



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

TESE DE DOUTORADO Nº 99

**DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO E AVALIAÇÃO DE
CONTAMINAÇÃO POR HPAs EM SEDIMENTOS DA BAIÁ DE
GUAJARÁ, BELÉM - PA**

Tese apresentada por:

SILVANA DO SOCORRO VELOSO SODRÉ

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa

Coorientador: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante

**BELÉM – PA
2014**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Sodré, Silvana do Socorro Veloso, 1968-

Desenvolvimento metodológico e avaliação de contaminação por HPAs em sedimentos da baía de Guajará, Belém - Pa / Silvana do Socorro Veloso Sodré. - 2014.

Orientador: José Augusto Martins Corrêa; Coorientador: Rivelino Martins Cavalcante. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do

Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2014.

1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
 2. Cromatografia a líquido de alta eficiência.
 3. Sedimentos (Geologia) - Guajará, Baía de (PA). I. Título.
-



Universidade Federal do Pará

Instituto de Geociências

Programa de Pós graduação em Geologia e Geoquímica

**DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO E AVALIAÇÃO DE
CONTAMINAÇÃO POR HPAs EM SEDIMENTOS DA BAIA
DE GUAJARÁ, BELÉM - PA**

**TESE APRESENTADA POR
SILVANA DO SOCORRO VELOSO SODRÉ**

**Como requisito parcial a obtenção do Grau de Doutor em Ciências na área de
Geoquímica e Petrologia**

Data da aprovação: 31 / 03 / 2014

Banca Examinadora:

Prof. JOSÉ AUGUSTO MARTINS CORRÊA
(Orientador-UFPA)

Prof.ª MARIA OLÍMPIA DE OLIVEIRA REZENDE
(Membro-USP)

Prof.ª SILVIA KEIKO KAWAKAMI
(Membro-UFPA)

Prof.ª VANDA LEMOS PORPINO
(Membro-UFPA)

Prof. JOSÉ ROBERTO ZAMIAN
(Membro-UFPA)

“Você não sabe o quanto eu caminhei, pra chegar até aqui, percorri milhas e milhas antes de dormir, eu nem cochilei. Os mais belos montes escalei, nas noites escuras de frio chorei. A vida ensina, e o tempo traz o tom, pra nascer uma canção, com a fé do dia a dia, encontro a solução.”

A estrada – Cidade Negra.

“Aos que amo, pelos momentos de ausência.”

AGRADECIMENTOS

Para a conclusão deste trabalho, a valiosa ajuda de várias pessoas, de diversas formas, foi fundamental e eu não poderia deixar de registrar os meus sinceros agradecimentos:

A Deus, minha fortaleza em todos os momentos da minha vida;

A minha família, ao meu pai Wilson Veloso dos Santos, que sempre acreditou em mim, me incentivou e me deu colo nas horas difíceis, aos meus filhos Rafael, Gabriel e Raquel, meus maiores presentes na vida e fontes de força e fé. A minha mãe, Benedita, pelo seu apoio incondicional. Aos meus queridos irmãos Sandro, Júnior, Samuel e Luciano pelo amor e amizade;

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. Agradeço as sugestões, críticas e orientações, OBRIGADA professor;

Ao professor Rivelino Martins Cavalcante, do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR-Universidade Federal de Fortaleza) por aceitar a coorientação desse trabalho e por sua colaboração, disposição e amizade;

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

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudo concedida no período de janeiro de 2010 a dezembro de 2013;

Ao Instituto Evandro Chagas, na pessoa do pesquisador Bruno Carneiro e Rosivaldo Mendes e equipe, pela disponibilidade do laboratório e equipamentos;

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;

A todos os professores do PPGG e dos demais programas, que certamente contribuíram para a formação do meu conhecimento, em especial Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Milton Nascimento da Silva, que através da sua equipe LABCROL (Faculdade da Química - UFPA), a Dra. Maria Olímpia Rezende, da Universidade de São Carlos – SP, e ao professor Dr. Francisco de Assis Berrêdo do Museu Paraense Emilio Goeldi, pelo apoio e informações necessárias ao desenvolvimento desse trabalho;

A Alessandro Veloso pelo apoio e colaboração nas etapas de campo na baía do Guajará;

Ao Dr. Laurent Polidori, pelo apoio incondicional, amizade, força, incentivo e observações importantes ao meu trabalho, obrigada querido;

A Iza, Elma, Mário, Dorsan, Laís, Léo, Fredson, Paulo, Marília, Jeferson pelo apoio, palavras de incentivo, amizade e companheirismo durante o desenvolvimento da Tese;

Agradeço especialmente a Leila Miranda Hanna e Natalino Valente de Siqueira, pelo profissionalismo, atenção, apoio e amizade sempre nos momentos que precisei, com sugestões importantes para a melhoria do meu trabalho e crescimento profissional;

A Lúcia de Sousa, da Biblioteca Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão, do Instituto de Geociências, pela amizade, ajuda, atenção e colaboração na revisão da Tese;

A Cleida de Freitas, pelo apoio nos assuntos relacionados à secretaria do PPGG;

A todos os meus colegas bolsistas de iniciação científica, mestrandos e doutorandos, Sheila Santos, Elma Oliveira, Luciana de Sena, Monalisa Maia, Thiago Martins, Patrícia Pereira, Milena Carvalho; Obrigada pelos momentos que estivemos juntos, pela amizade, apoio, atenção e colaboração;

Aos professores José Roberto Zamian, Silvia Keiko Kawakami, Maria Olímpia Rezende e Vanda Porpino pela participação como membros da banca desta Tese;

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o sucesso desse trabalho, agradeço de forma especial.

RESUMO

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são poluentes de efeito tóxico, prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana, fazem parte de um grupo de compostos poluentes orgânicos persistentes (POPs), que por suas características tem impactado o ambiente, sendo por esse motivo bastante estudados. Podem estar presentes nas formas particulada, dissolvida e/ou gasosa, estando presentes em diferentes ambientes; solo, sedimento, ar, água, material particulado na atmosfera, organismos e alimentos (Kennish, 2007). As fontes naturais de HPAs incluem atividades vulcânicas, queimadas naturais, exsudação de óleos, além de processos biogênicos. HPAs antropogênicos podem ocorrer pela combustão incompleta de óleos combustíveis (automotores e industriais), queima intencional de madeira e plantações, efluentes domésticos e/ou industriais, drenagens pluviais urbanas, derrames acidentais de óleos e derivados. Hidrofóbicos e lipofílicos, essas substâncias podem ser facilmente adsorvidas em sedimentos, sendo este compartimento um importante reservatório desses poluentes. Para avaliar a presença desses compostos no ambiente, utilizou-se nesse trabalho a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. As amostras utilizadas no desenvolvimento e otimização da metodologia foram coletadas na baía do Guajará (Belém – PA). O presente trabalho constituiu-se dessa forma em um desenvolvimento de um procedimento metodológico (com adaptações e otimizações) para quantificar 16 HPAs em 10 pontos na baía do Guajará, Belém – PA, em duas etapas de campo, totalizando 20 amostras analisadas. Na etapa de desenvolvimento do método analítico foram testados sistemas de eluição, polaridade do sistema e fluxo do eluente entre outros. Para validação do método foram avaliados os parâmetros fidelidade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação do método. Razões diagnósticas foram calculadas para identificação das fontes primárias do HPAs encontrados na baía. Foram identificadas, a partir de razões diagnósticas da \sum HPAs BMM/ \sum HPAsAMM; Fen/Ant; Flt/Pir; Ant/ \sum 178; Flt/ \sum 202; B(a)P/ \sum 228 e Ind(123cd) pireno/ \sum 276 as fontes primárias dos 16 HPAs estudados no sedimento da baía. A somatória das concentrações dos HPAs leves na primeira etapa de campo, variou de 132,13 ng.g⁻¹ a 1704,14 ng.g⁻¹, a \sum HPAs dos pesados de 125,82 ng.g⁻¹ a 1269,71 ng.g⁻¹ e \sum HPAs totais de 317,84 ng.g⁻¹ a 3117,06 ng.g⁻¹. Na segunda etapa de campo, as concentrações dos HPAs leves variou de 76,12 ng.g⁻¹ a 1572,80 ng.g⁻¹; a \sum HPAs pesados variou entre 213,90 ng.g⁻¹ a 1423,03 ng.g⁻¹, e \sum HPAs totais teve concentrações de 290,02 ng.g⁻¹ a 2995,82 ng.g⁻¹. A partir dos resultados obtidos pode-se classificar a baía do Guajará como moderadamente impactada. A combustão constitui a fonte predominante de HPAs nos

sedimentos da baía do Guajará, seguida da combustão de biomassa vegetal e aporte de petróleo e derivados. A maioria dos pontos estudados nesse trabalho, nas duas etapas de campo, apresentaram concentrações de HPAs individuais acima dos VGQS.

Palavra Chave: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), Sedimentos, baía do Guajará.

ABSTRACT

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are pollutants with toxic effects, harmful to the environment and to human health. They are part of a group of persistent organic pollutants (POPs), which by its characteristics have an impact on the environment and are extensively studied for this reason. They may be present in particulate, dissolved and/or gaseous forms, in different environments such as soil, sediment, air, water, particulate matter in the atmosphere, organisms and food (Kennish, 2007). Natural sources of PAHs include volcanic activity, natural fires, oil oozing and biogenic processes. Anthropogenic PAH pollution may occur by incomplete oil combustion (automotive and industrial), intentional burning of wood and plantations, domestic and/or industrial wastewater, urban water flow, accidental spills of oil and derivatives. Hydrophobic and lipophilic, these substances can be easily adsorbed by sediments, so that this matter is an important reservoir for them. To evaluate the presence of these compounds in the environment, this work used High Performance Liquid Chromatography. The samples used in the development and optimization of the methodology were collected in the Guajará bay (Belém - PA). This work consisted in the development of a methodological procedure (with adaptations and optimizations) to quantify 16 PAHs in 10 points in the Guajará bay in two field campaigns, so that 20 samples were analysed. In the development stage of the analytical method, elution systems, system polarity and eluent flow were tested, among others. In order to validate the method, the following parameters were assessed: fidelity, linearity, detection limit and quantification limit. Diagnostic ratios were calculated to identify the primary sources of PAHs found in the bay. The primary sources of the 16 PAHs studied in the sediments of the bay were identified based on Σ PAHs BMM/ Σ PAHsAMM; Phe/Ant; Flt/Pyr; Ant/ Σ 178; Flt/ Σ 202; B(a)P/ Σ 228 and Ind(123cd)pyrene/ Σ 276. In the first field campaign, the total concentration of light PAHs ranged from 132.3 ng.g⁻¹ to 1704.14 ng.g⁻¹, the Σ PAHs of the heavy ones, from 125.82 ng.g⁻¹ to 1269.71 ng.g⁻¹ and the total Σ PAHs, from 317.84 ng.g⁻¹ to 3117.06 ng.g⁻¹. In the second field campaign, the total concentration of light PAHs ranged from 76.12 ng.g⁻¹ to 1572.80 ng.g⁻¹, the Σ PAHs of the heavy ones, from 213.90 ng.g⁻¹ to 1423.03 ng.g⁻¹, and the total Σ PAHs, from 290.02 ng.g⁻¹ to 2995.82 ng.g⁻¹. Based on these results, the Guajará bay can be classified as moderately impacted. The combustion is the predominant source of PAHs in the sediments of the bay, followed by vegetal biomass combustion and by the contribution

of oil and supplies. Most of the points studied in this work, during the two field campaigns, showed concentrations of individual PAHs above the SQGs.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), High Performance Liquid Chromatography (HPLC), Sediments, Guajará bay.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Divisão dos hidrocarbonetos considerados nos estudos biogeoquímicos em sedimentos segundo sua origem (Marty <i>et al.</i> 1982).....	4
Figura 2 - Estrutura e nomenclatura de alguns HPAs. Fonte: Modificado de Christensen.....	5
Figura 3 – Exemplo da nomenclatura IUPAC para HPAS.....	5
Figura 4 - Estrutura do perileno, HPA diagenético.	8
Figura 5 - Mecanismos de transporte de HPAs por diferentes fontes. Adaptado de Ming-Ho Yu (2005).....	9
Figura 6 - Fontes de emissão de HPAs para a atmosfera (Fonte: Modificado de Khalili <i>et al.</i> ,1995).....	10
Figura 7 – Estrutura do benzo(a)pireno mostrando a região de baía.	12
Figura 8 – Estrutura dos HPAs mostrando estrutura dos anéis aromáticos condensados.	14
Figura 9 – Mapa modificado da área de estudo. Fonte: Modificado de Mendes (2005).....	25
Figura 10 – Vegetação característica de áreas de várzea (Canal das Marinhas-PA).....	28
Figura 11 - Mapa de localização dos pontos de coleta Fonte: Modificado do Google Earth (2011).	32
Figura 12- Amostrador (draga) de Petersen.	33
Figura 13 – Coleta e acondicionamento do sedimento de fundo da baía do Guajará.....	34
Figura 14– Liofilizadores utilizados no procedimento de secagem do sedimento: (a) Instituto Evandro Chagas; (b) Museu paraense Emilio Goeldi.	35
Figura 15– Cromatógrafo (ULTIMATE 3000 Thermofisher) utilizado na determinação dos HPAs.....	38
Figura 16 – Fluxograma do procedimento de extração de HPAs nas amostras de sedimento (adaptado da US EPA).....	40
Figura 17– Coluna de clean-up para eliminação de interferentes.	41
Figura 18 – Etapas do procedimento de clean-up das amostras. A) coluna empacotada com sílica e sulfato de sódio anidro. B) retirada do extrato. C) concentração da amostra. D) amostras em <i>vial</i> para determinação e quantificação de HPAs. Laboratório de Ciências do Mar (LABOMAR) Universidade Federal do Ceará.	42
Figura 19 - Ambiente do Software Chromeleon vs. 6.8 da CLAE.....	51
Figura 20 - Condições de otimização/adaptação da metodologia para determinação dos HPAs no programa CHROMELEON vs. 6.8. a) testes de % fase móvel no sistema isocrático, b) teste de colunas C18 e C16.....	52
Figura 21 - Cromatograma do Padrão Mix de HPAS. a) sistema isocrático 68% - ACN), b) sistema isocrático 75% ACN. c) Sistema Gradiente.	55

Figura 22 - Melhor configuração de identificação e separação dos HPAs.....	57
Figura 23 - Cromatograma de uma solução padrão concentrada, contendo os 16 HPAs estudados.	57
Figura 24 - Pico do Fenantreno e do Antraceno em uma solução padrão e seus respectivos λ_{\max} de absorção.....	59
Figura 25 - Cromatograma Dos 16 HPAs em 214, 254 e 263 nm em CLAE UV-Vis-DAD (ULTIMATE 3000 -DIONEX).	60
Figura 26 - Gráficos das curvas de calibração dos HPAs estudados, Equação da reta e r^2	65
Figura 27 - Cromatograma do branco de solvente(azul) e adsorvente e padrão concentrado (preto) (CLAE).	69
Figura 28 - Percentual granulométrico dos sedimento de fundo da margem da baia do Guajará.	70
Figura 29 - Histogramas e curvas acumulativas dos sedimentos coletados na baia do Guajará.	71
Figura 30 - Difratomogramas das amostras de sedimento.....	72
Figura 31 - Difratomogramas representativos da fração argila, no sedimento encontrado na margem da Baía do Guajará.	73
Figura 32 - Variação do %CO e %MO ao longo dos pontos de coleta.	74
Figura 33- Concentração, em ng.g^{-1} de HPAs individuais em sedimentos coletados na baia do Guajará (1ª etapa de campo).....	75
Figura 34- Concentração, em ng.g^{-1} de HPAs individuais em sedimentos coletados na baia do Guajará (2ª etapa de campo).....	76
Figura 35– Percentuais de HPAs leves e Pesados encontrados na baia do Guajará, na 1ª e 2ª etapas de campo.....	77
Figura 36 - \sum HPAs totais, \sum HPAs Leves e \sum HPAs Pesados (ng.g^{-1}) na 1ª etapa de campo..	83
Figura 37 - \sum HPAs totais, \sum HPAs Leves e \sum HPAs Pesados (ng.g^{-1}) na 2ª etapa de campo..	83
Figura 38 – Razões das concentrações dos HPAs (\sum BMM/AMM) na baia do Guajará na 1ª etapa de campo.	84
Figura 39 – Razões das concentrações dos HPAs (\sum BMM/AMM) na baia do Guajará na 2ª etapa de campo.	85
Figura 40 - Razão Fen/Ant versus Flt/Pir encontrado nos sedimentos da baia do Guajará na 1ª etapa de campo.	87
Figura 41 - Razão Fen/Ant versus Flt/Pir encontrado nos sedimentos da baia do Guajará na 2ª etapa de campo.	87

Figura 42 – Gráficos cruzados da razão entre as concentrações dos pares de isômeros de HPAs obtidos nos sedimentos da baía do Guajará. (a) $\text{Ant}/\Sigma 178 \times \text{Flr}/\Sigma 202$; (b) $\text{BaA}/\Sigma 228 \times \text{Flr}/\Sigma 202$; e (c) $\text{Ind(cd)P}/\Sigma 276 \times \text{Flr}/\Sigma 202$ (1ª etapa de campo). 90

Figura 43 – Gráficos cruzados da razão entre as concentrações dos pares de isômeros de HPAs obtidos nos sedimentos da baía do Guajará. (a) $\text{Ant}/\Sigma 178 \times \text{Flr}/\Sigma 202$; (b) $\text{BaA}/\Sigma 228 \times \text{Flr}/\Sigma 202$; e (c) $\text{Ind(cd)P}/\Sigma 276 \times \text{Flr}/\Sigma 202$ (2ª etapa de campo). 92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estrutura e nomenclatura dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA. Fonte: Adaptada da Stolyhwo & Sikorski (2005).	7
Tabela 2 - Classificação dos HPAs prioritários segundo EPA e quanto a sua carcinogenicidade (IARC, 2008).	12
Tabela 3 – Características físico-químicas dos HPAs.	16
Tabela 4 – Valores referência para solos segundo a Norma Holandesa (Fonte: Modificado de CETESB - GTZ 2001).	18
Tabela 5 – Razões diagnósticas utilizadas na identificação de origens dos HPAs.	20
Tabela 6 - Coordenadas Geográficas dos pontos de coleta	33
Tabela 7- HPAs e seus respectivos padrões surrogates de correção.	44
Tabela 8 - – Valores Guias de Qualidade de sedimento (VGQS) (CCME, 2002) e baseados em consenso (Macdonald <i>et al.</i> , 2000)	50
Tabela 9 - Parâmetros testados para otimização da análise.	54
Tabela 10 - Condições otimizadas do sistema cromatográfico.	56
Tabela 11 - Tempo médio de retenção dos HPAs identificados no sistema proposto.	58
Tabela 12 - Comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) dos HPAs identificados no sistema.	60
Tabela 13 - Recuperação média dos HPAs estudados, desvio padrão e desvio padrão relativo do material de referência certificado.	61
Tabela 14 - Dados da estimativa da fidelidade através da repetibilidade do composto Antraceno (padrão certificado).	62
Tabela 15 - Parâmetros utilizados na curva de calibração.	62
Tabela 16 - Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) dos HPAs estudados.	66
Tabela 17 - Determinação da precisão dos compostos (desvio padrão (σ) e coeficiente de variação (%CV)).	67
Tabela 18 - Percentuais de recuperação e desvios padrões dos padrões surrogates.	68
Tabela 19 - Análise granulométrica dos sedimentos da baía do Guajará. Em destaque (negrito) os maiores valores em porcentagem.	70
Tabela 20 - Resultados das análises de (%) CO e (%) MO (medias 1ª e 2ª etapas de campo) no sedimentos de fundo da baía do Guajará (1ª e 2ª etapas de campo).	74
Tabela 21 – Resultado analítico da concentração de HPAs na baía do Guajará, \sum HPAs, \sum HPAs leves e \sum HPAs pesados, na 1ª etapa de campo em $ng.g^{-1}$	79

Tabela 22 – Resultado analítico da concentração de HPAs na baía do Guajará, Σ HPAs leves, Σ HPAs pesados e Σ HPAs totais na 2ª etapa de campo em ng.g^{-1}	80
Tabela 23 – Faixas de concentração de HPAs em sedimento de diversas regiões do Brasil e de outros Países	81
Tabela 24 – Razões entre Σ HPAs BMM/ Σ HPAs AMM. Em negrito valores iguais ou maiores que 1 (1ª etapa de campo).....	84
Tabela 25 – Razões entre Σ HPAs BMM/ Σ HPAs AMM. Em negrito valores iguais ou maiores que 1 (2ª etapa de campo).....	85
Tabela 26 – Razões cruzadas entre Fen/Ant e Flr/Pir. Valores em negrito indicam origem petrogênica.	86
Tabela 27 - Valores-Guias de Qualidade de Sedimento (CCME, 2002) e baseados em.....	94
Tabela 28- Comparação entre as concentrações de HPAs nos sedimentos da baía do Guajará com os VGQS citados (1ª etapa de campo).....	95
Tabela 29 - Comparação entre as concentrações de HPAs nos sedimentos da baía do Guajará com os VGQS citados (2ª etapa de campo).....	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Ace - Acenafteno
Ace-d10 - Acenafteno – Deuterado
Aci - Acenaftileno
AMM - alta massa molar
Ant - Antraceno
BaA - Benzo(a)antraceno
BaP - Benza(a)Pireno
BbF - Benzo(b)Fluoranteno
BghiP - Benzo[ghi]Perileno
BkF - Benzo(k)Fluoranteno
BMM - HPAs de baixa massa molar
BaA/ Σ HPAs 228 – razão entre o benzo(a)antraceno com a soma das concentrações dos isômeros de massa molecular 228 (benzo(a)antraceno e criseno)
CCME - Canadian Council of ministers of the Environment
CO - Carbono Orgânico
CONAMA - Conselho Nacional do meio ambiente
Cri - Criseno
Cri-d12 - Criseno – Deuterado
CG - Cromatografia gasosa
CLAE - Cromatografia líquida de alta eficiência
CV - Coeficiente de variação
°C – Graus Celsius
 Σ 16 HPAs - somatório dos 16 HPAs prioritários segundo USEPA
DCM - Diclorometano
DhaA - Dibenzo[a,h]antraceno
Fen - Fenantreno
Fen-d10 - Fenantreno – Deuterado
Fl - Fluoreno
Flr - Fluoranteno
Flr/ Σ HPAs 202 - razão entre o fluoranteno e a soma dos isômeros de massa molecular 202 (fluoranteno e pireno)
GC-MS Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
HPA Hidrocarboneto policíclico aromático
IARC International Agency for Research on Cancer (Agência Nacional para Pesquisa de Câncer)
IncdP Indeno (123-cd)Pireno
IncdP/ Σ HPAs 276 - razão entre o indeno(123-cd)pireno e a soma dos isômeros de massa molecular 276 (indeno(123-cd)pireno e benzo(ghi)perileno)
Koc Constante de partição com carbono
Kow Coeficiente de Partição octanol-água
LD limite de detecção
LQ limite de quantificação
mm - Milímetro
Nap - Naftaleno

Nd - Não detectado

PEL - Probable effect level (Nível de efeitos prováveis)

PEC - Probable effect concentration

TEC - Threshold effect concentration

TEL - Threshold effect level (Limiar de efeitos)

TEMIR - Terminal de Miramar

USEPA - United States Environmental Protection Agency (Agência Norte Americana de Proteção Ambiental)

σ - desvio padrão

σ_r - desvio padrão relativo

SUMARIO

AGRADECIMENTOS.....	vi
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	xiii
LISTA DE TABELAS.....	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xviii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 COMPOSTOS ORGÂNICOS	4
3.1.1 Hidrocarbonetos	4
3.1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	5
3.1.2.1 Origem e distribuição no ambiente.....	8
3.1.2.2 Metabolismo e Toxicidade	10
3.1.2.3 Propriedades Físico-Químicas	13
3.1.2.4 Geoquímica.....	17
3.1.2.5 Legislação.....	18
3.2 MARCADORES MOLECULARES E RAZÕES DIAGNÓSTICAS.....	19
3.2.1 Uso de HPAs como marcadores moleculares.....	19
3.2.2 Uso de marcadores moleculares em estuários tropicais.....	21
3.3 MÉTODOS DE ANÁLISES DE HPAS EM SEDIMENTOS.....	22
3.3.1 Extração de HPAs em sedimento.....	22
3.3.2 Quantificação usando Cromatografia Líquida (CLAE).....	23
4 ÁREA DE ESTUDO – BAIJA DO GUAJARÁ	25
4.1 LOCALIZAÇÃO	25
4.2 ASPECTOS GEOLÓGICOS	26
4.3. CLIMA.....	27
4.4 VEGETAÇÃO	28
4.5 DINÂMICA ESTUARINA	29
4.6 ASPECTOS ANTRÓPICOS	30
5 MATERIAIS E MÉTODOS	32

5.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
5.1.1 Coleta das amostras.....	32
5.1.2 Materiais e reagentes.....	35
5.1.3 Limpeza do material.....	36
5.2 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL, MINERALÓGICA E QUÍMICA DOS SEDIMENTOS	36
5.2.1 Análise granulométrica.....	36
5.2.2 Análise mineralógica.....	37
5.2.3 Determinação do Carbono Orgânico (%CO) e Matéria orgânica (% MO)....	37
5.3 DETERMINAÇÃO DOS HPAS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)	38
5.3.1 Otimização das condições cromatográficas para identificação do HPAs.....	38
5.3.2 Técnica de extração.....	39
5.3.3 Procedimento de <i>clean-up</i>	41
5.3.4 Identificação e quantificação do HPAs	42
5.4 CONTROLE DE QUALIDADE	43
5.4.1 Controle de qualidade no desenvolvimento da análise (brancos).....	43
5.4.2 Controle de qualidade na análise de sedimento.....	43
5.5 AVALIDAÇÃO DE PARÂMETROS DE MÉTODO DE ANÁLISE DE HPAS.	44
5.5.1 Fidelidade	45
5.5.2 Linearidade.....	45
5.5.3 Limite de detecção (LOD) e Limite de quantificação (LOQ).....	46
5.5.4 Precisão.....	47
5.5.5 Exatidão.....	47
5.5.6 Seletividade.....	49
5.6 IDENTIFICAÇÃO DE FONTES (RAZÕES DIAGNÓSTICAS)	49
5.7 VALORES-GUIAS DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS (VGQS)	49
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
6.1 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE HPAS POR CLAE EM SEDIMENTOS	51
6.2 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO ANALÍTICO	56
6.3 AVALIAÇÃO DOS COMPRIMENTOS DE ONDA DE MÁXIMA ABSORÇÃO DOS HPAS	58
6.4 AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DE MÉRITO	61
6.4.1 Material de Referência Certificado.....	61
6.4.2 Fidelidade.....	62
6.4.3 Linearidade.....	62
6.4.4. Limite de detecção (LOD) e Limite de quantificação (LOQ).....	66
6.4.5 Precisão.....	67
6.4.6 Exatidão (Recuperação do Padrão <i>Surrogate</i>)	68
6.4.7 Seletividade.....	68

6.5 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL, MINERALÓGICA E QUÍMICA DOS SEDIMENTOS	69
6.5.1 Análise granulométrica dos sedimentos.....	69
6.6.2 Análise mineralógica dos sedimentos.....	71
6.6.3 Determinação do Carbono Orgânico e da Matéria Orgânica nos sedimento..	73
6.7 DISTRIBUIÇÕES DE HPAS EM SEDIMENTO DA BAIA DO GUAJARÁ.....	75
6.7.1 HPAs nos Sedimentos.....	75
6.7.2 Identificação da fontes de HPAs – Razões Diagnósticas.....	83
6.7.3 Fonte petrogênica versus pirolítica.....	86
6.7.4 Valores Guias de Qualidade de Sedimento (VGQS).....	94
7 CONCLUSÕES.....	97
REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

O “desenvolvimento” proporciona para a civilização o avanço em diferentes áreas do conhecimento, mas deixa como consequência um passivo ambiental que afeta os ecossistemas naturais e o próprio homem. O aumento da população implica em maior consumo dos recursos naturais, que eleva a carga poluidora gerada devido a essa expansão descontrolada em centros urbanos e industriais. O impacto sobre o ambiente afeta os ecossistemas, cujo estado de comprometimento pode ser medido pela proximidade às áreas urbanizadas do entorno (UNEP, 2002). O aporte de poluentes de origem antrópica se constituem em grande parte por substâncias orgânicas que estão amplamente distribuídas no ambiente, constituindo misturas complexas em todos os compartimentos ambientais (Ockenden *et al.*, 2003). Os poluentes de origem orgânica podem chegar ao ambiente de forma pontual ou difusa, são geralmente persistentes no ambiente e por isso são denominadas; poluentes orgânicos persistentes (POPs) pela organização mundial da Saúde.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), poluentes orgânicos ambientais, podem ser classificados em três grupos quanto a sua origem; (1) Petrogênicos, são aqueles HPAs presentes no petróleo e seus derivados, (2) Pirolíticos, são aqueles formados durante o processo de combustão e (3) Biológicos, que são sintetizados por organismos vivos. Podem ainda ter a sua origem relacionada a processos naturais, como erupções vulcânicas e afloramentos de petróleo, ou antrópicas, como processos de combustão de biomassa e combustíveis fósseis, além de acidentes ambientais envolvendo petróleo e seus derivados (Seruto *et al.*, 2005). O petróleo é na atualidade o recurso natural de maior importância, fonte de energia para o desenvolvimento de diversas atividades. É constituído por uma mistura complexa de compostos formados essencialmente por carbono e hidrogênio, os hidrocarbonetos, que constituem cerca de 98% de sua composição total. A utilização desse combustível fóssil e seus produtos derivados ocasiona a liberação de substâncias que ao alcançarem os corpos de água (rios, lagos, mares, etc), associam-se rapidamente a partículas orgânicas e inorgânicas em suspensão e se depositam juntamente com os sedimentos. A capacidade de adsorção dos HPAs pelas partículas faz dos sedimentos e do solo importantes matrizes, sendo as primeiras a apresentar sinais de contaminação e dos seus efeitos (Macdonald, 2000).

Diferentes técnicas têm sido utilizadas para o estudo de HPAs em amostras ambientais, dentre elas podemos citar a Cromatografia a Gasosa, com detectores de ionização de chama (CG-FID), ou com detectores de massa (CG-MS) e Cromatografia Líquida de Alta

Eficiência, onde são utilizados os detectores de UV-Visível, Arranjo de Diodos e Fluorescência ou de Espectrômetro de Massa (MSD), além da Cromatografia por Fluido Supercrítico (SFS), que também pode ser associada a outros tipos de detectores (Cavalcante *et al.*, 2008). Segundo Lanças (2004), a cromatografia representa o mais proeminente conjunto de técnicas analíticas para determinação de HPAs na atualidade.

No Brasil, a resolução do CONAMA nº 357/2005, estabelece valores limitantes para a presença de HPAs em água, em concentrações entre $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,018 \mu\text{g L}^{-1}$. A portaria nº 344/04 do CONAMA, que estabelece as diretrizes gerais para procedimentos de dragagem em águas jurisdicionais brasileiras, reporta concentrações limites para a presença de 12 HPAs no ambiente. Órgãos ambientais como o Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), utilizam índices como o TEL (*Threshold Effect Level*) e o PEL (Probable Effect Levels), que representa a concentração do contaminante que oferece risco de toxicidade a um número elevado de organismos testados para regular a presença desses orgânicos no ambiente (CCME, 2002).

A área de estudo desse trabalho, a baía do Guajará está localizada a noroeste da ilha do Marajó, à aproximadamente 100 km do Oceano Atlântico, na margem direita do estuário do rio Pará (Mendes, 2005). Na margem leste da baía, localiza-se a cidade de Belém, capital do estado do Pará, que pelo seu elevado adensamento populacional e atividades industriais, impacta a baía com aportes de efluentes industriais e domésticos que alcançam de forma direta e/ou indiretamente o referido estuário. Há ainda, a intensa movimentação de cargas, atividades abastecimento e lavagem de embarcações, despejos clandestinos de derivados do petróleo, além de atividades de transporte de cargas e/ou passageiros devido à grande quantidade de portos instalados na baía do Guajará. (IDESP, 1991). A presença de derivados do petróleo no estuário são fontes potenciais de contaminação das águas e sedimentos da baía por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) que comprometem sobremaneira o ecossistema, com efeitos tóxicos, cancerígenos e mutagênicos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver/adaptar, otimizar e implementar uma metodologia visando à determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos, utilizando a cromatografia líquida de alta eficiência. Avaliação da distribuição e a origem dos HPAs em sedimentos da orla da baía do Guajará.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Caracterização mineralógica, textural e química dos sedimentos da baía do Guajará;
2. Avaliação de parâmetros de mérito no desenvolvimento/otimização de metodologia para determinação de HPAs utilizando a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-UV-Vis);
3. Determinação das concentrações de HPAs em sedimentos superficiais na baía do Guajará;
4. Identificação das principais fontes destes hidrocarbonetos no ambiente utilizando marcadores moleculares específicos e razões diagnósticas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 COMPOSTOS ORGÂNICOS

3.1.1 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são compostos químicos formados unicamente por átomos de carbono e hidrogênio, estando presentes na natureza como constituintes da matéria orgânica de origem animal e vegetal e como principais componentes dos combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão). Em estudos ambientais os hidrocarbonetos podem ser divididos em:

- ✦ Hidrocarbonetos não aromáticos (HNAs), compreendendo os *n*-alcanos, alcanos isoprenóides e olefinas entre outros;
- ✦ Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) hidrocarbonetos com 2 a 7 anéis benzênicos condensados entre si.

Marty *et al.* (1982), propuseram uma divisão para estudos em matrizes ambientais segundo a sua origem, conforme pode ser observado na Figura 1.

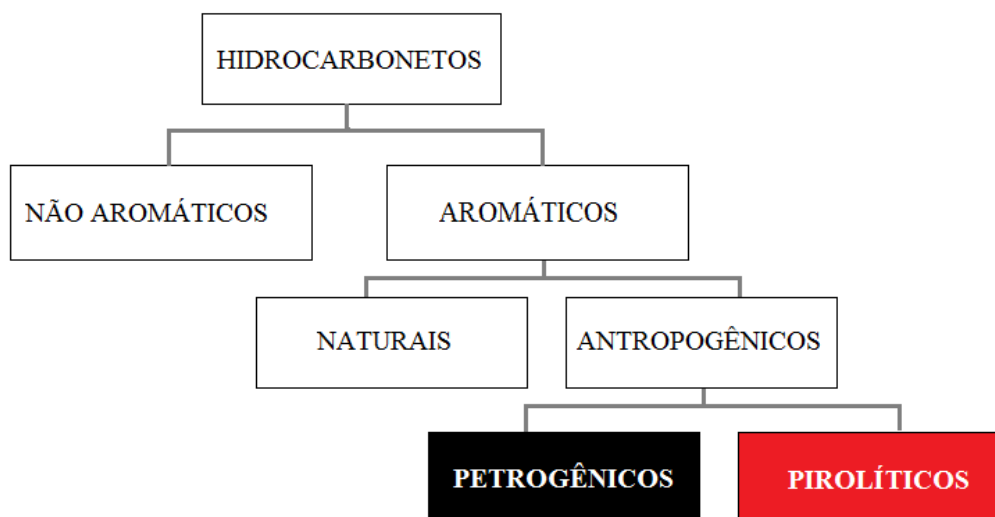


Figura 1 - Divisão dos hidrocarbonetos considerados nos estudos biogeoquímicos em sedimentos segundo sua origem (Marty *et al.* 1982).

Hidrocarbonetos como *n*-alcanos, alcanos isoprenóides e os policíclicos aromáticos têm sido amplamente utilizados em estudos abrangendo as mais diversas regiões do globo, como indicadores de processos naturais (Martins, 2005).

3.1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são uma classe de poluentes orgânicos que são introduzidos no ambiente devido à combustão incompleta de combustíveis fósseis e queima da biomassa, estão presentes na composição química do petróleo e derivados. Possuem na sua estrutura dois ou mais anéis aromáticos associados, ligados por átomos de carbono e hidrogênio, apresentando algumas vezes, elementos como S, N e O em sua estrutura (Mastral *et al.*, 2002). Nestas estruturas, dois ou mais anéis aromáticos compartilham dois ou mais átomos de carbono, que podem estar arranjados de três maneiras: linear (e.g., naftaleno, antraceno), angular (e.g., fenantreno) ou agrupada (e.g., pireno) (Figura 2). Estes compostos são fundamentalmente produzidos por decomposição térmica baseada em dois importantes mecanismos: pirólise ou combustão incompleta e processos de carbonização (Vollhardt & Schore, 2004).

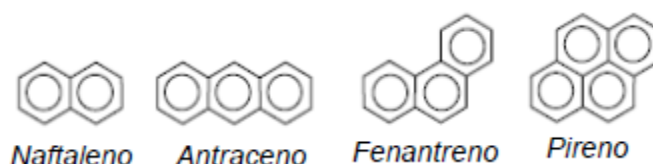


Figura 2 - Estrutura e nomenclatura de alguns HPAs. Fonte: Modificado de Christensen (2007).

Diversos sistemas de nomenclatura para HPAs foram usados no passado, mas o sistema IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) é o mais utilizado atualmente. Nele, a maioria dos HPAs de menor peso molecular, conserva seus nomes triviais. Para espécies de maiores pesos moleculares, os nomes são provenientes de uma combinação dos nomes triviais somado a um sistema de nomenclatura que pode ser numérico, distinguindo os hidrogênios dos anéis, ou alfabético, distinguindo as faces dos anéis, como mostra a Figura 3.

