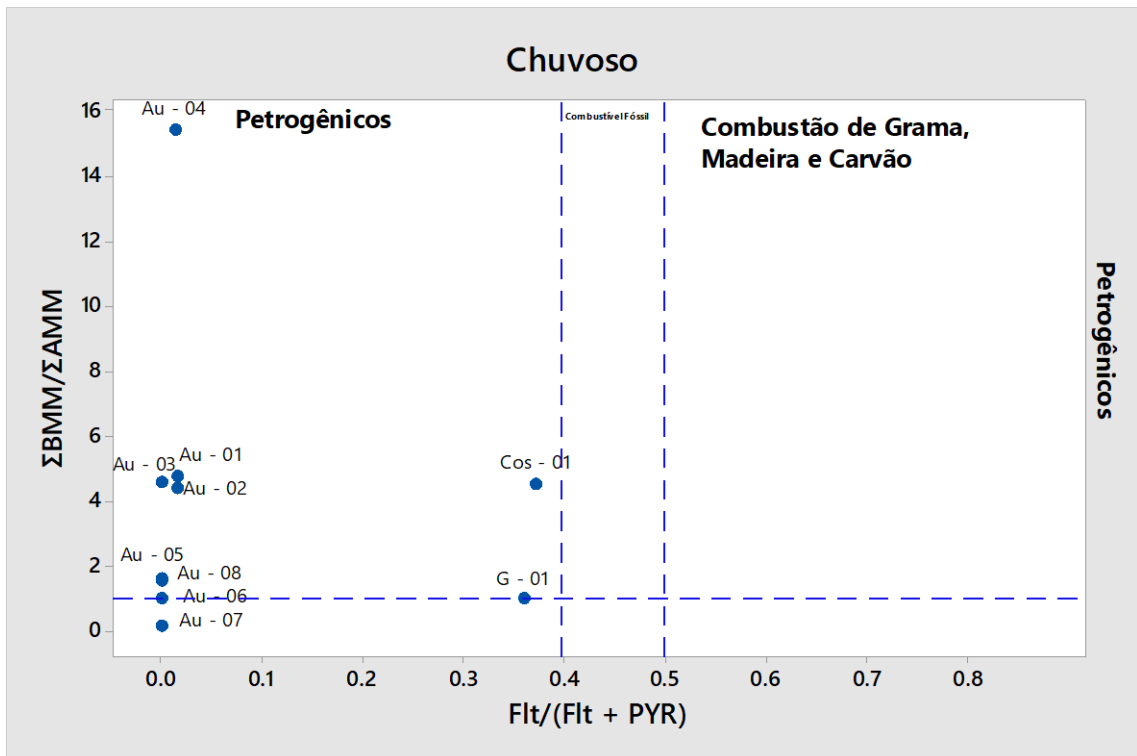


Figura 40 - Diagrama $\Sigma BMM / \Sigma AMM$ X $Flt / (Flt + PYR)$, das amostras coletadas durante o período chuvoso

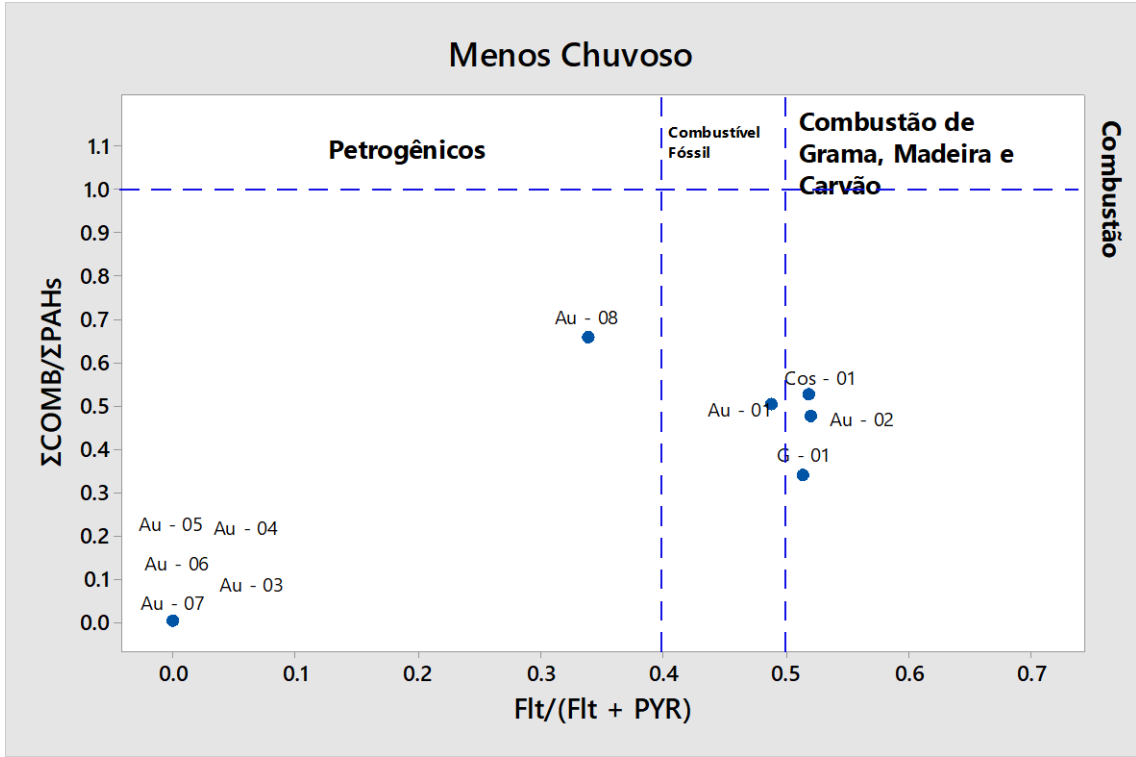


Figura 41 - Diagrama ΣCOMB/ΣHPA X Flt/(Flt+Pyr), das amostras coletadas durante o período menos chuvoso

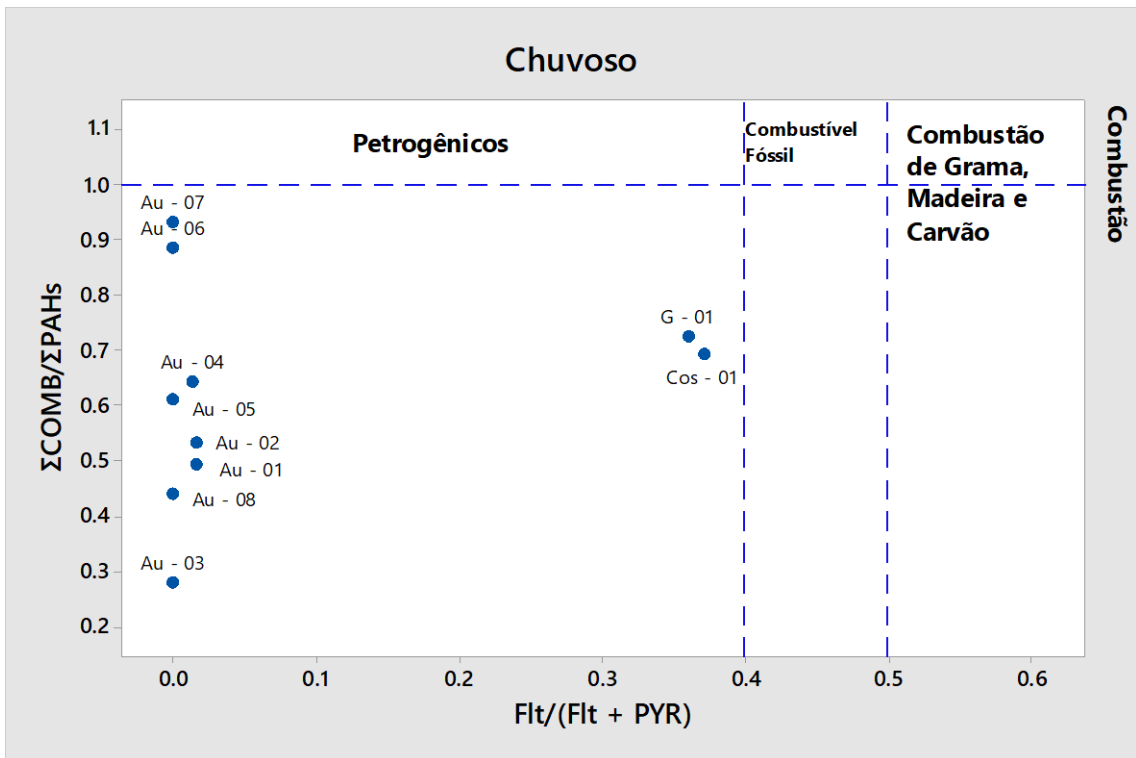


Figura 42 - Diagrama ΣCOMB/ΣHPA X Flt/(Flt+Pyr), das amostras coletadas durante o período chuvoso