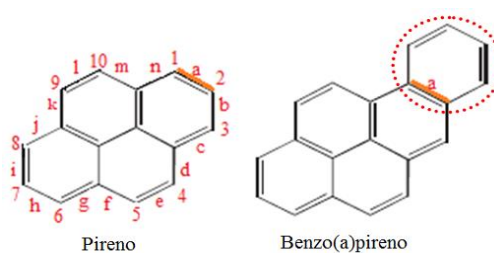


Figura 3 – Exemplo da nomenclatura IUPAC para HPAS

A Nomenclatura dos HPAs é orientada de forma que o maior número de anéis fica disposto na horizontal. A nomenclatura tem regras específicas que vão afetar o nome que os compostos vão adquirir de acordo com sua estereoquímica. Um exemplo desta especificidade está relacionado com os isômeros abundantes neste grupo de compostos, como por exemplo o benzo[a]pireno e o benzo[e]pireno.

Os HPAs são classificados como poluentes orgânicos persistentes (POPs) pelo fato de serem compostos de difícil degradação ambiental (Meire *et al.*, 2008). Suas origens múltiplas, naturais e antropogênicas, atribuem a esses compostos um caráter ubíquo no meio ambiente. Por pertencerem a uma classe de compostos orgânicos conhecidos e por apresentarem propriedades tóxicas e cancerígenas têm recebido considerável atenção em virtude dos seus efeitos nocivos ao ambiente e à saúde humana, tornando-os uma preocupação mundial (Schwarzenbach *et al.*, 1993). Apesar de suas origens naturais, estarem relacionadas com atividade vulcânica e biossíntese, suas origens antropogênicas são predominantes e estão ligadas a emissões industriais, geração de calor, aquecimento residencial, incinerações, queimadas, escapamento de gases de automóvel a gasolina e a diesel, aviões e navios (Manoli *et al.*, 1999). Os HPAs de origem antropogênica podem se dividir em hidrocarbonetos de origem *pirolítica* (queima de combustíveis fósseis e derivados) e de origem *petrogênica* (petróleo e derivados) (Neff, 2002). Os HPAs antropogênicos tem como fontes principais as atividades de:


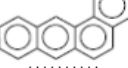

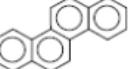



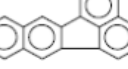

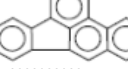

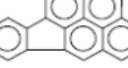



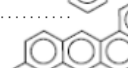
- ✓ Pirólise de madeira para produção de carvão;
- ✓ Operações de transporte, estocagem e refino de petróleo;
- ✓ Incineração de resíduos domésticos e industriais;
- ✓ Queimadas de campos e florestas;
- ✓ Geração de energia via queima de combustíveis fósseis;
- ✓ Pirólise de querosene na formação de benzeno e outros solventes orgânicos;
- ✓ Emissão de motores de veículos (particularmente a diesel);
- ✓ Fumo e incêndios.

Os HPAs podem sofrer modificações estruturais que alteram a sua interação, distribuição e tempo de permanência no ambiente, onde a solubilização, volatilização, adsorção, degradação biológica e fotoquímica são os principais processos que regulam estas alterações. As alterações sofridas pelos HPAs podem interferir nos processos naturais de bioturbação, ressuspensão, porosidade, mineralização, aumento da concentração de matéria orgânica e potencial redox do sedimento. A extensão destes efeitos será função da quantidade

de hidrocarbonetos presente e das características do sedimento e da água sobrejacente ao mesmo. A intensidade destes processos é determinada pelas propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos (Chen *et al.*, 2004).

O interesse pela determinação da composição de HPAs em amostras ambientais decorre da ação tóxica destes compostos sobre a biota e o homem. Segundo o Grupo de Especialistas nos Aspectos Científicos da Poluição Marinha (GESAMP), concentrações de HPAs no sedimento entre 3 e 5 ppm podem causar efeitos biológicos adversos em peixes e seres filtrantes que vivem em contato direto com o sedimento (GESAMP, 1993). A United States Environmental Protection Agency – USEPA, juntamente com a Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR dos Estados Unidos da América (EUA) em 1997, apresentaram uma lista de substâncias de potencial efeito tóxico para seres humano e para organismos aquáticos, a CERCLA, que estabelece responsabilidade de compensação para substâncias que possam colocar em perigo a saúde pública, o bem estar ou o ambiente. A partir da formulação dessa lista de substâncias, a US EPA passou a priorizar 16 HPAs em seus estudos a partir de 2005. A Tabela 1 apresenta a estrutura dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA.

Tabela 1 – Estrutura e nomenclatura dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA. Fonte: Adaptada da Stolyhwo & Sikorski (2005).

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

3.1.2.1 Origem e distribuição no ambiente

Os HPAs tem sua principal origem em impactos antrópicos, especialmente relacionados a combustíveis fósseis e seus derivados, em processos de combustão parcial e de pirólise (fontes pirolíticas), derrames acidentais de petróleo (fontes petrogênicas) e o descarte de efluentes domésticos e industriais (Meniconi, 2008). Os HPAs que ocorrem naturalmente, originam-se por 4 caminhos:

- a) Diagêneses da matéria orgânica a baixas temperaturas;
- b) Formação de petróleo e carvão (petrogênicos);
- c) Combustão incompleta da matéria orgânica em moderadas e altas temperaturas (pirolíticos);
- d) Biossínteses de plantas e animais.

Os HPAs diagenéticos originam-se nas mudanças ou transformações químicas, físicas e biológicas, em geral subaquáticas, sofridas pelo solo ou sedimento após sua deposição. O HPA diagenético mais comumente encontrado é o perileno com cinco anéis aromáticos, mostrado na Figura 4.

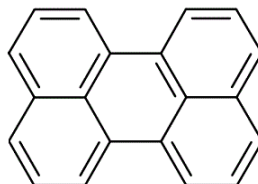


Figura 4 - Estrutura do perileno, HPA diagenético.

Os processos diagenéticos de determinadas classes de compostos orgânicos, quando presentes em solos e sedimentos em condições anóxicas contribuem para a formação de HPA específico no meio ambiente. A formação de perileno, por exemplo em sedimentos marinhos anóxicos pode ocorrer através de processos diagenéticos de precursores terrestres tais como plantas e diatomáceas (Neff, 2002) Processos diagenéticos também podem formar HPAs através de precursores biogênicos, como por exemplo, os terpenos, derivados de material vegetal e que potencialmente geram hidrocarbonetos polinucleados como os retenos, crisenos e alguns compostos derivados de fenantreno (Meniconi, 2008).

Os HPAs **petrogênicos** são formados em condições de baixa temperatura durante escalas geológicas de tempo. Esse tipo de condição de formação dos HPAs influencia em sua

composição primária, produzindo moléculas alquiladas derivadas principalmente de material vegetal fóssil (Neff, 2002). Os HPAs de origem **pirolítica** são resultado da combustão incompleta da matéria orgânica em condições de temperatura elevada, a baixas pressões e em períodos de tempo menores. Esses compostos são originados pela quebra do material de origem orgânica em moléculas menores durante o processo de pirólise e posteriormente rearranjados, formando os HPAs não alquilados (Torres, 2002).

Os HPAs podem ser encontrados em diversos compartimentos ambientais tais como: atmosfera, solo, sedimento, águas superficiais e subterrâneas. São comumente associados ao material particulado e dissolvidos na água dos rios, lagos e oceanos. Um forte meio de dispersão de hidrocarbonetos em ambientes marinhos é a adsorção desses compostos ao material particulado em suspensão, que são transportados por correntes marítimas atingindo amplas extensões geográficas. (Payne *et al.*, 2003). A Figura 5 apresenta o mecanismo de transporte dos HPAs no meio ambiente.

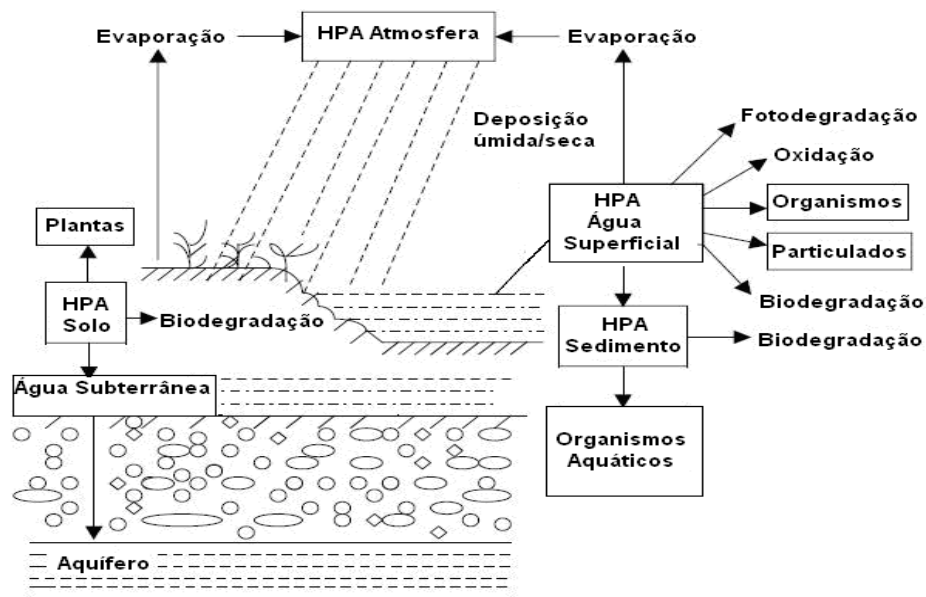


Figura 5 - Mecanismos de transporte de HPAs por diferentes fontes. Adaptado de Ming-Ho Yu (2005).

Uma fonte considerável de HPAs para o ambiente, mas de difícil quantificação, é o *runoff* urbano, lavagem das ruas de centros urbanos promovida pelas chuvas, faz com que os derivados de petróleo sejam levados para os rios e lagos, contribuindo com cerca de 4% da carga de HPAs para os oceanos (Ngabe *et al.*, 2000). De maneira global, pode-se considerar que a principal fonte de HPAs para os ambientes aquáticos é o derramamento de petróleo. A

Agencia Nacional Norte Americana (US EPA) estima que a quantidade de petróleo e seus derivados lançados no mar são de aproximadamente 2,35 milhões de toneladas/ano (US EPA, 2006).

Os HPAs além de estarem presentes na composição química do petróleo e derivados, são uma classe de poluentes orgânicos que são continuamente introduzidos no ambiente (Mastral *et al.*, 2002). A contribuição relativa das fontes de HPAs para a atmosfera depende das características industriais e econômicas de cada área, dependendo de sua especificidade, conforme Figura 6 (Khalili *et al.*, 1995).

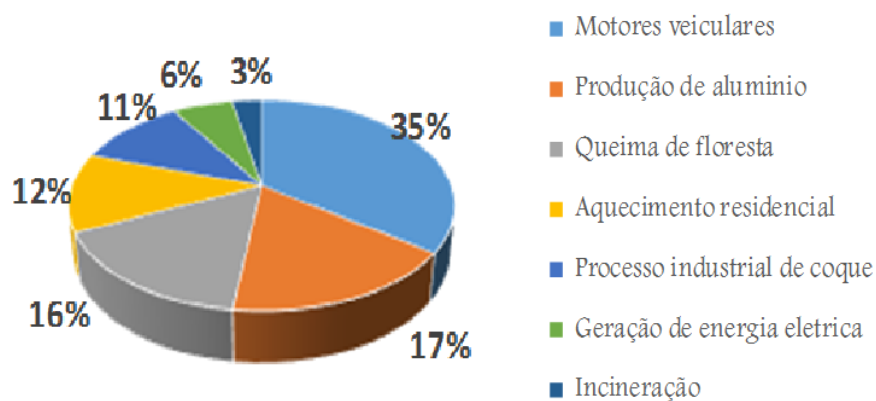


Figura 6 - Fontes de emissão de HPAs para a atmosfera (Fonte: Modificado de Khalili *et al.*, 1995)

Os HPAs presentes na atmosfera podem ser depositados sobre sistemas aquáticos ou terrestres na forma seca ou úmida ou transportados via atmosfera e adsorvidos em aerossóis, podendo assim ser transportados para regiões mais distantes de suas fontes de emissão (Garban *et al.*, 2002).

3.1.2.2 Metabolismo e Toxicidade

Os HPAs apresentam sistemas de anéis aromáticos condensados, podendo ter de dois a seis anéis em sua estrutura. Em geral as moléculas com dois ou três anéis aromáticos, ou seja, de baixo peso molecular, apresentam toxicidade aguda pequena, porém significativa (Chen & White, 2004). Os HPAs que possuem quatro ou mais anéis aromáticos, são potencialmente carcinogênicos e mutagênicos, e tendem a apresentar efeitos crônicos no organismo. A fração dos compostos aromáticos é mais tóxica e persistente no ambiente, quando comparados aos compostos alifáticos

Os HPAs causam riscos à saúde humana, pela possibilidade de contaminar o ar, a água, o solo e os alimentos e de serem absorvidos por inalação, exposição oral ou térmica, atingem rapidamente a membrana celular por serem altamente lipossolúveis, podendo ser acumulados nos organismos. Quando são absorvidos pelos pulmões e transportados até os brônquios, suas taxas de absorção variam de acordo com o coeficiente de partição octanol-água de cada HPA (Netto *et al.*, 2000).

Os HPAs são metabolizados dentro do organismo, caracterizando-se mais como pró-carcinogênicos. A maior parte dos compostos carcinogênicos é eletrofílico, sendo esta característica relacionada à possibilidade de reação com um átomo de nitrogênio do DNA, formando células com uma nova mensagem genética (Ramsay *et al.*, 2000).

A avaliação e o monitoramento destes compostos nos principais compartimentos ambientais, bem como o desenvolvimento de métodos de biorremediações são crescentes, baseados nas evidências científicas do perigo dos HPAs promovido aos organismos vivos. Além da carcinogenicidade dos HPAs, existem evidências de que os mesmos se apresentam como teratogênicos e mutagênicos, sendo assim classificados como poluentes prioritários na lista da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). Dezesesseis HPAs fazem parte da lista compostos prioritários da US-EPA (US-EPA, 2006) como compostos orgânicos potencialmente tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos, são eles: naftaleno (Nap); acenaftileno (Acy); acenafteno (Ace); fluoreno (Fl); fenantreno (Phen); antraceno (Ant); fluoranteno (Flr); pireno (Pyr); benzo [a] antraceno (BaA); criseno (Chry); benzo [b] fluoranteno (BbF); benzo [k] fluoranteno (BkF); benzo [a] perileno (BaP); indeno [1,2,3-cd] pireno (IncdP); dibenzo [a,h] antraceno (DahA) e benzo [ghi] perileno (BghiP). Esses HPAs são considerados poluentes orgânicos prioritários em estudos ambientais e podem apresentar diferentes efeitos nos organismos, dependendo das características de cada composto, tais como peso molecular, número de radicais metila na cadeia carbônica e estrutura espacial da molécula. Em geral, compostos de baixo peso molecular (com dois a três anéis aromáticos) por serem mais solúveis, apresentam maior concentração na solução, estando assim, mais biodisponíveis, com efeitos de toxicidade (Onuska, 1989).

Os HPAs com peso molecular mais alto (com quatro ou mais anéis aromáticos), entretanto, podem apresentar efeito carcinogênico. Esses compostos geralmente estão em baixas concentrações na solução, estando menos biodisponíveis, apresentam menores toxicidades agudas e têm efeitos mais significativos para os organismos através da exposição crônica (Kennish, 1997). Diferentes compostos orgânicos podem ter potencial carcinogênico

diferenciado, pois há relação entre a estrutura molecular dos HPAs e o mecanismo de metabolização do composto.

A reação metabólica nos HPAs é favorecida pelos compostos que apresentam região de baía, como é o caso do benzo(a)pireno, os átomos de oxigênio são inseridos em posições próximas a essa região, local com uma maior probabilidade de sofrer reação (Walker, 1999) (Figura 7).

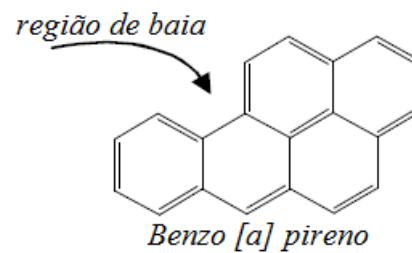
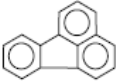

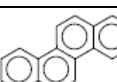
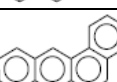
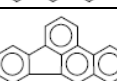
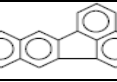
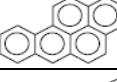
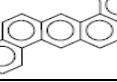
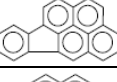
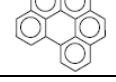


Figura 7 – Estrutura do benzo(a)pireno mostrando a região de baía.

Os metabólitos dos HPAs têm a toxicidade aumentada em relação ao composto inicial e, atualmente, são atribuídas a eles as propriedades carcinogênicas (Veiga, 2003). Para os humanos, os HPAs conferem riscos à saúde, principalmente em exposições crônicas e/ou ocupacionais. A ingestão de HPAs por seres humanos ocorre por diversas vias, tais como inalação de ar contaminado; água, solo, poeira e alimentos contaminados e por contato através da pele (EPA, 2006). A seguir são apresentados alguns dos HPAs que conferem risco de câncer e são classificados como perigosos (Tabela 2).

Tabela 2 - Classificação dos HPAs prioritários segundo EPA e quanto a sua carcinogenicidade (IARC, 2008).

HPAs	Estrutura	Classificação (IARC/ US EPA)
Naftaleno		Tóxico
Acenaftileno		Mutagênico
Acenafteno		Mutagênico
Fluoreno		Mutagênico
Fenantreno		Toxico e mutagênico
Antraceno		Mutagênico

Fluoranteno		Carcinogênico e mutagênico
Pireno		Carcinogênico e mutagênico
Criseno		Carcinogênico e mutagênico
Benzo(a) antraceno		Carcinogênico e mutagênico
Benzo(b) fluoranteno		Carcinogênico e mutagênico
Benzo(k) fluoranteno		Carcinogênico e mutagênico
Benzo(a) pireno		Carcinogênico e mutagênico
Dibenzo(a,h) antraceno		Carcinogênico e mutagênico
Indeno(123) perileno		Carcinogênico
Benzo(ghi) perileno		Carcinogênico

3.1.2.3 Propriedades Físico-Químicas

Os HPAs são sólidos à temperatura ambiente, tem altos pontos de ebulição e fusão e suas propriedades químicas e físico-químicas são, em grande parte, determinadas por seus sistemas de duplas conjugadas, que variam com o número de anéis e, portanto, com suas massas moleculares (Costa, 2001). O caráter hidrofóbico desses compostos é fortemente influenciado pelas suas propriedades físicas - químicas, sendo estas, o fator preponderante na acumulação dos HPAs em sedimentos. Segundo Veiga (2003), os HPAs têm baixa solubilidade em água, sua solubilidade diminui com o aumento do tamanho da molécula, com exceção do naftaleno, que é relativamente solúvel (32 mg/l). Os HPAs com estruturas de arranjo linear dos anéis aromáticos fusionados são normalmente menos solúveis que os compostos que possuem estruturas angulares ou condensadas, exemplificado pela baixa solubilidade do antraceno quando comparada à do fenantreno (Figura 8).

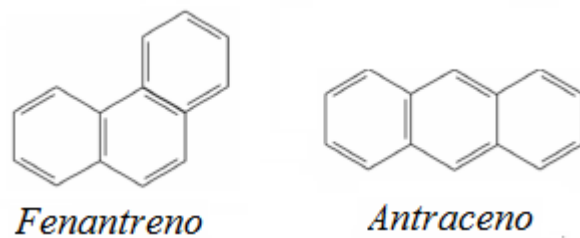


Figura 8 – Estrutura dos HPAs mostrando estrutura dos anéis aromáticos condensados.

As espécies com anéis aromáticos com substituições alquiladas possuem menor solubilidade em água, sendo que a solubilidade é inversamente proporcional ao grau de alquilação. Quanto maior a solubilidade dos HPAs em água sua biodisponibilidade cresce em proporção direta enquanto que a sua volatilidade diminui à medida que aumenta a massa molecular dos compostos considerados (Veiga, 2003).

O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) é uma propriedade físico química que pode ser usada para verificar a afinidade desses compostos com a matéria orgânica em matrizes ambientais. Quanto maior o valor do logaritmo desse coeficiente, mais hidrofóbica é a substância. Assim, os HPAs que apresentam valores de $\text{Log } K_{ow} > 1$, no ambiente marinho, tendem a associar-se ao material orgânico particulado em suspensão e ao sedimento. Segundo Schwarzenbach *et al.* (1993), o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) é extremamente útil quando se avalia a disponibilidade e bioacumulação de compostos orgânicos na biota e fração aquosa. Quanto maior o K_{ow} , mais lipossolúveis serão os HPAs, ou seja, mais hidrofóbico, sendo este fator o governante na disponibilidade para os organismos vivos.

Outra propriedade importante dos HPAs é constante de partição com carbono (K_{oc}), que consiste na razão entre a concentração da substância adsorvida ao carbono orgânico e a fase aquosa, indicando o potencial do composto para se ligar ao carbono orgânico em solos e sedimentos. HPAs com 2 ou 3 anéis aromáticos apresentam valores de K_{oc} variando de 10^3 a 10^4 , indicando um potencial moderado na adsorção ao carbono orgânico nos solos e sedimentos (Fernández *et al.*, 2003). Os compostos com 4 a 6 anéis aromáticos têm valores de K_{oc} entre 10^4 a 10^6 , indicando maior tendência à adsorção ao carbono orgânico no ambiente. Deste modo, diferentes ecossistemas podem adsorver HPAs em diferentes níveis em função do conteúdo de carbono orgânico.

A pressão de vapor e a constante de Henry dos compostos aromáticos também diminuem com o aumento do peso molecular. Como reflexo destes fatores, HPAs de 2 ou 3 anéis tendem a concentrar-se na fase gasosa do ar, HPAs com 4 anéis distribuem-se entre as fases do ar e HPAs com 5 ou mais anéis concentram-se principalmente no material

particulado atmosférico. A pressão de vapor e constante de Henry são as propriedades governantes no transporte e distribuição dos HPAs atmosfera, sendo considerados por diversos autores, os responsáveis pelo fato dos mesmos se encontrarem em níveis consideráveis em regiões remotas e distantes de centros urbanos e industriais (Macdonald *et al.*, 2005).

Os HPAs são compostos relativamente inertes e suas reações mais comuns são as reações de substituição ou de adição eletrolítica. Como as reações de adição destroem a aromaticidade do sistema conjugado, diminuindo a estabilidade da molécula, elas são, muitas vezes, seguidas por reações de eliminação, que regeneram o sistema aromático e dão origem a um produto final de substituição. Por esse motivo os valores de algumas constantes físico-químicas são relevantes para a compreensão do comportamento ambiental e toxicológico destes compostos no que se refere ao transporte, distribuição, disponibilidade, bioacumulação e toxicidade dos HPAs nos compartimentos ambientais e conseqüentemente na biota (Netto *et al.*, 2000). A Tabela 3 apresenta as principais características químicas e físico-químicas dos HPAs.

Tabela 3 – Características físico-químicas dos HPAs.

HPAs	PM	PF(°C)	PE (°C)	PV (25 °C)	CP(Kwo)	Solubilidade mol L ⁻¹	Constante de Henry 25 °C (kPa)
Naftaleno	128	81	217	10,4	3,4	3,17 . 10 ⁴	4,89.10 ⁻²
Acenaftileno	152	92-93	-	8,9.10 ⁻¹	4,07	-	1,14.10 ⁻³
Acenafteno	154	95	279	2,9.10 ⁻¹	3,98	3,93 . 10 ³	1,48.10 ⁻²
Fluoreno	166	115-116	295	8,0.10 ⁻²	4,18	1,98 10 ³	1,01.10 ⁻²
Antraceno	178	216	342	8,0.10 ⁻³	4,5	73	7,3.10 ⁻²
Fenantreno	178	100	340	1,6.10 ⁻²	4,6	1,29.10 ³	3,98. 10 ⁻³
Fluoranteno	202	108	375	1,2.10 ⁻³	5,22	260	6,5.10 ⁻⁴
Pireno	202	150	393	6,0.10 ⁻⁴	5,18	135	1,1.10 ⁻³
Benzo(a)antraceno	228	160	400	2,8.10 ⁻⁵	5,61	14	-
Criseno	228	253	448	8,4.10 ⁻⁵	5,91	2,0	-
Benzo(a)fluoranteno	252	168	4821	6,7.10 ⁻⁵	6,84	1,2	5,1.10 ⁻⁵
Benzo(k)fluoranteno	252	215	480	1,3.10 ⁻⁷	6,12	0,76	4,4.10 ⁻⁵
Benzo(a)pireno	252	178	496	7,3.10 ⁻⁷	6,50	3,8	3,4 .10 ⁻⁵ (20°C)
Benzo(g,h,i) perileno	276	278	545	1,4.10 ⁻⁸	7,10	0,26	2,7 .10 ⁻⁵ (20°C)
Dibenzo (1,2,3 cd) pireno	276	162	536	1,3.10 ⁻⁸	6,58	62	2,9 .10 ⁻⁵ (20°C)
Dibenzo (a,h) antraceno	278	266	524	1,3.10 ⁻⁸	6,50	0,5(27°C)	7 . 10 ⁻⁵

PM = Peso molécula em unidade de massa atômica (u.m.a.)

PF = ponto de fusão (°C)

PE= ponto de ebulição (°C)

PV= pressão de vapor (25°C)

CP = coeficiente de partição octanol – água (Kwo)

Fonte: Modificado de Petrobrás (2001).

3.1.2.4 Geoquímica

Os HPAs, conforme visto anteriormente possuem sua origem ligada a fontes diferenciadas no ambiente. Os de origem pirolítica são formados, especialmente, durante a combustão incompleta da matéria orgânica, recente ou fossilizada, o que demonstra o mecanismo da reação de pirólise até a formação de núcleos aromáticos condensados (Macdonald *et al.*, 2000).

Nas misturas complexas dos HPAs formados, predominam derivados alquilados, que surgem durante o processo de formação do petróleo por catagênese. Este processo ocorre em temperaturas relativamente baixas, 59 a 150 °C, e se dá através do soterramento das bacias sedimentares da matéria orgânica e sua lenta maturação, conservando assim os grupos alquila. Como já foi citado anteriormente, estes compostos podem estar presentes em vários compartimentos ambientais e seu transporte no meio ambiente pode ocorrer de formas diferenciadas (Macdonald *et al.*, 2000 e Yunker, 2002). O transporte atmosférico é importante, pois permite percorrer longas distâncias, podendo inclusive cruzar oceanos (Simoneit, 2000). Do compartimento atmosférico, os HPAs podem ser transferidos e depositados para os ambientes continental estuarino e marinho através da erosão dos solos seguido do transporte fluvial. Os HPAs, ao longo do seu transporte podem passar por transformações físicas, químicas e biológicas, podem ser fotos oxidados na zona fótica de ambientes aquáticos durante o processo de sedimentação ou ainda biodegradados por bactérias. Quando depositados nos sedimentos marinhos, os HPAs podem também sofrer biodegradação por ação de bactérias hidrocarbonoclásticas e fungos. Esta degradação biológica dos HPAs, no entanto, depende de fatores tais como disponibilidade de nutrientes, existência de substratos alternativos, concentração dos HPAs e concentração dos microrganismos. Depende também do número de anéis na estrutura: quanto menor o número de anéis, maior a taxa de degradação do composto. Portanto, com o acréscimo da massa molecular dos compostos a resistência à degradação aumenta (Stout *et al.*, 2001). O grau de alquilação é outro fator que influencia na taxa de degradação dos HPAs, quanto menor alquilação, maior a taxa de degradação do composto (Macdonald *et al.*, 2000).

O teor de carbono orgânico nas partículas em suspensão ou no sedimento é um parâmetro importante, pois observa-se que, quanto mais ricos em carbono orgânico forem os sedimentos ou partículas, mais forte é a afinidade dos HPAs por estes compartimentos. Um outro parâmetro importante é a granulometria do sedimento, os sedimentos mais finos, com uma superfície de adsorção mais elevada, tendem a apresentar maior afinidade com os HPAs

que os sedimentos com maior granulometria. Além disso, dentre os HPAs, os compostos de maior massa molar são concentrados preferencialmente nos sedimentos finos. Com isso, existe uma tendência de maior concentração de HPAs de massa molar mais elevada em sedimentos finos. Segundo Stout *et al.*, 2001, *op. cit.*, o tempo de contato entre estes compostos e sedimentos, envelhecidos abaixo da superfície, fortalece as interações contaminante e matriz, ocorrendo naturalmente uma diminuição da disponibilidade dos HPAs ao longo da profundidade da coluna sedimentar. Ao longo de todo o ciclo geoquímico dos HPAs no ambiente, estes compostos podem estar disponíveis aos organismos. A disponibilidade dos HPAs dissolvidos na coluna d'água é maior que a dos HPAs adsorvidos em sedimentos e partículas.

3.1.2.5 Legislação

O Brasil ainda não possui uma política ou legislação a nível federal para proteção ou remediação de sedimentos, solos e águas subterrâneas. Algumas iniciativas, em termos de legislação, estão sendo tomadas em níveis locais, como é o caso da São Paulo (Guimarães, 2003). Dos HPAs, somente o naftaleno é citado na lista da CETESB, com valores guias entre 15 e 90 ppm para solo e 100 ppb para água subterrânea. Na Holanda já existe uma norma que especifica valores de referência para HPAs em solos (Tabela 4).

Tabela 4 – Valores referência para solos segundo a Norma Holandesa (Fonte: Modificado de CETESB - GTZ 2001).

Tipo de Solo	Concentração em peso seco (mg/kg)		
	Referência	Alerta	Intervenção
Concentração de HPAs em solo com 0% de teor de argila orgânica e 0% do teor de matéria orgânica	0,2	4,1	8,0
Concentração de HPAs em solo com 25% de teor de argila orgânica e 10% do teor de matéria orgânica	1,0	20,5	40,0

O sedimento tem uma grande capacidade de integrar os processos biogeoquímicos que controlam o acúmulo e a redistribuição da matéria orgânica e inorgânica com a coluna d'água, como: reações físico-químicas, fluxo de energia e transformações biológicas. Em virtude disso, o sedimento é reconhecido como o resultado da integração de todos os processos que ocorrem em um sistema aquático e pode ser usado para identificar a presença

de contaminantes químicos que não solubilizam ou possuem pouca solubilidade, quando difundidos em águas superficiais (Martins, 2005). No Brasil, a Resolução 344/04 (Brasil, 2004), do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o único documento legal que se refere à contaminação de sedimentos, estabelecendo padrões para HPAs. Na realidade, esta resolução foi elaborada para estabelecer diretrizes gerais e procedimentos para a avaliação do material a ser dragado (sedimento) visando ao gerenciamento de sua disposição em águas jurisdicionais brasileiras. Porém, nas considerações introdutórias dessa resolução, menciona-se a necessidade de medidas eficazes para impedir a contaminação marinha, bem como a atuação dos órgãos ambientais no que diz respeito ao processo de licenciamento ambiental de dragagens. Os padrões de qualidade estabelecidos na Resolução 344/04 são apropriados na ausência de um instrumento legal específico que estabelece a qualidade aceitável dos sedimentos. Dessa forma, podem-se utilizar valores orientadores descritos em publicações internacionais referentes à qualidade dos sedimentos para adequação desses padrões. Os critérios de qualidade para sedimentos, descritos na Resolução CONAMA 344/04 para 13 HPAs variam entre 6,71 a 53 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (limiar abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota) e, entre 88,9 a 2355 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (limiar acima do qual se prevê provável efeito adverso à biota), ambos para água doce (Brasil, 2005).

3.2 MARCADORES MOLECULARES E RAZÕES DIAGNÓSTICAS

3.2.1 Uso de HPAs como marcadores moleculares

Pela quantidade de fontes de contaminação existentes e por ser a química dos compostos ambientais, extremamente variada, a caracterização dos HPAs na avaliação da contaminação ambiental é muito difícil. Como citado anteriormente, as fontes de contaminação por HPAs variam, e podem estar relacionadas a processos naturais, pirolíticos (processos de combustão) e petrogênicos (derrames acidentais, efluentes). Por essa razão um número cada vez maior de pesquisadores utiliza uma ferramenta chamada razão diagnóstica para determinar a que fontes (origem) estão relacionados os HPAs encontrados no ambiente. A utilização de moléculas ou grupo de moléculas que possam estar relacionadas inconfundivelmente a origens específicas introduz o conceito de marcadores moleculares. Marcadores moleculares são definidos como compostos que tem sua estrutura ligada à origens específicas (Takada & Eganhouse, 1998).

Devido a suas especificidades geram informações importantes e difíceis de obter por outras aproximações. Esses compostos são relativamente estáveis, possuindo elevada resistência aos processos de intemperismo e biodegradação, sendo, dessa forma, facilmente correlacionados às fontes de contaminação (Eganhouse, 1997).

Algumas moléculas que compõem o grupo dos hidrocarbonetos são utilizadas como marcadores moleculares por terem grande estabilidade química. Estes hidrocarbonetos configuram uma classe de compostos orgânicos presentes na constituição da matéria orgânica de origem vegetal e animal, e especialmente presentes na composição do petróleo (Figueiredo, 1999). A utilização dessas razões está baseada na temperatura de formação dos HPAs, devido a estabilidade química individual de cada composto. HPAs com massa molecular de 202 (pireno e fluoranteno) e 276 (benzo(ghi)perileno; indeno (123cd) pireno) são bons indicadores na distinção entre fontes de origem petrogênicas vs. pirolíticas (Tabela 5), em contrapartida, HPAs de massas moleculares de 228 (criseno; benzo(a)antraceno) e 278 (Dibenzo (a,h) antraceno) apresentam baixa capacidade como indicadores de origem (Brito *et al.*, 2006).

Tabela 5 – Razões diagnósticas utilizadas na identificação de origens dos HPAs.

Razões	Origem		Referências
	Petrogênico	Pirolítico	
Naf/Fen	>>1	-	Stenhauer & Boelhm, 1992
Fl/(Fl+Fen)	<0,1	>0,1	Yunker <i>et al.</i> , 2002
Fl/(Fl+Py)	<0,5	>0,5	Yunker <i>et al.</i> , 2002
Ind/(Ind+Bghi)	<0,2	>0,5	Yunker <i>et al.</i> , 2002
Ind/Bghi	>1	<1	Wasserman <i>et al.</i> , 2001
Fl/Py	<1	>1	Baumard <i>et al.</i> , 1998
Fen/Ant	>15	<10	Budzinski <i>et al.</i> , 1997
BaA/Cri	≤0,4	<0,9	Gschwend & Hites, 1981

Abreviações: Fl: fluoranteno; Py: pireno; Naf: naftaleno; Fen: fenantreno; Ind: Indeno(1,2,3cd) pireno; Bghi: benzo (g,h,i) perileno; Ant: antraceno; BaA: benzo(a)antraceno; Cri: criseno.

A estabilidade relativa dos HPAs pode ser medida em função da diferença entre os calores de formação (ΔH_f) dos compostos de mesma massa molecular, através de modelos cinéticos e matemáticos complexos (Yunker *et al.*, 2003). Baixas temperaturas envolvidas no processo de formação do petróleo (catagênese da matéria orgânica), favoreceram a presença de HPAs mais estáveis termodinamicamente e mais abundantes, processo diferente daqueles HPAs gerados em elevadas temperaturas, como pirólise da matéria orgânica (Budzinski *et al.*, 1997).

A massa molecular dos HPAs é também utilizada para determinação de fontes. A identificação é feita pela razão do somatório dos HPAs de baixa massa molecular/somatório dos HPAs de alta massa molecular (Σ HPAs BMM / Σ HPAs AMM). Sedimentos com alta concentração de HPAs de AMM, são provenientes da poluição causada por processos pirolíticos ou combustão incompleta de petróleo e seus derivados, enquanto que sedimentos com HPAs de BMM são de origem petrogênicos. HPAs de origem pirolíticas têm como característica principal baixo grau de alquilação, havendo uma predominância de compostos com alto peso molecular, contendo 4-6 anéis benzênicos (Wang *et al.*, 1999).

3.2.2 Uso de marcadores moleculares em estuários tropicais

Os trabalhos com hidrocarbonetos na região Amazônica ainda são poucos, segundo Lima 2009, em sua grande maioria, envolvendo produtos naturais. Destacam-se os trabalhos de Elias *et al.* (1997), Elias *et al.* (1998) e Fernandes *et al.* (2002) que estudaram a contribuição de n-alcenos e lipídeos acíclicos como marcadores de material originário da Plataforma Continental do Amazonas, além de determinar as fontes de esteróis e n-alcenos nos sedimentos superficiais, relacionando-os com as cargas orgânicas derivadas do intemperismo amazônico. Budzinsky *et al.* (1997) estudaram a evolução diagenética da matéria orgânica associando a ocorrência de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em testemunhos sedimentares do Delta do rio Amazonas, traçando seus precursores naturais e os processos de transformação dos compostos orgânicos. Laflamme & Hites (1979) estudaram a ocorrência de compostos aromáticos em sedimentos do Rio Amazonas, buscando determinar seus precursores biológicos e seus processos de formação e a ocorrência de compostos aromáticos associando-os a processos naturais de formação, comparando-os com outras regiões do planeta. A ocorrência de compostos aromáticos naturais em solos, associando-os a biomassa em ninhos de cupins de diversas regiões da bacia Amazônica foi estudada por Wilcke *et al.* (2000, 2003). Grosjean (1995) verificou a ocorrência e o transporte de hidrocarbonetos biogênicos, além de outros compostos orgânicos e suas reações químicas na atmosfera da região Amazônica (Lima, 2009). Os hidrocarbonetos saturados e aromáticos foram estudados em material particulado atmosférico da região Amazônica e associados aos processos de emissão das queimadas florestais por Vasconcelos *et al.* (1998). Em 2007, Oliveira estudou sobre a caracterização de marcadores orgânicos relacionados à queima da biomassa amazônica e sua distribuição geocronológica em testemunhos da região da Bacia Amazônica. Lima (2009) determinou fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na

região de Barcarena –PA e no Porto de Santana no Amapá. Em 2012 Evangelista estudou HPAs em testemunhos de sedimentos na área do igarapé Tucunduba, nas proximidades do rio Guamá-PA.