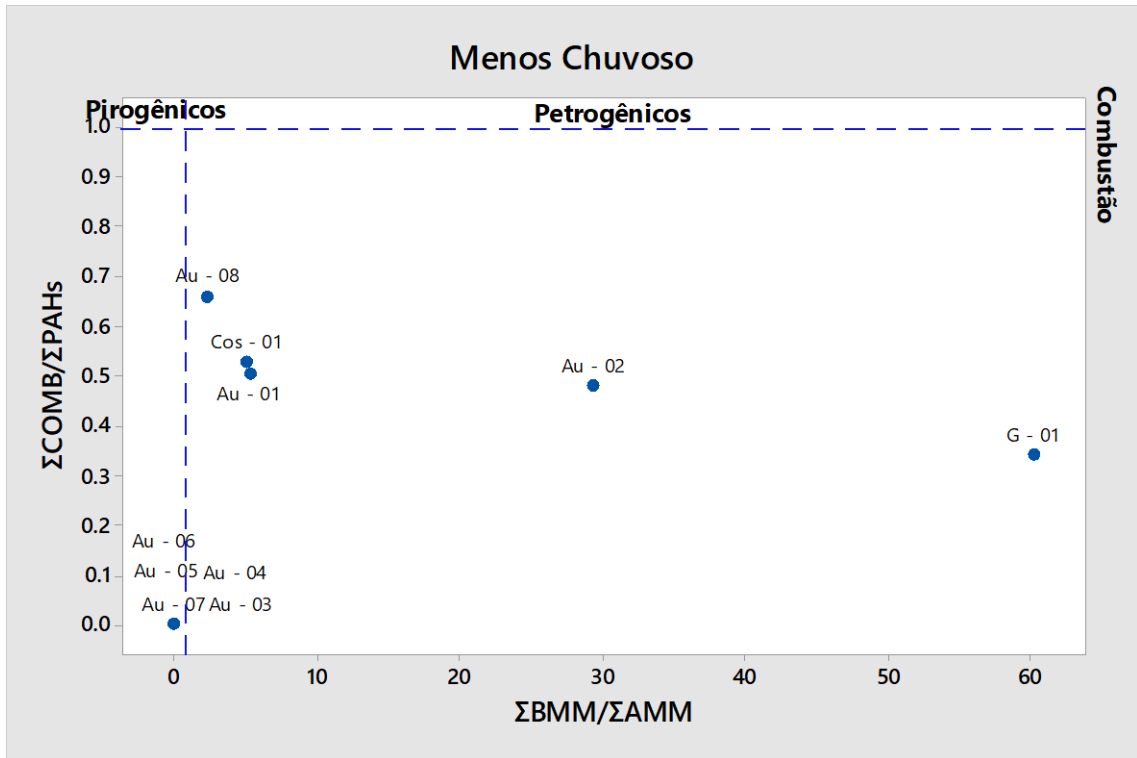


Figura 43 - Diagrama $\Sigma COMB/\Sigma HPA$ X $\Sigma BMM/\Sigma AMM$, das amostras coletadas durante o período menos chuvoso

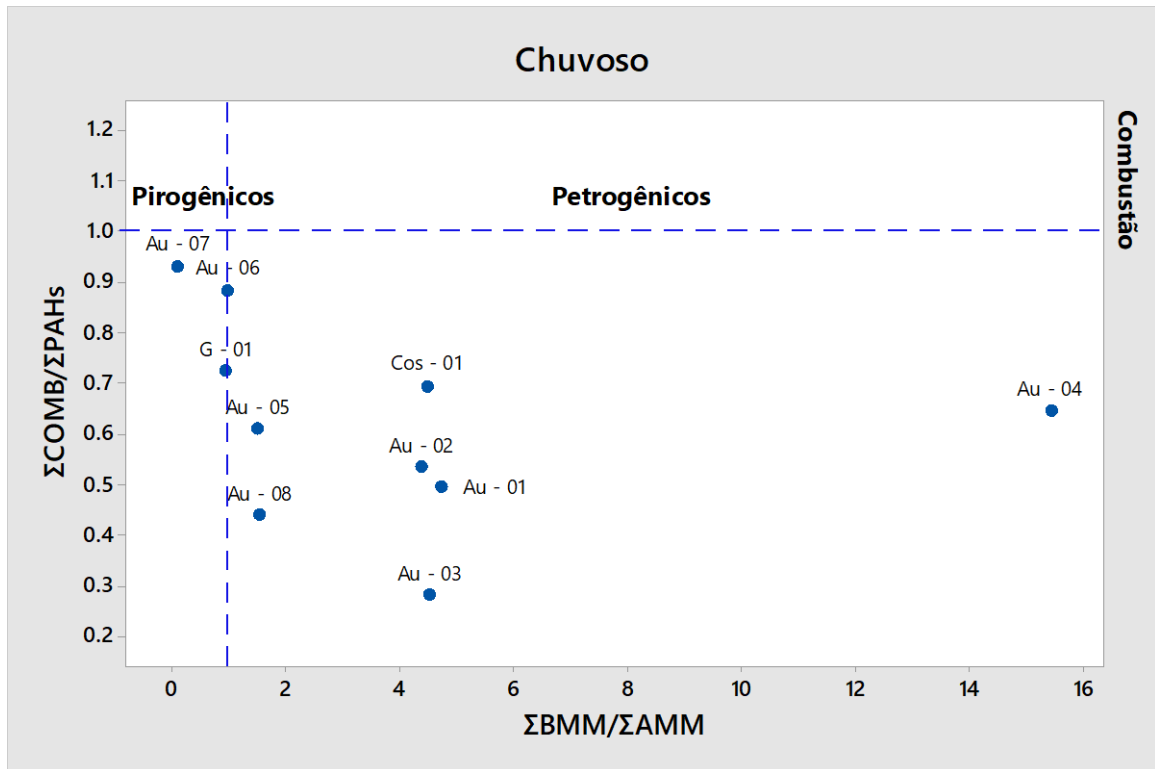


Figura 44 - Diagrama $\Sigma COMB/\Sigma HPA$ X $\Sigma BMM/\Sigma AMM$, das amostras coletadas durante o período chuvoso

O diagrama cruzado $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{HPA}$ X $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$ apresentou maior eficácia para a identificação da fonte de origem dos HPA, predominantemente petrogênicos, os demais diagramas apresentaram discordâncias entre si, principalmente durante o período menos chuvoso.

5.3.2.2 Análise Estatística

A análise de correlação de Pearson (Tabelas 23 e 24) foi utilizada para verificar as possíveis correlações entre os parâmetros analisados nos dois períodos de coleta.