3.3 MÉTODOS DE ANÁLISES DE HPAS EM SEDIMENTOS

3.3.1 Extração de HPAs em sedimento

A análise de compostos orgânicos em sedimentos geralmente inclui as etapas de extração com diferentes solventes orgânicos, *clean-up*, detecção e quantificação por técnicas cromatográficas (Almeida, 2003). Existem vários métodos que podem ser aplicados para cada uma das etapas, apresentando vantagens e limitações. A escolha do método mais adequado depende não somente do tempo e da eficiência de extração, mas também da facilidade em realizá-lo e da disponibilidade do material necessário). A maioria dos métodos de extração é baseado na liberação dos compostos devido à interação com o solvente selecionado (Almeida, 2003). Três fatores determinam o rendimento de um processo de extração:

1. A solubilidade dos compostos no solvente orgânico;
2. Acessibilidade do solvente à superfície do sedimento e a matriz orgânica;
3. Tempo de extração.

Um solvente mais apolar, como o hexano, pode apresentar alta solubilidade para compostos orgânicos hidrofóbicos, mas não tem fácil acesso à parte mais interna da matéria orgânica do sedimento, pois esse material contém muitos grupos polares como aminas, fenóis e ácidos carboxílicos, que impedem o hexano de interagir mais fortemente com o material. Portanto, para interagir adequadamente com a matéria orgânica é necessária a adição de um solvente polar (como a acetona) ao hexano, ou utilizar um único solvente de média polaridade (Almeida, 2003). Existe uma variedade de técnicas comumente usadas para extração de hidrocarbonetos em sedimentos, dentre elas as mais comuns são a extração Soxhlet e a extração utilizando um sistema de ultra-som. A extração com Soxhlet é um processo lento, requer grandes quantidades de solvente e pode degradar termicamente os compostos mais lábeis, enquanto que a extração ultrassônica apresenta uma alta eficiência de extração, baixo custo operacional e temperaturas menores (Banjoo & Nelson, 2005). Na extração além dos hidrocarbonetos, diversos compostos (triglicerídios, ácidos graxos, esteróis, etc) são coextraídos, por isso há a necessidade de uma limpeza do extrato, através de colunas cromatográficas (*clean-up*).

A principal dificuldade associada com a determinação de HPAs em amostras ambientais é a extrema complexidade das matrizes. Mesmo após a purificação, a fração que contém os hidrocarbonetos ainda pode conter centenas de outros compostos. Por isso, é fundamental que o método escolhido ofereça boa eficiência de extração e *clean-up*. Dentre os modernos métodos de análise química, a cromatografia ocupa um lugar de merecido destaque no que concerne à separação, identificação e quantificação de espécies. A cromatografia é um método físico químico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase fixa de grande área superficial denominada fase estacionária, e a outra um fluido que percola através dela sendo, por isso, denominada fase móvel (Lanças, 2004).

O procedimento de extração e *clean-up da amostra* são etapas essenciais na determinação de compostos orgânicos em matrizes sólidas (Aquino Neto & Nunes, 2003). Atualmente existem diversas técnicas de extração, os métodos mais utilizados são o Soxhlet (US-EPA, 2006a), o ultra-som e a agitação mecânica (Banjoo & Nelson, 2005; US-EPA, 2006b). Apesar de apresentarem um custo mais elevado, técnicas como extração por fluido supercrítico (SFE), extração por solvente pressurizado (PSE) e extração por micro-ondas são igualmente aplicadas, nesse tipo de determinação (Brito *et al.*, 2005). De forma geral, cada técnica apresenta vantagens e desvantagens, sendo a escolha determinada principalmente em função do custo, simplicidade de operação, economia de material e de tempo (Berset *et al.*, 1999; 2005; Banjoo & Nelson, 2005). O *clean-up* utilizando adsorção em fase sólida é o método mais utilizado na “limpeza” da amostra e separação dos constituintes. São utilizadas sílica e/ou alumina e solventes apolares na eluição dos analitos (US-EPA, 2006a; US-EPA, 2006b).

3.3.2 Quantificação usando Cromatografia Líquida (CLAE)

A cromatografia é um método físico-químico de separação, em que os componentes da amostra são particionados entre duas fases, a fase estacionária, fixa e de grande área superficial; e a fase móvel, um fluido que elui através da fase estacionária. É uma técnica de suma importância para análise de compostos com as mais variadas estruturas e propriedades físicas. Dentre os diversos métodos cromatográficos, a cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE ou HPLC (*High performance liquid chromatography*) se desenvolveu e evoluiu rapidamente desde a década de 70. Esta técnica analítica é utilizada em diversas aplicações, especialmente na determinação de compostos orgânicos em amostras ambientais.

Por meio da técnica HPLC é possível realizar separações e análises quantitativas de uma grande quantidade de compostos em poucos minutos, com alta resolução, eficiência e sensibilidade (Collins & Braga, 1995; Lebre, 2000).

A determinação de compostos por HPLC consiste na diluição da mistura, contendo os compostos a serem analisados, em um solvente apropriado e introduzi-los, através de válvulas injetoras, na entrada da coluna cromatográfica. Esta mistura é distribuída na coluna (fase estacionária) por um fluxo contínuo da fase móvel (também chamada de eluente), e é bombeada por meio de bombas peristálticas. A separação dos compostos é realizada por pequenas partículas adsorventes (que confere a alta resolução) de grande área superficial (fase estacionária) contidas em uma coluna seletiva para o composto em análise. Os compostos da amostra ficam retidos na fase estacionária, e conforme a escolha adequada do eluente e da coluna, terão diferentes velocidades de migração. O mecanismo de separação se acontece de acordo com a natureza da fase móvel, fase estacionária e a natureza dos constituintes analisados. A fase móvel sai da coluna e passa por um sistema de detecção, proporcionando um registro contínuo da composição do eluente. A este registro contínuo do eluente é obtido um gráfico, chamado cromatograma, que relaciona o tempo de retenção e o sinal do detector, registrando um pico que indica a presença, ou não de um composto. A quantificação dos cromatogramas é feita de acordo com a intensidade do pico registrado e sua área, o software calcula a concentração do composto na amostra, levando em consideração o volume injetado e a curva analítica (Collins & Braga, 1995; Lebre, 2000).

4 ÁREA DE ESTUDO – BAIJA DO GUAJARÁ

4.1 LOCALIZAÇÃO

A baía do Guajará está localizada a noroeste da ilha do Marajó, à aproximadamente 100 km do Oceano Atlântico, na margem direita do estuário do rio Pará (Mendes, 2005). Possui cerca de 35 km de extensão e 4 km de largura e está inserida juntamente com a baía do Marajó num estuário de 200 km de extensão formado na desembocadura do rio Amazonas. Na margem leste da baía, localiza-se a cidade de Belém, capital do estado do Pará e a oeste se encontra um conjunto insular cuja maioria das ilhas integra a área legal do município de Belém (Gregório, 2009) (Figura 9).

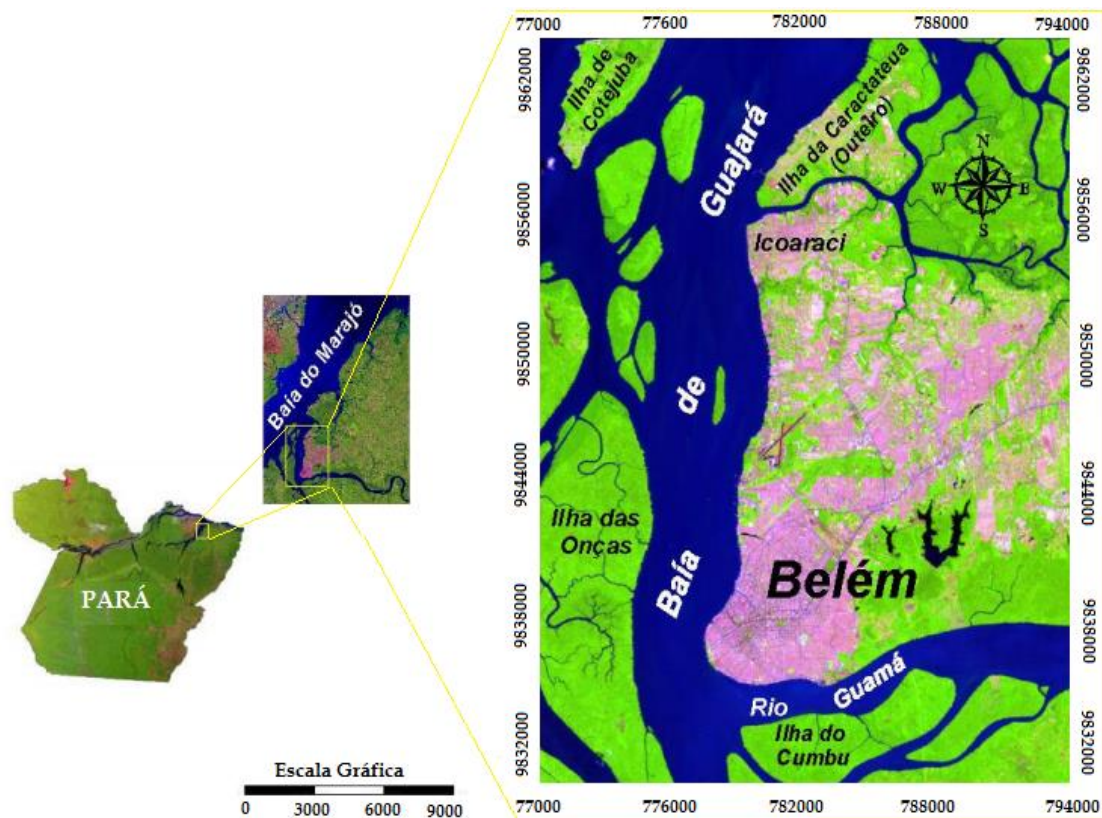


Figura 9 – Mapa modificado da área de estudo. Fonte: Modificado de Mendes (2005).

A baía do Guajará forma-se na confluência dos rios Acará e Guamá, prolongando-se até próximo à ilha de Mosqueiro, onde se encontra com a baía do Marajó, no rio Pará. Dentre os canais que entrecortam estas ilhas, os de maior importância para navegação regional são; o canal do Carnapijó, o canal de Cotijuba e o canal do Piramanha (Pinheiro, 1987).

4.2 ASPECTOS GEOLÓGICOS

O arcabouço estratigráfico da região de Belém e arredores é caracterizado pelas formações Pirabas e Barreiras e os sedimentos Pós-Barreiras (Plioceno-Quartenário) (Rossetti, 2001). A Formação Pirabas é predominantemente carbonática, e a parte inferior da Formação Barreiras é composta primordialmente por depósitos arenosos e argilosos, os quais se interdigitam lateralmente. Já a parte superior da Formação Barreiras caracteriza-se por ser exclusivamente siliciclástica (Corrêa, 2005). Enquanto os depósitos carbonáticos são atribuídos aos ambientes de plataforma, laguna, *shoreface/foreshore* e de mangue, os sedimentos siliciclásticos da Formação Barreiras são interpretados principalmente como produtos de amplas planícies entrecortados por canais de maré (Rossetti, 2001). Os sedimentos Pós-Barreiras são predominantemente argilo-arenosos e exibem uma estrutura maciça. Seu contato com a Formação Barreiras é marcado por um nível com seixos e blocos principalmente lateríticos. Os depósitos mais novos, holocênicos, são representados por sedimentos aluvionares (Pará, 1995).

Na Região Metropolitana de Belém e na ilha de Caratateua os Sedimentos Pós-Barreiras foram mapeados por Farias e Nascimento (1992), que caracterizaram duas fácies sedimentares:

a) arenito ferruginizado, com blocos ferruginosos, de tamanhos variados, envolvidos por uma matriz areno-argilosa;

b) arenitos diversos incluindo arenitos creme-amarelados, aparentemente desprovidos de estruturas sedimentares; arenitos de cor amarela a alaranjada, de granulometria predominantemente fina, bem selecionados e sem estruturação, além de areias predominantemente brancas, com porções de cor amarelo-alaranjada, de granulometria fina, moderada a bem selecionada. Ainda nesta fácies, descreveram estruturas de bioturbação e feições, que caracterizaram como estruturas de dissipação de dunas. Já os sedimentos holocênicos são representados por sedimentos aluvionares, situados nos vales dos rios e igarapés que drenam a área. São constituídos de areias, siltes e argilas. As areias são de granulometria fina a média, de coloração marrom, com siltes e argilas intercaladas. As argilas são geralmente de cor cinza-escuro a cinza claro, apresentando restos de vegetais (galhos e folhas), comumente bioturbadas, e sem estruturas. Tais sedimentos são observados no período de maré baixa, nas bordas dos canais estuarinos, braços de rios, “furos” e igarapés que drenam a área.

Os sedimentos transportados pelos rios Guamá, Tocantins e Amazonas influenciam diretamente a composição mineralógica daqueles depositados no estuário Guajará. Estes podem ser agrupados de acordo com a granulometria em duas fácies texturais (Pinheiro, 1987; Gregório 2008):

- Fácies lamosa – composta de argila, silte e suas misturas, distribuída nas regiões marginais do estuário;
- Fácies arenosa – composta de areias e areias siltosas, que ocorrem nos diversos bancos preenchendo parcialmente os principais canais e todo o eixo central do rio Guamá.

4.3. CLIMA

A microrregião Guajarina é caracterizada por um clima típico da Amazônia, devido a sua posição geográfica, relativamente próxima ao oceano Atlântico, sua baixa altitude, relevo plano e vegetação arbórea densa. Na área metropolitana de Belém, em particular, o clima se caracteriza por uma especial isoterma, com amplitudes térmicas menores que 2°C, calculadas com base nas temperaturas médias dos meses mais quentes e mais frios (Monteiro, 2010). De acordo com a classificação de Köppen, o clima de Belém corresponde à categoria Af, do tipo 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%). As precipitações pluviométricas na região são frequentes, oscilando entre 1.500 a 3.000 mm/ano, desenvolvendo-se com maior intensidade de dezembro a junho. A região não se caracteriza por apresentar meses secos bem definidos ou repartição muito uniforme de chuvas durante o ano. Os meses de dezembro a maio são caracterizados como mais chuvosos (maior precipitação pluviométrica), a partir do mês de junho ocorre um menor índice pluviométrico, com mínimo de chuvas em outubro e novembro. O regime das chuvas exerce uma grande influência sobre os rios da região, que por sua vez interferem na hidrodinâmica do estuário Guajará (Moraes, 2005). No gráfico abaixo são mostradas as normais climatológicas de período diferenciados.

4.4 VEGETAÇÃO

A geomorfologia controlada 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. Ainda segundo Lima (op. cit.), 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 (Pinheiro, 1987). Na região do “furo” do Maguari e “furo” das Marinhas (principalmente nas partes mais internas destes), bem como nos diversos igarapés que deságuam na baía do Guajará e rio Guamá, pode-se verificar a presença marcante de vegetação típica de várzeas baixas recentes, indicando zonas de sedimentação atual (Figura 10). Nesses casos, a vegetação é um forte indicativo de que essas zonas estuarinas enfrentam atualmente um estágio de colmatção.



Figura 10 – Vegetação característica de áreas de várzea (Canal das Marinhas-PA).

A área de estudo se caracteriza pela presença em sua grande parte de uma Floresta Equatorial, mata ciliar e mata de Igapós parcialmente preservados. Nos terrenos mais

elevados ou na transição da várzea alta à terra firme a presença das florestas densas é caracterizada por grande variedade espécies. Atualmente a cobertura vegetal do município de Belém é composta por Florestas secundárias ou capoeiras que substituíram a antiga floresta densa das terras firmes (Lima,1995).

4.5 DINÂMICA ESTUARINA

Um estuário pode ser definido de várias maneiras. Entretanto, as definições devem abranger as características e processos essenciais, bem como o contexto no qual o estuário está inserido, permitindo a aplicação de critérios adequados de classificação (Monteiro, 2006). Para os oceanógrafos, engenheiros, geógrafos, ecologistas, o termo estuário é utilizado para indicar a região interior de um ambiente costeiro, onde ocorre o encontro das águas fluvial e marinha, e que se estende rio acima até o limite da influência da maré. Alguns pesquisadores também incluem a região da plataforma continental adjacente, que recebe a chamada pluma estuarina, como parte integrante do sistema estuarino (Miranda, 2002). Desta maneira, a baía do Guajará ou estuário do Guajará pode ser um corpo de água costeira semi-fechada com ligação livre com o oceano aberto, sendo que em seu interior a água do mar é diluída pela água doce oriunda da drenagem continental. A superfície da água na baía do Guajará, mesmo em condições de ventos fracos, caracteriza-se por um sistema relativamente agitado, sobretudo pela ação de correntes de marés, com presença freqüente de ondulações irregulares, definindo claramente um regime de fluxo turbulento. Nas marés de sizígia e enchente ocorrem as velocidades máximas de $1,89 \text{ m s}^{-1}$ (Pinheiro, 1987). Apesar da forte imposição das correntes de marés, as ondas geradas pelos ventos representam um importante agente na dinâmica do estuário Guajará, as quais propiciam a mistura das águas e a ressuspensão praticamente constante dos sedimentos de fundo nos bancos e margens (Pereira, 2003).

A hidrodinâmica do estuário Guajará o caracteriza como um sistema de circulação uniforme, que no período entre a preamar e baixa-mar tende a ser homogêneo e com baixas concentrações iônicas na superfície (Pinheiro, 1987). Nesse sistema de elevada energia hidráulica, a dinâmica das águas, a sazonalidade e, sobretudo, a entrada da maré salina provocam alterações nas propriedades físico-químicas dessas águas e na concentração das partículas em suspensão (Pinheiro, 1987).

As águas do estuário são dirigidas por um regime flúvio-marinho, com predominância de água fluvial. Segundo a Companhia de Saneamento do Pará, a sua mistura com a água salgada, proveniente do oceano Atlântico, não chega a modificar a coloração

amarelada das águas fortemente turvas do rio Guamá. Durante a maior parte do ano, as águas da baía se mantêm doces, uma vez que a penetração da água do mar não consegue superar a grande massa de água fluvial que avança mar adentro, mesmo nas vazantes dos rios. Durante as estiagens bem pronunciadas, porém, em alguns anos, entre os meses de novembro e janeiro, se observou na água um aumento na condutividade elétrica.

4.6 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. Segundo o IDESP, 1990, cerca de 60% das grandes cidades do mundo se desenvolveram em torno dos estuários, sendo o mesmo, um local de grande importância devido aos vários processos diferenciados que ocorrem em áreas de estuário

Nesse contexto, o estuário guajarinense (baía do Guajará), que tem a cidade de Belém-PA, fundada às suas margens, é caracterizada como um importante pólo econômico, social e industrial da cidade, recebendo contribuição hídrica e sedimentar dos rios Guamá, Acará e Pará (Berrêdo, 2001). O local concentra indústrias, núcleos habitacionais, o Distrito Industrial de Icoaraci, a ilha de Outeiro e Mosqueiro e o município de Ananindeua. Pelo elevado adensamento populacional, efluentes industriais e domésticos alcançam de forma direta e/ou indiretamente a baía, o que provoca um aumento gradativo de poluentes. Há ainda, a intensa movimentação de cargas, atividades abastecimento e lavagem de embarcações, despejos clandestinos de derivados do petróleo, além de atividades de transporte de cargas e/ou passageiros devido à grande quantidade de portos instalados na baía do Guajará. (IDESP, 1991). A presença de derivados do petróleo no estuário são fontes potenciais de contaminação das águas e sedimentos da baía por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) que comprometem sobremaneira o ecossistema, com efeitos genotóxicos e mutagênicos. A contaminação ambiental por HPAs tende a se manter ou aumentar nos próximos anos devido a dependência da sociedade pelos produtos derivados do petróleo. Em vista de suas propriedades os HPAs possuem um comportamento ambiental de resistência ao ataque microbiano e conseqüente contaminação dos ecossistemas.

Ambientes de estuário tem elevada importância sócio econômica e ambiental, apresentando diversidade de ecossistemas caracterizados pela interação dinâmica entre as águas marinhas e doces, tornando esse ambiente um local rico e diferenciado cientificamente, motivo da importância em preservar o equilíbrio dessas áreas.

O uso racional dos recursos hídricos de forma geral, além de trazer benefícios à população, como a melhoria da qualidade de vida, pode gerar novos investimentos em diferentes setores da economia, com consequente melhoria no desenvolvimento urbano e industrial da região, garantindo concomitantemente a qualidade e o equilíbrio aos ecossistemas.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1.1 Coleta das amostras

A coleta das amostras de sedimentos foi realizada na baía do Guajará, Belém-PA, dentro de uma área delimitada pela capitania dos portos como Zona Portuária de Belém. Foram realizadas 2 etapas de campo, totalizando 20 pontos amostrados. A 1ª etapa ocorreu julho de 2012, com 10 pontos coletados e a 2ª em janeiro de 2013, com 12 pontos coletados. Um ponto foi utilizado com background, sendo coletado na margem esquerda da baía do Guajará, fora da área de maior influência de portos e embarcações (Zona Portuária de Belém) (Figura 11).

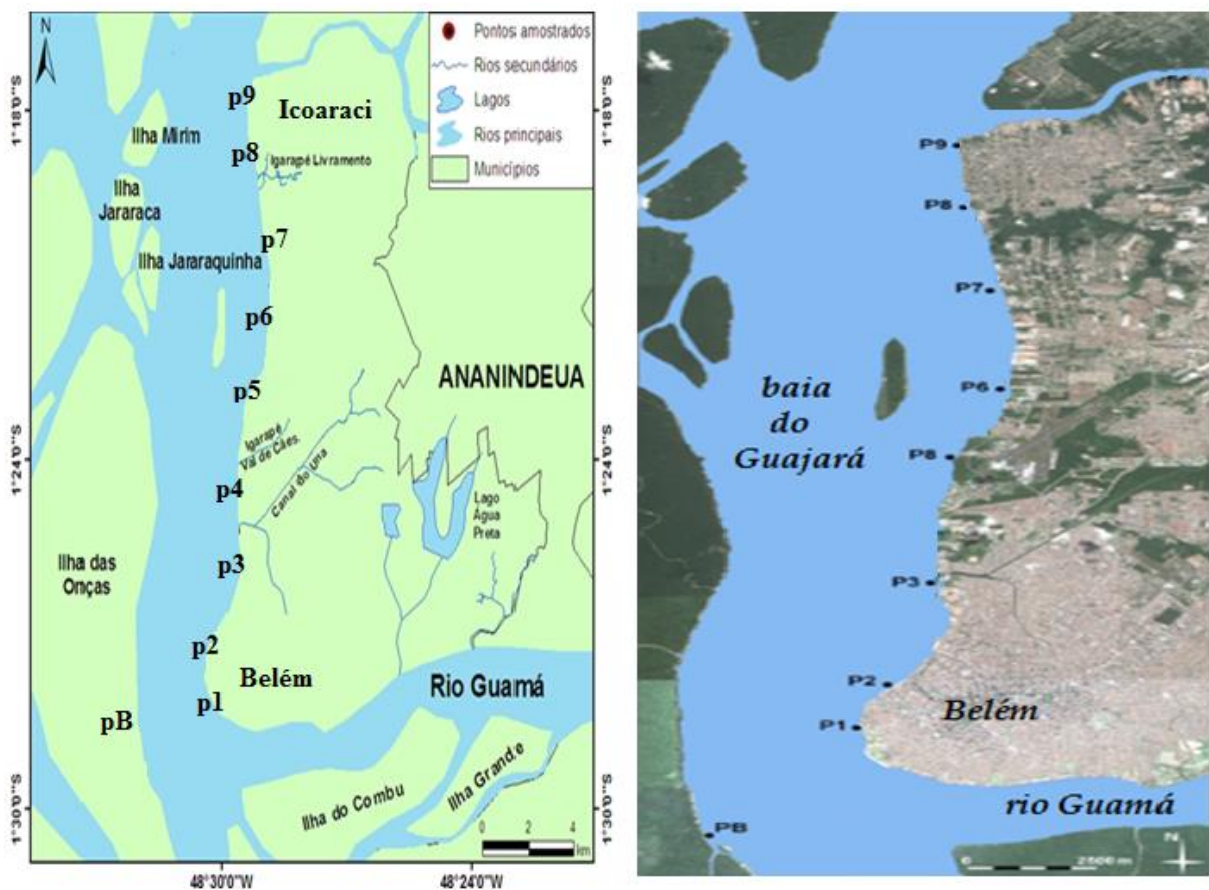


Figura 11 - Mapa de localização dos pontos de coleta Fonte: Modificado do Google Earth (2011).

A coleta de campo foi realizada em embarcação de médio porte e o critério utilizado para a escolha dos pontos amostrados foi o enquadramento no polígono da Zona portuária de Belém e a proximidade com portos localizados ao longo da baía do Guajará. 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 6.

Tabela 6 - Coordenadas Geográficas dos pontos de coleta

<i>Ponto</i>	<i>Latitude</i>	<i>Longitude</i>
P _B	1° 28' 33.05''	48° 32' 6.46''
P ₁	1° 27' 51.70''	48° 30' 25.04''
P ₂	1° 27' 11.17''	48° 30' 16.08''
P ₃	1° 24' 16.52''	48° 29' 37.95''
P ₄	1° 21' 52.56''	48° 28' 59.35''
P ₅	1° 17' 52.84''	48° 29' 25.72''
P ₆	1° 19' 13.95''	48° 29' 10.35''
P ₇	1° 20' 14.39''	48° 29' 1.53''
P ₈	1° 23' 2.82''	48° 29' 27.11''
P ₉	1° 26' 4.53''	48° 29' 37.38''

Os procedimentos de coleta e manipulação das amostras foram realizados no sentido de preservar a integridade do material coletado. Para a retirada dos sedimentos de fundo foi utilizado um amostrador de fundo do tipo Petersen em aço inox (Figura 12).



Figura 12- Amostrador (draga) de Petersen.

Em campo, após a coleta com a draga de Petersen, o sedimento foi colocado em uma bandeja inox e a parte mais superficial foi retirada com uma espátula e colocada em recipientes de alumínio anteriormente preparados. Todo o material foi identificado no momento da coleta e acondicionado sob refrigeração até a chegada ao laboratório (Figura 13).

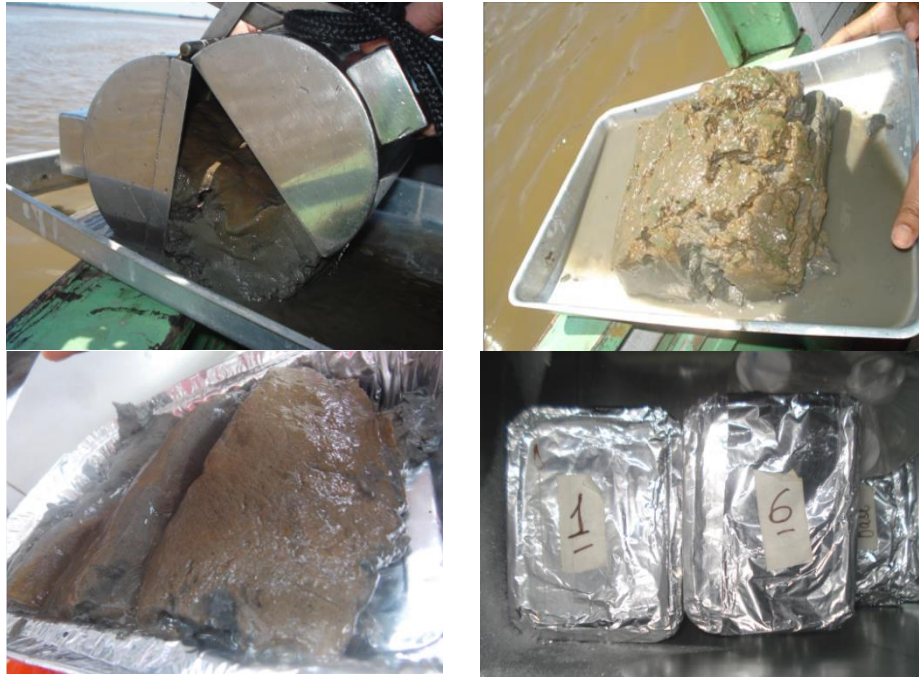


Figura 13 – Coleta e acondicionamento do sedimento de fundo da baía do Guajará.

Uma parte do sedimento coletado em cada ponto foi congelada para o procedimento de liofilização e outra parte foi seca a temperatura ambiente para caracterização textural (granulometria e mineralogia) e análise de percentual de carbono orgânico e de matéria orgânica. 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. A liofilização das amostras foi realizada no Museu Paraense Emilio Goeldi (Centro de Ciências da Terra - CCTE) e no Instituto Evandro Chagas (Figura 14). Após o procedimento de liofilização os sedimentos, eles foram homogeneizados e triturados em grau de ágata. Uma massa de 30 gramas de sedimento de cada amostra foi utilizada para a etapa de extração e *clean-up*, determinação e quantificação de HPAs por CLAE, UV-Visível.

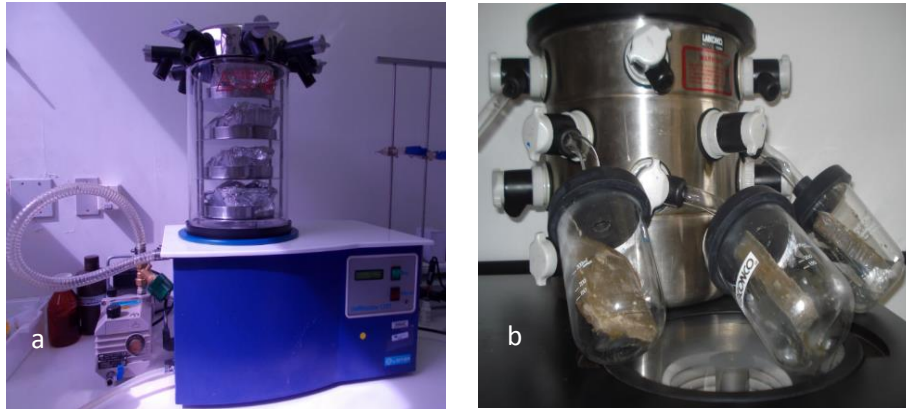


Figura 14– Liofilizadores utilizados no procedimento de secagem do sedimento: (a) Instituto Evandro Chagas; (b) Museu paraense Emilio Goeldi.

A pesagem dos sedimentos foi realizada em balança digital Sartorius modelo BP221S (Laboratório de Análises Química do Instituto de Geociências).

5.1.2 Materiais e reagentes

Os reagentes utilizados foram de pureza adequada para determinações de concentrações traço de compostos orgânicos, reagentes e solventes grau HPLC com 99,5% a 99,9 % de pureza. A água utilizada nos procedimentos de limpeza e preparo de soluções foi do sistema Milli Q / Millipore (Bedford, Estados Unidos).

Os padrões dos 16 HPAs e surrogates foram obtidos da empresa Sigma-Aldrich (USA), apresentando entre 99,5 e 99,9% de pureza. Os HPAs utilizados no estudo foram: Naftaleno (Nap); Acenaftileno (Acy); Acenafteno (Ace); Acenafteno deuterado (Ace-D); Fluoreno (Fl); Fenantreno (Phen); Fenantreno deuterado (Phen-D); Antraceno (Ant); Fluoranteno (Flr); Benzo(a)antraceno (BaA); Criseno (Chry); Criseno deuterado (Chry-D); Benzo(b)fluoranteno (BbF); Benzo(k)fluoranteno (BkF); Benzo(a)pireno (BaP); Pireno (Pyr); Indeno(1,2,3-cd) pireno (IncdP); Dibenzo(a,h)antraceno (DahA); Benzo(g,h,i)perileno (BghiP).

Os adsorventes utilizados no procedimento de *clean-up* das amostras, foram a sílica gel (70-230 mesh) e o Na_2SO_4 anidro, que foram adquiridos da empresa Riedel-de Haën. Na etapa de extração foram utilizados um banho ultra-som de 130 W e 50 kHz, da marca Sonorex Bandelim; um Rota - evaporador Fisaton, modelo 801 e uma centrífuga EPENDORFF, Modelo 5430 R.

5.1.3 Limpeza do material

As vidrarias utilizadas nas determinações analíticas foram limpas por imersão em sabão alcalino (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. A draga de Petersen, utilizada para coleta de sedimentos foi lavada com detergente, água corrente e solvente (Norma ISO 17.025, 1999). Nos procedimentos de limpeza dos materiais, foram utilizados os solventes acetona e metanol grau HPLC de pureza e água ultrapura (Sistema Millipore Milli Q). A sílica gel e o sulfato de sódio anidro, 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.

5.2 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL, MINERALÓGICA E QUÍMICA DOS SEDIMENTOS

5.2.1 Análise granulométrica

As análises granulométricas das amostras da primeira etapa foram realizadas no laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará. As amostras de sedimento foram desagregadas em grau e pistão de ágata. Em seguida foram pesados 20 g de cada amostra, que foram colocados em um Becker com 100 ml de água destilada. Cada amostra foi então submetida a um banho de ultra-som (dez vezes com duração de 4 minutos) e peneirada a úmido, utilizando uma peneira de aço inox com 0,062 mm (250 mesh) de abertura de malhas. Esse procedimento foi escolhido para separar a fração fina (silte+argila) da fração areia fina já que o sedimento apresentava uma textura essencialmente lamosa.

A separação da fração silte foi realizada por centrifugação (1.000 rotações/min) durante 2 minutos, a fração argila por centrifugação (2.000 rotações/min) por 10 minutos, sendo que em algumas amostras foi utilizado uma solução de pirofosfato de sódio para evitar a floculação das argilas. Para retirar o excesso de pirofosfato de sódio, as amostras foram três vezes lavadas e centrifugadas. Ao final, as amostras foram levadas para a estufa a 80°C e pesadas. A análise granulométrica por vibração foi feita no laboratório de sedimentologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, onde a amostra total foi colocada no peneirador (Produtest) por dez minutos, sendo utilizado as peneiras de 0,250 mm (60

mesh), 0,125 mm (115 mesh), 0,062 mm (250 mesh) e o fundo; para obter a separação da fração areia média, areia fina, silte e argila.

O percentual de argila e silte na fração inferior a 62 µm foi determinado com auxílio de um Granulômetro a Laser do Laboratório LAMIGA (Laboratório de Mineralogia, Geoquímica e Aplicações) todos do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (UFPA).

5.2.2 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 nos sedimentos foram determinados por Difração de Raios X, método do pó, (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 ($K\alpha_1$ 1,540598 Å. A aquisição de dados dos registros foi obtida com o software *X'Pert Data Collector*, versão 2.1ª, 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. Para a caracterização mineralógica da fração argila das amostras, foram realizadas análises em lâminas orientadas que passaram por tratamentos segundo a metodologia proposta por Reynolds & Moore (1992).

5.2.3 Determinação do Carbono Orgânico (%CO) e Matéria orgânica (% MO)

Para determinação do carbono orgânico pelo método da gravimetria (Soil Survey Laboratory Methods – 6^a1b*) pesou-se aproximadamente 1g de amostra seca em estufa, a 105°C em cadinho de porcelana já previamente calcinado a 400°C, durante 1 hora. O cadinho foi levado ao forno mufla por 16 horas a uma temperatura de 400°C, esfriou-se em dessecador e realizou-se a pesagem. A diferença entre o cadinho com amostra calcinada e com amostra natural representa a massa de carbono orgânico presente. O cálculo foi realizado pela Equação 1.

Equação 1

$$m(g) = 100\%$$

$$p1(g) - p2(g) = \%CO$$

Onde:

$m(g)$ = massa da amostra natural;

$p1(g)$ = peso do cadinho + amostra antes da calcinação;

$p2(g)$ = peso cadinho + amostra não calcinada.

Para obter os teores de matéria orgânica (%MO) no sedimento foi utilizada a Equação 2:

$$\%MO = \%CO \times 1,725$$

Equação 2

5.3 DETERMINAÇÃO DOS HPAS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

5.3.1 Otimização das condições cromatográficas para identificação do HPAs

A quantificação de HPAs foi realizada utilizando um Cromatógrafo Líquido de alta eficiência, marca DIONEX, modelo ULTIMATE 3000, com detector UV Visível, DAD e coluna C16 (250 mm x 4,5 mm e 5 μ poro) do Laboratório de Cromatografia do Instituto de Geociências da UFPA) (Figura 15).



Figura 15– Cromatógrafo (ULTIMATE 3000 Thermofisher) utilizado na determinação dos HPAs.

A otimização da resolução dos picos cromatográficos no sistema CLAE/UV Visível foi estudada e testada. Para esta etapa utilizou-se a solução-padrão mista contendo os

16 HPAs prioritários US EPA. Os comprimentos de onda testados seguiram indicações de metodologias oficiais da literatura (NIOSH, 2007).

Na metodologia clássica utilizada para análise dos HPAs a coluna indicada é a C18 (250 x 4,6 mm SS, Wakosil II 5C18AR 5 µm, SGE) muito utilizada em vários trabalhos para separação dos HPAs. Nesse trabalho foi utilizada a coluna C16, mais específica para identificação dos compostos em estudo. A troca da coluna para determinação dos compostos orgânicos em estudo modifica a metodologia utilizada com a C18, por isso é necessário modificar e otimizar alguns parâmetros para determinação da melhor configuração dos cromatogramas na C16. Foram testados na otimização do método vários parâmetros de análise para identificação da melhor configuração dos cromatogramas. Os parâmetros testado no estudo foram: sistema usado para eluição (isocrático, gradiente, rampa), % da fase móvel (variação nos % de ACN/Água), tempo de corrida cromatográfica, fluxo de injeção e temperatura da coluna.

5.3.2 Técnica de extração

O procedimento de extração dos HPAs em amostras de sedimentos de fundo da baía do Guajará foi realizado através de extração por solvente auxiliado por sonicação e *clean-up* usando coluna cromatográfica em fase sólida conforme procedimento (método 8310 da USEPA) e metodologia validada por Cavalcante et al. (2008) (Figura 16). 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.

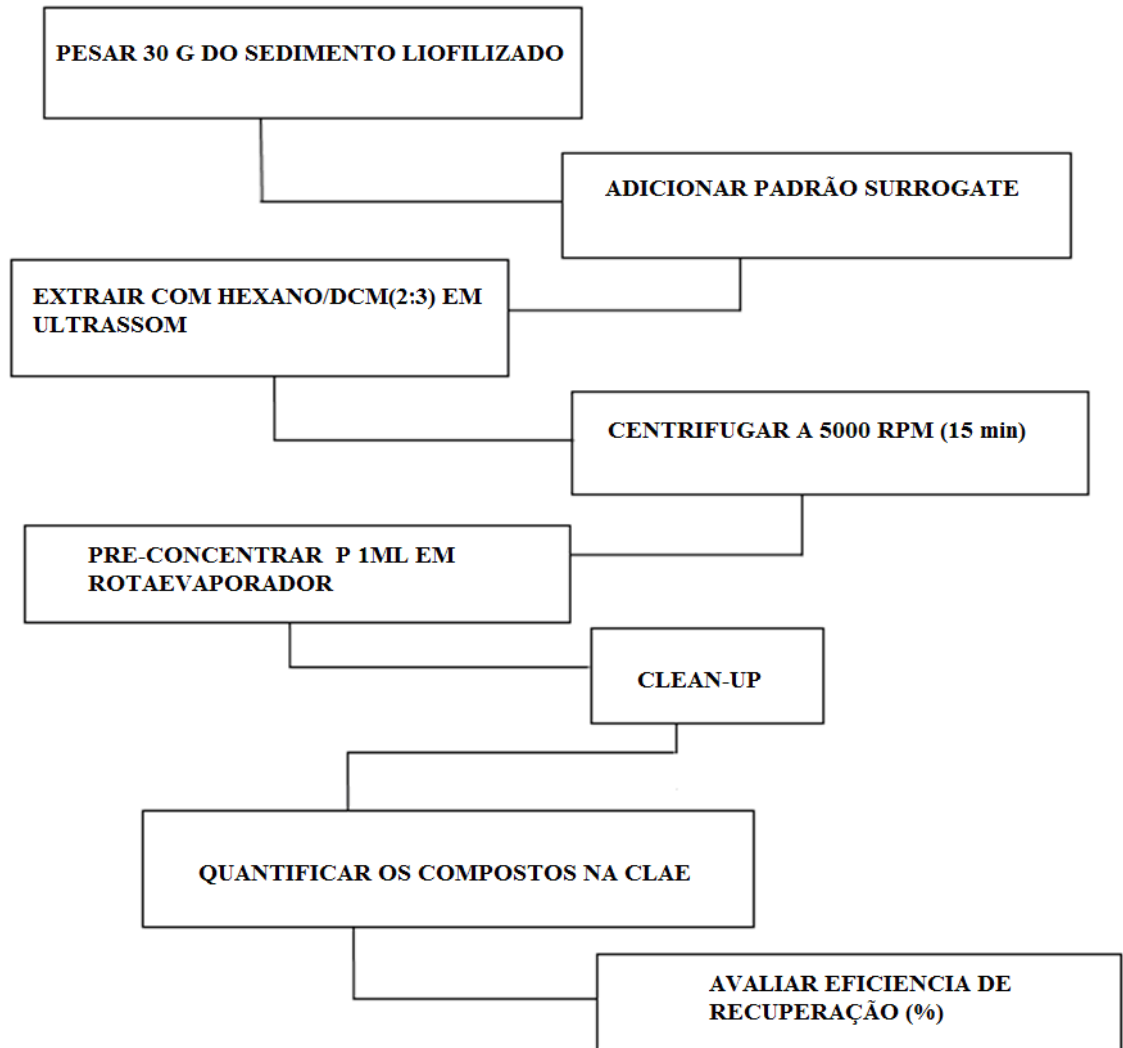


Figura 16 – Fluxograma do procedimento de extração de HPAs nas amostras de sedimento (adaptado da US EPA).

Foram usadas 30 g de sedimento seco (liofilizado). A amostra foi fortificada com 10 μ l de um padrão surrogates na concentração de 500 ppb. Os padrões surrogates usados foram: Acenafteno deuterado (Ace-D); Fenantreno deuterado (Phen-D); Criseno deuterado (Chry-D) e Perileno deuterado (Per-D). No procedimento de extração foram utilizados os solventes hexano e DCM. A extração iniciou com 30 ml de um sistema de solvente Hex/DCM (2:3) a extração foi realizada em 4 ciclos de 20 minutos cada. No procedimento de extração utilizou-se 120 ml de solvente por amostra. Após a etapa de extração, cada extrato de amostra (120 ml) foi levado à centrifuga por 15 minutos a 5000 rpm. Em seguida, o sobrenadante foi colocado em um rota evaporador e pré-concentrado para aproximadamente 1 ml. O procedimento de concentração das amostras no rotaevaporador foi realizado à temperatura

ambiente. O extrato concentrado foi adicionado a coluna de *clean-up* para a eliminação de interferentes na amostra.

5.3.3 Procedimento de *clean-up*

Uma etapa importante na determinação dos HPAs em amostras ambientais é o *clean up*, devido a quantidade de interferentes normalmente encontrada nesse tipo de matriz. Segundo Cavalcante *et al.* (2008), o procedimento de *clean-up* é usado na “limpeza” da amostra e separação dos constituintes de interesse. O *clean-up* foi realizado utilizando o princípio de cromatografia de adsorção em fase sólida com coluna de vidro aberta.

A coluna foi preparada a partir de *slarry* (suspensão da fase estacionária em solvente) com 8 g de sílica gel, seguida de 2 cm de Na₂SO₄ (Figura 17). São vários os procedimentos de *clean-up*, porém a cromatografia de adsorção usando coluna é um dos mais usados nas determinações de HPAs. Para todos os procedimentos de *clean-up* foram utilizadas colunas de 25 cm por 1 cm diâmetro interno e a eluição ocorreu até a saída do volume morto (variando de 15 a 20 ml).



Figura 17– Coluna de *clean-up* para eliminação de interferentes.

Após a coluna pronta, a mesma foi lavada com 10 ml de hexano, tornando-a pronta para a adição do extrato obtido na etapa anterior (etapa de extração). Após a adição do extrato

na coluna de *clean-up*, a mesma foi eluída segundo os diferentes sistemas de eluentes (hexano e Hexano/DCM, 2:3). O procedimento seguido foi o da US-EPA (2006c), com adaptações. Para isso foi utilizado na eluição da 1ª fração de analito, (Alifáticos), 40 ml de hexano, em seguida 50 ml de um sistema hexano/DCM (2:3) para a retirada dos aromáticos. As eluições provenientes das colunas de *clean-up* foram novamente levadas ao rota-evaporador e concentradas para um volume de aproximadamente 1 ml. Em seguida, foram identificadas e colocadas em *vials* de 2 ml de capacidade para posterior análise cromatográfica (Figura 18).

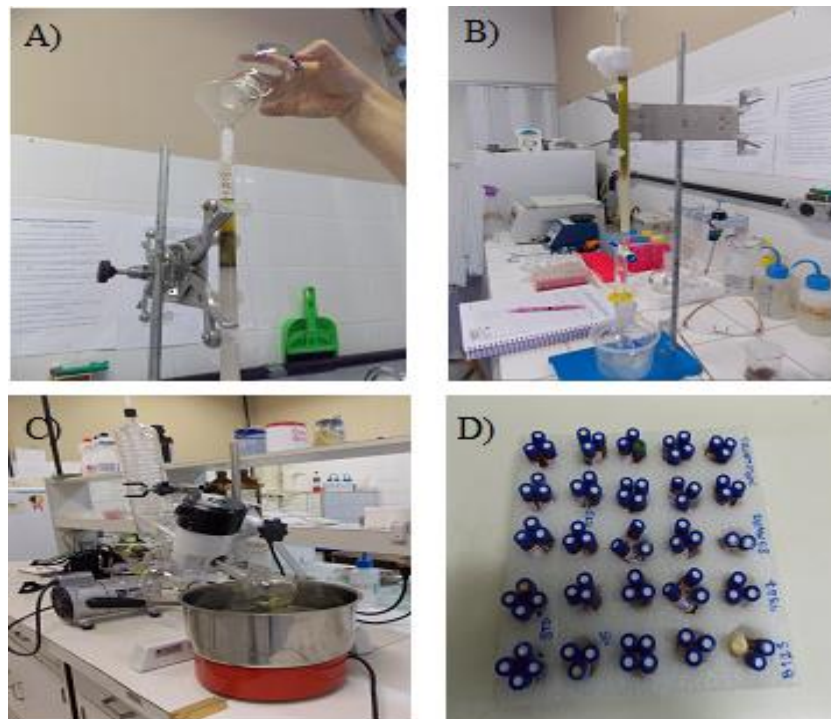


Figura 18 – Etapas do procedimento de clean-up das amostras. A) coluna empacotada com sílica e sulfato de sódio anidro. B) retirada do extrato. C) concentração da amostra. D) amostras em *vial* para determinação e quantificação de HPAs. Laboratório de Ciências do Mar (LABOMAR) Universidade Federal do Ceará.

5.3.4 Identificação e quantificação do HPAs

A melhor configuração cromatográfica, após os testes de otimização dos parâmetros, será utilizada para determinação e análise dos HPAs nos sedimentos de fundo da baía do Guajará. A fase móvel, acetonitrila (ACN) (fase B) e água ultrapura (fase A), utilizadas nas análises, foram filtradas em membrana de nylon com porosidade de 0,45 μm e 47 mm de diâmetro a cada leitura de amostras no cromatógrafo. O procedimento foi realizado para garantir a qualidade da análise.

No estudo da sensibilidade dos detectores UV Visível para identificação dos 16 HPAs, foram utilizadas as faixas de leitura de 214, 254, 263, 331, 335, 600 e 720 nm. A identificação do comprimento de onda mais favorável a detecção dos HPAS é importante por que os comprimentos de onda não são os mesmos para os HPAs. Primeiramente foi realizada uma corrida de identificação de melhores faixas de absorção dos HPAs, baseados na literatura (EPA, 2007; NIOSH, 2007; Berset *et al.*, 1999).

5.4 CONTROLE DE QUALIDADE

5.4.1 Controle de qualidade no desenvolvimento da análise (brancos)

Foram feitos brancos do método e branco para o solvente. Para o branco da metodologia foram pesadas 30 gramas de uma amostra de sedimento calcinado a 400°C na mufla por 24h 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 a CLAE 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 HPAs, (HEX/DCM 2:3), e levado a CLAE 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.

5.4.2 Controle de qualidade na análise de sedimento

Para assegurar a eficiência da análise, é utilizado o cálculo de recuperação do analito. Esse procedimento é utilizado como controle de qualidade do processo (Lanças, 2004b). Para avaliar a recuperação dos HPAs nas análises das matrizes ambientais foram usados padrões *surrogates*. O padrão *surrogate* é um composto orgânico incomum na natureza ou na amostra em análise, porém quimicamente e fisicamente semelhante aos analitos. Os padrões *surrogates* usados foram: Acenafteno deuterado (Ace-D); Fenantreno deuterado (Phen-D); Criseno deuterado (Chry-D) e Perileno deuterado (Per-D). A recuperação dos padrões *surrogates* é uma forma de controle metodológico na qual é possível estimar perdas ou ganhos durante o procedimento global da análise. Ela relaciona a quantidade de padrão adicionado no início com a quantidade obtida no término do processo (Berthouex e Brown, 2002; Lanças, 2004b). Após estimar a eficiência de recuperação dos padrões *surrogates*, os níveis dos analitos de

interesse (HPAs) nas amostras ambientais serão corrigidos. A correção dos analitos de interesse, baseado na recuperação dos padrões *surrogates*, seguiu o critério apresentados na Tabela 7. A Equação de cálculo de recuperação é apresentada no item “avaliação de parâmetros de mérito”, no parâmetro recuperação.

Tabela 7- HPAs e seus respectivos padrões surrogates de correção.

Composto	Nº anéis	TR(min)	m/z	Padrão surrogate
Naftaleno	2	11,6	128	Naftaleno-d8 m/z 136 TR 11,5
Acenaftileno	3	18,8	152	Acenafteno-d10
Acenafteno	3	19,4	153	m/z 164
Fluoreno	3	21,8	166	TR 19,2
Fenantreno	3	26,2	178	Fenantreno-d10
Antaceno	3	26,4	178	m/z 188 TR 26,1
Fluoranteno	4	31,7	202	Criseno-d12
Pireno	4	32,7	202	m/z 240
Benzo(a)antraceno	4	38,4	228	TR
Criseno	4	38,5	228	
Benzo(b) fluoranteno	5	43,1	252	Perileno-12
Benzo(k)fluoranteno	5	43,2	252	m/z 262
Benzo(e)pireno	5	44,1	252	TR 44,6
Benzo(a)pireno	5	44,3	252	
Perileno	5	44,7	252	
Indeno(123 cd) pireno	6	48,4	276	
Dibenzo(ah) antraceno	5	48,6	278	
Benzo(ghi)perileno	6	49,3	276	

5.5 AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DE MÉTODO DE ANÁLISE DE HPAS.

A avaliação metodológica consiste no desenvolvimento, e posterior controle, de determinada metodologia analítica implantada em um laboratório, parte fundamental de um programa de QA (qualidade analítica). Para assegurar que um método analítico apresente informações confiáveis e interpretáveis sobre uma amostra, ele deve ser submetido a uma avaliação denominada de validação (Faria, 2004). A validação do método desenvolvido foi realizada com base nos seguintes documentos: DOQ-CGCRE-008 do INMETRO, AOAC (Association of Analytical Communities) e ISO/IEC 17025 (INMETRO, 2003; AOAC, 1999; ISO/IEC 17025:2005, 2005). 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, 2004b). Para a validação da eficiência de separação e quantificação dos HPAs 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*.

5.5.1 Fidelidade

A dispersão entre uma série de medidas obtidas a partir de ensaios múltiplos para uma mesma amostra, é definido como fidelidade, podendo ser estabelecida através da sua repetibilidade a (Lanças, 2004b). 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 devido, na maioria das análises cromatográficas, ela é 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) (Lanças, 2004b).

A fidelidade do tempo de retenção e área do pico (em triplicata) será estimada 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.

5.5.2 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). A Equação de reta que descreve uma curva analítica pode ser expressa pela Equação 3.

$$y = ax + b$$

Equação 3

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 r²*. 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, 2004). O INMETRO (2003), 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. Por exemplo, se o *r²* de um modelo é 0,8234, isto significa que 82,34% da variável dependente consegue ser explicada pelas regressões presentes no modelo.

5.5.3 Limite de detecção (LOD) e Limite de quantificação (LOQ).

O limite de detecção (LOD), 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, 1983). O limite de quantificação (LOQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental (ISO/IEC 17025, 1999; INMETRO, 2003). Como o LOD, o LOQ são expressos como concentração, a precisão e exatidão das determinações também devem ser registradas. O LOD e o LOQ podem ser afetados pelas condições cromatográficas. Picos maiores aumentam a relação sinal-ruído, resultando em LOD e LOQ 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 LOD e LOQ é utilizar o método baseado nos parâmetros da curva analítica, que é estatisticamente mais confiável. Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) serão determinados com base na definição IUPAC (Long, 1983) segundo as equações 4 e 5, pelas curvas analíticas de cada composto, sendo:

Equação 4

$$LOD = 3,3 \left(\frac{\sigma}{a} \right)$$

Equação 5

$$LOQ = 10 \left(\frac{\sigma}{a} \right)$$

Onde:

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

a = coeficiente angular da curva analítica.

5.5.4 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 expressa 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; Leite, 2008). O σ e o σ_r podem ser obtidos utilizando-se as equações II e III, respectivamente.

Equação 6

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

Equação 7

$$\sigma_r \text{ ou } CV(\%) = \left(\frac{\sigma}{\bar{X}} \right) \times 100$$

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

5.5.5 Exatidão (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

(Barros, 2002). 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 porcentual entre as médias e o valor verdadeiro aceito, acrescida dos intervalos de confiança. A exatidão é expressa pela relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica correspondente, pode ser calculada pela Equação 6.

Equação 8

$$\text{Exatidão} = 1 - \left[\frac{vr - vd}{vr} \right] \times 100$$

Onde:

vr = valor referencia

vd = valor determinado

Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são: comparação de métodos; ensaios de recuperação; adição padrão e *Materiais de referência certificados (CRM)*. Os CRM são materiais de referência acompanhados de um certificado que possui o valor de concentração de uma dada substância, ou outra grandeza para cada parâmetro e uma incerteza associada. Os materiais de referência certificados são fornecidos por organismos reconhecidos e confiáveis, como NIST (“National Institute of Standards and Technology” - USA), LGC (“Laboratory of the Government Chemist” - UK), USP, FAPAS (“Food Analysis Performance Assessment Scheme” - UK), etc. Nesse trabalho a exatidão vai ser avaliada em termos de recuperação dos padrões certificados e do padrão surrogate.

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 (Thompson *et al.*, 1999). 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* (“surrogate”). 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 *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 (Lanças, 2004a).

5.5.6 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 HPAs, seus respectivos tempos de retenção e separação dos mesmos durante a corrida cromatográfica.

5.6 IDENTIFICAÇÃO DE FONTES (RAZÕES DIAGNÓSTICAS)

Serão utilizadas as razões diagnósticas dos HPAs e cálculos de razões de massas moleculares para identificação de suas possíveis fontes. As razões utilizadas no estudos serão:

- a) razão da somatória de HPAs de baixa massa molecular pela somatória de HPAs de alta massa molecular ($\sum \text{HPAs BMM} / \sum \text{HPAs AMM}$);
- b) FEN/ANT (razão entre Fenantreno e Antraceno);
- c) FLT/PIR (razão entre Fluoranteno e Pireno);
- d) ANT/ $\sum 178$ (razão entre o Antraceno e o Fenantreno);
- e) FLT/ $\sum 202$ (razão entre o Fluoranteno e o Pireno);
- f) B(a)A/ $\sum 228$ (razão entre o Benzo(a)antraceno e Criseno);
- g) IND(123cd)P/ $\sum 276$ (razão entre o Indeno(cd)pireno e o Benzo(ghi)perileno).

5.7 VALORES-GUIAS DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS (VGQS)

Para avaliar a qualidade do sedimento da baía, os valores obtidos nas análises dos HPAs serão comparados com os valores limites dos índices PEL, TEL, TEC e PEC conforme Tabela 8.

Tabela 8 - – Valores Guias de Qualidade de sedimento (VGQS) (CCME, 2002) e baseados em consenso (Macdonald *et al.*, 2000)

HPAs	TEL (ng.g-1)	PEL (ng.g-1)	TEC (ng.g-1)	PEC (ng.g-1)
<i>Naftaleno</i>	34,6	391	176	561
<i>Acenaftileno</i>	5,87	128	-	-
<i>Acenafteno</i>	6,71	88,9	-	-
<i>Fluoreno</i>	21,2	144	77,4	536
<i>Fenantreno</i>	41,9	515	204	1170
<i>Antraceno</i>	46,9	245	57,2	845
<i>Fluoranteno</i>	111	2355	423	2230
<i>Pireno</i>	53	875	195	1520
<i>Benzo(a) antraceno</i>	31,7	385	108	1050
<i>Criseno</i>	57,1	862	166	1290
<i>Benzo(a) pireno</i>	31,9	782	150	1450

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos para todas as etapas do desenvolvimento, adaptação, otimização e aplicação do método na determinação de HPAs em amostras de sedimentos. Primeiramente estão apresentados os resultados de otimização e validação do método desenvolvido/adaptado e posteriormente os resultados das análises das amostras com interpretação sobre as fontes que originam os HPAs presentes no estuário.

6.1 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE HPAS POR CLAE EM SEDIMENTOS

Inicialmente foram realizadas corridas cromatográficas com o objetivo de identificação dos HPAs, para isso utilizou-se um padrão qualitativo, cedido gentilmente pela Profa. Maria Olímpia Rezende da Universidade de São Carlos – SP. Foi utilizada a biblioteca interna do programa, que possui um registro dos tempos de retenção e espectros em diferentes comprimentos de onda dos 16 HPAs de interesse, permitindo uma comparação qualitativa dos mesmos. Os HPAs presentes no padrão foram reconhecidos através do Software CHROMELEON vs. 6.8 da empresa Thermofisher (Figura 19).

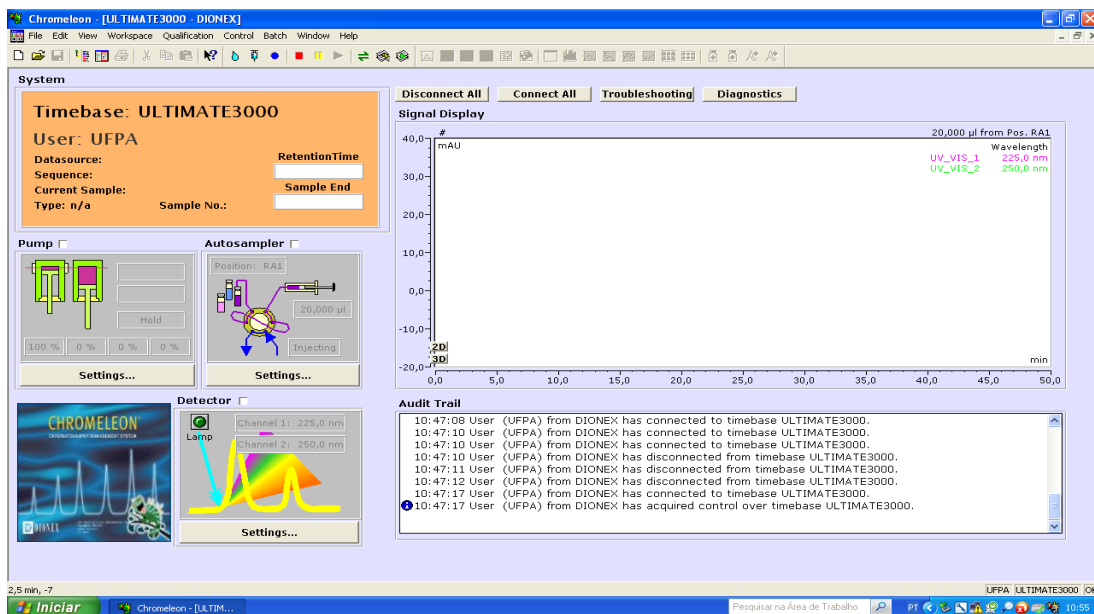


Figura 19 - Ambiente do Software Chromeleon vs. 6.8 da CLAE.

O programa avalia os espectros de absorção do composto no início (ulslope), no ápice (top) e no final (downslope) da corrida cromatográfica, comparando-os. Existem na literatura,

várias metodologias clássicas de análise para determinação dos HPAs por cromatografia líquida, essas metodologias foram utilizadas como base para desenvolvimento do trabalho, com adaptações/alterações tanto no procedimento de extração e clean-up das amostras de sedimento, quanto na definição do melhor sistema de leitura na CLAE para a identificação e quantificação dos HPAs.

Os parâmetros estudados na CLAE para adequação do sistema cromatográfico foram: sistema de eluição (isocrático, gradiente e rampa); fase móvel (%), vazão de fluxo do eluente na coluna, tempo de corrida (análise). A otimização de procedimentos no desenvolvimento da análise visa sobretudo a diminuição no tempo de análise, economia de solventes e consequentemente de resíduos. A Figura 20 e a Tabela 9, apresentam algumas condições testadas durante a consecução do trabalho no ambiente do programa Chromeleon e um resumo das principais condições testadas respectivamente.

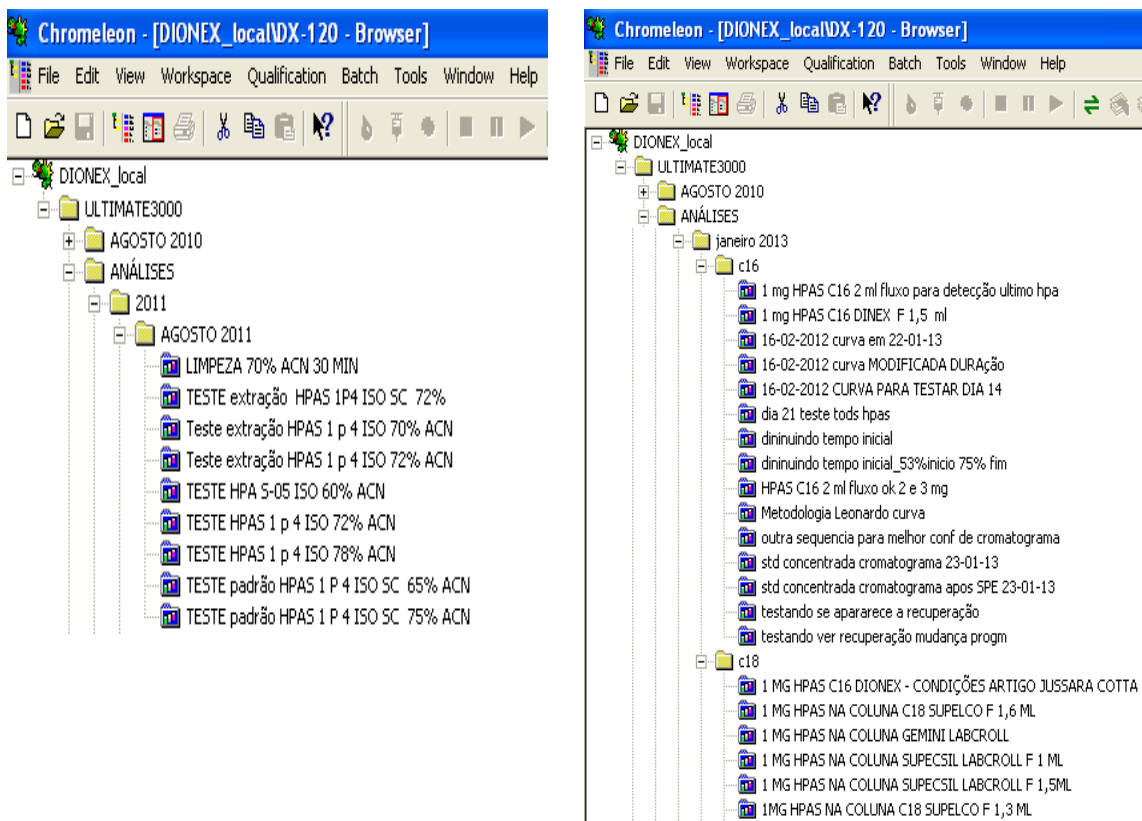


Figura 20 - Condições de otimização/adaptação da metodologia para determinação dos HPAs no programa CHROMELEON vs. 6.8. a) testes de % fase móvel no sistema isocrático, b) teste de colunas C18 e C16.

A coluna é considerada o coração do sistema cromatográfico, pois nela ocorre a separação do analito de interesse (Lanças, 2004b). Foram testadas duas colunas na identificação do melhor sistema para determinação dos HPAs, a Supelcosil C18 5 μ m 120 Å (4.6 x 250 mm) e Acclaim polar Advantage C16 5 μ m 120 Å (4.6 x 250 mm). Inicialmente foi testada a coluna C18, que é muito utilizada na cromatografia pela sua ampla aplicação, podendo ser utilizada na análise de muitos compostos. A coluna C18 identificou os HPAs de interesse nesse estudo, mas por não ser específica para este tipo de composto, não apresentou resultados satisfatórios. A coluna C16 foi a coluna utilizada e escolhida nesse trabalho por ser específica para identificação de HPAs, apresentando maior sensibilidade para esses compostos.

Tabela 9 - Parâmetros testados para otimização da análise.

Testes	Vazão (ml/min)	Sistema GRADIENTE (coluna C18 e C16)	Coluna (°C)
1	0,6	(0 a 25 min) ACN:Água (60%)/ 25 - 40 min - acetonitrila (100%)	25
2	0,6	(0 a 30 min) ACN:Água (72%)/ 30 - 45 min - acetonitrila (100%)	25
	0,6	(0 a 30 min) ACN:Água (75%)/ 30 - 45 min- acetonitrila (100%)	25
	0,6	(0 a 40 min) ACN:Água (75%)/ 40 - 55 min- acetonitrila (100%)	25
	1	(0 a 30 min) ACN:Água (78%)/ 30 - 45 min - acetonitrila (100%)	25
	1	(0 a 35 min) ACN:Água (78%)/ 35 - 50 min - acetonitrila (100%)	25
	1	(0 a 45 min) ACN:Água (78%)/ 45 - 60 min - acetonitrila (100%)	25
Testes	Vazão (ml/min)	Sistema RADIENTE (coluna C18 e C16)	Coluna (°C)
	0,6	(0 a 25min) ACN:Água (60:40%) / 25 - 40 min - acetonitrila (70%)	27
	0,6	(0 a 30min) ACN:Água (72:38%) / 30 - 45 min - acetonitrila (70%)	27
	1	(0 a 30min) ACN:Água (75:35%) / 30 - 45 min- acetonitrila (70%)	27
	1	(0 a 25min) ACN:Água (60:40%) / 25 - 40 min - acetonitrila (70%)	30
	1,5	(0 a 30min) ACN:Água (72:38%) / 30 - 45 min - acetonitrila (70%)	30
	1,5	(0 a 30min) ACN:Água (75:35%) / 30 - 45 min- acetonitrila (70%)	30
Testes	Vazão (ml/min)	Sistema RAMPA (coluna C16)	° C coluna
	0,6	0-5 min ACN:água (50%)/5- 25 min (50-75%)/25-45min(75%)/45-55min(70%)	30
	0,6	0-5 min ACN:água (55%)/5- 35 min (55-85%)/35-45min(85%)/45-55min(70%)	30
	1	0-5 min ACN:água (55%)/5- 35 min (55-85%)/35-45min(85%)/45-55min(70%)	30
	1	0-5 min ACN:água (55%)/5- 35 min (55-85%)/35-45min(85%)/45-55min(55%)	30
	1,5	0-5 min ACN:água (55%)/5- 35 min (55-85%)/35-45min(85%)/45-55min(55%)	30
	2	0-5 min ACN:água (55%)/5- 35 min (55-85%)/35-45min(85%)/45-55min(55%)	30

Os cromatogramas obtidos inicialmente eram qualitativos, como mencionado anteriormente, a partir dos teste e adequações ao sistema, foi possível a identificação dos mesmos. Nos primeiros testes, observa-se nos cromatogramas apresentados (Figura 21), que não foi possível obter um resultado satisfatório com a visualização de todos os picos de HPAs injetados.

O tipo de sistema empregado e a força do eluente na eluição dos analitos ocasionava a co-eluição de alguns compostos. Com a mudança do sistema isocrático para o gradiente obteve-se uma melhor resolução dos cromatogramas e uma melhor separação dos compostos.

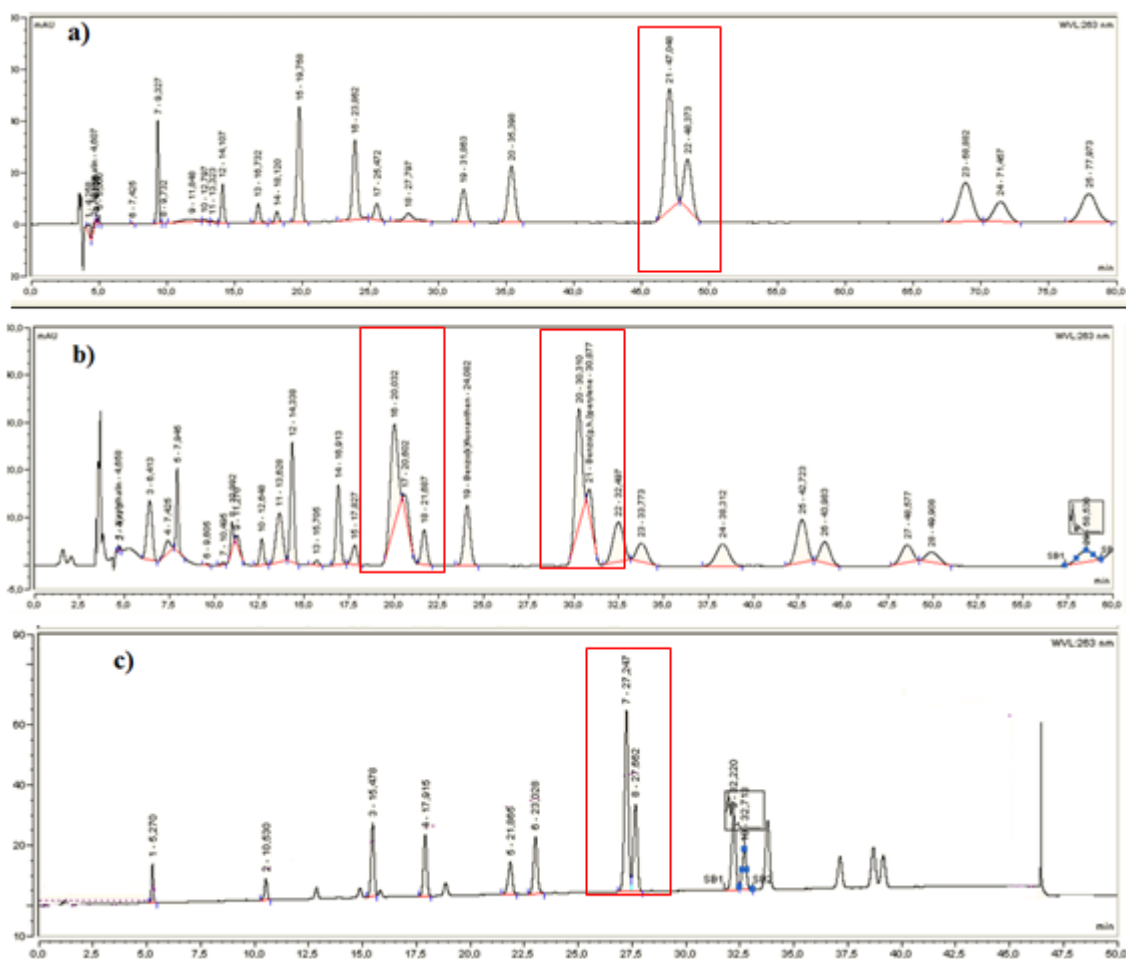


Figura 21 - Cromatograma do Padrão Mix de HPAs. a) sistema isocrático 68% - ACN), b) sistema isocrático 75% ACN. c) Sistema Gradiente.

Um dificuldade encontrada foi na separação de alguns isômeros, principalmente o criseno/benzo(a)pireno (MM = 228) e benzo(b)fluoranteno/benzo(k)fluoranteno (MM = 252). A partir das orientações das metodologias clássicas, como a da 8310 da US EPA (2006) e da avaliação dos resultados obtidos nos testes de configuração do sistema foi definida a melhor

resolução otimizada de identificação e quantificação dos HPAs estudados assim desenvolvido/adaptado o método para identificação e quantificação dos HPAs estudados.

6.2 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO ANALÍTICO

A identificação do HPAs foi obtida através das condições otimizadas descritas na Tabela 10.

Tabela 10 - Condições otimizadas do sistema cromatográfico.

Sistema cromatográfico	Descrição
Cromatógrafo a Líquido de Alta Eficiência	Ultimate 3000 UV-Vis-DAD da Dionex/ThermoFisher
Coluna	Acclain, C16 – Dionex (250 mm x 4,5 mm, 5 µm)
Sistema de eluição	Início com 55% de ACN, mantida constante até 5 minutos; Variação até 85% em 30 minutos Estabilização de 85% por 10 minutos; Redução para 55%; Estabilização em 55% por 5 minutos.
Volume de injeção	20 µl
Temperatura da coluna	30°C
Pressão da bomba	2870 – 2980 psi
Vazão de fluxo	2 ml/minuto
Programa de aquisição dos dados	Chromeleon

O programa deve ser eficiente na separação e resolução dos compostos de interesse e a especificação correta da coluna é essencial nessa etapa. As condições do programa de melhor configuração para separação dos HPAs foram testadas a partir de protocolos do equipamento e metodologias reconhecidas. A fase móvel testada para esse estudo foi 55% - 85% de acetonitrila (ACN)/Água. A melhor configuração, em menor tempo, é apresentada na Figura 22.