Tabela 23 - Análise da correlação de Pearson para as variáveis do período menos chuvoso

	$\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$	Phe/Ant	Ant/(Ant+Phe)	Flt/(Flt+Pyr)
Phe/Ant	r = 0,891 p = 0,001			
Ant/(Ant+Phe)	r = 0,017 p = 0,963	r = -0,267 p = 0,455		
Flt/(Flt+Pyr)	r = 0,614 p = 0,059	r = 0,379 p = 0,280	p = 0,769 r = 0,009	
Flt/ Pyr	r = 0,643 p = 0,045	r = 0,399 p = 0,253	p = 0,727 r = 0,017	p = 0,994 r = 0,000
$\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{HPA}$	r = 0,325 p = 0,360	r = 0,116 p = 0,749	p = 0,913 r = 0,000	p = 0,897 r = 0,000

Observa – se, durante o período menos chuvoso não foram encontradas correlações significativas ($p < 0,05$), com exceção das correlações entre as razões: Phe/Ant e $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$ ($r=0,891$), Flt/(Flt+Pyr) e Ant/(Ant+Phe) ($r=0,769$), Flt/ Pyr e Ant/(Ant+Phe) ($r=0,727$), $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{HPA}$ e Ant/(Ant+Phe) ($r=0,913$), Flt/ Pyr e Flt/(Flt+Pyr) ($r=0,994$), Flt/ Pyr e $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$ ($r=0,643$) e $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{HPA}$ e Flt/(Flt+Pyr) ($r=0,897$).

Tabela 24 - Análise da correlação de Pearson para as variáveis do período chuvoso

	$\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$	Phe/Ant	Ant/(Ant+Phe)	Flt/(Flt+Pyr)
Phe/Ant	p = -0,200 r = 0,580			
Ant/(Ant+Phe)	p = 0,595 r = 0,070	p = -0,508 r = 0,134		
Flt/(Flt+Pyr)	p = -0,104 r = 0,776	p = -0,224 r = 0,533	p = 0,232 r = 0,520	
Flt/ Pyr	p = -0,111 r = 0,759	p = -0,218 r = 0,545	p = 0,220 r = 0,541	p = 1,000 r = 0,000
$\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{HPA}$	p = -0,233 r = 0,517	p = 0,134 r = 0,713	p = -0,286 r = 0,423	p = 0,219 r = 0,544

No período chuvoso não foram encontradas correlações significativas ($p < 0,05$), com exceção da correlação entre as razões Flt/ Pyr e Flt/(Flt+Pyr) ($r = 1,000$).

De acordo com Vasconcellos *et al.* (2003), essas baixas correlações são consistentes com outros estudos realizados em regiões de clima tropical, onde a temperatura e radiação, geralmente são mais elevadas, fatores estes, que causam a diminuição da concentração dos HPA nas partículas em suspensão.

A Análise dos componentes principais (PCA), foi utilizada para verificar o comportamento dos HPA nos períodos menos chuvoso e chuvoso. Os Parâmetros envolvidos na análise de PCA foram: $\Sigma\text{HPA BMM} / \Sigma\text{HPA AMM}$, Phe / Ant, Ant / (Ant + Phe), Flt / Pyr, Flr / (Flr + Pyr) e $\Sigma\text{COMB HPA} / \Sigma\text{HPA Total}$.

No período menos chuvoso (Figuras 45 e 46), a soma dos dois fatores explicou 97,93% da variabilidade dos dados das amostras de MPS. O primeiro fator representa 72,26 e o segundo 25,67%. A análise de PCA, juntamente com o dendograma de similaridade (Figura 47) possibilita a identificação da formação de 3 grupos e a avaliação dos componentes que influenciaram a formação dessas relações espaciais. O Grupo 1, composto pelos pontos Au – 08, Au – 01 e Cos – 01, apresenta uma similaridade de 96,13% e é influenciado principalmente pela razão $\Sigma\text{COMB HPA} / \Sigma\text{HPA Total}$, indicando a presença de HPA com origem na queima de combustíveis fósseis. O grupo 2 é composto pelo ponto Au – 02, com similaridade de 79,43% sendo influenciados principalmente pelas razões Ant, Ant / (Ant + Phe), Flt / Pyr e Flr / (Flr + Pyr), onde observa-se a predominância de HPA de origem Pirogênicas. O grupo 3 é formado

pelo ponto G - 01, que não possui similaridade com os demais grupos e é influenciado, principalmente pelas razões $\Sigma\text{HPA BMM} / \Sigma\text{HPA AMM}$ e Phe / Ant, que indicam a presença de HPA de Origem Petrogênicas.

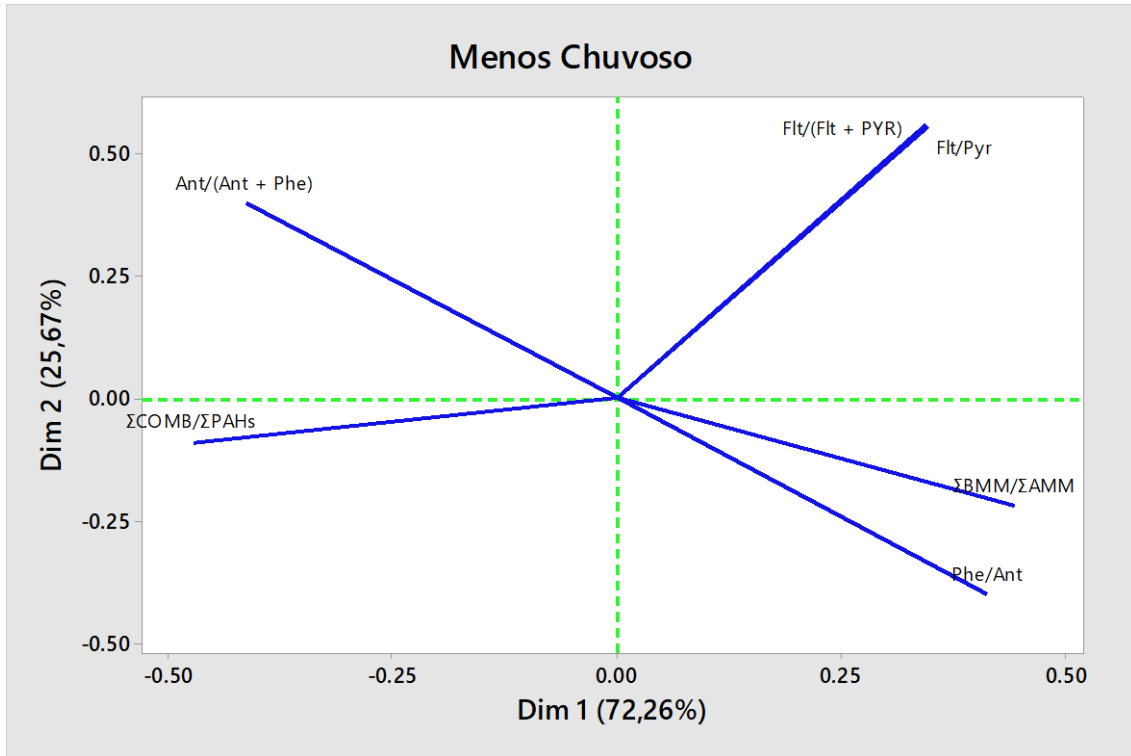


Figura 45 - Análise de PCA, para as razões diagnósticos, no período menos chuvoso