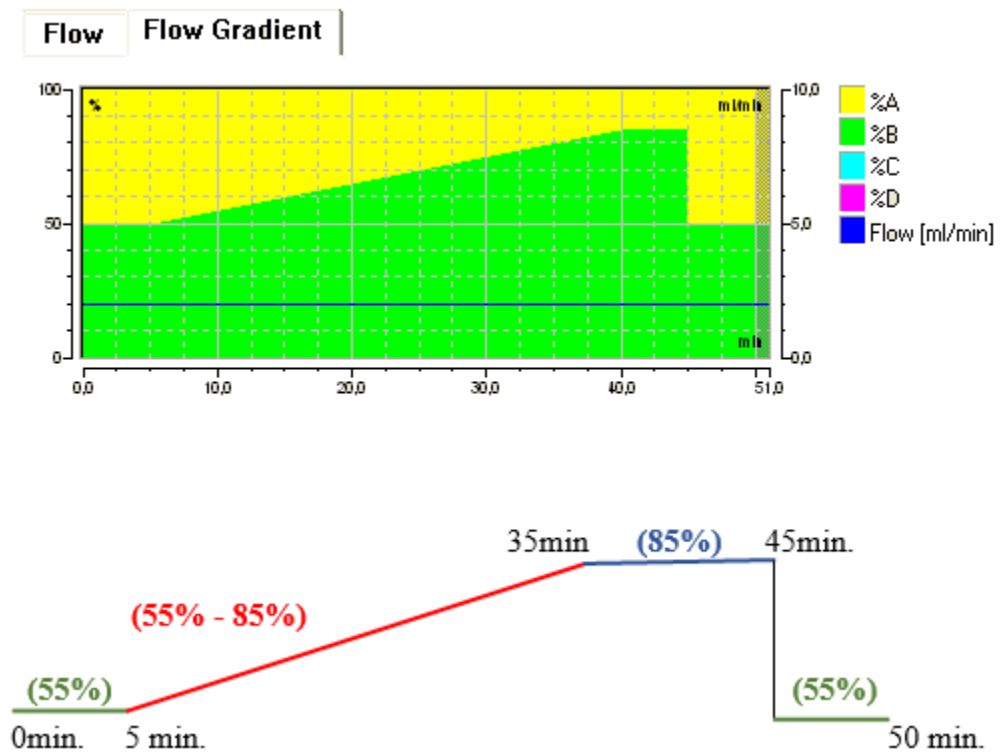


Figura 22 - Melhor configuração de identificação e separação dos HPAs

A Figura 23 mostra um cromatograma de uma solução padrão concentrada na configuração otimizada para identificação e quantificação dos HPAs.

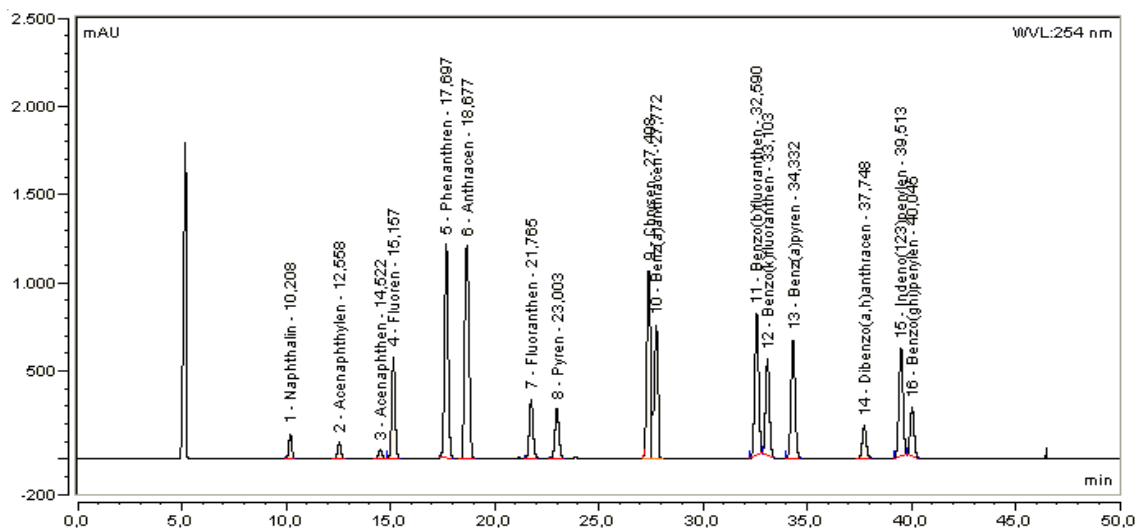


Figura 23 - Cromatograma de uma solução padrão concentrada, contendo os 16 HPAs estudados.

O tempo total de análise foi de 50 minutos, o primeiro composto a eluir foi o naftaleno com tempo médio de 10,21 minutos e o último foi o benzo(ghi)perileno com tempo médio de 40,04 minutos. O restante de tempo requerido é necessário para estabilização e condicionamento da coluna para a fase inicial. O próximo passo foi identificar, dentro das condições de análise, os tempos de retenção de cada HPA, que é uma informação importante no desenvolvimento da análise cromatográfica

Os tempos de retenção (t_r) identificados para os compostos no sistema proposto variou de 10,21 min a 40,04 min, entre o 1º composto que foi o Naftaleno e o último, o Benzo(ghi) perileno. Os t_r dos HPAs podem ser observados na Tabela 11.

Tabela 11 - Tempo médio de retenção dos HPAs identificados no sistema proposto.

HPA	t_r (min)
Naftaleno	10,21
Acenaftileno	12,56
Aacenafteno	14,52
Fluoreno	15,16
Fenantreno	17,70
Antraceno	18,68
Fluoranteno	21,77
Pireno	23,00
Criseno	27,41
Benzo(a)antraceno	27,77
Benzo(b)fluoranteno	32,60
Benzo(k)fluoranteno	33,10
Benzo(a)preno	34,33
Dibenzo(ah)antraceno	37,75
Indeno(123)perileno	38,51
Benzo(ghi) perileno	40,04

6.3 AVALIAÇÃO DOS COMPRIMENTOS DE ONDA DE MÁXIMA ABSORÇÃO DOS HPAS

O Comprimento da onda de máxima absorção para cada HPA foi definido com base no espectro de absorção de cada composto. Como pode ser observado na Figura x o comprimento de onda de máxima de absorção (λ_{max}) para o Fenantreno e Antraceno ocorre em 250 nm e 251,2 nm respectivamente. A Figura 24 mostra a pureza do pico do acenafteno e fluoreno uma solução padrão. Quanto mais sobrepostos estiverem os espectros de absorção, mais puro é o cromatograma, significando que naquela região do UV-Visível, apenas um composto está sendo analisado. Apesar dos detectores de UV-Visível não terem a

sensibilidade dos sistemas de detecção com fluorescência, o incremento do DAD (Detector de Arranjo de Diodos) ao UV-Visível amplia a sensibilidade na detecção.

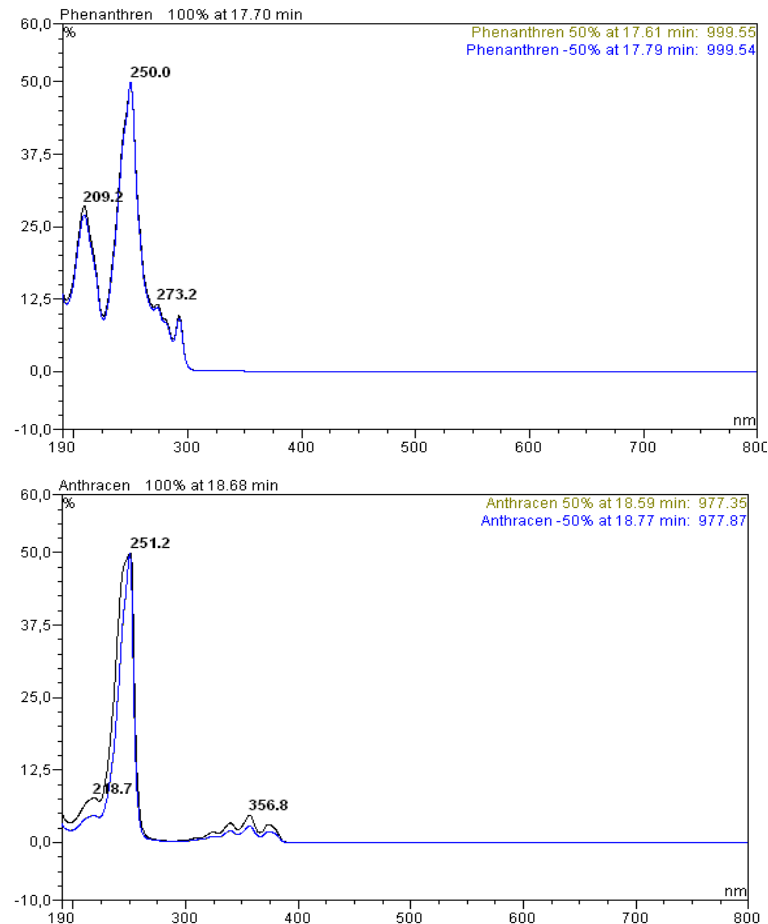


Figura 24 - Pico do Fenantreno e do Antraceno em uma solução padrão e seus respectivos λ_{\max} de absorção.

É sabido a partir da literatura que os comprimentos são diferentes para cada HPA (EPA, 1988; NIOSH, 1998;). Assim, foram utilizadas diferentes programações de comprimento de onda, baseados na literatura, para identificar em que comprimento de onda as leituras dos compostos orgânicos seriam melhor identificados. Foram realizadas corridas cromatográficas de varredura para avaliação da sensibilidade dos 16 HPAs estudados aos detectores UV Visível. A Figura 25, apresenta um espectro dos três comprimentos de onda em que os HPAs obtiveram maior absorção, 214 nm, 254 nm e 263 nm.

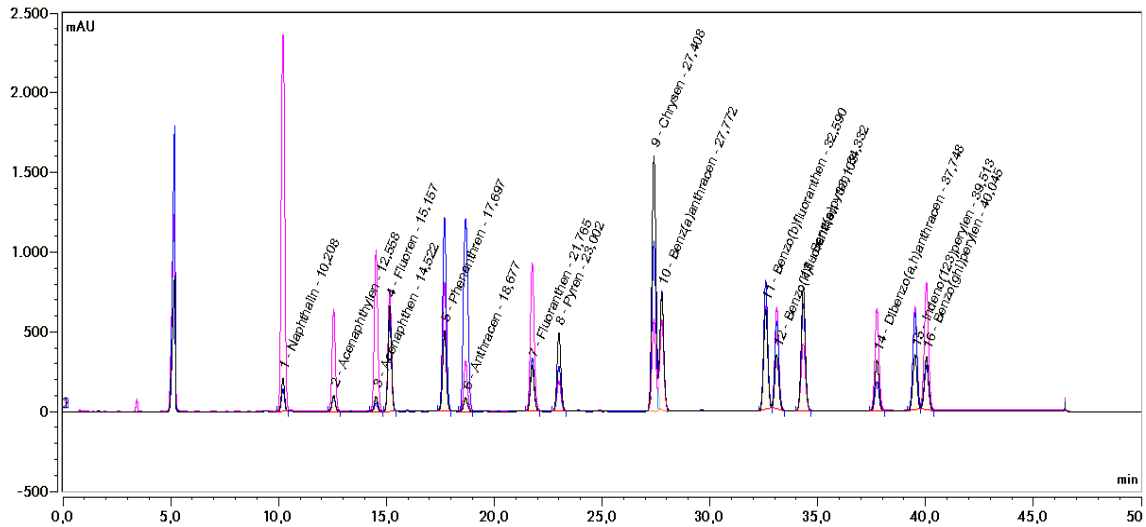


Figura 25 - Cromatograma Dos 16 HPAs em 214, 254 e 263 nm em CLAE UV-Vis-DAD (ULTIMATE 3000 -DIONEX).

A seguir são apresentados na Tabela 12, para cada composto o comprimento de onda de maior absorção, onde os HPAs apresentaram melhores configurações dos cromatogramas, devido faixa ótima de absorção do composto.

Tabela 12 - Comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) dos HPAs identificados no sistema.

HPA	(λ_{max})
Naftaleno	214
Acenaftileno	214
Acenafteno	214
Fluoreno	254
Fenantreno	254
Antraceno	254
Fluoranteno	214
Pireno	263
Criseno	254
Benzo(a)antraceno	254
Benzo(b)fluoranteno	254
Benzo(k)fluoranteno	254
Benzo(a)pireno	254
Dibenzo(ah)antraceno	214
Indeno(123)perileno	254
Benzo(ghi)perileno	214

6. 4 AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS DE MÉRITO

6.4.1 Material de Referência Certificado

Os resultados obtidos na análise do material de referência certificado (MRC), desvio padrão e desvio padrão relativo para os HPAs, estão listados na Tabela 13.

Tabela 13 - Recuperação média dos HPAs estudados, desvio padrão e desvio padrão relativo do material de referência certificado.

HPA	(%) Recuperação	σ	σ_r
Naftaleno	98,96	0,0099	1,2437
Acenaftileno	98,21	0,0137	4,3093
Acenafteno	98,57	0,0102	2,1410
Fluoreno	98,02	0,0102	1,8685
Fenantreno	97,56	0,0100	2,6864
Antraceno	97,29	0,0146	4,6317
Fluoranteno	98,07	0,0105	2,9022
Pireno	92,81	0,0287	8,3804
Criseno	97,84	0,0106	2,3210
Benzo(a)antraceno	99,04	0,0097	2,2097
Benzo(b)fluoranteno	98,59	0,0127	2,7825
Benzo(k)fluoranteno	97,33	0,0114	3,7912
Benzo(a)pireno	97,56	0,0119	3,7539
Dibenzo(ah)antraceno	86,12	0,0131	3,6610
Indeno(123)perileno	92,52	0,0115	3,2790
Benzo(ghi)perileno	88,02	0,0121	4,9063

A recuperação dos padrões de referência certificados variou entre 86,12% para o benzo(ghi)perileno e 99,04% para o benzo(a) antraceno. Os intervalos de recuperação sugeridos pela literatura e aceitos internacionalmente, geralmente estão entre 70 e 120% (Ribani *et al.*, 2004). Como mostrado na Tabela 13, o método utilizado apresenta valores de recuperação dentro do intervalo que torna a metodologia válida.

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

6.4.2 Fidelidade

A fidelidade do tempo de retenção (em triplicata) foi estimada durante o período de análise em dias diferenciados (Exp. 1, Exp. 2 e Exp. 3,) 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 (tr)		
	Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.1	Exp.2	Exp.3
	1,714	1,908	1,707	18,281	18,543	18,701
	1,808	1,784	1,889	18,473	18,535	18,542
	1,890	1,859	1,880	18,605	18,703	18,688
Média	1,803	1,832	1,842	18,453	18,594	18,644
DP	0,088	0,554	0,067	0,163	0,095	0,88
CV(%)	4,78	2,96	3,66	0,88	0,51	0,47

Para a estimativa da *fidelidade* do método analítico, o cálculo do CV não ultrapassou 5%, enquanto que para a *repetibilidade*, o CV foi inferior a 1%. Esses valores, podem ser considerados valores satisfatórios segundo Lanças (2004b).

6.4.3 Linearidade

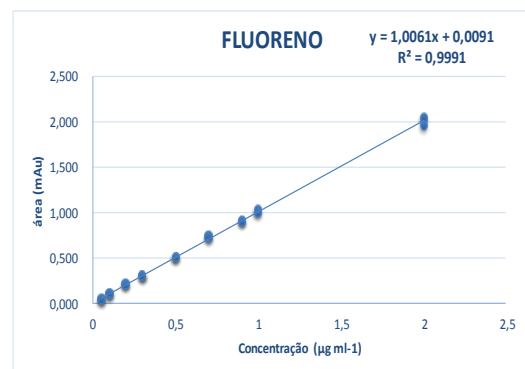
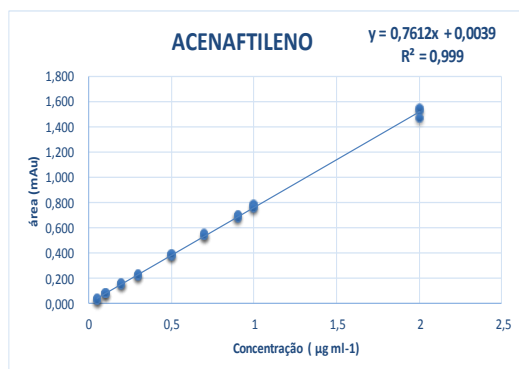
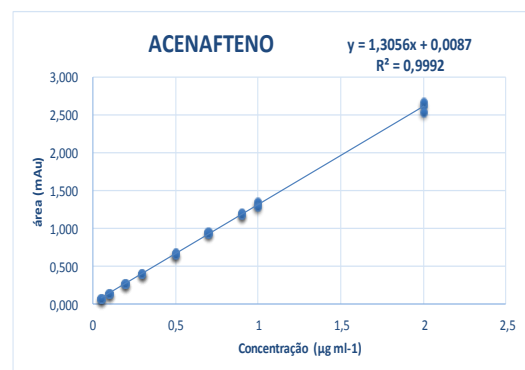
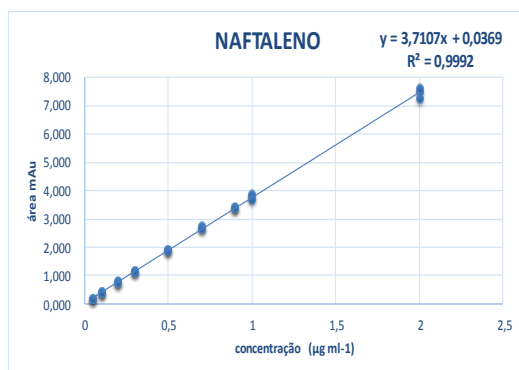
Neste trabalho foram construídas curvas de calibração com as 9 concentrações em triplicata, na faixa de 0,05 a 2 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ cujos respectivos coeficientes de correlação (r), coeficiente de determinação (r^2) e curvas analíticas estão apresentados na Tabela 15.

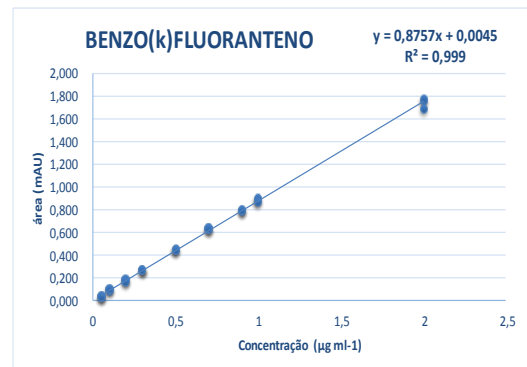
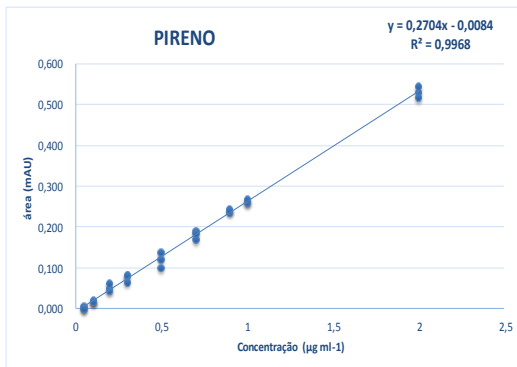
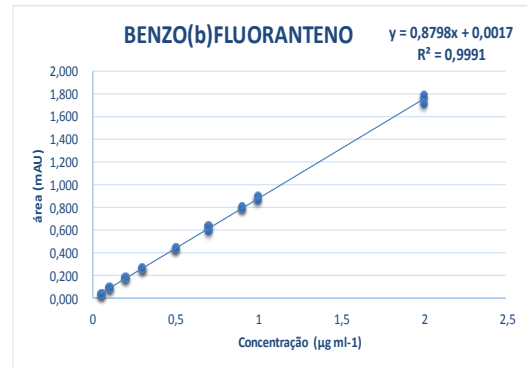
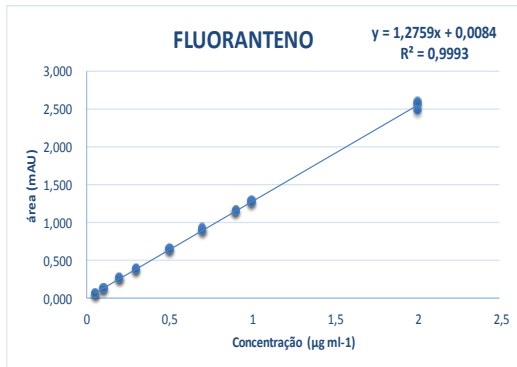
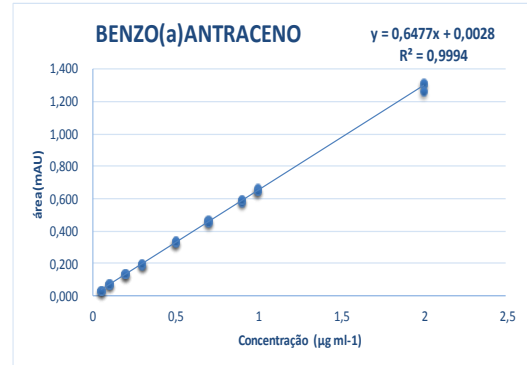
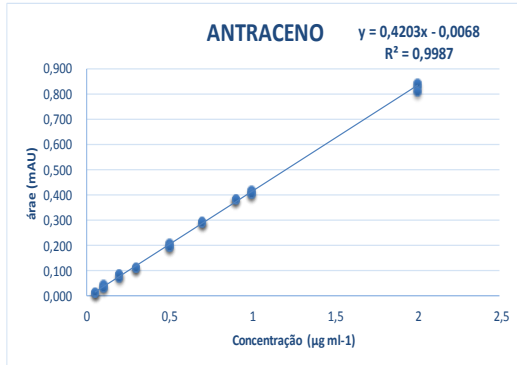
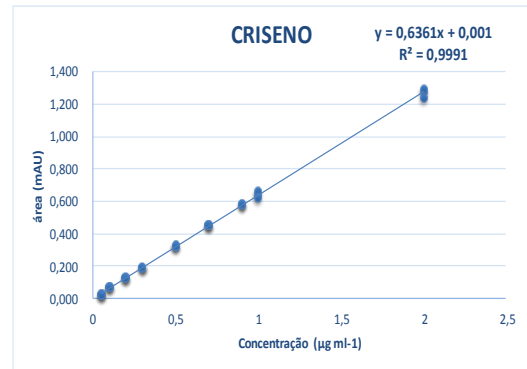
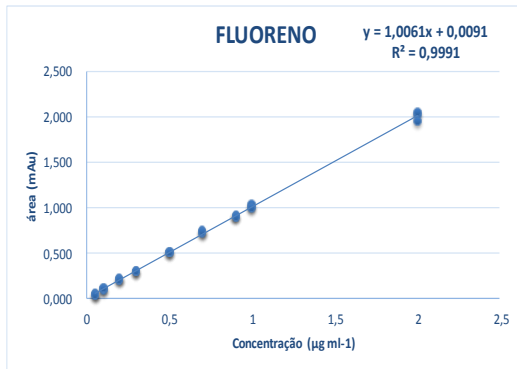
Tabela 15 - Parâmetros utilizados na curva de calibração.

Composto	Curvas analíticas	r^2	r
Naftaleno	$y = 3,7107 x + 0,0369$	0,9992	0,9996
Acenaftileno	$y = 0,7612 x + 0,0039$	0,999	0,9995
Acenafteno	$y = 1,3056 x + 0,0087$	0,9992	0,9996
Fluoreno	$y = 1,0061 x + 0,0091$	0,9991	0,9995
Fenantreno	$y = 1,0565 x + 0,0068$	0,9992	0,9996
Antraceno	$y = 0,4209 x - 0,0068$	0,9987	0,9993
Fluoranteno	$y = 1,2759 x + 0,0084$	0,9993	0,9996

Pireno	$y = 0,2704 x - 0,0084$	0,9968	0,9984
Benzo(a) Antraceno	$y = 0,6477 x + 0,0028$	0,9994	0,9997
Criseno	$y = 0,6361 x + 0,0010$	0,9991	0,9995
Benzo(b) fluoranteno	$y = 0,8798 x + 0,0017$	0,9991	0,9995
Benzo(k)fluoranteno	$y = 0,8757 x + 0,0045$	0,999	0,9995
Benzo(a) pireno	$y = 0,6378 x - 0,0054$	0,9991	0,9995
Indeno(123-cd) pireno	$y = 1,1406 x + 0,0077$	0,9977	0,9988
Dibenzo(ah) antraceno	$y = 0,9728 x - 0,0227$	0,9988	0,9994
Benzo(ghi) perileno	$y = 0,8831 x - 0,0018$	0,9989	0,9994

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 coeficiente 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. A seguir, na Figura 26 são apresentados os gráficos da curva de calibração de cada HPA estudado, com a Equação da reta e coeficiente de determinação (r^2).





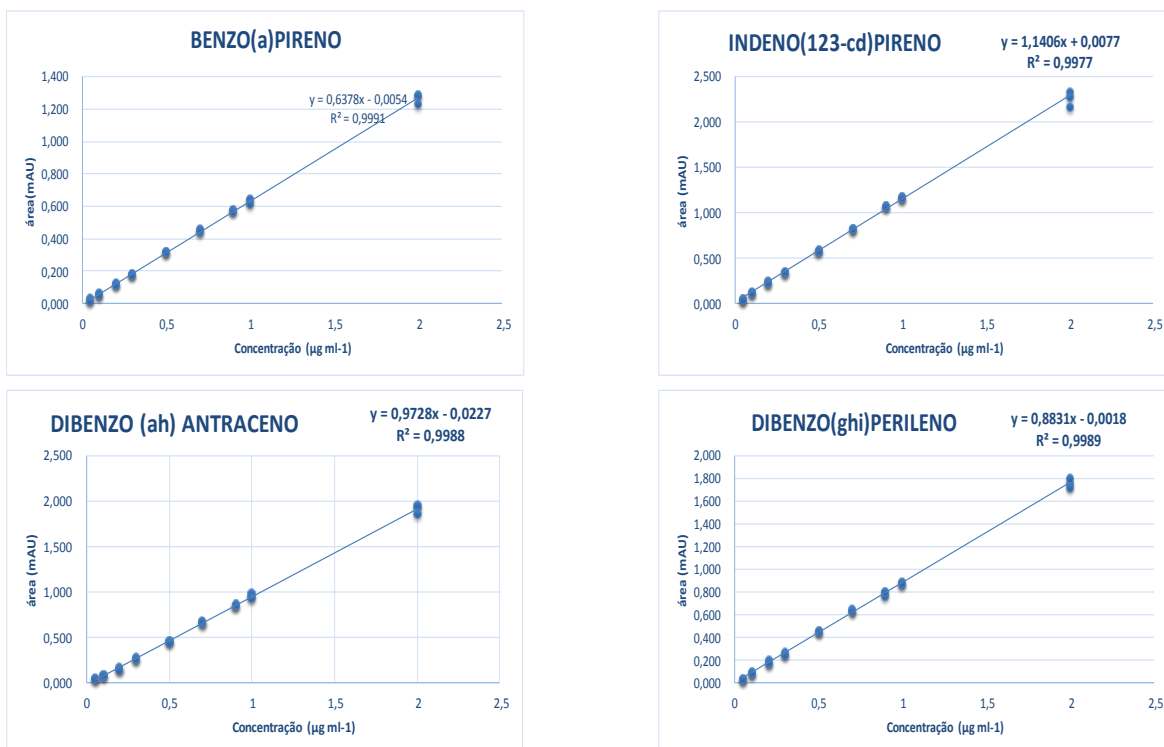


Figura 26 - Gráficos das curvas de calibração dos HPAs estudados, Equação da reta e r^2

6.4.4. Limite de detecção (LOD) e Limite de quantificação (LOQ).

Para a determinação dos limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) instrumental foram construídas curvas de calibração dos padrões de HPAs em nove diferentes concentrações, na faixa de 0,05 a 2,00 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) determinados no presente estudo estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) dos HPAs estudados.

Composto orgânico	LOD ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Naftaleno	0,009	0,050
Acenaftileno	0,060	0,180
Acenafteno	0,026	0,078
Fluoreno	0,033	0,101
Fenantreno	0,031	0,095
Antraceno	0,014	0,346
Fluoranteno	0,027	0,082
Pireno	0,050	1,061
Benzo(a) antraceno	0,500	1,666
Criseno	0,049	1,497
Benzo(b) fluoranteno	0,048	0,144
Benzo(k)fluoranteno	0,043	0,130
Benzo(a) pireno	0,062	0,186
Indeno(123-cd) pireno	0,044	0,134
Dibenzo(ah) antraceno	0,033	0,100
Benzo(ghi) perileno	0,045	0,137

O Limite de detecção (LOD) é a menor quantidade de um analito que pode ser detectada. Na prática, o LOD é determinado como a menor concentração do analito que pode ser diferenciada com segurança do ruído do sistema (Lanças, 2004b). O limite de quantificação (LOQ) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão e com uma fidelidade determinada aceitável (Lanças, 2004b). O LOD e o LOQ foram estimados através de diluições sucessivas, nas quais os picos ainda se apresentassem definidos. Desta forma o LOD variou de 0,01 a 0,50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ e o LOQ de 0,05 a 1,66 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ (Tabela 16).

6.4.5 Precisão

A precisão é a expressão da concordância entre vários resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra (Lanças, 2004b). 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 ($1 \mu\text{g.mL}^{-1}$) 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 nas Tabelas 17, o CV calculado para o método variou de 1,24% para o naftaleno a 8,93% para pireno. A Tabela 17 apresenta os resultados dos desvios padrão e dos coeficientes de variação encontrados para os HPAs estudados.

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

Composto orgânico	Média ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Desvio padrão (σ)	%CV
Naftaleno	0,98	0,0099	1,24
Acenaftileno	1,03	0,0137	4,31
Acenafteno	0,99	0,0102	2,14
Fluoreno	0,96	0,0102	1,87
Fenantreno	1,01	0,0100	2,69
Antraceno	1,03	0,0146	4,63
Fluoranteno	1,01	0,0105	2,90
Pireno	1,12	0,0187	8,93
Benzo(a) antraceno	0,99	0,0160	2,32
Criseno	0,98	0,0970	2,21
Benzo(b) fluoranteno	0,99	0,0127	2,78
Benzo(k)fluoranteno	0,97	0,0114	3,79
Benzo(a) pireno	1,04	0,0119	3,75
Indeno(123-cd) pireno	1,06	0,0131	3,66
Dibenzo(ah) antraceno	1,06	0,0115	3,28
Benzo(ghi) perileno	1,07	0,0121	4,91

Segundo Ribani *et al.*, 2004 e Leite 2008, em métodos de análise de traços ou impurezas são aceitos CV de até 20%, dependendo da complexidade da amostra 2008. Os coeficientes de variação (% CV) nesse estudo, não ultrapassaram 8,93%, estando dentro dos limites de precisão aceitáveis para o método.

6.4.6 Exatidão (Recuperação do Padrão *Surrogate*)

A avaliação da recuperação dos compostos é um procedimento essencial a validação dos métodos analíticos (IUPAC, 2002). 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% (Ribani *et al.*, 2004). A USEPA (1994) admite valores entre 30 a 115. 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 (*Surrogate*) calcula-se a recuperação dos HPAs encontrados na amostra.

No presente trabalho as recuperações dos padrões *surrogates* variaram de 69,56% para o Naf-d8 e 82,30% para o Per-d12 (Tabela 18). Os níveis de HPAs encontrados nas amostras, foram corrigidos segundo a recuperação dos padrões *surrogates*.

Tabela 18 - Percentuais de recuperação e desvios padrões dos padrões *surrogates*.

Composto	Média (%)
Naftaleno-d8	69,61
Acenafteno-d10	69,56
Fenantreno-d10	72,84
Chriseno-d12	76,22
Perileno-d12	82,30

6.4.7 Seletividade

Seletividade é a capacidade de um método em determinar o analito de interesse, na presença de outros componentes. 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, 2004b). Para testar a seletividade nesse trabalho foi utilizado ensaio em branco dos solventes de extração e dos adsorventes (coluna de *clean-up*). Os solventes foram expostos ao mesmo procedimento de extração, pré-concentração e *clean-up*. Como pode ser verificado na Figura x, não aparecem picos referentes aos solventes. Este procedimento foi repetido a cada 10 amostras analisadas.

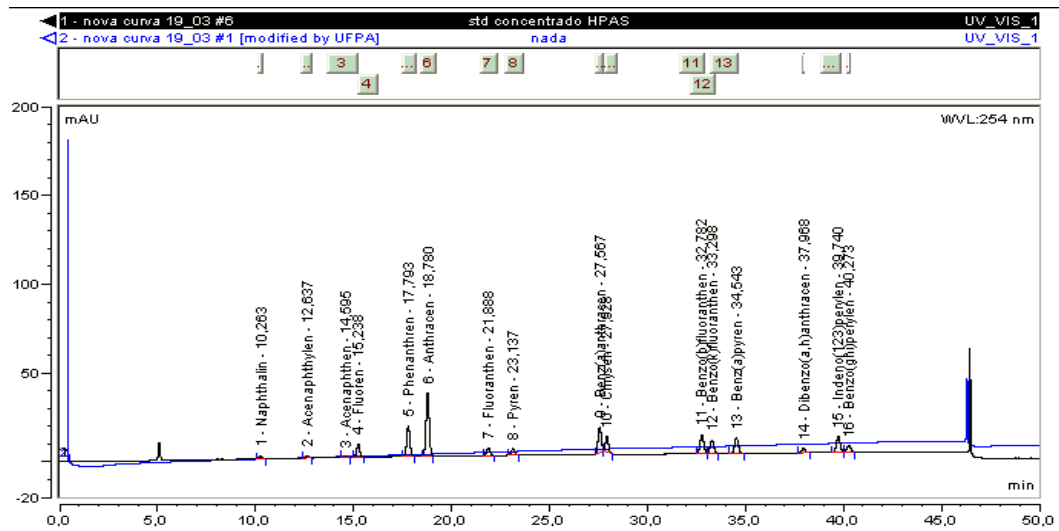


Figura 27 - Cromatograma do branco de solvente(azul) e adsorvente e padrão concentrado (preto) (CLAE).

Como pode ser observado na Figura 26, no branco dos solventes e adsorvente, não aparecem picos nos tempos de retenção dos compostos analisados (linha em azul). Foi sobreposto um cromatograma de um padrão de HPAs concentrado para identificar os tempo de retenção (em preto). Este procedimento foi repetido a cada novo solvente.

6.5 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL, MINERALÓGICA E QUÍMICA DOS SEDIMENTOS

6.5.1 Análise granulométrica dos sedimentos.

A análise textural, ou granulométrica dos sedimentos em estudo é uma importante ferramenta na análise ambiental para avaliação de contaminação. O tamanho das partículas é diretamente proporcional a maior ou menor adsorção de poluentes em determinada área. Quanto menor a partícula, maior será sua área superficial, aumentando a capacidade de adsorção de poluentes, nesse caso, dos HPAs.

Nas amostras de sedimentos da baía do Guajará, o percentual de areia variou de 28,03% no ponto 5 e 54,15% no ponto 9 (Distrito de Icoaraci); 40,33% a 63,87% de silte, nas amostras 9 e 5 respectivamente e 3,46% a 10,57% de Argila, nos pontos base e 4 (terminal de Miramar). O percentual de finos (%-silte + %-argila) variam entre 45,84 % (Ponto 9) e 71,97% (Ponto 5), com média de 61,96 %, apresentando pequenas variações entre os pontos amostrados. Os resultados das análises granulométricas realizadas nos sedimentos coletados na baía do Guajará são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Análise granulométrica dos sedimentos da baía do Guajará. Em destaque (negrito) os maiores valores em porcentagem.

Ponto	% Areia	% Silte	% Argila	% Finos
Base	39,94	56,59	3,46	60,05
1	44,46	51,26	4,26	55,52
2	35,34	58,33	6,31	64,64
3	35,5	58,84	5,65	64,49
4	28,4	60,82	10,77	71,59
5	28,03	63,87	8,1	71,97
6	29,24	60,21	10,54	70,75
7	33,81	60,32	5,86	66,18
8	49,33	43,67	6,99	50,66
9	54,15	40,33	5,51	45,84

Os maiores percentuais de silte + argila foram observados nos pontos 2, 3, 4, 5, 6 e 7. As coletas de material para análise foram realizadas próximas às margens da baía do Guajará, em locais onde a hidrodinâmica é de menor intensidade por isso a predominância de particulados finos. O resultado da análise granulométrica dos sedimentos coletados ao longo da baía do Guajará, mostram a predominância textural da fração silte (Figura 27). No ponto 9 há uma predominância da fração areia fina sobre as demais, o que pode ser explicado pelo local da coleta, um ambiente de praia, com percentual elevado de areia na amostra. A análise granulométrica é um importante indicador do fator de acumulação e persistência dos hidrocarbonetos nos sedimentos, porque está relacionada à distribuição desses contaminantes na matriz. Quando o percentual de areia excede a 80%, a ligação desse material com os hidrocarbonetos não é favorecida, mesmo que sejam áreas com aportes de contaminantes (Muniz *et al.*, 2004; Guinan *et al.*, 2001).

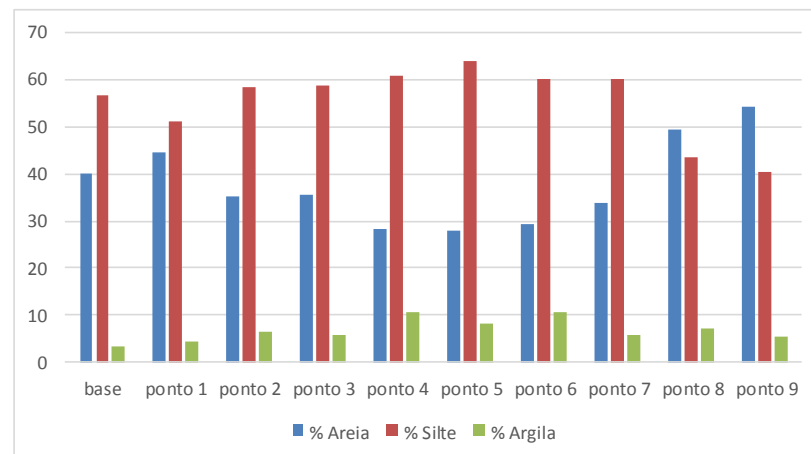


Figura 28 - Percentual granulométrico dos sedimento de fundo da margem da baía do Guajará.