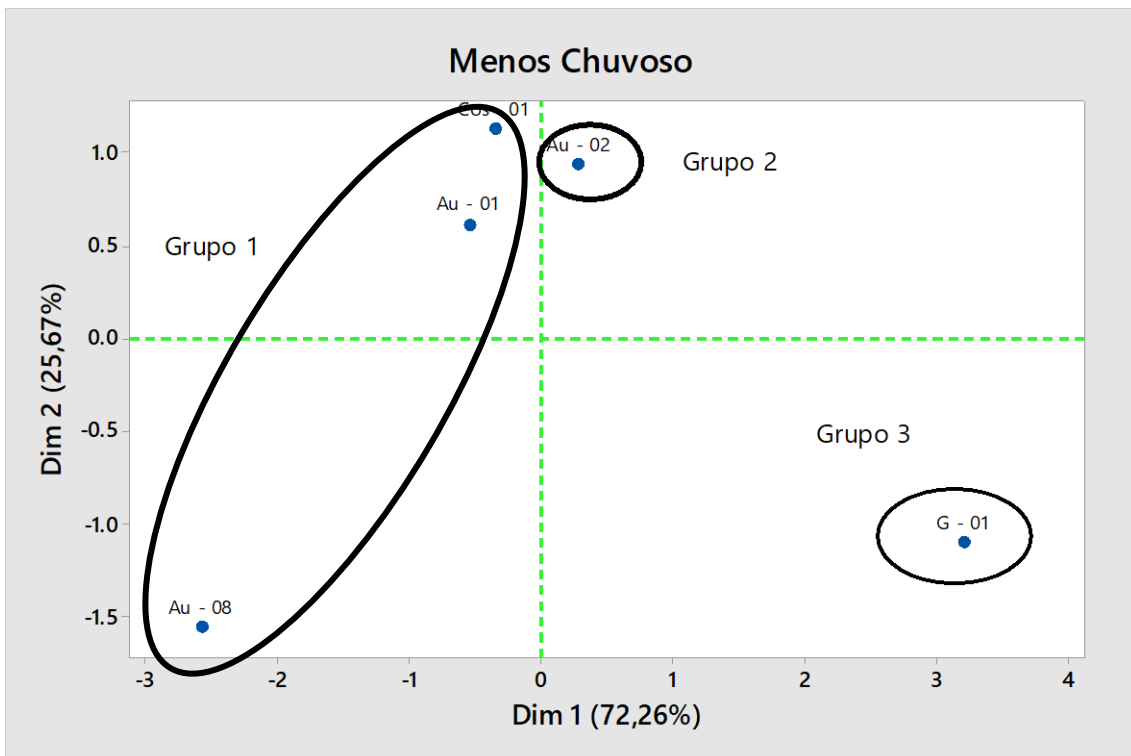


Figura 46 - Análises de PCA, para a caracterização do MPS, durante o período menos chuvoso.

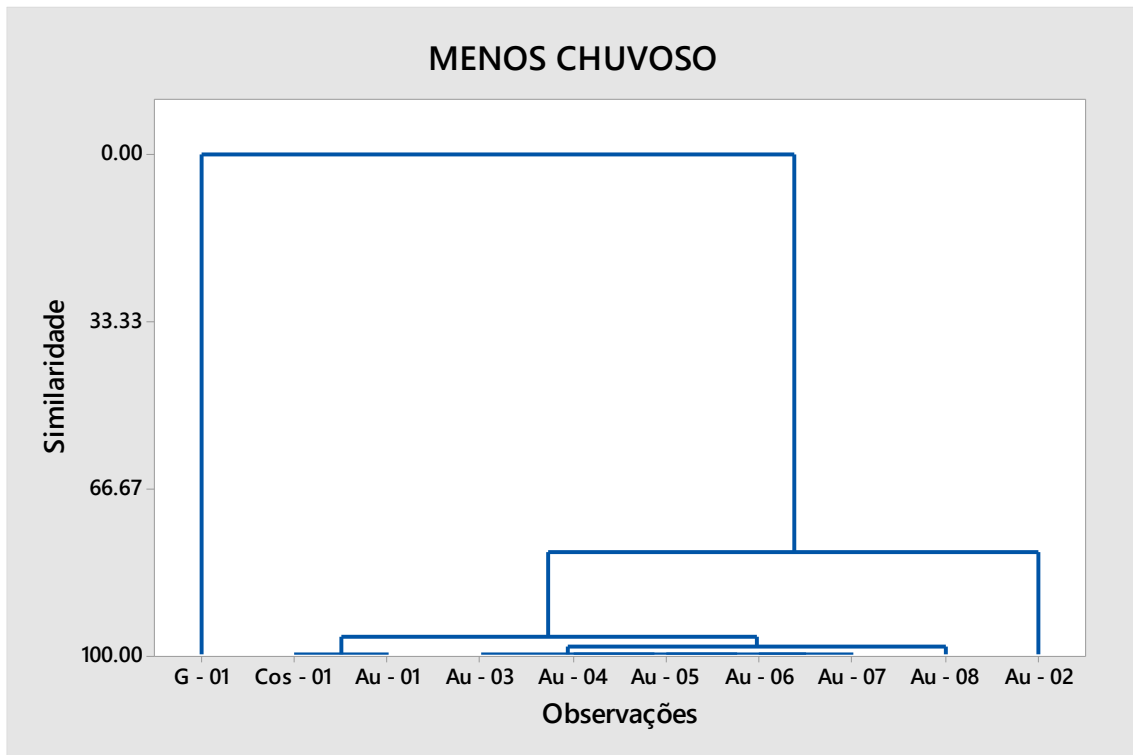


Figura 47 - Dendogramas de Similaridade, para caracterização de MPS, durante o período menos chuvoso.

No período chuvoso (Figuras 48 e 49) a soma dos dois fatores explicou aproximadamente 70,79% da variabilidade dos dados da amostra de MPS. O primeiro fator representa 38,19% da variância e o segundo 32,60%. Os dados das razões Flt/Pyr e Flt/(Flt+Pyr), foram as variáveis mais bem representadas nos gráficos. A análise de PCA, juntamente com o dendrograma de similaridade (Figura 50) possibilita a identificação da formação de 3 grupos. O grupo 1 é formado pelos pontos: Au – 03 e Au – 06, que possuem 58,24% de similaridade e sua principal influência é a razão Phe/Ant que tem como característica, HPA originados da combustão de biomassa. O grupo 2, que possui 40,42% de similaridade, é composto pelo ponto Au – 04 e sofre grande influência das razões $\Sigma\text{BMM} / \Sigma\text{AMM}$, indicando a presença de HPA com origem petrogênica. O grupo 3 é composto pelos pontos Cos – 01, G – 01, Au – 07, Au – 05, Au – 08, Au, - 02 e Au – 01, com similaridade de 81,74% e são fortemente influenciados pelas razões $\Sigma\text{BMM} / \Sigma\text{AMM}$, Flt/Pyr, Flt/(Flt+Pyr), $\Sigma\text{COMB HPA} / \Sigma\text{HPA Total}$ e Ant/(Ant+Phe), onde observa – se a predominância de HPA de origem pirogênicas.