O histograma de três amostras com diferentes percentuais da fração finos é apresentado na Figura 28. A do ponto base (background), a do ponto 9 (frente a distrito de Icoaraci, maior percentual de areia) e do ponto 4 (porto de Miramar), que apresentou valores elevados de finos.

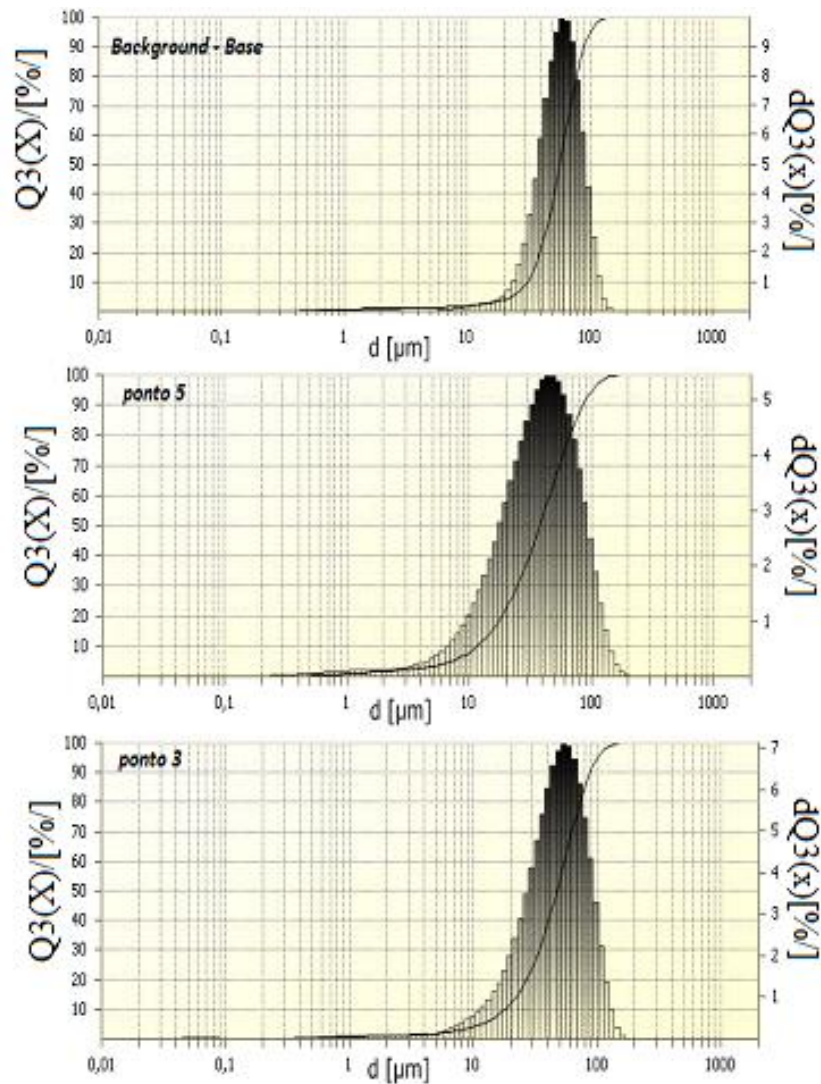


Figura 29 - Histogramas e curvas acumulativas dos sedimentos coletados na baía do Guajará.

6.6.2 Análise mineralógica dos sedimentos

A composição mineralógica dos sedimentos nos 22 pontos coletados, de uma forma geral, mostra características semelhantes, apresentando a seguinte paragênese mineral: quartzo, caulinita, illita, esmectita, microclinio e albita. A Figura 30 mostra os difratogramas de amostras de sedimentos em 3 pontos de coleta.

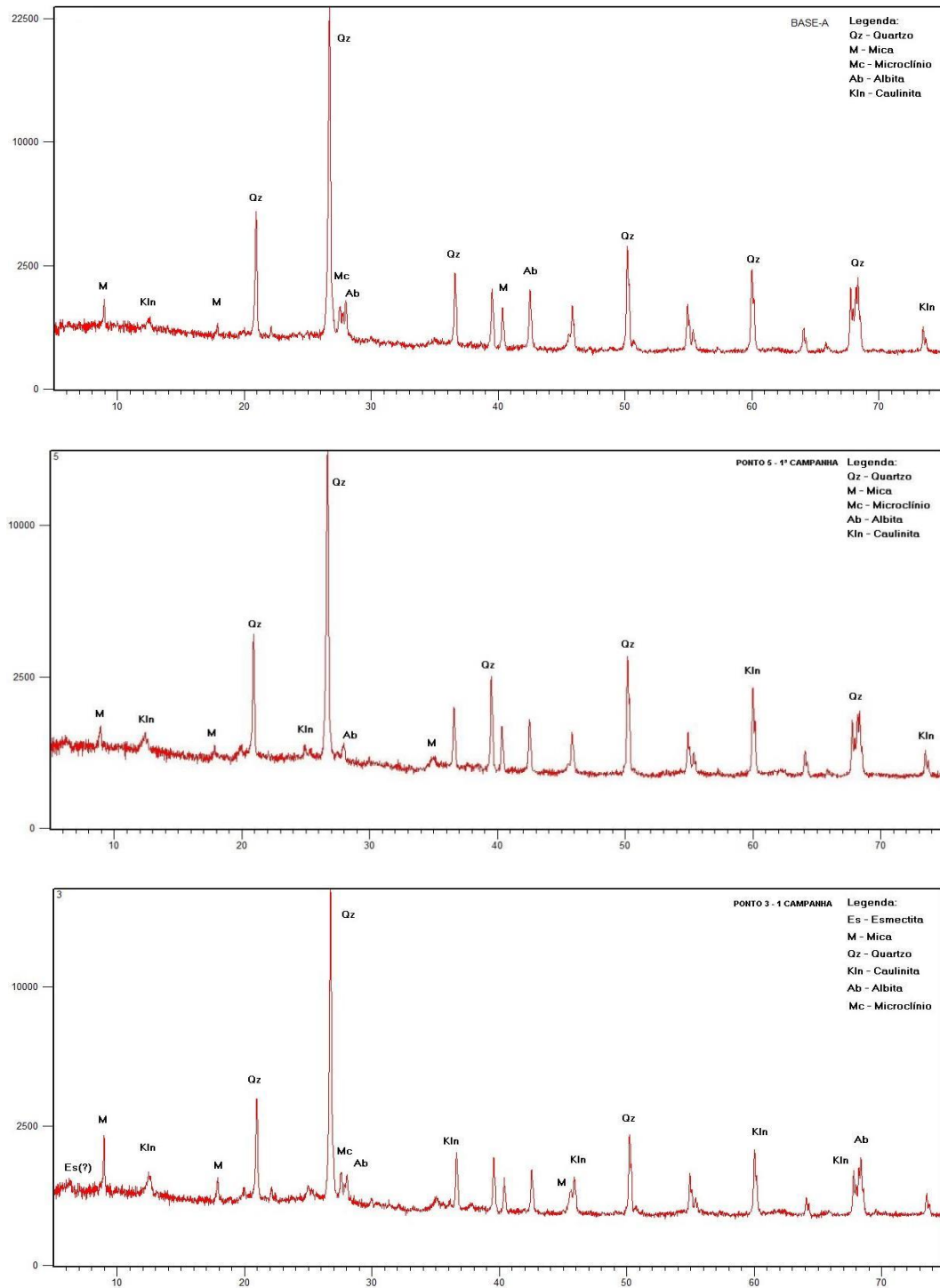


Figura 30 - Difratogramas das amostras de sedimento.

A Figura 31 mostra os Difratomogramas representativos da fração silte+argila, no sedimento coletado nos pontos 4 (terminal de Miramar) e 9 (frente a Icoaraci).

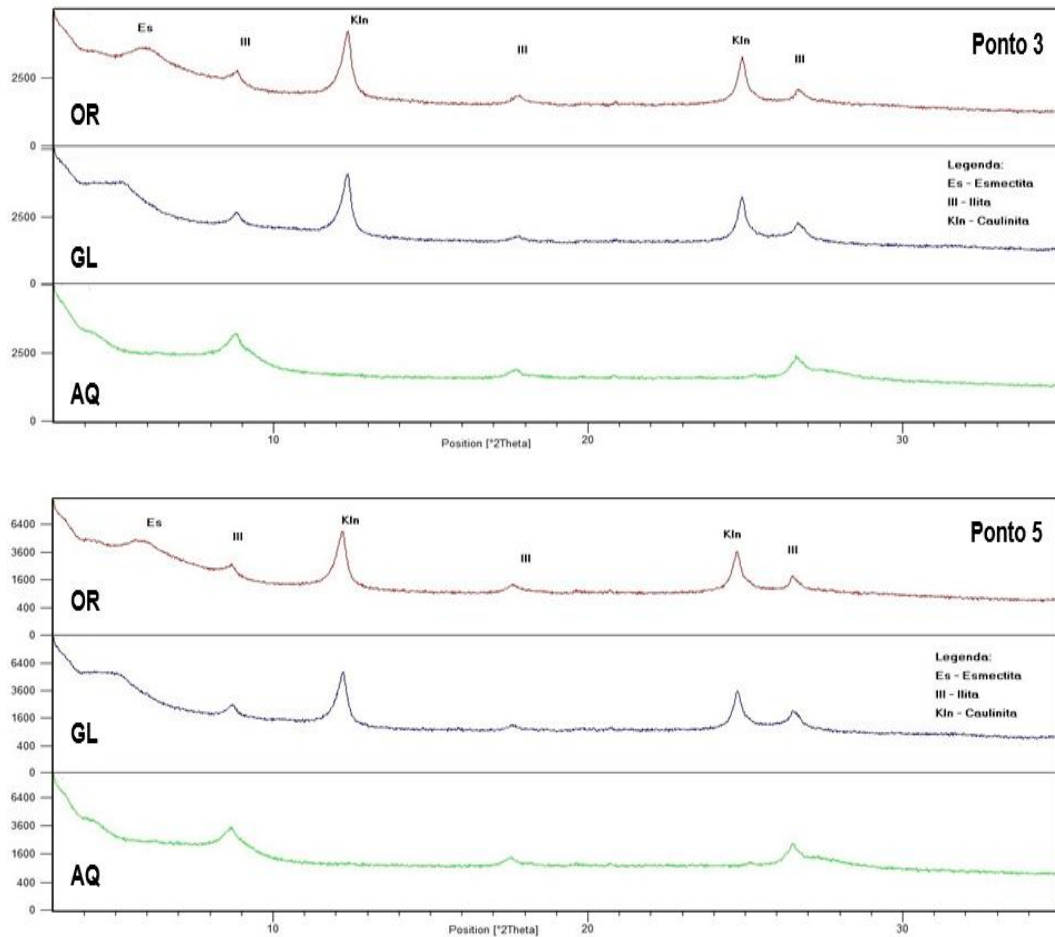


Figura 31 - Difratomogramas representativos da fração argila, no sedimento encontrado na margem da Baía do Guajará.

6.6.3 Determinação do Carbono Orgânico e da Matéria Orgânica nos sedimento

Os resultados de %CO nas amostras varia de 1,77% e 2,74%, e a matéria orgânica de 3,04% a 4,73%. Os menores e maiores teores de %CO e %MO foram encontrados nos pontos 9 e 3 respectivamente. Os teores encontrados são em média mais elevados do que os encontrados na região do Amapá- AP (canal de Santana) e de Barcarena (Belém-PA) (Lima, 2009). São apresentados na Tabela 20, os resultados de carbono orgânico e matéria orgânica na 1ª e 2ª etapas de campo, bem como gráficos dos percentuais de carbono orgânico (%CO) e sua variação ao longo dos pontos de coleta, Figura 32.

Tabela 20 - Resultados das análises de (%) CO e (%) MO (medias 1ª e 2ª etapas de campo) no sedimentos de fundo da baía do Guajará (1ª e 2ª etapas de campo).

Amostra	% CO	%MO
Base	2,01	3,47
Ponto 1	2,28	3,93
Ponto 2	1,94	3,34
Ponto 3	2,74	4,73
Ponto4	2,67	4,61
Ponto 5	2,53	4,36
Ponto 6	2,49	4,30
Ponto 7	2,19	3,78
Ponto 8	2,39	4,12
Ponto 9	1,77	3,04

Segundo Cavalcante, 2008, a diferença de percentuais pode estar relacionada a aportes diferenciados de material orgânico nas diferentes áreas, além da textura do sedimento, que influencia na quantidade carbono orgânico presente, geralmente sedimentos com maiores teores de sílica e argila apresentam quantidades mais elevadas de carbono orgânico, é possível observar que os pontos 3, 4, 5 e 6, com teores mais elevados de carbono orgânico apresentaram maiores teores de finos. O gráfico da variação das distribuições dos percentuais de CO% e MO% ao longo da baía mostra uma variação que pode estar relacionada aos efluentes dos principais canais de drenagens da Região Metropolitana de Belém (RMB) que tem seus pontos de lançamentos, próximos aos pontos onde foram coletados os sedimentos para análise dos HPAs, a distribuição desses percentuais pode ser observada na Figura 32.

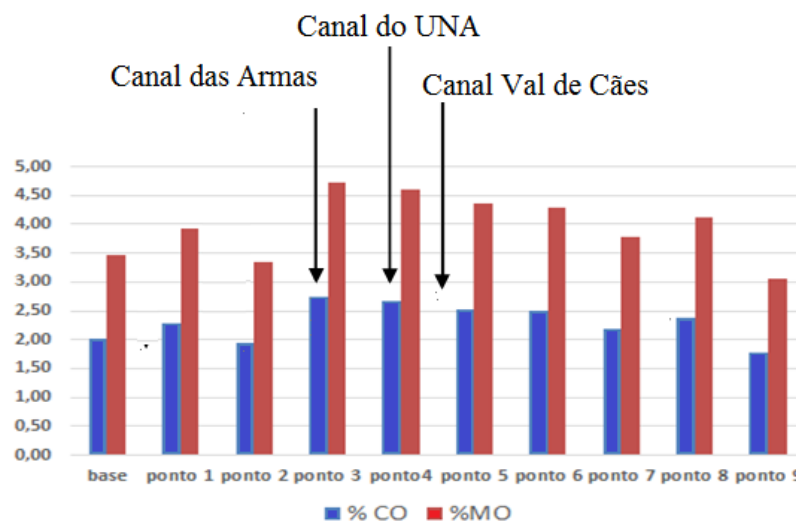


Figura 32 - Variação do %CO e %MO ao longo dos pontos de coleta.

Os o ecossistemas são constantemente ameaçados pela poluição, devido à ocupação humana, associada à atividade industrial. Os estuários recebem aportes de matéria orgânica (MO) a partir de diversas fontes, incluindo terrestres alóctones, principalmente rios e águas subterrâneas e a marinha (Solé, 2009).

6.7 DISTRIBUIÇÕES DE HPAs EM SEDIMENTO DA BAIÁ DO GUAJARÁ.

6.7.1 HPAs nos Sedimentos

Nas Figura 33 e 34 são mostrados os perfis de distribuição dos 16 HPAs estudados nas amostras de sedimento da baía do Guajará na 1ª e 2ª etapas de campo, respectivamente.

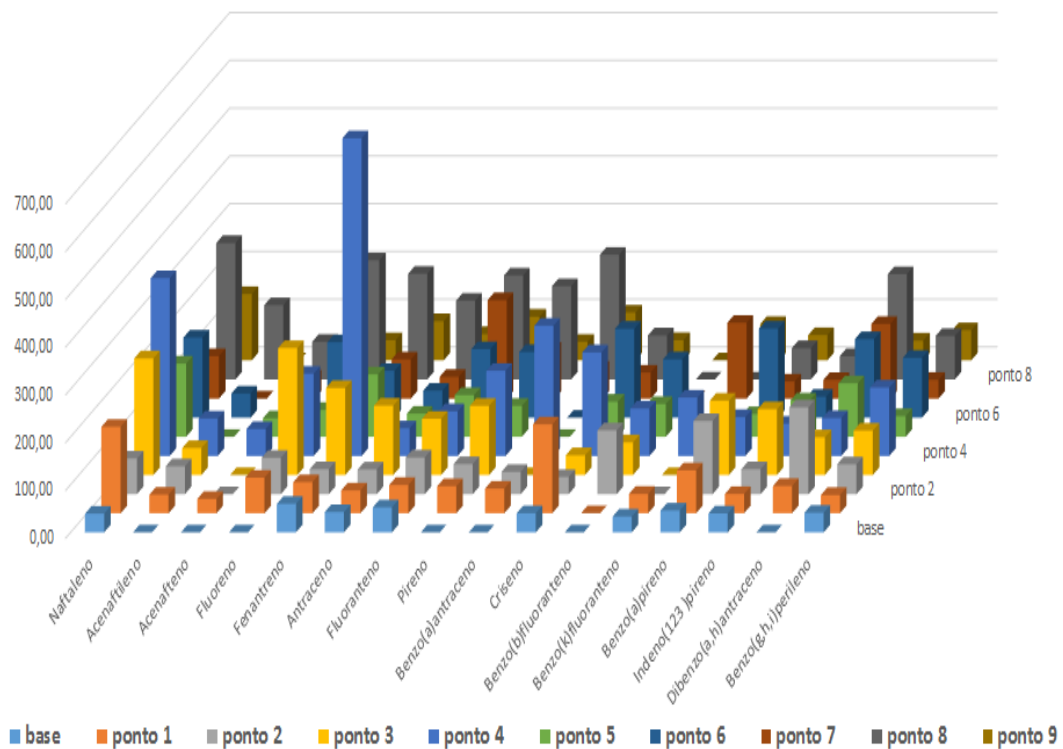


Figura 33- Concentração, em ng.g^{-1} de HPAs individuais em sedimentos coletados na baía do Guajará (1ª etapa de campo).

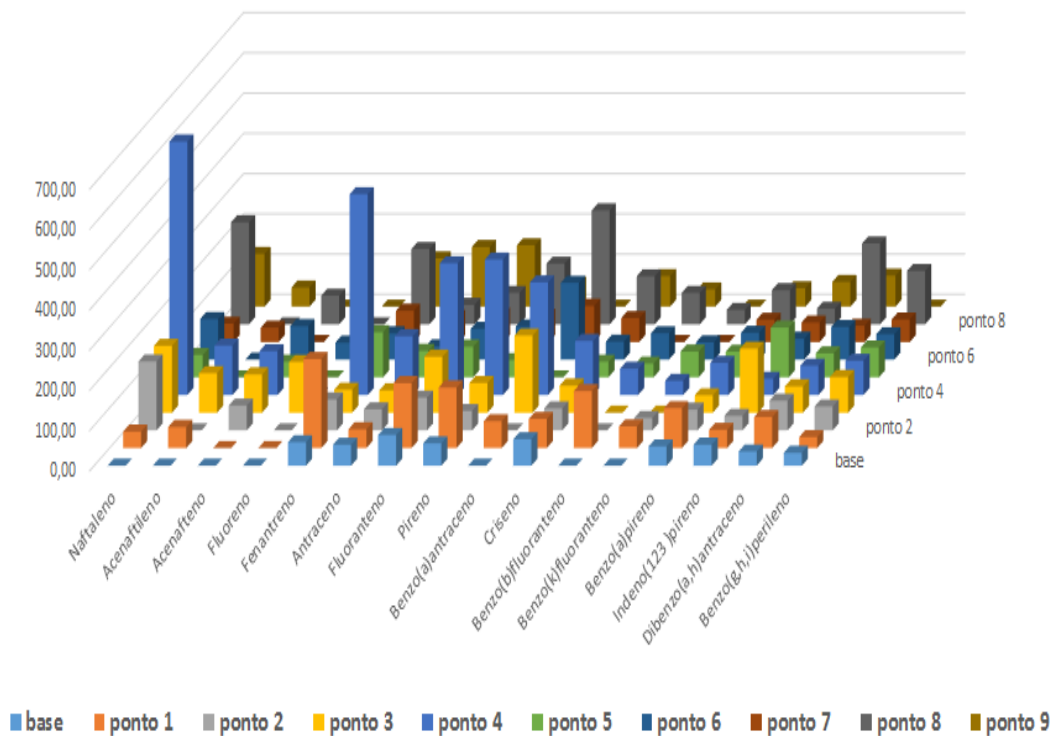


Figura 34- Concentração, em ng.g^{-1} de HPAs individuais em sedimentos coletados na baía do Guajará (2ª etapa de campo).

A distribuição dos HPAs ao longo dos 10 pontos de coleta na baía do Guajará apresentam um perfil de distribuição semelhante nas duas etapas de campo, o que sugere prováveis fontes comuns de emissão de Hidrocarbonetos. Os compostos que apresentam maior porcentagem com relação à concentração total nos sedimentos da baía, na 1ª etapa de campo, respectivamente, são: naftaleno, fenantreno, fluotranteno e pireno, com 10,7%, 14,7%, e 7,7% e 7% respectivamente. Na segunda etapa foram o naftaleno (11,4%), fenantreno (14,5%), o benzo(a)antraceno como 8,3%, o fluoranteno (7,7%) e o pireno (7,8%). Estudos recentes, como de Stevens *et al.* (2003), no Reino Unido, Blanchard *et al.* (2004) na França e Perez *et al.* (2001) em Portugal tem permitido concluir que a hidrólise da matéria orgânica de esgotos domésticos, principalmente em estações de tratamento, contribui para dessorção de seu conteúdo de HPAs. Os HPAs de estrutura mais simples, de 2 ou 3 anéis aromáticos, são liberados para o meio sobrenadante, mas pela sua hidrofobicidade são rapidamente adsorvidos aos particulados. Os mais complexos ficam depositados no lodo das estações de tratamento. Os compostos fenantreno, fluoranteno, naftaleno e pireno foram relatados como os predominantes em efluentes domésticos. Padrões de composição de hidrocarbonetos são frequentemente usados para investigar a origem desses compostos no ambiente aquático. Vários compostos do grupo de HPAs 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. O fenantreno frequentemente resulta da combustão incompleta de uma variedade de compostos orgânicos, incluindo madeira e combustíveis fósseis, o pireno e o benzo(a)pireno são típicos de origem pirolítica, derivados de qualquer tipo de combustão incompleta (Qiao *et al.*, 2006).

Os HPAs podem ser divididos em dois grupos, os HPAs de 2-4 anéis aromáticos (HPAs Leves) e os HPAs de 4 a 6 anéis aromáticos (HPAs Pesados). As médias percentuais de HPAs leves na 1ª e 2ª etapas de campo foram respectivamente, 37,93% e 35,61%, e a média do percentual de HPAs pesados foi 62,07% e 64,39% na 1ª e 2ª etapa.

HPAs com alto peso molecular são mais resistentes a degradação, permanecendo por mais tempo no sedimento, conseqüentemente com maiores taxas de acumulação no ambiente. Na Figura 35 são apresentadas as variações de percentuais dos HPAs estudados por ponto de coleta durante as duas etapas de campo.

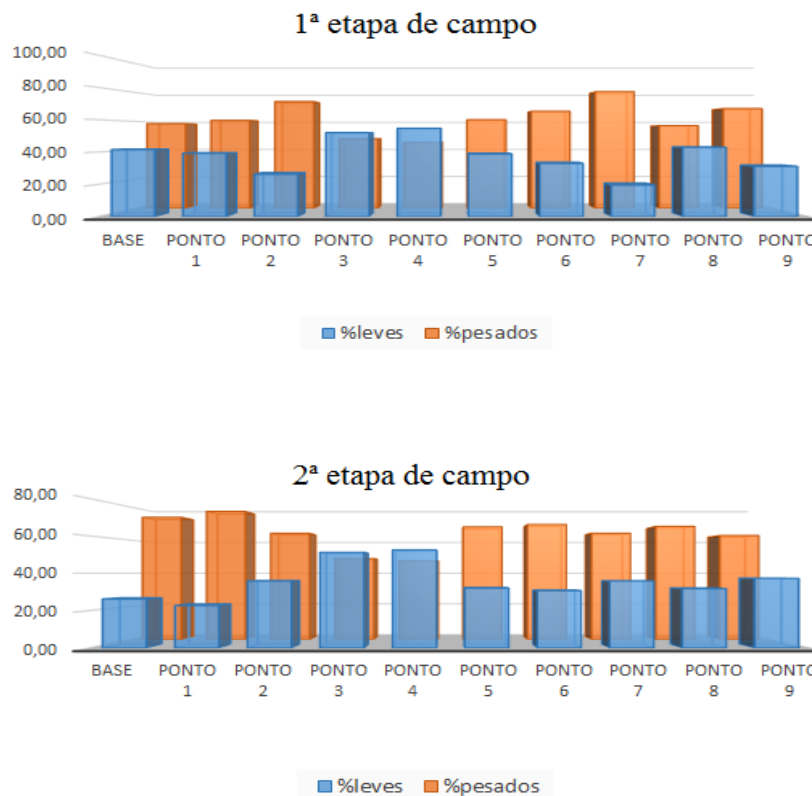


Figura 35– Percentuais de HPAs leves e Pesados encontrados na baía do Guajará, na 1ª e 2ª etapas de campo.

A somatória das concentrações dos HPAs (Σ HPAs leves, Σ HPAs pesados e Σ HPAs totais), na primeira etapa de campo, variou da seguinte maneira: 132,13 ng.g-1 a 1.704,14 ng.g⁻¹ de HPAs leves; 125,82 ng.g-1 a 1.269,71 ng.g-1 de HPAs pesados e 317,84 ng.g-1 a 3.117,06 ng.g-1 Σ HPAs totais. Os valores mínimos de cada somatória ocorreram no ponto base e os máximos no ponto 4. O ponto escolhido como ponto base (background) está localizado na margem esquerda baía do Guajará, em um local mais “preservado” do tráfego de embarcações (fora do polígono da zona portuária de Belém) e de aportes antrópicos domésticos e/ou industriais. O ponto 4 é localizado no terminal de Miramar, que possui alta atividade de transporte de cargas, com tráfego intenso de embarcações. O terminal fica próximo à áreas urbanizadas e de canais de drenagens, como o canal do Una e o igarapé Val de Cães, que recebem efluentes da RMB e desaguam na baía do Guajará. O HPA que apresentou o maior valor na 1ª etapa de campo foi fenantreno, 789,11 ng.g-1, no ponto 4, e o de menor valor foi o criseno, 49,33 ng.g-1, no ponto 9.

Na segunda etapa de campo, as concentrações dos HPAs leves (Σ HPAs leves) teve valor mínimo desde 76,12 ng.g-1 (base) e máximo de 1.572,80 ng.g-1 (ponto 4); a Σ HPAs pesados variou entre 213,90 ng.g-1 a 1.423,03 ng.g-1, no ponto base e no ponto 4 respectivamente, e a somatória dos Σ HPAs totais teve concentração mínima de 290,02 ng.g-1 (base) e máxima de 2.995,82 ng.g-1 (ponto 4). O HPA que apresentou o maior valor foi o naftaleno, 609,59 ng.g-1, no ponto 4, e o menor valor encontrado foi do pireno, 42,78 ng.g-1 no ponto 5. Os resultados das concentrações dos 16 HPAs prioritários, encontrados nos sedimentos de fundo da baía do Guajará (1ª e 2ª etapas de campo), estão apresentados nas Tabelas 21 e 22. Observando os valores encontrados, não houve alterações significativas de concentrações se considerados os valores totais da somatória dos HPAs. Vale ressaltar que os períodos de coleta foram diferenciados no intuito de verificar se a sazonalidade contribuía para diferenciar os padrões de distribuição dos hidrocarbonetos. A primeira etapa de campo foi realizada em um período de menor precipitação pluviométrica. Apesar da somatória de HPAs totais na 1ª etapa de campo ser maior que na segunda, a diferença de concentração encontrada nesse trabalho (1ª e 2ª etapas de campo), não foi significativa a ponto de se poder afirmar que há mudanças nos resultados. Alguns autores defendem que o período de maior precipitação pluviométrica influencia na diminuição da concentração dos HPAs nos sedimentos, pela diminuição na ocorrência dos processos pirolíticos.

Tabela 21 – Resultado analítico da concentração de HPAs na baía do Guajará, Σ HPAs, Σ HPAs leves e Σ HPAs pesados, na 1ª etapa de campo em ng.g^{-1} .

HPAs	Base	ponto 1	ponto 2	ponto 3	ponto 4	ponto 5	ponto 6	ponto 7	ponto 8	ponto 9
Naftaleno	nd	180,90	74,44	244,15	472,00	83,31	167,71	89,00	115,61	108,76
Acenaftileno	nd	58,87	58,33	86,44	98,08	nd	50,67	nd	95,60	nd
Acenafteno	nd	69,90	nd	nd	106,40	68,80	nd	nd	78,98	nd
Fluoreno	nd	74,60	76,12	165,70	172,00	56,12	157,78	nd	109,20	nd
Fenantreno	79,71	65,04	52,32	502,32	798,11	130,73	98,22	81,82	221,21	82,11
Antraceno	52,42	67,91	51,56	50,15	57,55	49,99	56,66	50,67	164,88	55,00
Fluoranteno	nd	79,23	96,67	97,77	93,33	87,35	143,43	205,98	217,73	91,40
Pireno	nd	56,54	62,98	144,99	178,08	64,72	97,23	102,23	125,27	58,80
Benzo(a)antraceno	nd	51,66	49,70	81,71	272,53	nd	nd	62,34	161,12	99,89
Criseno	60,12	226,17	65,98	187,98	286,76	73,46	186,18	54,44	92,22	49,33
Benzo(b)fluoranteno	nd	nd	133,53	68,41	99,29	68,48	122,21	nd	nd	nd
Benzo(k)fluoranteno	nd	79,61	nd	nd	122,11	nd	nd	158,60	nd	76,12
Benzo(a)pireno	65,70	99,73	153,04	77,32	61,29	67,73	186,45	61,56	65,54	52,88
Indeno(123)pireno	nd	88,88	71,13	92,88	77,30	76,12	125,43	58,99	91,03	62,08
Dibenzo(a,h)antraceno	nd	56,98	181,67	79,02	79,02	111,84	164,45	156,39	220,39	nd
Benzo(g,h,i)perileno	59,89	62,22	62,50	137,71	143,21	63,30	53,09	49,89	70,88	51,98
Σ HPAs LEVES	132,13	517,22	312,77	1048,76	1704,14	388,95	531,04	221,49	785,48	245,87
Σ HPAs PESADOS	125,82	738,80	814,69	830,08	1269,71	549,70	1025,38	860,54	973,30	490,50
Σ HPAs TOTAIS	317,84	1318,24	1189,96	2016,55	3117,06	1001,96	1609,51	1131,92	1829,67	788,35

Legenda: nd = não detectado

Tabela 22 – Resultado analítico da concentração de HPAs na baía do Guajará, Σ HPAs leves, Σ HPAs pesados e Σ HPAs totais na 2ª etapa de campo em ng.g^{-1}

HPAs	Base	ponto 1	ponto 2	ponto 3	ponto 4	ponto 5	ponto 6	ponto 7	ponto 8	ponto 9
Naftaleno	nd	49,80	171,28	107,19	609,59	55,51	101,10	83,07	253,43	45,57
Acenaftileno	nd	52,33	Nd	98,24	102,88	nd	nd	55,50	nd	47,78
Acenafteno	nd	nd	61,61	95,02	98,74	68,82	83,27	nd	71,06	nd
Fluoreno	nd	nd	Nd	126,08	176,66	nd	42,20	nd	nd	nd
Fenantreno	76,12	121,09	76,88	473,09	533,89	112,19	65,43	77,67	187,09	79,87
Antraceno	nd	46,66	52,29	45,55	51,04	65,80	53,3,2	62,34	48,34	90,09
Fluoranteno	nd	161,40	81,12	73,90	197,54	76,21	76,65	67,78	150,73	72,43
Pireno	50,51	111,27	48,17	139,12	336,83	42,78	52,15	45,27	77,98	57,61
Benzo(a)antraceno	nd	66,47	Nd	191,65	209,87	nd	191,02	89,81	283,00	nd
Criseno	nd	72,22	74,64	187,18	234,22	58,87	44,78	59,52	119,19	76,09
Benzo(b)fluoranteno	nd	141,53	nd	nd	65,34	73,99	65,50	nd	78,32	53,11
Benzo(k)fluoranteno	nd	53,75	53,98	nd	51,21	64,09	53,13	nd	nd	Nd
Benzo(a)pireno	60,92	99,03	151,41	49,34	59,70	63,70	66,98	55,43	84,84	50,80
Indeno(123)pireno	54,15	45,06	66,14	48,92	40,37	123,62	52,00	50,47	48,87	61,43
Dibenzo(a,h)antraceno	Nd	77,05	112,82	65,44	72,70	59,88	81,12	40,50	201,02	76,99
Benzo(g,h,i)perileno	48,32	57,12	59,09	152,73	155,25	74,20	63,22	56,11	132,81	nd
Σ HPAs LEVES	76,12	269,88	362,06	945,17	1572,80	302,32	292,00	278,58	559,92	263,31
Σ HPAs PESADOS	213,90	884,90	647,37	908,28	1423,03	637,34	746,55	464,90	1176,76	448,46
Σ HPAs totais	290,02	1154,77	1009,43	1853,45	2995,82	939,66	1038,55	743,48	1736,68	711,77

Legenda: nd = não detectado

Os resultados da Σ HPAs totais nos sedimentos da zona portuária de Belém estão com níveis intermediários de concentração se comparados com os valores que tem sido encontrados em estudos de áreas de estuário no Brasil e em outros Países (Tabela x). Bixian *et al.*, 2001, observaram no estuário do rio Pear, na China, uma Σ HPAs totais de 21.324 ng.g⁻¹; Stout *et al.* (2001), reportaram concentrações em torno de 20.644 ng.g⁻¹ no porto de Portland, EUA; Medeiros *et al.* (2005) mostraram no estuário da lagoa dos Patos no Rio Grande do Sul, valores de 11.779,90 ng.g⁻¹ de HPAs totais e Bicego *et al.* (2005), apontaram como a somatória de HPAs totais, o valor de 68.130 ng.g⁻¹ no estuário de Santos em São Paulo. Em contraponto a esses valores, Queiroz *et al.* (2005) estudando o lago Laja, no Chile, encontrou 359 ng.g⁻¹ de HPAs totais; Portz *et al.* (2007) observaram no estuário de Santa Cruz (Recife-PE) e no estuário do rio Curuçá (Belém -PA), concentrações de 170,50 ng.g⁻¹ e 105 ng.g⁻¹. Na região fluvial de Jaguaribe, Andrade (2012) detectou valores de 856,24 ng.g⁻¹ de HPs totais. A Tabela 23 apresenta os valores encontrados no Brasil e em outros Países para a Σ HPAs totais em diferentes trabalhos.

Tabela 23 – Faixas de concentração de HPAs em sedimento de diversas regiões do Brasil e do outros Países

REGIÕES	Concentração (ng.g ⁻¹)	Referências
Valores baixos		
Várzea da região Amazônica	13 - 58	Wilcke et al., 2003
Estuário do rio Curuçá, Belém-PA-Brasil.	5,7 - 105,0	(Portz <i>et al.</i> , 2007)
Estuário de Sta Cruz, Recife-PE - Brasil.	30 - 170,5	(Portz <i>et al.</i> , 2007)
Baía Chesapeake - EUA.	0,6 - 180	(Fang <i>et al.</i> , 2003)
Lago Laja - Chile.	46 - 359	(Queiroz <i>et al.</i> , 2005)
Valores médios		
Rio Jaguaribe, Brasil (região fluvial).	0,69 - 856,24	(Andrade, 2012)
Daya Bay Hong Kong - China.	115 - 1.134	(Zhou & Maskaoui, 2003)
Mar Cáspio - Europa.	1 - 1.600	(Tolosa <i>et al.</i> , 2004)
Rio Ceará, Fortaleza-CE - Brasil.	96,40 - 1.859,21	(Cavalcante, 2007)
Rio Cocó, Fortaleza-CE - Brasil.	720,73 - 2.234,76	(Cavalcante, 2007)
Porto de Miramar, Belém	533 - 2.454	(Silva, 2012)
Baía do Guajará, Belém -PA- Brasil.	76,12 - 3117,06	Este trabalho
Baía de Guanabara, RJ - Brasil.	83 - 2.427,27	(Farias <i>et al.</i> , 2008)
Rio Jaguaribe, Brasil (região estuarina).	897,62 - 3.752,02	(Andrade, 2012)
Baía de Todos os Santos, Bahia - Brasil.	8 - 4.163,00	(Tommasi, 2004)
Mangue de Mai Po - China.	685 - 4.680,00	(Zheng <i>et al.</i> , 2002)
Valores elevados		
Estuário de Santos	22,6 - 6.8130	(Bicego <i>et al.</i> , 2005)
Estuário da Lagoa dos Patos, RS - Brasil.	37,7- 11.779,90	(Medeiros <i>et al.</i> , 2005)
Complexo Industrial de Cubatão	79,6 - 15.389	(Medeiros & Bicego, 2005)
Porto de Portland - EUA.	860 - 20.644	(Stout <i>et al.</i> , 2001)
Estuário do Rio Pearl - China.	323 - 21.324	(Bixian <i>et al.</i> , 2001)
Rio Paraíba do Sul, RJ - Brasil.	182 - 35.082	(Nudi, 2005)
Estuário de São Vicente, SP-Brasil	80 - 42.390	(Nishigma <i>et al.</i> , 2001)

Quanto mais industrializada é a região, maiores serão os impactos gerados ao ambiente, e, esse impacto é refletido nos níveis de concentrações dos compostos orgânicos (HPAs) encontrados nos sedimentos ou na água. Benlanchen *et al.* (1997), baseado na correlação verificada entre ambientes aquáticos impactados e a ocorrência de HPAs nos seus sedimentos, sugeriram que ambientes em que as concentrações de HPAs totais estivessem entre 250 e 500 ng.g⁻¹, seriam considerados de baixo a moderadamente impactados, concentrações da ordem de 2000 ng.g⁻¹ moderadamente impactados e estuários considerados impactados acima de 5000 ng.g⁻¹. Esse critério tem sido frequentemente adotado para avaliar o nível de contaminação de sedimentos (Notar *et al.*, 2001; Silva *et al.*, 2007; Venturini e Tommasi, 2004). Áreas localizadas próximas a atividades portuárias podem apresentar concentrações de ΣHPAs da ordem de 50.000 ng.g⁻¹ (Benlanchen *et al.*, 1997). Dessa forma, pode-se afirmar que o estuário da baía do Guajará com a somatória de HPAs totais de 3056,44 ng.g⁻¹ (média) está classificado como moderadamente impactado. Apesar do tipo de enquadramento, se compararmos os resultados obtidos nesse trabalho com os trabalhos realizados em áreas estuarinas, como reportado anteriormente, os valores encontrados no sedimento da baía do Guajará são relativamente baixos. Não existem muitos trabalhos com HPAs na baía do Guajará, estudaram a área anteriormente, Lima (2009), que encontrou Σ totais de 312 ng.g⁻¹ e Silva, em 2012, que reportou uma concentração de 2.454 ng.g⁻¹. Os atuais valores podem ser explicados pelo possível incremento de poluentes na área de estudo, tanto com relação as atividades portuárias que ocorrem ao longo da baía, quanto com relação a descarga de efluentes domésticos e industriais de áreas urbanizadas do entorno e dos canais (Quintino, Tamandaré, Armas, UNA, Val de Cães), entre outros, que contribuem sobremaneira com o aporte de efluentes domésticos e industriais na baía. Além disso temos o tráfego veicular intenso da Região Metropolitana de Belém e as queimadas naturais ou provocadas que também contribuem com esses compostos para o ambiente.

Na Figuras 36 e 37 são apresentados os valores dos somatórios dos HPAs leves, pesados e totais em ng.g⁻¹, por ponto de coleta nas duas etapas de campo. Na 1ª etapa de campo, os pontos 4 e 8, ficaram com suas somatórias de HPAs totais, acima de 2000 ng.g⁻¹, na segunda etapa de campo, somente o ponto 4 apresentou ΣHPAs totais acima desse valor.

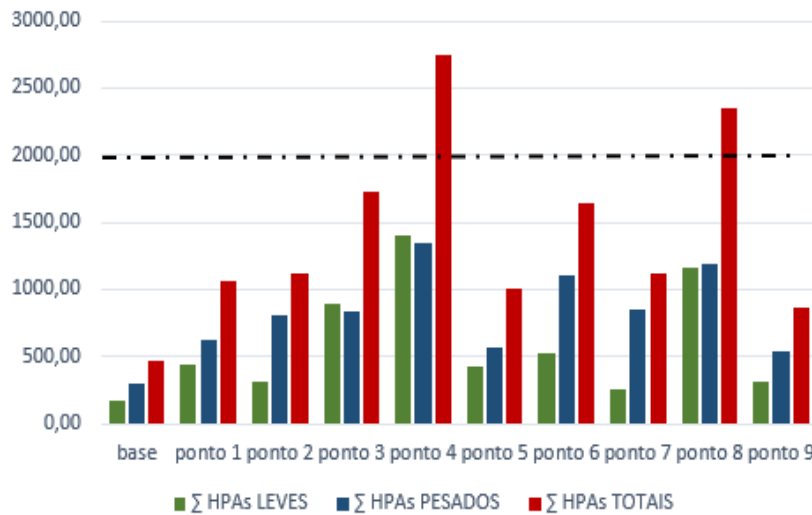


Figura 36 - Σ HPAs totais, Σ HPAs Leves e Σ HPAs Pesados (ng.g-1) na 1ª etapa de campo

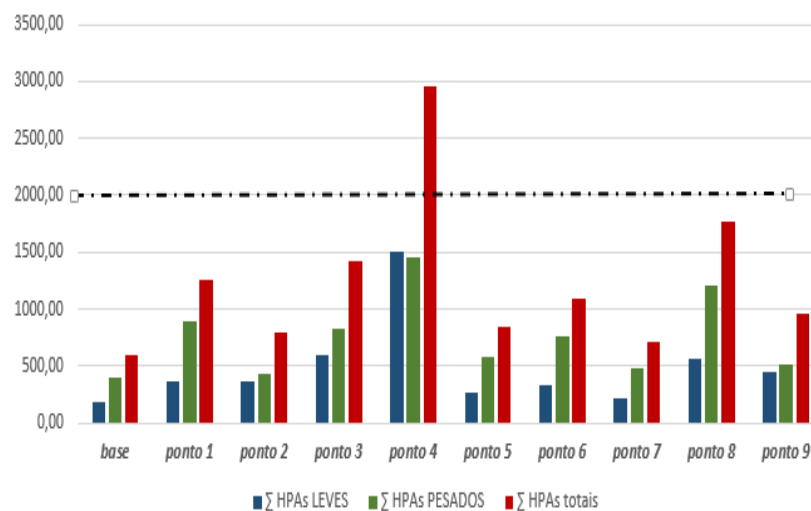


Figura 37 - Σ HPAs totais, Σ HPAs Leves e Σ HPAs Pesados (ng.g-1) na 2ª etapa de campo

6.7.2 Identificação da fontes de HPAs – Razões Diagnósticas

Na literatura, as razões diagnósticas tem sido muito utilizadas para a identificação de fontes de HPAs em amostras ambientais (Yunker et al., 2002). A fonte originaria do HPA é determinada em função da estabilidade termodinâmica entre os isômeros. Processos que envolvem combustão estão associados geralmente a um aumento na proporção desses isômeros (entre o de maior e o de menor estabilidade), em função da energia envolvida no processo. Emissões de origem petrogênica não estão sujeitas às mesmas condições de energia envolvidas em processo pirolíticos, que geralmente são mais energéticos. HPAs de baixas

massa moleculares (BMM) estão relacionados a processos petrogênicos, enquanto os de alta massa molecular (AMM) a processos pirolíticos.

Na avaliação das origens dos HPAs presentes na baía do Guajará realizada neste trabalho foi utilizada a relação entre o somatório dos HPAs de BMM pelos HPAs de AMM ($\sum\text{HPAs BMM}/\sum\text{HPAs AMM}$). Quando a razão desse quociente é >1 , temos HPAs de origem petrogênica, se a razão desse quociente for < 1 , os HPAs tem sua origem ligada a processos pirolíticos. As Tabelas 24 e 25 apresentam os resultados obtidos a partir do cálculo dessas razões e os gráficos das Figuras 38 e 39 ilustram suas distribuições nos pontos coletados na 1ª e 2ª etapas de campo.

Tabela 24 – Razões entre $\sum\text{HPAs BMM}/\sum\text{HPAs AMM}$. Em negrito valores iguais ou maiores que 1 (1ª etapa de campo)

Pontos	$(\sum\text{HPAs BMM}/\sum\text{HPAs AMM})$
Base	0,71
Ponto 1	0,65
Ponto 2	0,36
Ponto 3	1,08
Ponto 4	1,21
Ponto 5	0,63
Ponto 6	0,49
Ponto 7	0,24
Ponto 8	0,75
Ponto 9	0,45

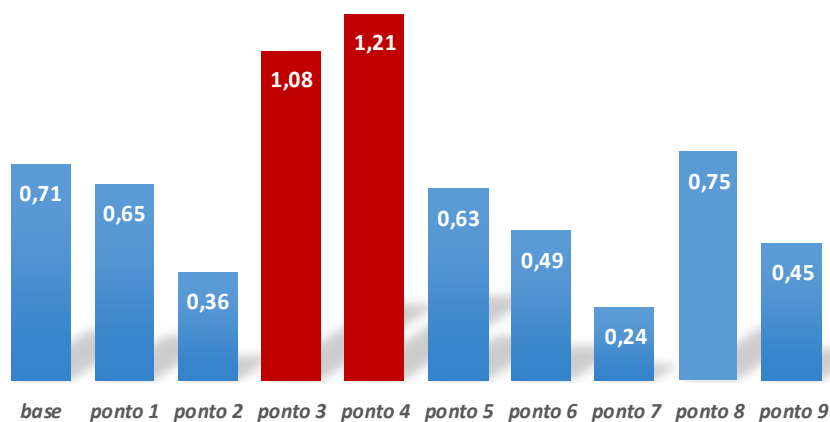


Figura 38 – Razões das concentrações dos HPAs ($\sum\text{BMM}/\text{AMM}$) na baía do Guajará na 1ª etapa de campo.

Tabela 25 – Razões entre \sum HPAs BMM/ \sum HPAs AMM. Em negrito valores iguais ou maiores que 1 (2ª etapa de campo).

Pontos	(\sum HPAs BMM/ \sum HPAs AMM)
Base	0,38
Ponto 1	0,29
Ponto 2	0,56
Ponto 3	1,06
Ponto 4	1,11
Ponto 5	0,47
Ponto 6	0,44
Ponto 7	0,56
Ponto 8	0,47
Ponto 9	0,59

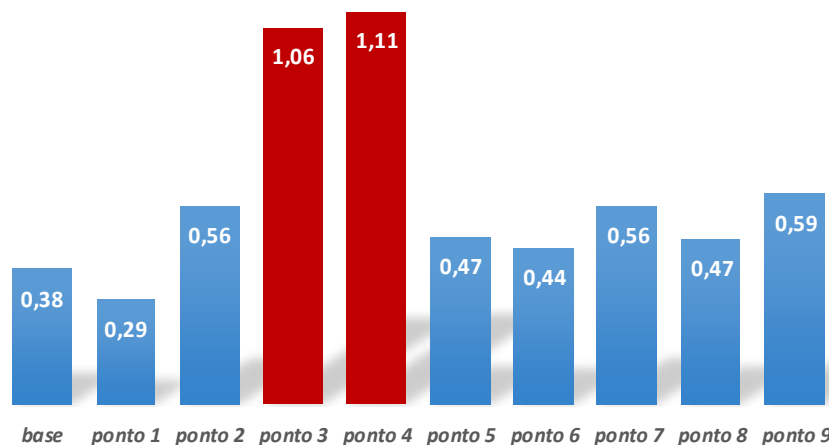


Figura 39 – Razões das concentrações dos HPAs (\sum BMM/AMM) na baía do Guajará na 2ª etapa de campo.

Como é possível observar nos gráficos, nas duas etapas de campo, encontramos HPAs originários de fontes pirolíticas, em 80% dos pontos estudados. Os pontos 3 e 4, são indicados nessa razão como petrogênicos, perfazendo 20% do total dos pontos analisados. Os HPAs petrogênicos foram identificados nos pontos 3 e 4, locais onde há maior atividade econômica utilizando petróleo e seus derivados (p4) e onde está localizado o canal da bacia de drenagem do UNA, da qual fazem parte os Canais do Una, São Joaquim, Água Cristal, Canal do galo, Canal da Pirajá e Canal da três de maio e Canal do Antônio Baena (ponto 3). O ponto 4 é localizado nas proximidades do maior terminal da baía do Guajará, o terminal de Miramar (TEMIR), com um intenso fluxo de navios e atividades de transbordo, com cargas de produtos

derivados do petróleo, inflamáveis líquidos e gasosos. Em suas atividades portuárias a descarga de produtos predomina em relação ao embarque pela demanda de consumo dos mesmo na cidade de Belém (CDP, 2013). Nos demais pontos (base, 1, 2, 5, 6, 7, 8 e 9), foram identificados principalmente HPAs pirolíticos, com a concentração de HPAs de alta massa molecular, superior aos de baixa massa molecular. Os HPAs de alta massa molecular (“mais pesados”) são mais resistentes a degradação, permanecendo mais tempo no ambiente.

6.7.3 Fonte petrogênica versus pirolítica

Além das estimativas de fontes utilizando a razão de HPAs de $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$ podem ser usadas razões diagnósticas isoméricas (Yunker *et al.*, 2000). Os cálculos são realizados com o valores de concentrações encontradas para HPAs específicos, como o Fenantreno (Fen), Antraceno (Ant), Fluoranteno (Flr) e Pireno (Pir). A partir das diferentes propriedades termodinâmicas e cinéticas de alguns HPAs, é possível identificar a que fonte o composto está relacionado (Yim *et al.*, 2005). Quando os processos que dão origem ao HPA envolvem elevadas temperaturas, como a combustão da matéria orgânica (processo pirolítico), os HPAs gerados tem baixas razões Fen/Ant, em geral < 10 . Se o processo passar por lenta maturação da matéria orgânica, durante a catagênese da matéria orgânica nos sedimentos (processo petrogênico), o processo leva à altas razões Fen/Ant, em geral > 10 . Do mesmo modo, a razão Flr/Pir > 1 indica HPAs de origem pirolítica e Flr/Pir < 1 , HPAs de origem petrogênica. A Tabela 26 apresenta os resultados obtidos a partir dos cálculos das razões diagnósticas nas duas etapas de campo.

Tabela 26 – Razões cruzadas entre Fen/Ant e Flr/Pir. Valores em negrito indicam origem petrogênica.

1ª etapa de campo			2ª etapa de campo		
Pontos	FLT/PIR	FEN/ANT	Pontos	FLT/PIR	FEN/ANT
Base	-	-	Base		
Ponto 1	1,40	1,0	Ponto 1	1,45	2,6
Ponto 2	1,54	1,0	Ponto 2	1,68	1,5
Ponto 3	0,67	10,2	Ponto 3	0,97	10,5
Ponto 4	0,52	13,9	Ponto 4	0,52	10,4
Ponto 5	1,35	2,6	Ponto 5	1,78	1,7
Ponto 6	1,48	1,7	Ponto 6	1,47	2,0
Ponto 7	2,01	1,6	Ponto 7	1,50	1,2
Ponto 8	1,74	1,3	Ponto 8	1,93	3,9
Ponto 9	1,55	1,5	Ponto 9	1,26	0,9

Nas Figuras 40 e 41 são apresentados os diagramas com as razões diagnósticas entre Fen/Ant e Flt/Pir nas duas etapas de campo.

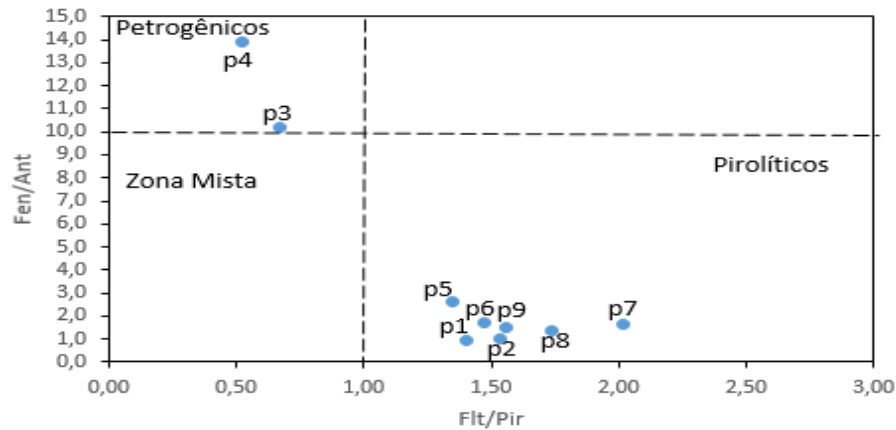


Figura 40 - Razão Fen/Ant versus Flt/Pir encontrado nos sedimentos da baía do Guajará na 1ª etapa de campo.

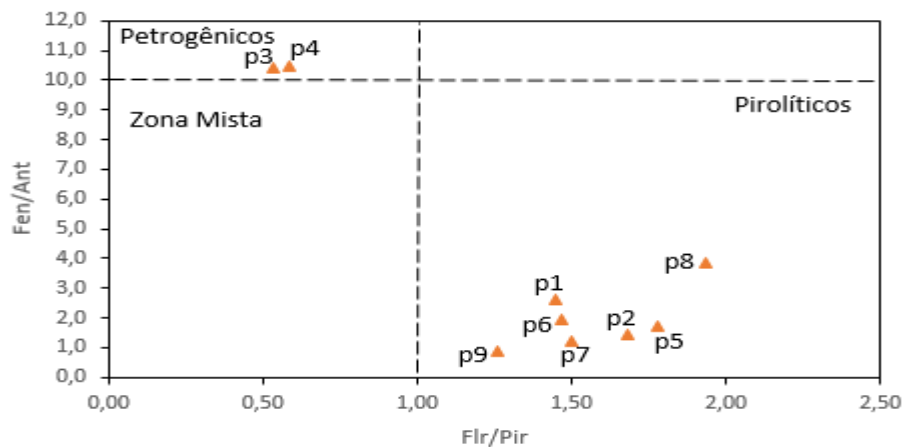


Figura 41 - Razão Fen/Ant versus Flt/Pir encontrado nos sedimentos da baía do Guajará na 2ª etapa de campo.

Na 1ª e 2ª etapas de campo, as razões diagnósticas entre Fen/Ant e Flt/Pir apresentadas na Tabela 26 e Figuras 39 e 40 confirmaram os pontos 3 e 4, tendo suas origens em processos petrogênicos, como anteriormente indicado pela razão entre a somatória da massas moleculares (baixas e altas) dos compostos. Os demais pontos (base, 1, 5, 6, 7, 8 e 9) foram indicados como pirolíticos com razões Flr/Pir >1. Nessa avaliação, utilizando razões de Flt/Pir e Fen/Ant, nenhum dos pontos ficou na zona mista, que indica HPAs originários de

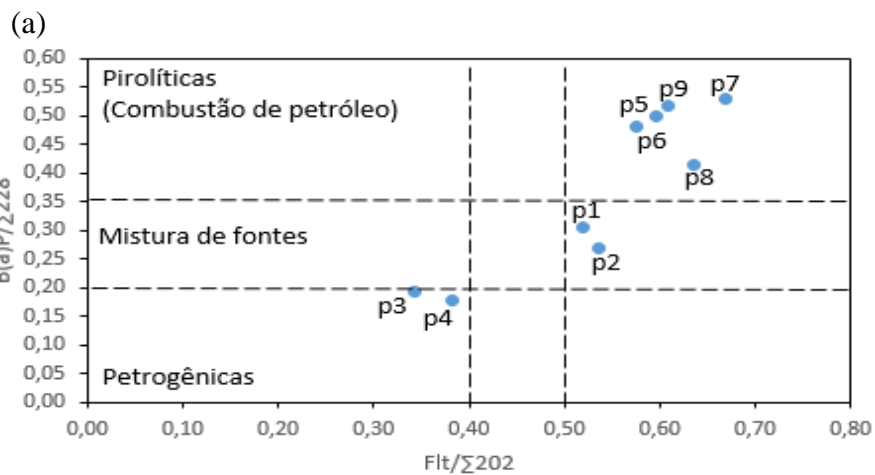
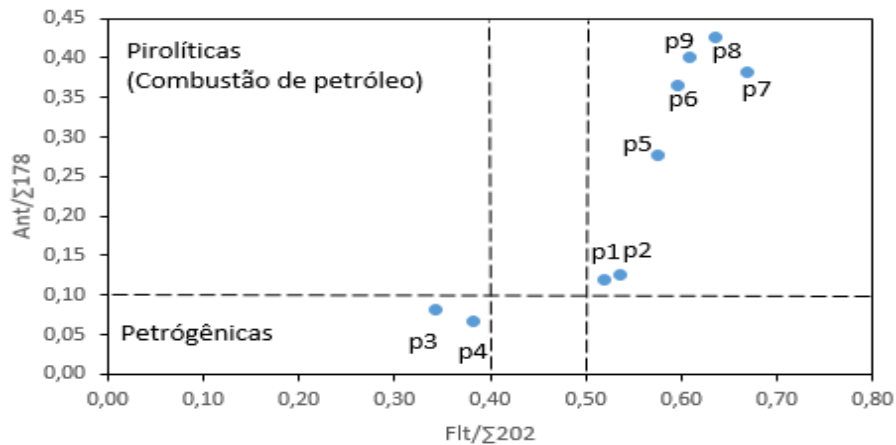
fontes petrogênicas + pirolíticas, estando os pontos de coleta de forma geral, utilizando os pesos desses 4 hidrocarbonetos, definidos como petrogênicos ou pirolíticos.

A estimativa das fontes pode ser estudada com as razões de diagnóstica dos HPAs e seus isômeros, conjuntamente (Yunker *et al.*, 2002). A razão Ant/ Σ HPAs (178) é definida como a razão entre o Antraceno e a soma dos isômeros de peso molecular 178 (Fenantreno e Antraceno). O fenantreno é o HPA menos estável termodinamicamente, por essa razão valores baixos desta razão indicam fontes petrogênicas, valores maiores estão relacionados a processos de combustão. Valores de Ant/ Σ HPAs (178) < 0,10 indicam HPAs de origem petrogênica (petróleo e derivados - combustíveis, diesel, querosene), enquanto que Ant/ Σ HPAs (178) > 0,10 indica a predominância de processos de combustão de combustíveis fósseis (queima de diferentes tipos de carvão, biomassa e óleo cru) (Zheng *et al.*, 2002). Os valores de Ant/ Σ HPAs (178) entre 0,10 e 0,20 podem estar associados com a queima e introdução de alguns tipos de óleo diesel, combustíveis, óleo de xisto e de petróleo bruto, embora valores de Ant/ Σ HPAs 178 < 0,10 sejam mais associados com estas fontes (Yunker *et al.*, 2002).

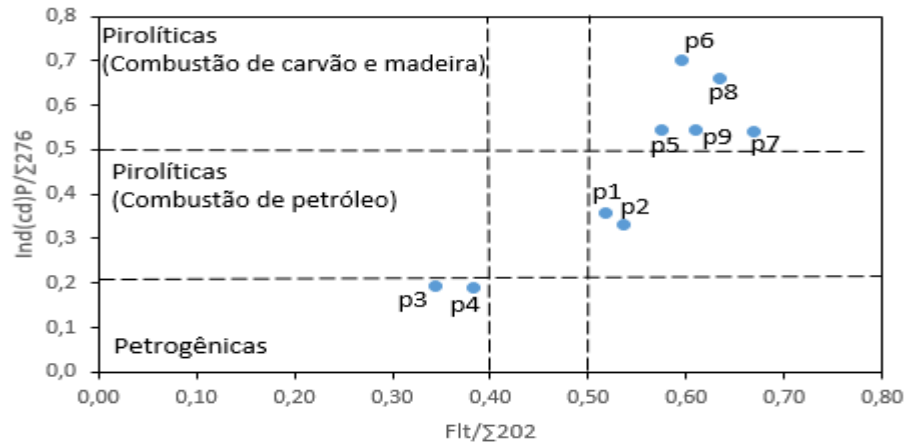
A razão Flt/ Σ HPAs (202) é a razão entre Fluoranteno e a soma de seus isômeros de peso molecular 202 (Fluoranteno e Pireno). Como o Pireno é menos estável termodinamicamente que o Fluoranteno, valores menores desta razão indicam fontes associadas ao petróleo, enquanto os maiores valores indicam processos de combustão. Valores inferiores a 0,50 para esta razão estão associados a petróleo e derivados, entretanto, valores entre 0,4 e 0,50 são indicativos de combustão de gasolina, diesel, petróleo bruto e emissões provenientes de carros e caminhões (Brum *et al.*, 2007). Os valores superiores a 0,50 estão associados a processos de combustão de querosene, de biomassa vegetal e da maioria dos tipos de carvão (vegetal, coque e betuminoso) (Yunker *et al.*, 2002).

A razão BaA/ Σ HPAs (228) corresponde a concentração do Benzo(a)antraceno com a soma das concentrações dos isômeros de peso molecular 228 (Benzo(a)antraceno e Criseno). Como o Benzo(a)antraceno é termodinamicamente mais estável que Criseno, valores baixos desta razão sugerem fontes associadas a petróleo, enquanto os valores maiores apontam para processos de combustão. Os valores da razão BaA/ Σ HPAs (228) < 0,20 estão associados a fontes petrogênicas. Não é possível discriminar a fontes dos HPAs quando o valor desta razão varia entre 0,20 e 0,35. Contudo, valores superiores a 0,35 estão associados a processos de combustão de petróleo e derivados, bem como de biomassa (Yunker *et al.*, 2002). A razão In(cd)P/ Σ HPAs (276) corresponde a razão entre o Indeno(cd)pireno e a soma

dos isômeros de peso molecular 276 (Indeno(cd)pireno e Benzo(ghi)perileno). O Benzo(ghi)pireno é menos estável termodinamicamente do que seu respectivo isômero, assim valores menores desta razão sugerem fontes associadas ao petróleo, enquanto os processos de combustão são representados por valores mais altos desta razão. Para a razão In(cd)P/ Σ HPAs (276), os valores inferiores a 0,20 são atribuídos a fontes petrogênicas (petróleo bruto e diferentes tipos de óleos derivados). Segundo Yunker *et al.* (2002), a combustão de gasolina, querosene, diesel e óleos crus geram valores desta razão entre 0,20 e 0,50, enquanto valores superiores a 0,50 correspondem a processos de combustão envolvendo biomassa vegetal e carvão. A seguir são apresentados na Figura 41 os gráficos referentes a correlação conjunta de razões isoméricas entre Flr/ Σ HPAs (202), Ant/ Σ HPAs (178), In(cd)P/ Σ HPAs (276) e BaA/ Σ HPAs (228), na 1 etapa de campo.



(b)



(c)

Figura 42 – Gráficos cruzados da razão entre as concentrações dos pares de isômeros de HPAs obtidos nos sedimentos da baía do Guajará. (a) $\text{Ant}/\Sigma 178 \times \text{Flr}/\Sigma 202$; (b) $\text{BaA}/\Sigma 228 \times \text{Flr}/\Sigma 202$; e (c) $\text{Ind(cd)P}/\Sigma 276 \times \text{Flr}/\Sigma 202$ (1ª etapa de campo).

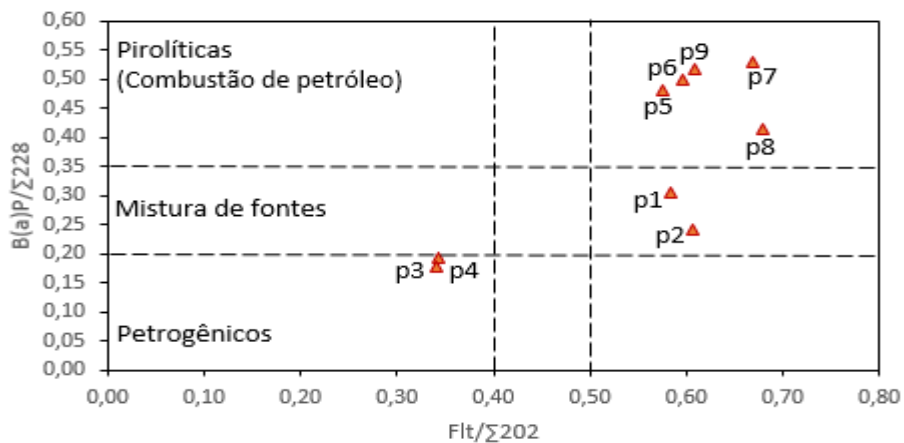
Conforme pode ser observado no gráfico da Figura 41a, os valores para a razão $\text{Ant}/\Sigma 178$, (R178), obtidos nas amostras de sedimento, na 1ª etapa de campo, variaram entre 0,07 no ponto 4, até 0,43 no ponto 8. Os pontos 3 e 4 apresentaram R178 inferior a 0,1, indicando que produtos derivados de petróleo são a possível fonte de antraceno e fenantreno nessas amostras. Os demais pontos apresentaram R178 superior a 0,1, indicando que, os compostos presentes nesses pontos (1,2,5,6,7,8 e 9) são originários predominantemente das fontes de combustão de petróleo (Pirolíticas). É importante observar que os pontos 1 e 2 ficaram com valores próximos a 0,1; (0,12 e 0,13), indicando contribuição de fontes petrogênicas consideráveis para as razões calculadas, pontos com prováveis fontes primárias mistas (petrogênica + pirolítica). A predominância das fontes de combustão é maior nos sedimentos do ponto 8 (R178 = 0,43), localizado próximo a áreas densamente urbanizadas e menor no ponto 4 (TEMIR).

Os valores para a razão $\text{Flt}/\Sigma 202$, (R202) obtidos nas amostras de sedimento (Figura 41b) variaram entre 0,34 no ponto 3 e 0,67 no ponto 7. Os valores obtidos para R202 indicam que o fluoranteno e o pireno são de origem petrogênica nos sedimentos dos pontos 3 e 4. Nos dois pontos, os valores de R202 são menores que 0,40, (0,34 e 0,38), respectivamente, o que indica que os dois compostos são provavelmente oriundos da disposição de produtos originários de petróleo. O sedimento dos pontos 1 e ponto 2, apresentaram R202 igual a 0,52 e 0,53, valores próximos ao limite da interface entre as fontes mistas, mas com predominância de emissões da combustão de petróleo.

A Figura 41b mostra que as razões $B(a)A/\Sigma 228$ obtidas variaram entre 0,18 para o ponto 4, porto de Miramar, até 0,53 para o ponto 7; os valores de R228 obtidos neste trabalho indicam que os isômeros benzo(a)antraceno e criseno presentes nestes sedimentos são predominantes das fontes de combustão, exceto para o ponto 1 e 2, que apresentaram R228 igual a 0,31 e 0,27, na interface entre as fontes de combustão (pirolíticas) e fontes petrogênicas (fontes mistas indicam que a origem dos HPAs pode ser tanto petrogênica como pirolíticas). Os pontos 3 e 4 (0,18 e 0,20) encontram-se como petrogênicos nessa razão, confirmando sua origem proveniente de derivados do petróleo.

Os valores de R276, $Ind(cd)P/\Sigma 276$ (Figura 41c), obtidos para as amostras de sedimento dos pontos 1(0,40), 2(0,30) sugerem que as origens de indeno(123-cd)pireno e benzo(ghi)perileno neste ambiente estão predominantemente relacionadas à combustão de petróleo, enquanto que nos sedimentos dos pontos 5, 6, 7, 8 e 9 são predominantemente originários da combustão de biomassa (carvão e madeira). O ponto base não fez parte das correlações realizadas com razões diagnosticas na 1ª etapa de campo devido não ter sido detectado o HPA pireno e indeno(ghi)perileno, que são utilizados nos cálculos.

O perfil das correlações obtidas entre $Flr/\Sigma HPAs$ (202), $Ant/\Sigma 178$, $In(cd)P/\Sigma 276$ e $BaA/\Sigma 228$, na 2ª etapa de campo são apresentados na Figura 42.



(a)

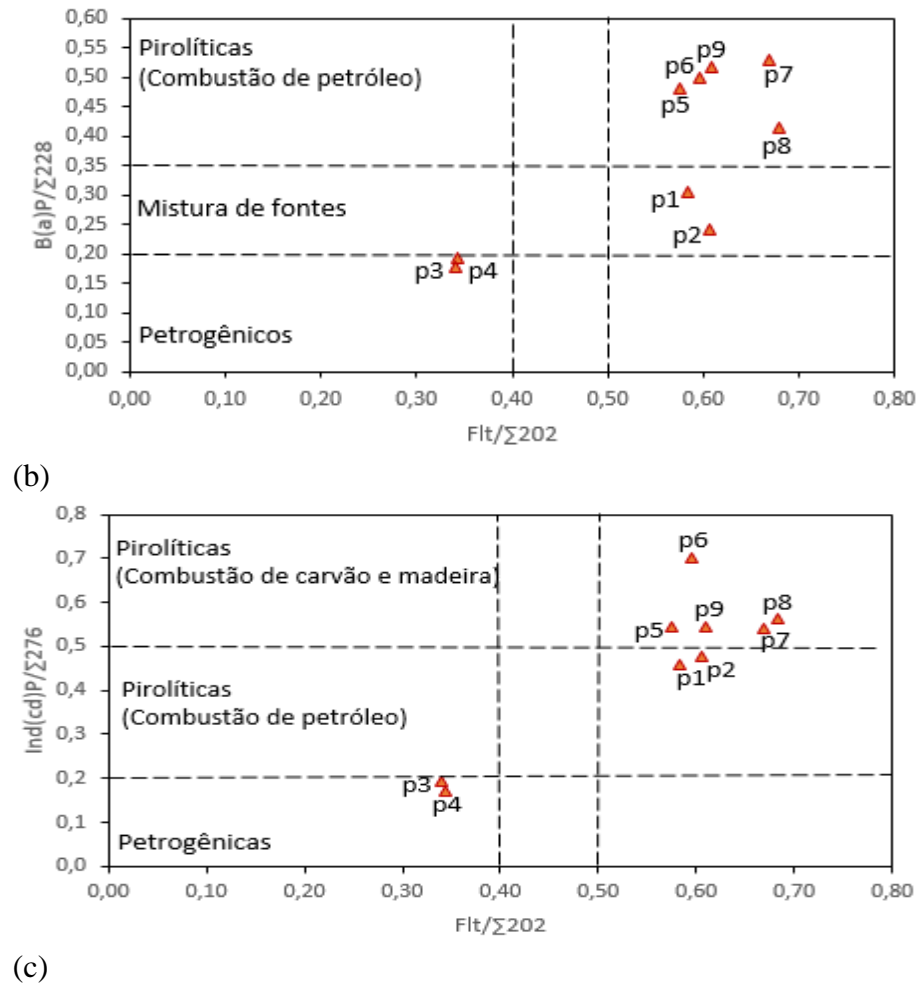


Figura 43 – Gráficos cruzados da razão entre as concentrações dos pares de isômeros de HPAs obtidos nos sedimentos da baía do Guajará. (a) $\text{Ant}/\Sigma 178 \times \text{Flr}/\Sigma 202$; (b) $\text{BaA}/\Sigma 228 \times \text{Flr}/\Sigma 202$; e (c) $\text{Ind(cd)P}/\Sigma 276 \times \text{Flr}/\Sigma 202$ (2ª etapa de campo).

Nesse período de amostragem os valores da razão $\text{Ant}/\Sigma 178$, (R178), apresentaram variação de razões entre 0,07 no ponto 4, até 0,52, ponto 8. Os pontos 3 e 4 apresentara R178 inferior a 0,1, indicando que produtos derivados de petróleo não são a possível fonte de antraceno e fenantreno nestes ambientes. As demais amostras (1,2,5,6,7,8 e 9) apresentaram R178 superior a 0,1, indicando que, nestes ambientes, estes compostos são originários predominantemente das fontes de combustão de petróleo. A predominância das fontes de combustão é maior nos sedimentos do ponto 8 (R178 = 0,52), localizado próximo a área urbanizada e ao igarapé livramento.

Os valores para a razão $\text{Flt}/\Sigma 202$, (R202), obtidos nas amostras de sedimento (Figura 42a) variaram entre 0,33 no ponto 4 e 0,68 no ponto 8. Os valores obtidos para R202

indicam que o fluoranteno e o pireno são de origem petrogênica nos sedimentos dos pontos 3 e 4. O valor da razão de ambos ficou abaixo de 0,4, (0,33 e 0,34) respectivamente, o que indica que os dois compostos são provavelmente oriundos da disposição de produtos originários de petróleo. Destaca-se o valor de R202 para os sedimentos do ponto 8 (0,68) demonstrando a alta probabilidade de que os precursores de fluoranteno e pireno nestes ambientes são devidos à combustão de biomassa.

A Figura 42b mostra que as razões $B(a)A/\Sigma 228$ obtidas variaram entre 0,18 para o ponto 4 até 0,53 para o ponto 7. Os valores de R228 obtidos neste trabalho indicam que os isômeros benzo[*a*]antraceno e criseno presentes nos sedimentos dos pontos 5,6,7,8 e 9 são predominantes das fontes de combustão (pirolíticas). Os pontos 1 e 2 (0,31) e (0,24) são indicados na razão como tendo suas fontes relacionadas a uma mistura de fontes petrogênica e pirolíticas.

Os valores de R276, $Ind(cd)P/\Sigma 276$ (Figura 42c), variaram de 0,19 no ponto 4 a 0,70 no ponto 7. Os valores obtidos nas amostras de sedimento dos pontos 1(0,45) e 2(0,47), sugerem que as origens de indeno[1,2,3-*cd*]pireno e benzo[*g,h,i*]perileno neste ambiente estão predominantemente relacionadas à combustão de petróleo, enquanto que nos sedimentos dos pontos 5, 6,7,8 e 9 são predominantemente originários da combustão de biomassa (carvão e madeira). O ponto base, da mesma forma que na 1ª etapa de campo, não participou dos cálculos para as razões diagnósticas pelo fato de não ter sido detectado.

A partir dos gráficos das figuras 41 e 42, podemos afirmar que a combustão constitui a fonte predominante de HPAs nos sedimentos da baía do Guajará, estando a combustão de petróleo e seus derivados presente como resultado da maior parte dos pontos avaliados, seguida da combustão de biomassa vegetal (madeira e carvão), e finalmente, do aporte de petróleo.

Segundo Zhang et al., 2004, a indicação de fontes dos hidrocarbonetos é uma ferramenta importante na interpretação dos resultados, mas não deve ser definitiva, devido as variações na distribuição de isômeros na emissão de materiais de fontes diferenciadas, além de ser o sedimento uma matriz complexa, que pode receber e emissão de fontes diversas onde os HPAs estão sujeitos a todo tipo de intemperismo.