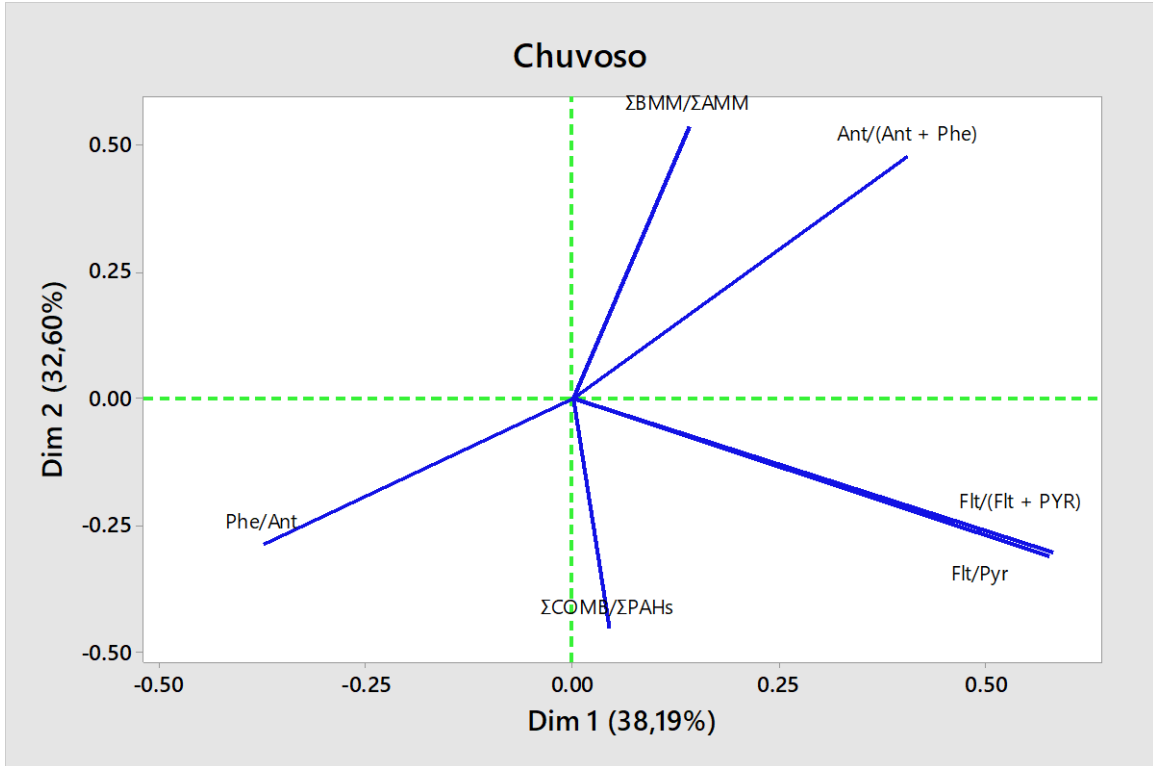


Figura 48 - Análise de PCA, para as razões diagnósticos, no período chuvoso

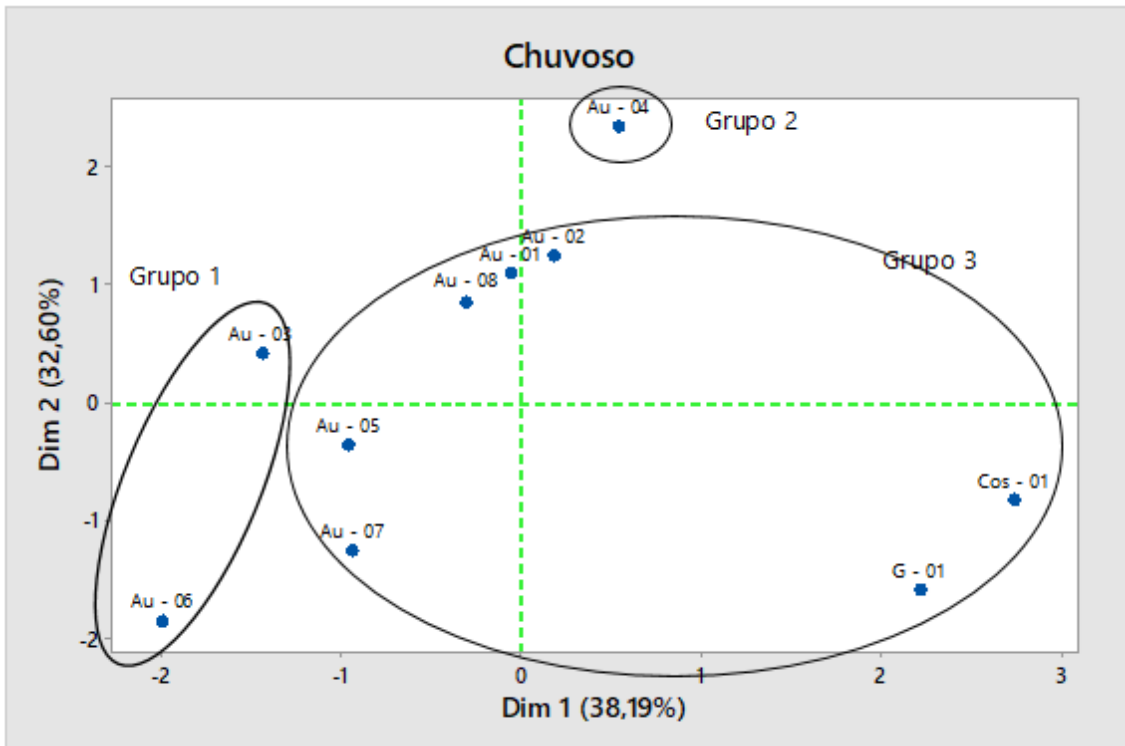


Figura 49 - Análises de PCA, para a caracterização do MPS, durante o período chuvoso

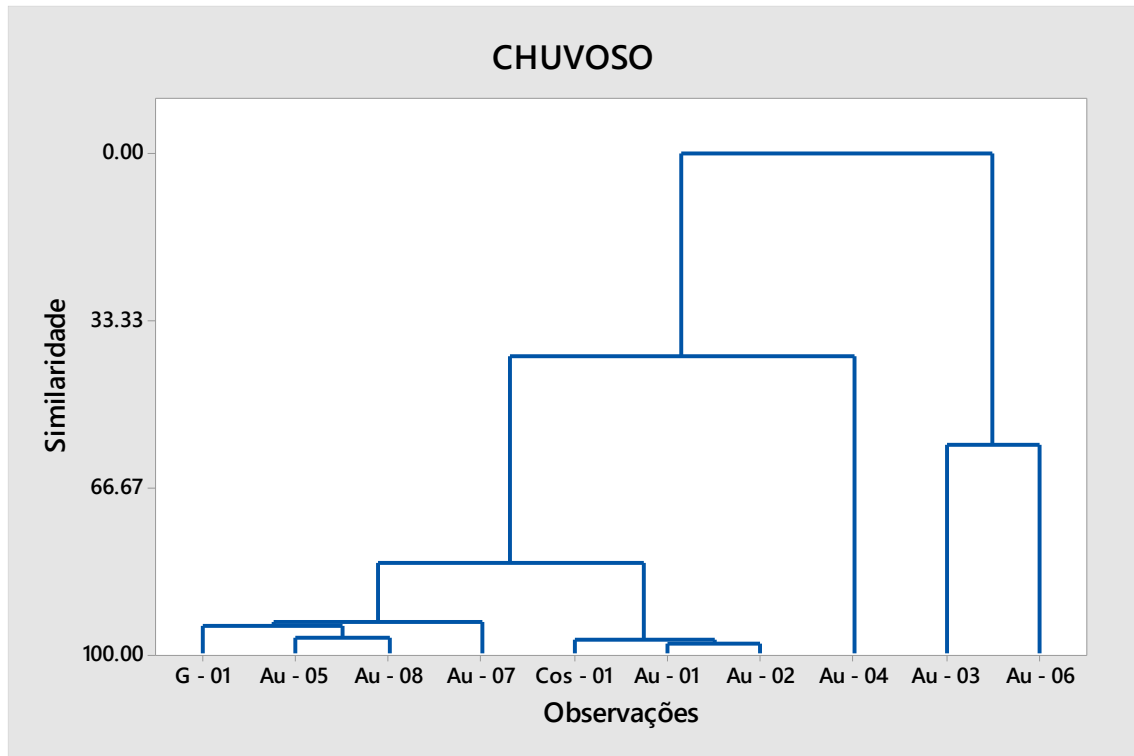


Figura 50 - Dendogramas de Similaridade, para caracterização de MPS, durante o período chuvoso

5.3.3 Determinação de HPA em águas superficiais

Os resultados das análise de HPA obtidos através da técnica de cromatografia gasosa, acoplada a espectrômetro de massa ficaram abaixo do limite de detecção do método, nos dois períodos de coleta. Alguns fatores podem explicar uma possível ausência destes compostos em água. Por exemplo, o aumento na fotooxidação e volatilização dos HPA de menor massa que são mais susceptíveis a este processo; possível deposição dos HPA mais pesados no MPS, no sedimento ou biota; carreamento dos compostos para regiões mais abrigadas pelas correntes ou regime pluvial (principalmente os mais persistentes e menos voláteis) (Sousa 2016).

6 CONCLUSÕES

Os resultados de parâmetros físico – químicos medidos neste estudo foram semelhantes a estudos anteriormente realizados e encontram – se dentro dos limites legais estabelecidos pela resolução CONAMA Nº 357/2005, para águas superficiais e pela Portaria consolidada nº 05/2017 do Ministério da Saúde, para águas de consumo.

Nas águas superficiais, as concentrações de HPA encontraram – se abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado na análise, impossibilitando o estudo das possíveis correlações dos HPA com os demais parâmetros físico – químicos.

No material particulado em suspensão, dos 16 HPA estudados, foram encontrados 10 compostos no período menos chuvoso e 15 compostos no período chuvoso. Os compostos encontrados em maiores concentrações, em ambos os períodos de coleta, foram os de baixa massa molecular, destacando – se o Pireno, cujo as concentrações foram as maiores encontradas.

Para os compostos: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, pireno, criseno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3)perileno e benzo(g,h,i)perileno a validação da metodologia demonstrou que o método desenvolvido é seletivo, exato, linear e preciso para os compostos analisados.

As Fontes dos HPA tenderam para uma associação à origem petrogênica, porém foram classificadas como de origem mista, petrogênica e pirogênica, devido as respostas obtidas nas razões diagnosticas aplicadas.

Estudos anteriores realizados no sedimento de fundo do rio Aurá, enquanto o aterro sanitário estava em funcionamento, mostraram uma predominância de HPA de origem Pirogênicas, enquanto que os resultados obtidos neste estudo, após a desativação do aterro, mostraram uma maior concentração de fontes petrogênicas, indicando a influência que o aterro exercia sobre a área de estudo.

REFERÊNCIAS

Abdel-Shafy Hussein & Mansour Mona S. M.. 2016. “A review on polycyclic aromatic hydrocarbons source, environmental impact, effect on human health and remediation.” *Egyptian Journal of Petroleum* **25**(1):107–123.

Akyüz Mehmet & Çabuk Hasan. 2010. “Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey.” *Science of the Total Environment* **408**(22):5550–5558.

Al-Saleh Iman, Alsabbahen Ammar, Shinwari Neptune, Billedo Griselli, Mashhour Abdullah, Al-Sarraj Yaser, Mohamed Gamal El Din, Rabbah Abdullah. 2013. “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) as determinants of various anthropometric measures of birth outcome.” *Science of the Total Environment* **444**:565–578.

Almeida Fernanda V., Bisnotti Maria Cristina, Centeno Alberto, Jardim W. 2007. “Substâncias tóxicas persistentes.” *Química Nova* **30**(8):1976–1985.

Azevedo Débora de A., Gerchon Elaine, Reis Ederson O. dos. 2004. “Monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in water from Paraíba do Sul river, Brazil.” *Journal of the Brazilian Chemical Society* **15**(2):292–299.

Bahia V. E., Fenzl N, Morales G. P. 2006. “Estudo hidrogeológico e hidrogeoquímico da área localizada entre o depósito de lixo metropolitano de Belém (Aurá) e o lago Água Preta”. *Geochimica Brasiliensis*, **20**(3):295–311.

Baird Colin. 2008. *Environmental chemistry*. New York: Clancy Marshal.

Barra Ricardo, Popp Peter, Quiroz Roberto, Bauer Coretta, Cid Hernan , Von Tümpling Wolf. 2005. “Persistent toxic substances in soils and waters along an altitudinal gradient in the Laja river basin, central southern Chile.” *Chemosphere* **58**(7):905–915.

Bastos Therezinha Xavier, Pacheco Nilza Pacheco, Nechet Dimitrie, Sá Tatiana Deane de Abreu. 2002. “Aspectos climáticos de Belém nos últimos cem anos.” *Série Documentos (Embrapa Amazônia Oriental)* INFOTECA- E.

Bettin S. M. & Franco D. Wagner. 2005. “Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em aguardentes.” *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **25**(2):234–238.

Beyer Jonny, Jonsson Grete, Porte Cinta, Krahn Margaret M., Ariese, Freek. 2010. “Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: a review.” *Environmental Toxicology and Pharmacology* **30**(3):224–244.

Bonotto D. M. & Mancini L. H. 1992. “Estudo hidroquímico e isotópico dos aquíferos de rio Claro.” *Geochimical Brasiliensis* **6**(2):153-167.

Brito Natilene, Polese Luciana, Ribeiro Maria Lúcia. 2003. “Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão.” *Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente* **13**:129–146.

Brum Daniel Mares, Cassella Ricardo J., Pereira Netto Annibal D. 2008. “Multivariate optimization of a liquid-liquid extraction of the EPA-PAHs from natural contaminated waters prior to determination by liquid chromatography with fluorescence detection.” *Talanta* **74**(5):1392–1399.

Burgess R. M., Ahrens M. J., Hickey C. W. 2003. “Geochemistry of PAHs in aquatic environments: source, persistence and distribution.” in *PAHs: An Ecotoxicological Perspective*. West Sussex, UK: John Wiley and Sons. p. 35–45.

Caruso Miriam & Alaburda Janete. 2008. “Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - benzo (a) pireno : uma revisão.” *Revista Instituto Adolfo Lutz* **67**(1):1–27.

Castro Luís Augusto, Cabrita Aida, Marques Ana, Contreiras Arsénio, Ferreira Bárbara, Alfaiate Berta, Cartiga Elsa, Rola Helena, Lourenço Hélio, Fernandes Ilda, Móra, Andrade Isilda. 2000. *Validação de métodos internos de ensaio em análise química*. Vol. **13**.

Cavalcante Rivelino M., FilhoNilton S. M., Viana Rommel B., Oliveira Isadora R. N. 2007. “Utilização da extração em fase sólida (SPE) na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em matrizes aquosas ambientais.” *Química Nova* **30**(3):560–564.

Cavalcante Rivelino M., Lima Danielle M. De, Correia Leandro M., Nascimento Ronaldo F., Silveira Edilberto R., Freire George S. S. e Viana Rommel B. 2008. “Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará.” *Química Nova* **31**(6):1371–1377.

Cherchneff I. 2011. “The Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Evolved Circumstellar Environments.” *EDP Sciences* **46**:177–189.

Chu Wei & Chan Kwai Hing. 2000. "The prediction of partitioning coefficients for chemicals causing environmental concern." *Science of the Total Environment* **248**(1):1–10.

Conde Francisco J., Ayala Juan H., Afonso Ana M. e González Venerando. 2004. "Optimization of a sampling method to determine polycyclic aromatic hydrocarbons in smoke from incomplete biomass combustion." *Analytica Chimica Acta* **524**(1-2 SPEC. ISS.):287–294.

Costa Maurício. 2014. "Aporte hídrico e de material particulado em suspensão para a baía do Marajó : contribuições dos rios Jacaré Grande, Pará e Tocantins". MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 128 p.

Cuadros-Rodríguez Luis, Gámiz-Gracia Laura, Almansa-López Eva Ma, Bosque-Sendra Juan M. 2001. "Calibration in chemical measurement processes in a methodological approach." *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **20**(11):620–636.

Dabestani Reza & Ivanov Ilia N. 1999. "A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons." *Photochemistry and Photobiology* **70**(1):10–34.

Dórea Haroldo S., Bispo José R. L., Aragão Kennedy A. S., Cunha Bruno B., Navickiene Sandro, Alves José P. H., Romão Luciane P. C. e Garcia Carlos A. B. 2007. "Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the state of Sergipe, Brazil." *Microchemical Journal* **85**(2):234–238.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa. 1997. *Manual de métodos de análise de solo*. Vol. 2. Rio de Janeiro.

Esteves, F. A. 1998. *Fundamentos da Limnologia*. 1998th ed. Rio de Janeiro: Interciência.

Freddo Filho, Valmor. 2018. "Qualidade das águas subterrâneas rasas do aquífero Barreiras: estudo de caso em Benevides - PA." MS Dissertation, Instituto de Geociências Universidade Federal do Pará - UFPA, Belém, 49p.

Garban B., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Chevreuil M. e Ollivon D. 2002. "Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: Trends from urban to remote sites." *Atmospheric Environment* **36**(34):5395–5403.

García-Falcón M. S. & Simal-Gándara J. 2005. “Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in alcohol drinks and the identification of their potential sources.” *Food Additives and Contaminants* **22**(9):791–797.

Gschwend Philip M., Chen Paul H., Hites Ronald A. 1983. “On the formation of perylene in recent sediments: kinetic models.” *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**(12):2115–2119.

Guimarães Geraldo de Assis, Bastos Joaquim Braga, Lopes Edna Carvalho. 1970. *Métodos de análise físico-químicos e instrumental de solos*. Vol. 1. 1ª. Belém: Instituto de Pesquisa e Experimentação Agropecuarias do Norte.

Guzzella Licia, Poma Giulia, Paolis Adolfo De, Roscioli Claudio, Viviano Gaetano. 2011. “Organic persistent toxic substances in soils, waters and sediments along an altitudinal gradient at Mt. Sagarmatha, Himalayas, Nepal.” *Environmental Pollution* **159**(10):2552–2564.

Huang Lei, Chernyak Sergei M., Batterman Stuart A.. 2014. “PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), nitro-PAHs, and hopane and sterane biomarkers in sediments of southern Lake Michigan, USA.” *Science of the Total Environment* **487**(1):173–186.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. 2012. “população do estado do Pará.” Retrieved July 29, 2018 (www.ibge.gov.br). Acesso em 29/07/2018

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. 2012. “Censo 2010.” Retrieved July 29, 2018 (www.cidades.ibge.gov.br/painel/para/belem). Acesso em 29/07/2018

Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO. 2018. *Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, DOQ-CGCRE-008*.

International Agency for Research on Cancer - IARC. 1983. “Polynuclear aromatic compounds part 1, chemical, environmental and experimental data.” *IARC, International Agency for Research on Cancer* **32**:1–483.

Irwin R. O. Y. J. 1997. “Dibenz(a,h)anthracene environmental hazard summary.” *Environmental Contaminants Encyclopedia*.

Jiao Liping, Zheng Gene J., Minh Tu Binh, Richardson Bruce, Chen Liqi, Zhang Yuanhui, Yeung Leo W., Lam James C. W., Yang Xulin, Lam Paul K. S., Wong Ming H.. 2009. “Persistent toxic substances in remote lake and coastal sediments from Svalbard, Norwegian Arctic: Levels, sources and fluxes.” *Environmental Pollution* **157**(4):1342–1351.

Kalwa Miguel, Quináia Sueli P., Pletsch Adelmo L, Torres Yohandra R., Finger Daiane. 2014. "Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of binacional Itaipu Lake, Brazil: Characteristics, sources and toxicity evaluation." *Environmental Earth Sciences* **72**(11):4473–4481.

Katsoyiannis, Athanasios ,Terzi Eleni, Cai Quan Ying. 2007. "On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the pah sources. is this use appropriate?" *Chemosphere* **69**(8):1337–1339.

Kluczkovski Alana Marielle. 2015. *Introdução ao estudo da poluição dos ecossistemas*. 1ª edição. InterSaberes.

Krauss Martin, Wilcke Wolfgang, Martius Christopher, Bandeira Ademar G., Garcia Marcos V. B., Amelung, Wulf. 2005. "Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment." *Environmental Pollution* **135**(1):143–154.

Laflamme R. E. & Hites Ronald A. 1978. "The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**(3):289–303.

Lanças, F. 2004. "Validação de métodos cromatográficos de análise." Pp. 9–28 in. São Paulo: RIMA.

Latimer James S. & Zheng Jinshu. 2003. "The sources, transport, and fate of pahs in the marine environment." *PAHs: An Ecotoxicological Perspective* 9–33.

Lee Byeong Kyu & Dong Trang T. T. 2011. "Toxicity and source assignment of polycyclic aromatic hydrocarbons in road dust from urban residential and industrial areas in a typical industrial city in Korea." *Journal of Material Cycles and Waste Management* **13**(1):34–42.

Lima Aniel. 2009. "*Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromaticos em águas superficiais nos rios Piracicaba e Doce, Ipatinga - MG*". MS Dissertation, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Minas Gerais, Ouro Preto, 86p.

Lima Rubens Rodrigues. 1956. "A agricultura nas várzeas do estuário do Amazonas." *Boletim Técnico Instituto Agrônomo Do Norte* **33**:1–159.

Liu Liang Ying, Wang Ji Zhong, Wei Gao Ling, Guan Yu Feng, Wong Charles S., Zeng Eddy Y. 2012. "Sediment records of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the continental shelf of China: Implications for evolving anthropogenic impacts." *Environmental Science and Technology* **46**(12):6497–6504.

Locatelli Marco Antonio. 2006. "*Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na bacia do rio Atibaia*". MS Dissertation, Instituto de Química, Universidade, Estadual de Campinas, Campinas, 71p.

Long Gary L. & Winefordner, J. D. 1983. *Limit of detection: a closer look at the IUPAC definition*. Vol. **55**.

Macdonald R. W., Harner T, Fyfe J. 2005. "Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data." *Science of the Total Environment*, **342**:5–86.

Mauad, Cristiane Ribeiro. 2010. "*Variações Geocronológicas de carbono negro e HPA na baía de Guanabara como indicadores de fontes de combustão*." PhD Thesis, Pontifícia - Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 165p.

Meire Rodrigo Ornellas, Azeredo Antonio, Torres, Machado João Paulo. 2007. "Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos." *Oecologia Brasiliensis* **11**(2):188–201.

Meniconi Maria de Fátima. 2008. "*Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente: Diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixes*". PhD Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 213p.

Mirsadeghi Seiedeh Aghileh, Zakaria Mohamad Pauzi, Yap Chee Kong, Shahbazi Azadeh. 2011. "Risk assessment for the daily intake of polycyclic aromatic hydrocarbons from the ingestion of cockle (*Anadara granosa*) and Exposure to contaminated water and sediments along the west coast of peninsular Malaysia." *Journal of Environmental Sciences* **23**(2):336–345.

Moraes Bergson Cavalcanti De, Costa José Maria, Costa Antonio Carlos, Costa Marcos Heil. 1998. "Variação espacial e temporal da precipitação no estado do Pará." *Acta Amazonica* **35**(2):207–214.

Mostert Maria, Godwin Ayoko, Serge, Kokot. 2010. "Application of Chemometrics to Analysis of Soil Pollutants." *Trends Trends in Analytical Chemistry* **29**.

Neff Jerry M., Stout Scott A., Gunster Donald G. 2005. "Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments : Identifying sources and ecological hazard". *Integrated Environmental Assessment and Management*, **1**(1): 22–33.

Neves Patricia Andrade. 2015. "*Histórico da deposição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em um estuário amazônico nos últimos cem anos*". PhD Thesis, Universidade de São Paulo, São Paulo, 134 p.

Palm L. 2004. "Evaluation of sequentially coupled pop fluxes estimated from simultaneous measurements in multiple compartments of an air - water - sediment system." *Environmental Pollution* **128**(1-2): 85–97.

Paraíba Lourival C., Queiroz Sonia C. N., Souza Débora R. C. De, Saito Maria L. 2011. "Risk simulation of soil contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons from sewage sludge used as fertilizers." *Journal of the Brazilian Chemical Society* **22**(6):1156–1163.

Parron Lucilia Maria, Muniz Daphne Heloisa de Freitas, Pereira Claudia Mara. 2011. "Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água." *EMBRAPA - Documento* 232 69.

Pies Carmen, Hoffmann Burkhard, Petrowsky Jelena, Yang Yi, Ternes Thomas A., Hofmann Thilo. 2008. "Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils." *Chemosphere* **72**(10):1594–1601.

Pinheiro Roberto. 1987. "*Estudo hidrodinâmico e sedimentológico do estuário Guajará-Belém (PA)*". MS Dissertation, Universidade Federal do Pará, Belém, 164p.

Qiao Min, Wang Chunxia, Huang Shengbiao, Wang Donghong, Wang Zijian. 2006. "Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China." *Environment International* **32**(1):28–33.

Quiroz Roberto, Grimalt Joan O., Fernández Pilar. 2010. "Toxicity assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from european high mountain lakes." *Ecotoxicology and Environmental Safety* **73**(4):559–564.

Ravindra Khaiwal, Wauters Joan O., Van Grieken, René. 2008. "Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses." *Science of the Total Environment* **396**(2–3):100–110.

Reddy Christopher M. & Quinn James G.. 1999. "GC-MS analysis of total petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater samples after the north cape oil spill." *Marine Pollution Bulletin* **38**(2):126–135.

Ribani Marcelo, Bottoli Carla B. G., Collins Carol H., Jardim Isabel C. S. F., Melo Lúcio F. C.. 2004. "Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos." *Quimica Nova* **27**(5):771–800.

Richter, H. & Howard J. 2000. "Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways". *Progress in Energy and Combustion Science* **26**:565-608.

Rodrigues, Camila Carneiro dos Santos. 2018. "*Sedimentos superficiais de sistemas aquáticos amazônicos (estados do Pará e Amapá)*". PhD Thesis, Universidade Federal do Pará, Belém, 127 p.

Rose Neil L. & Rippey Brian. 2002. "The historical record of PAH, PCB, trace metal and fly-ash particle deposition at a remote lake in north-west Scotland." *Environmental Pollution* **117**(1):121–132.

Santos Kamila. 2016. "Lixão do Aurá." Retrieved August 13, 2018 (<http://www.outros400.com.br/especiais/3888>). Acesso em 13/08/2018

Schröder Bernd, Santos Luís M. N. B. F., Rocha Marisa A. A., Oliveira Mariana B., Marrucho Isabel M, Coutinho João A. P. 2010. "Prediction of environmental parameters of polycyclic aromatic hydrocarbons with COSMO-RS." *Chemosphere* **79**(8):821–829.

Silva, Daiane Skupin da. 2016. "*HPAs em águas superficiais e efluente hospitalar: degradação por PAOs e desenvolvimento de métodos para determinação e identificação de subprodutos*". PhD Thesis, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 154p.

Silveira Eva Lúcia Cardoso, Coelho Ronaldo Cunha, Moita Neto José Machado, Moura Carla Verônica Rodarte De, Moura Edmilson Miranda De. 2010. "Determinação de metais em óleos lubrificantes, provenientes de motores de ônibus urbano, utilizando a Faas." *Quimica Nova* **33**(9):1863–1867.

Siqueira Gilmar W. & Aprile Fabio. 2013. "Avaliação de risco ambiental por contaminação metálica e material orgânico em sedimentos da bacia do rio Aurá, Região Metropolitana de Belém - PA." *Acta Amazonica*, **43**(1):51–61.

Sodré Silvana. 2014. “*Desenvolvimento metodológico e avaliação de contaminação por hpas em sedimentos da baía de Guajará, Belém - Pa*”. PhD Thesis, Universidade Federal do Pará, 133p.

Somar Metereologia. 2015. “Belém: capital mais chuvosa do Brasil comemora 399 anos hoje.” Retrieved July 29, 2018 (www.somarmeteorologia.com.br). Acesso em 29/07/2018.

Sousa Cinthia. 2016. “*determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água e material particulado em suspensão na baía de Todos os Santos e Aratu*.”. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 88p.

Souza E. L. & Anjos G. 2004. “*Contaminação das águas subterrâneas: uma visão parcial da situação de Belém e dos problemas decorrentes*”. In: UHLY, S., SOUZA, E. L. (Org.). A questão da água na grande Belém. Belém: UFPA, p. 149-180.

Souza, Wesley Robert de. 2007. “*Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPAs – em sedimentos do Ribeirão do Funil na região de Ouro Preto – MG*”. MS Dissertation, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Minas Gerais, Ouro Preto, 79p.

Von Sperling M. 2014. *Introdução a qualidade da água e ao tratamento de esgotos*. 4ª Ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade de Minas Gerais.

Terra Lueni G., Borba Willian F., Fernandes Gabriel, Trombeta Helena, Silva, José L. 2012. “Caracterização hidroquímica e vulnerabilidade natural à contaminação das águas subterrâneas no município de Ametista do Sul- RS.” *Revista Monografias Ambientais*, **15**(1): 1646–1656.

Tobiszewski Marek & Namieśnik Jacek. 2012. “PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources.” *Environmental Pollution* **162**:110–119.

Uher Emmanuelle, Mirande-bret Cécile, Gourlay-francé Catherine. 2016. “Science of the total environment assessing the relation between anthropogenic pressure and PAH concentrations in surface water in the Seine river basin using multivariate analysis.” *Science of the Total Environment* **558**:551–561.

United States Environmental Protection Agency - US EPA,. 1990. “Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water by liquid-solid extraction and HPLC with coupled ultraviolet and fluorescence detection.” in *Method 500.1*. Cincinnati.

Vilar, Lucila. 2017. “Estudos revelam que a emissão de gás metano no lixão do Aurá é equivalente a queima de 34 mil hectares de floresta.” *Programa Trópico Em Movimento*. Retrieved August 13, 2018 (<https://www.portal.ufpa.br/index.php/ultimas-noticias2/7711-estudos-revelam-que-a-emissao-de-gas-metano-no-lixao-do-aura-e-equivalente-a-queima-de-34-mil-hectares-de-floresta>). Acesso em 13/08/2018

Wang Chunhui, Wu Shaohua, Zhou Shenglu, Shi Yaxing, Song Jing. 2017. “Characteristics and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils: A Review.” *Pedosphere* **27**(1):17–26.

Wang De Qing, Yu Ying Xin, Zhang Xin Yu, Zhang Shao Huan, Pang Yu Ping, Zhang Xiao Lan, Yu Zhi Qiang, Wu Ming Hong, Fu Jia Mo. 2012. “Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in fish from taihu lake: their levels, sources, and biomagnification.” *Ecotoxicology and Environmental Safety* **82**:63–70.

Wang Zhen, Chen Jingwen, Yang Ping, Qiao Xianliang, Tian Fulin. 2007. “Polycyclic aromatic hydrocarbons in dalian soils: distribution and toxicity assessment.” *Journal of Environmental Monitoring* **9**(2):199–204.

World Health Organization. 1998. “Polynuclear aromatic hydrocarbons in drinking-water.” *Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality* **2**:1–27.

Xu Li & Lee Hian Kee. 2008. “Novel approach to microwave-assisted extraction and micro-solid-phase extraction from soil using graphite fibers as sorbent.” *Journal of Chromatography A* **1192**(2):203–207.

Xu Shanshan, Liu Wenxin, Tao Shu. 2006. “Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China.” *Environmental Science and Technology* **40**(3):702–708.

Xu Weiguang, Wang Xian, Cai Zongwei. 2013. “Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm convention: A Review.” *Analytica Chimica Acta* **790**:1–13.

Yunker Mark B., Macdonald Robie W., Vingarzan Roxanne, Mitchell Reginald H., Goyette Darcy, Sylvestre Stephanie, Brewer Roxanne, Tuominen Taina, Sekela Mark, Paton David W., Fowler Brian R., Gray Colin, Snowdon Lloyd R., Smith John N., Fowler Martin G., Skibo Donald N, McLaughlin Fiona a., Danyushevskaya a. I., Petrova V. I., Ivanov G. I. 2002. “Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the Beaufort and Barents Seas.” *Environmental Science and Technology* **33**:489–515.

Zell Claudia, Kim Jung-hyun, Abril Gwenaël, Sobrinho Rodrigo Lima, Dorhout Denise, Moreira-turcq Patricia, Damsté Jaap S. Sinninghe. 2013. "Impact of seasonal hydrological variation on the distributions of tetraether lipids along the amazon river in the central Amazon basin : Implications for the MBT / CBT Paleothermometer and the BIT Index." *Frontiers in Microbiology* **4**(August):1–14

Zhang Wanhui, Wei Chaohai, Chai Xinsheng, He Jingying, Cai Ying, Ren Man, Yan Bo, Peng, Pingan, Jiamo Fu. 2012. "The behaviors and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in a coking wastewater treatment plant." *Chemosphere* **88**(2):174–182.

Zhang Wei, Zhang Shucui, Wan Chao, Yue Dapan, Ye Youbin, Wang Xuejun. 2008. "Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall." *Environmental Pollution* **153**(3):594–601.

Zhang Yanxu & Tao Shu. 2009. "Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004." *Atmospheric Environment* **43**(4):812–819.