6.7.4 Valores Guias de Qualidade de Sedimento (VGQS)

Na Tabela 27, são apresentados os valores numéricos dos Valores Guias de Qualidade de Sedimentos (*TEL e PEL*) e dos baseados em consenso* (*TEC e PEC*), que estabelecem limites de prováveis riscos a biota em função da concentração dos HPAs nos sedimentos.

Tabela 27 - Valores-Guias de Qualidade de Sedimento (CCME, 2002) e baseados em consenso (Macdonald *et al.*, 2000).

Composto orgânico	TEL (ng.g-1)	PEL(ng.g-1)	TEC(ng.g-1)	PEC(ng.g-1)
Naftaleno	34,6	391	176	561
Acenaftileno	5,87	128	-	-
Acenafteno	6,71	88,9	-	-
Fluoreno	21,2	144	77,4	536
Fenantreno	41,9	515	204	1170
Antraceno	46,9	245	57,2	845
Fluoranteno	111	2355	423	2230
Pireno	53	875	195	1520
Benzo(a) antraceno	31,7	385	108	1050
Criseno	57,1	862	166	1290
Benzo(a) pireno	31,9	782	150	1450

(--) Valor não disponível

Fonte: Adaptado de Macdonald *et al.*, 2005

Quando comparamos os limites estabelecidos pelos VGQS com as concentrações obtidas nesse trabalho encontramos a maioria dos pontos com valores acima dos limites estabelecidos. De forma geral, as concentrações de HPAs acima dos VGQS, encontrados na baía do Guajará, variaram de 36,4% no ponto base a 90,9% no ponto 4 na 1ª etapa de campo. O percentual total de VGQS acima dos valores limites na 1ª etapa de campo foi de 75,55%.

Os percentuais dos indicadores de qualidade de sedimento na 1ª etapa de campo variaram da seguinte maneira, 55,5% (TEL), 14,55(TEC), 4,55 (PEL). Não houve valor acima do PEC em nenhum dos pontos estudados nessa etapa de campo. As concentrações encontrados acima dos limites dos VGQS, são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28- Comparação entre as concentrações de HPAs nos sedimentos da baía do Guajará com os VGQS citados (1ª etapa de campo).

HPAs	base	ponto 1	ponto 2	ponto 3	ponto 4	ponto 5	ponto 6	ponto 7	ponto 8	ponto 9
Naftaleno		180,90	74,44	244,15	472,00	83,31	167,71	89,00	115,61	108,76
Acenaftileno		58,87	58,33	86,44	98,08		50,67		95,60	
Acenafteno		69,90			106,40	68,80			78,98	
Fluoreno		74,60	76,12	165,70	172,00	56,12	157,78		109,20	
Fenantreno	79,71	65,04	52,32	502,32	798,11	130,73	98,22	81,82		82,11
Antraceno	52,42	67,91	51,56	50,15	57,55		56,66	50,67	164,88	55,00
Fluoranteno							143,43	205,98	217,73	
Pireno		56,54	62,98	144,99	178,08	64,72	97,23	102,23	125,27	58,80
Benzo(a)antraceno		51,66	46,70	81,71	272,53			62,34	161,12	99,89
Criseno	60,12	226,17	65,98	187,98	286,76	73,46	186,18			
Benzo(a)pireno	65,70	99,73	153,04	77,32	61,29	67,73	186,45	61,56	65,54	52,88

Na segunda etapa de campo os percentuais variaram de 27,3% na base a 91% no ponto 4. O total de pontos acima dos limites de qualidade foi de 62,73%. O percentual total de VGQS acima dos valores limites na 2ª etapa de campo foi 62,73%. Os valores acima do TEL somaram 42,73%, acima do TEC, 17,27%, acima do PEL 3,64% e nessa etapa de campo foi encontrado um valor acima do PEC (0,91%). A Tabela 29 apresenta as concentrações de HPAs no sedimentos da baía do Guajará, acima dos valores limites de qualidade de sedimento na 2ª etapa de campo.

Tabela 29 - Comparação entre as concentrações de HPAs nos sedimentos da baía do Guajará com os VGQS citados (2ª etapa de campo).

HPAs	base	ponto1	ponto2	ponto3	ponto4	ponto5	ponto6	ponto7	ponto8	ponto9
Naftaleno		40,80	171,28	107,19	609,59	55,51	101,10	83,07	253,43	45,57
Acenaftileno		52,33		98,24	102,88					47,78
Acenafteno			61,61	95,02	98,74		83,27		71,06	
Fluoreno				126,08	176,66					
Fenantreno	76,12	121,09	76,88	473,09	533,89	112,19	65,43	77,67	187,09	79,87
Antraceno		46,66	52,29	45,55	51,04	65,80		62,34	48,34	90,09
Fluoranteno		161,40			197,54				150,73	
Pireno	55,51	111,27		139,12	336,83				77,98	57,61
Benzo(a)antraceno		66,47		191,65	209,87		191,02	89,81	283,00	
Criseno		72,22	74,64	187,18	234,22			59,52	119,19	76,09
Benzo(a)pireno	57,92	99,03	151,41		59,70	63,70	66,98	55,43	84,84	45,80

TEL	
PEL	
TEC	
PEC	

Observando as tabela 28 e 29, é possível notar que os sedimentos na maioria dos pontos, nas duas etapas de campo, apresentaram concentrações de HPAs individuais acima dos VGQS.

O ponto 1, próximo a canais de drenagens da RMB, ponto 8 (áreas urbanizadas) e ponto 4 (TEMIR), se destacam com elevado número de compostos cujas concentrações ultrapassaram os valores limites. O benzo(a)pireno, seguido do naftaleno, fenantreno, antraceno e pireno foram os HPAs com maiores percentuais nas 1ª etapa de campo. O fenantreno, naftaleno, benzo(a)pireno e o antraceno se sobressaíram na 2 etapa de campo. O benzo(a)pireno é um HPA bastante estudado devido suas propriedades toxicológicas (IARC, 2008). Alguns autores o consideram um potencial marcador, podendo ser utilizado como indicador de HPAs derivados de fontes de combustão, pelo fato de ser geralmente formado durante o processo de pirólise, sendo suas concentrações no petróleo por esse motivo consideradas desprezíveis (Qial *et al.*, 2006).

De acordo com os critérios utilizados, no estabelecimento dos limites de qualidade de sedimento, concentrações de HPAs acima dos valores estabelecidos, podem ocasionar efeitos adversos à biota, sendo recomendado pelo (CCME, 2002) o monitoramento periódico dessas áreas. Quando os valores numéricos desses VGQS são ultrapassados, novas avaliações devem ser realizadas, pois os valores guias (VGQS) são padrões norteadores dos estudos e não definitivos, por esse motivo, não devem ser utilizados como critério decisivo da qualidade dos sedimentos de uma determinada região (Silvério, 2003; Wenning & Ingersoll, 2001).

7 CONCLUSÕES

A caracterização textural dos sedimentos da baía do Guajará variou da seguinte maneira: o percentual de areia foi de 28,03% no ponto 5 e 54,15% no ponto 9 (Distrito de Icoaraci); de silte, 40,33% a 63,87% nas amostras 9 e 5 e de 3,46% a 10,57% de Argila, nos pontos base e 4 (terminal de Miramar), o percentual de finos (%-silte + %-argila) variam entre 45,84 % (Ponto 9) e 71,97% (Ponto 5), com média de 61,96 %. Os maiores percentuais de silte + argila foram observados nos pontos 2, 3, 4, 5, 6 e 7.

A composição mineralógica dos sedimentos nos 10 pontos coletados, de uma forma geral, mostra características semelhantes, apresentando a seguinte paragênese mineral: quartzo, caulinita, ilita, esmectita, microclínio e albita.

Os resultados de %CO nas amostras varia de 1,77% e 2,74%, e a matéria orgânica de 3,04% a 4,73%. Os menores e maiores teores de %CO e %MO foram encontrados nos pontos 9 e 3 respectivamente. De forma geral, as amostras que tiveram maiores percentuais de MO% foram onde se observou teores elevados de HPAs.

A recuperação dos padrões de referência certificados variou entre 86,12% para o benzo(ghi)perileno e 99,04% para o benzo(a) antraceno. Os intervalos de recuperação sugeridos pela literatura e aceitos internacionalmente, geralmente estão entre 70 e 120% (Ribani *et al.*, 2004). Para *fidelidade* do método analítico, o CV não ultrapassou 5%, enquanto que para a *repetibilidade*, o CV foi inferior a 1%. Esses valores, valores satisfatórios segundo Lanças (2004b).

Os coeficientes lineares encontrados a partir das curvas de calibração de cada composto foram maiores que 0,90, sendo adequado para a quantificação dos analitos (INMETRO). O LOD variou de 0,01 a 0,50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ e o LOQ de 0,05 a 1,66 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Na avaliação da precisão os coeficientes de variação (%CV) nesse estudo, não ultrapassaram 8,93%, dentro dos limites aceitáveis segundo Ribani *et al.*, 2004 e Leite 2008;

A recuperação dos padrões surrogates variaram de 69,56% para o Naf-d8 a 82,30% para o Per-d12.

A coluna C16 (Acclaim - Dionex (250 mm x 4,5 mm, 5 μm) foi a coluna escolhida nesse trabalho para a identificação e quantificação dos HPAs, por apresentar maior sensibilidade para detecção desses compostos;

O sistema de eluição tipo rampa, iniciando com 55% de ACN (5 minutos), chegando a 85% em 30 minutos; estabilizando em 85% por 10 minutos, com redução e

estabilização em 55% por 5 minutos, com um fluxo de 2ml/min e volume de injeção de 20 μ L, se mostrou eficiente para identificação e quantificação dos 16 HPAs estudados.

A Σ HPAs leves, Σ HPAs pesados e Σ HPAs totais, na primeira etapa de campo, foi de 132,13 ng g^{-1} a 1704,14 ng.g^{-1} (leves); 125,82 ng.g^{-1} a 1269,71 ng.g^{-1} (pesados) e 317,84 ng g^{-1} a 3117,06 ng g^{-1} (totais). Na segunda etapa de campo, Σ HPAs leves 76,12 ng.g^{-1} e 1572,80 ng.g^{-1} , Σ HPAs pesados, 213,90 ng.g^{-1} a 1423,03 ng.g^{-1} , e Σ HPAs totais 290,02 ng.g^{-1} a 2995,82 ng.g^{-1} .

O HPA que apresentou o maior valor na 1ª etapa de campo foi fenantreno, 789,11 ng.g^{-1} , no ponto 4, e o de menor valor foi o criseno, 49,33 ng.g^{-1} , no ponto 9. O HPA que apresentou o maior valor, na 2ª etapa de campo foi o naftaleno, 609,59 ng.g^{-1} , no ponto 4, e o menor valor encontrado foi do pireno, 42,78 ng.g^{-1} no ponto 5.

Os compostos que apresentam maior porcentagem com relação à concentração total nos sedimentos da baía, na 1ª etapa de campo, respectivamente, são: naftaleno, fenantreno, fluotranteno e pireno, com 10,7%, 14,7%, e 7,7% e 7% respectivamente. Na segunda etapa foram o naftaleno (11,4%), fenantreno (14,5%), o benzo(a)antraceno como 8,3%, o fluoranteno (7,7%) e o pireno (7,8%);

Com a Σ HPAs totais de 3.056,44 ng.g^{-1} (média), o estuário da baía do Guajará está classificada como moderadamente impactado (Benlahcen *et al.*, 1997).

O percentual de HPAs de 2-4 anéis aromáticos, foi de 37,93% e 35,61% e de HPAS de 4 a 6 anéis aromáticos de 62,07% e 64,39%, na 1ª e 2ª etapas de campo respectivamente;

A partir dos resultados obtidos das razões diagnósticas, pode-se indicar a combustão como a fonte predominante de HPAs nos sedimentos da baía do Guajará, estando a combustão de petróleo e seus derivados presente como resultado da maior parte dos pontos avaliados, seguida da combustão de biomassa vegetal (madeira e carvão), e finalmente, do aporte de petróleo.

De forma geral, as concentrações de HPAs acima dos VGQS, encontrados na baía do Guajará, variaram de 36,4% no ponto base a 90,9% no ponto 4 (1ª etapa de campo) e de 27,3% a 91% (2ª etapa de campo). Na 1ª etapa 75,55% dos valores ultrapassaram os VGQS e na 2ª etapa de campo 62,73%; VGQS (1ª e 2ª etapas de campos), 55,5% (TEL), 14,55(TEC), 4,55 (PEL); 42,73% (TEL), 17,27% (TEC), 3,64% (PEL) e PEC (0,91%).

O benzo(a)pireno, seguido do naftaleno, fenantreno, antraceno e pireno foram os HPAs com maiores percentuais nas 1ª etapa de campo. O fenantreno, naftaleno, benzo(a)pireno e o antraceno se sobressaíram na 2 etapa de campo;

REFERÊNCIAS

- Aquino Neto, F.R.; Nunes, D.S.S.; Cromatografia - princípios básicos e técnicas afins, 1º ed , Editora Interciência: Rio de Janeiro. 2003, 10-30.
- Almeida, F.V. Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes. Tese de Doutorado. UNICAMP, Campinas, SP, 2003.
- Andrade, M.V.F., Avaliação do impacto da atividade antrópica no rio Jaguaribe – o uso de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como marcadores de fontes. Fortaleza, 102p. (Dissertação de Metrado). Universidade Federal do Ceará, 2012.
- Banjoo, D.R.; Nelson, P.K., Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Journal Chromatography* 2005, 1066, 9-18.
- Barros, C.B. “*Validação de Métodos Analíticos*”. *Biológico*, 46(2): 175, 2002.
- Benlahcen, K.T.; Chaoui, A.; Budzinski, H.; Bellocq, J.; Garrigues, P.H.; Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin* 1997, 34, 298-305.
- Berset, J.D.; Ejem, M.; Holzer, R.; Lischer, P.; Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples. *Analytica Chimica Acta* 1999, 383, 263.
- Berthouex, P.M.; Brown., *Statistic for environmental engineers*. Lewis Publishers. 2002, Boca Raton, USA.
- Berrêdo, J. F ; Mendes, A. C. ; Sales, M. E. ; Sarmiento, J. P. Nível de contaminação por óleo nos sedimentos de fundo e água no rio Pará, decorrente do acidente com a balsa Miss Rondônia. In: PROST, Maria Thereza; MENDES, Amilcar Carvalho (Ed.). *Ecosystemas Costeiros: Impactos e Gestão Ambiental*. 1 ed. Belém: MCT-Museu Paraense Emílio Goeldi, v. 1, 2001, p. 1-165.
- Bícego M. C., Taniguchi S., Yogui G.T., Montone R.C., Silva D.A.M., Lourenço R.A., Martins C.C., Sasaki S. T., Pellizari V.H., Weber R.R. 2006. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 52(12):1804 1816.

- Bixian, M., Jiamo, F., Gan, Z., Zheng, L., Yushum, M., Guoying, S. & Xingmin, W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Pearl river and estuary, China: spatial and temporal distribution and sources. *Applied Geochemistry*, 2001, 16, 1429-1445.
- Benlanchen, K. T. ; Chaoui, A. ; Budzinski, H. ; Bellocq, J.; Garrigues, Ph. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some mediterranean coastal sediments. *Mar. Pollut. Bull.* v. 34, p. 298-305, 1997. In: Notar, M.; Leskovsek, H.; Faganeli, J. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* v. 42, n. 1, p. 36-44, 2001.
- Blanchard M.; Teil M.J.; Ollivon D.; Legenti L.; Chevreuil M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). *Environ. Res.* v. 95, p. 184-197, 2004.
- Brasil, 2005. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. Resolução nº 357 de 17/03/2005, Brasília. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acessado em: 15/05/2012.
- Brito, E. M. S., Vieira, E. D. R., Torres, J. P. M.; Malm, O., Persistent organic pollutants in two reservoirs along the Paraíba do Sul-Guandu River system, Rio de Janeiro, Brazil. *Quimica Nova* 2005, 28, 941-946.
- Brito, E. M. S; Guyoneaud, R.; Goñi-Urriza, M.; Ranchou-Peyruse, A.; Verbaere, A.; Crapez, M. A. C.; Wasserman J. C. A. & Duran, R. 2006. Characterization of hydrocarbonoclastic bacterial communities from mangrove sediments in Guanabara Bay, Brazil. *Research in Microbiology*, 15(8): 752-762.
- Brito C. F. 2009. Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) em sedimentos. Avaliação da Represa do Parque Pedroso, Santo André, SP. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, 158 p. 70
- Budzinsky H., Jones I., Bellocq J., Pierard C. E., Garrigues P. 1997. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Marine Chemistry*, 58:85-97.
- Brum, D.M., Castella, R. J., Netto, A.D.P. 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*, v. 74,N.5,p.1392-1399,2007.
- Baumard, P.; Budzinski, H.; Michon, Q.; Garrigues, P.H.; Burgeot, T.; Bellocq, J. (1998) – Origin and bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea mussel and sediment records – *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 47, 77 – 90.

- Cavalcante, R.M.; Extraction methodology, environmental distribution and sources of PAHs in the city of Fortaleza. Doctorate thesis. Ceara' University, 2007, p.72–76. (<http://www.teses.ufc.br>).
- Cavalcante R.M, Lima D.M., Correia L.M., Nascimento R.F. 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.
- CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment. 2002. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, Winnipeg, 1-6.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. Relatório Técnico. 177p, 2001.
- Costa, A.F., Avaliação da contaminação humana a hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs): determinação 1-hidroxipireno urinário com os trabalhadores do CESTE/ FIOCRUZ. 2001. 81 páginas. Dissertação de mestrado. Escola Nacional e Saúde Pública.
- Christensen, E. R.; Arora, S. Source apportionment of PAHs in sediments using factor analysis by time records: Application to lake Michigan, USA. *Water Res.*, v. 41, p. 168-176, 2007.
- Chen, G.; White, P.A.; The mutagenic hazards of aquatic sediments: a review. *Mutation Research* 2004, 567, 151-225.
- Collins, C.H.; Braga, G.L.; Bonato, P.S. Introdução a Métodos Cromatográficos. Editora da Unicamp. Campinas. S.P. ed.6, p.279. 1995.
- CONAMA, 2004. Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004. Disponível em <http://www.mma.gov.br/conama>.
- CONAMA, 2004. Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução CONAMA nº.357 de 17 de Março de 2005. Brasília, 2005.
- Costa, A. F. de. 2001. Avaliação da contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos : 1-hidroxipireno–urinário. 2001. Dissertação de Mestrado-Centro de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana da Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro.
- Cuadros - Rodríguez L., Gámiz-Gracia L., Almansa-López E.M, Bosque-Sendra J.M. 2001. Calibration in chemical measurement processes (II): A methodological approach. *Trends Anal. Chem.*, 20:620-636.

- Duke, N.C.; Bursns, K.A.; Swannell, R.P.J.; Dalhaus, O.; Rupp, R.J., Dispersant use and a bioremediation strategy as alternate means of reducing impacts of large oil spills on mangroves: the Glandstone field trials. *Marine Pollution Bulletin* 2000, 41, 7-12, pp 403-412.
- Eganhouse, E. P. 1997. Molecular markers and environmental organic geochemistry: An overview. *Environmental Geochemistry*. American Chemical Society, Washington.
- Elias, V.O.; Simoneit, B.R.; Cardoso, J.N. Even n-alkane predominances on the Amazon Shelf and a Northeast Pacific hydrothermal system. *Naturwissenschaften*, v. 84, p. 415-420, 1997.
- Elias, V. O.; Simoneit, B. R. T.; PEREIRA, A. S.; CARDOSO, J. N. High Temperature Gas Chromatography On A Glass Capillary Column And The Analysis Of Organic Tracers In Biomass Burning And Smoke Samples. *Journal of High Resolution Chromatography*, v. 21, p. 87-93, 1998.
- Farias, E.; Nascimento, F. S.; Ferreira, M. A. Estágio de Campo III: Área de Belém/Outeiro. Belém: Ed. UFPA, 198p, 1992.
- Fernández, P.; Vilanova, R.M.; Grimalt, J.O. Sediment fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in European high altitude mountain lakes. *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, p. 3716-3722, 1999.
- Fernades, M. Atenuação natural da contaminação de aquífero submetido a dERramamento de gasolina. Florianópolis, 2002. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
- Garban, B.; Blanchoud, H.; Massei, A.M.; Chevreuil, M.; Ollivon, D., Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment* 2002, 36, 5395–5403.
- Gesamp (IMO/FAO/UNESCO/WMO/IAEA/UNEP Joint Group of experts on the scientific aspects of marine pollution). Impact of oil and related chemicals and wastes on the marine environmentat. *Rep.Stud.GESAMP*, 50,180p., 1993.
- Grosjean, D. Atmospheric chemistry of biogenic hydrocarbon: Relevance to the Amazon *Química Nova*, v. 18, n. 2, p. 184-201, 1995.
- Guinan J, Charlesworth M, Service, Olivier T. Sources and geochemical constraints pf polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of two Northem Irish Sea-loughs. *Mar Pollut Bull* 2001; 42: 1073-81.

- IDESP. 1990. Belém: Um Estudo Ambiental do Estuário Guajarino. 154p. (Relatório de Pesquisa, 17).
- IARC – International Agency for Research on Cancer. 2008. Agents reviewed by the IARC Monographs, 1-99. Disponível em: (<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/crthallalph.php>). Acesso em: 21 ago. 2008.
- IUPAC. Use of the terms “recovery” and “apparent recovery” in analytical procedures. *Pure and Applied Chemistry*, 2002, v. 74, p. 2201 – 2205.
- Instituto Nacional De Metrologia, Normalização E Qualidade Industrial (INMETRO). 2003. Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos, DOQ-CGCRE-008.
- International Standard Organization. 1999. General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories, ISO/IEC 17025.
- Ingersoll, C.G.; MacDonald, D.D.; Wang, N.; Crane, J.L.; Field, L.J.; Haverland, P.S.; Kemble, N.E.; Lindskoog, R.A.; Severn, C.; Smorong, D.E. Predictions of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, n. 41, p. 8-21, 2001.
- Kennish, M.J., Pollution impacts on marine biotic communities. Boca Raton: CRC Press, 1997, 310.
- Khalili, N.R., Scheff, P.A., Holsen, T.M., PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment* 1995, 29, 533–542.
- Laflamme R. E. and Hites R. A. Tetra- and pentacyclic, naturally-occurring, aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 43, p. 1687- 1691, 1979.
- Lanças, F.; *Extração em Fase Sólida (SPE)*, 4º ed., Editora RiMa: São Paulo 2004a, 6-32.
- Lanças, F.; *Validação de métodos cromatográficos de análise*. Editora RiMa: São Paulo 2004b, 9-28.
- Lebre, D. T. Desenvolvimento de metodologia para a determinação de herbicidas e inseticidas em águas superficiais utilizando extração líquido-sólido e cromatografia líquida de alta eficiência. 2000. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- Leite F. 2008. *Validação de análise química*. 5a ed.; Editora Átomo, Campinas, SP.

- Lima, A. L. C.; Molecular and Isotopic Records of Combustion Inputs to the Environment Over the Last 250 Years. Tese de Doutorado - Chemical Oceanography and Environmental Engineering, Massachusetts Institute of Technology Cambridge, 2004, 267.
- Lima, E.A.R.; Fontes e distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em sedimentos de fundo e testemunhos sedimentares da Zona Costeira Amazônica: Regiões de Belém e Barcarena (PA) e Santana (AP). Tese de Doutorado da Universidade Federal Fluminense, 2009. 78p.
- Long, L.G.; Winzford, J.D. Limit of Detection: A closer at the IUPAC definition. *Analytical Chemistry*, v.55, n.7, p.712-A-724-A, 1983.
- Long, E.R., MacDonald D.D., Smith S.I., Calder F.D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuary sediments. *Environ Manage* 1995; 19:81 - 97
- Macdonald R.W., Barrie L.A., Bidleman T.F., Diamond M.L., Gregor D.J., Semkin R.G., Strachan W.M.J., Li Y.F., Wania F., Alaee M., Alexeeva L.B., Backus S.M., Bailey R., Bowers J.M., Gobeil C., Halsall C.J., Harner T., Hoff J.T., Jantunen L.M.M., Lockhart W.L., Mackay D., Muir D.C.G., Pudykiewicz J., Reimer K.J., Smith J.N., Stern G.A., Schroeder W.H., Wagemann R., Yunker M.B. 2000. Contaminants in the Canadian arctic: 5 year of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *The science of the total environment*, 254:93-234.
- Macdonald, R.W.; Harner; T.T.; Fyfe, J., Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Science of the Total Environment* 2005, 342, 5– 86.
- Manoli E. & Samara E. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural Waters: sources, occurrence and analysis. *Trends Anal. Chem.*, **18(6)**:417-428.
- Martins C.C. 2005. Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimentos do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: Um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. Tese Doutorado, Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, SP, 215 p.
- Marty J.-C. e Saliot A. (1982) Aerosols in equatorial air: n-alkanes as a function of particle size. *Nature* 298, 144-147.
- Mastral A.M., Garcia T., Callen M.S. Lopez J.M., Navarro M.V., Murillo R., Galban J. 2002. Three-ring PAH removal from waste hot gas by sorbents: influence of the sorbent characteristics. *Environ. Sci. Technol*, **36**:1821–1826.

- Medeiros, P. M.; Bicego, M. C.; Castelão, R. M.; Rosso, C. D.; Fillmann, G.; Zamboni, A. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environment International*, v. 31, p. 77-87, 2005.
- Meire, R.O.; Azeredo, A.; Pereira, M.S.; Torres, J. P. M.; Malm, O.; Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in sediment of national parks in southeast Brazil. *Chemosphere* 73, 2008, S180–S185.
- Meniconi, M.F.G. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixe. Natal, 213p. (Tese Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- Mendes A.C., Silva C.A., Frazão E.P., Gregório A.M.S. 2005. Análise batimétrica da Baía de Guajará, Belém /Pa. Workshop do Projeto PIATAM. Manaus/AM. 1 CD-ROM
- Miranda, L.B.; Castro, B.M.; Kjerfve, B., Princípios de oceanografia Física de estuários. SãoPaulo, SP., Edusp. 2002.
- Monterio, L. D. A.; MOTA, M. A. S. da. 2010. Análise da variação da temperatura e precipitação em Belém em anos de El Niño e La Niña. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, 16. Belém. *Anais eletrônicos*...Belém: UFPA. Disponível em: http://www.cbmet2010.com/anais/artigos/45_86466.pdf. Acessado em: 26/09/2013.
- Moraes, B. C.; *et al.* 2005. Variação espacial e temporal da precipitação no Estado do Pará. *Acta Amazônica*. **35**(2): 207-214.
- Muniz. P., Danulat E, Yannicelli B, Garcia-Alonso J, Medina G, Bicego MC, Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevidep Harbour (Uruguay). *Environ Int* 2004, 29: 1019 – 28.
- Netto, A. D. P.; Moreira J. C.; Dias A. E. X. O.; Baiarek J.; Arbillilla G.; Olivier. A. S.; Perreira L. F. V. 2000. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos Aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. *Química Nova*. **23**(6):765–773.
- Neff, J. M.; Bioaccumulation in Marine Organisms. Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water. Elsevier Science Publishers, Amsterdam. 2002, 452 p. GESAMP (1993) Impact of oil and related chemicals and wastes on the marine environment. Report and Studies n.50, 180p
- Ngabe, B.; Bidleman, T.F.; Scott, G.I., Polycyclic aromatic hydrocarbons in storm runoff from urban and coastal South Carolina. *The Science of the Total Environment* 2000, 255, 1-9.

- NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health. Pocket Guide to Chemical Hazards. <http://www.cdc.gov/niosh/npg.html>, (acessado em janeiro de 2007).
- Notar M., Leskov H., Faganelli J. 2001. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 42:36-44.
- Nudi, A. H.; Avaliação da contaminação de manguezais da Baía de Guanabara utilizando caranguejos *Ucides cordatus* como bioindicador de poluentes de petróleo e desenvolvimento de metodologias de análises. Tese (Doutorado em Química Analítica), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), 2005, 232.
- Ockenden, W.A.; Breivik, K.; Meijer, S.N.; Steinnes, E.; Sweetman, A.J.; Jones, K.C. The global re-cycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils. *Environ. Pollut.*, n. 121, p. 75-80, 2003.
- Oliveira, T.C.S. Caracterização de marcadores moleculares e uso de diferentes proxies para estudo do registro de combustão em sedimento na Amazônia Central (Coari- Manaus). Rio de Janeiro, 2008. 193p. (Tese Doutorado). Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- Onuska, F. I., 1989. *Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples*. In: AFGHAN, B. K. e CHAU, A. S. Y. (ed.) *Analysis of trace organics in the aquatic environment*. Boca Raton, Florida, CRC Press, Inc.
- Payne, J.R; Clayton, JR., J.R.; Kirstein, B.E., Oil/Suspended Particulate Material Interactions and Sedimentation. *Spill Science & Technology Bulletin* 2003, 8-2, 201–221.
- PARÁ. Secretaria de Indústria, Comércio e Mineração. Plano Diretor de Mineração em áreas Urbanas. Região Metropolitana de Belém e Adjacências. (Relatório Final). Belém. 157p, 1995.
- Pereira, S.F.P.; Belo, M. A. P.; Guimiarães, R.; Carvalho, A.S.C.; Saraiva, A.C.F.; Favacho, K.; Dias, E. G. Avaliação da qualidade da água do Rio Guamá e da Bacia do Guajará em Belém, através de parâmetros bioquímicos e físico-químicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 43, Ouro Preto, 2003. Anais... Ouro Preto, 2003.
- Pinheiro R.V.L. 1987 Estudo hidrodinâmico e sedimentológico do Estuário Guajará – Belém (PA). Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) – Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém-PA, 164 p.
- Peters, K.E.; Moldowan, J.M. (1993) – *The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments* – Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 362p

- Portz, L. C., Seyffert, B. H. & Fillmann, G.; Distribuição de hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de cinco estuários da costa brasileira (Projeto Recos - Instituto do Milênio). Anais do XII Congresso Latino Americano de Ciências do Mar - XII COLACMAR. Associação Brasileira de Oceanografia - AOCEANO, Florianópolis - SC. 2007.
- Qiao, M.; Wang, C.; Huang, S.; Wang, D. & Wang, Z. "Composition, sources and potencial toxicological significance of PAHs in surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China". *Environmental International*, 32: 28, 2006.
- Queiroz, R.; Popp, P.; Urrutia, R.; Bauter, C.; Araneda, A.; Treutler, H.C.; Barra, R.; PAH fluxes in the Laja lake os south central Chile Andes over the last 50 years: Evidence from a dated sediment core. *Science of the Total Environment*. 2005, 349(1-3): 150-160.
- Ramsay, M.A.; Swannell, R.P.J.; Shipton, W. A.; Duke, N.C.; Hill, R.T., Effect of bioremediation on the microbial community in oiled mangrove sediments. *Marine Pollution Bulletin* 2000, 41, 413-419.
- Ribani, M.; Bottoli, C.B.G.; Colins, C.H.; Jardim, I.C.S.F.; Melo, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, p. 771 – 780, . 2004.
- Rossetti D.F. 2001. Late Cenozoic Sedimentary Evolution in Northeastern Pará, Brazil, Within The Context of Sea Level Changes. *Journal of South American Earth Sciences*, 14(1):77-89.
- Santos, F.J.; Galceran, M.T. The application of gas chromatography to environmental analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 21, n. 9-10, 2002.
- Schwarzenbach, R.P.; Gschwend, P.M., Imrodem, D.M., *Environmental organic chemistry*. A Wiley-Interscience, Nwe York. 1993.
- Seruto C., Sapozhnikova Y., Schlenk D. 2005. Evaluation of the relationships between biochemical endpoints of PAH exposure and physiological endpoints of reproduction in male California Halibut (*Paralichthys californicus*) exposed to sediments from a natural oil seep. *Mar. Environ. Res.* 60:454-464.
- Silmoneit, B.R.T. "Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and trasport: a reveiw". *Int. J. Anal. Chem*, 23: 207, 1986.
- Silva, D. A. M.; Avaliação da contaminação por petróleo no Canal de São Sebastião, São Paulo: marcadores geoquímicos e metabólitos de compostos aromáticos. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto Oceanográfico - USP, 2005, 137 p.

- Silva, T.F.; Azevedo, D.A.; Aquino Neto, F.R. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brasil. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 18, n. 3, p. 628-637, 2007.
- Silva, C. D. L.; Estudo da distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos sedimentos de fundo da baía do Guajará, porto de Miramar, Belém (PA). Dissertação Mestrado). Universidade Federal do Pará, PA, 2012, 79 p.
- Silvério, P.F. Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimento de campo e de laboratório. São Carlos, 2003. (Tese Doutorado). Universidade de São Carlos, SP.
- Simoneit, B.R.T.; Elias, V.O. (2000) – Organic tracers from biomass burning in atmospheric particulate matter over the ocean – *Marine Chemistry* 69, 301 – 312.
- Stout, S.A.; Magar, V.S.; Uhler, R.M.; Ickes, J.; Abbott, J.; Brenner, R. Characterization of naturally occurring and anthropogenic PAHs in urban sediments: Wycoff/Eagle Harbor Superfund site. *Environ Forens.* v. 2, p. 287–300, 2001.
- Stolyhwo A. & Sikorski Z.E. 2005. Polycyclic Aromatics Hydrocarbons in smoked fish – A critical review. *Food Chemistry*, 91:303-311.
- Tolosa, I., Morais, S., Sheikholeslami, M. R., Villeneuve, J. P., Bartocci, J., Cattini, C.; Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 48, p. 44-60.
- Torres, J.P.M.; Malm, O.; Vieira, E.D.R.; Koopmans, G.F. Organic micropollutants on river sediments from Rio de Janeiro State, Southeast Brazil. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 18, n. 2, p. 477-488, 2002.
- Vasconcelos, P.C.; Artaxo, P.E.; Ciccioli, P.; Cecinato, A.; Brancaleoni, E.; FRATTONI, M. Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no aterial particulado da atmosfera amazônica. *Química Nova*, v. 21, n. 4, p. 385- 393, 1998.
- Veiga, I.G. Avaliação da Origem dos Hidrocarbonetos em Sedimentos Superficiais de Manguezais da Região Norte da Baía de Todos os Santos/ Bahia. Macaé, Centro de Ciência e Tecnologia – UENF, 2003. Dissertação de mestrado, 205 p.
- Venturini, N.; Tommasi, L.R., Polycyclic aromatic hydrocarbons and changes in the trophic structure of polychaete assemblages in sediments of Todos os Santos Bay, Northeastern, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 2004, 48, 97–107.
- Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E. *Química orgânica: estrutura e função*. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.

UNEP, "Global Environment Outlook 3", Earthscan Publications Ltd., 2002

USEPA, 2006. Water Quality Criteria. Disponível em: <http://www.epa.gov/waterscience/criteria/wqcriteria.html>.

Wang, Z.; Fingas, M.; Pages, D.S. Oil spill identification. *Journal of Chromatography, A*, v. 43, p. 369-411, 1999.

Wilcker, W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil—a review. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* v. 163, p. 229– 248, 2000.

Wilcke, W.; Amelung, W.; Martius, C.; Garcia, M.V.B.; Zech, W. Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian rain forest. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* v. 163, p. 27-30, 2000.

Wilcke W, Amelung W, Krauss M, Martius C, Bandeira A and Garcia MVB. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil. *Org. Geochem.*, v. 34, p. 1405-1417, 2003.

Yim, U.H.; Hong, S.H.; Shim, W.J.; Oh, J.R.; Chang, M.; Spatio-temporal distribution and characteristics of PAHs in sediments from Masan Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin* 2005, 50, 319–326.

Youngblood N.W. & Blumer M. 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments. *Science*, 188:53-55.

Yu, Ming – Ho. *Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants*, 2 ed. New York : Editora CRC Press, 2004. P 36 -41.

Yunker M.B., Macdonald R.W.; Ogyette, D.; Paton, D.W.; Fowler, B.R.; Sullivan, D.; Boyd, J. 2000. Natural and Anthropogenic inputs of hydrocarbons using PAH as tracers. The Fraser River Basin and Strait of Georgia 1987-1997, Report DOE FRAP, Environment Canada and Fisheries and Ocean Canadá, Vancouver, BC, 128p.

Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S. 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33:489- 515.

Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. *Organic Geochemistry* 2003, 34, 1429–1454.

Walker, W.J.; McNutt, R.P.; Maslanka, C.A.K., The potential contribution of urban runoff to surface sediments of the Passaic River: source and chemical characteristic. *Chemosphere* 1999, 38, 363-377.

Zhang, J.; Cai, L.; Yuan, D.; Chen, M., Distribution and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in Mangrove surficial sediments of Deep Bay, China. *Marine Pollution Bulletin* 2004, 49, 479-486.



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

PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de

Silvana do Socorro Veloso Sodré

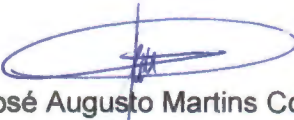
A banca examinadora da Tese de Doutorado de **Silvana do Socorro Veloso Sodré**, orientanda do Prof. Dr. José Augusto Martins Correa (UFPA), e composta pelos professores doutores Maria Olímpia de Oliveira Rezende (USP), José Roberto Zamian (UFPA), Silvia Keiko Kawakami (UFPA) e Vanda Porpino Lemos (UFPA) após apresentação da sua tese, intitulada: **“DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO E AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO POR HPAs EM SEDIMENTOS DA BAÍA DO GUAJARÁ, BELÉM-PARÁ”** emite o seguinte parecer:

A candidata apresentou um documento que atende às exigências básicas para uma tese de doutorado.

Ela realizou sua apresentação de forma clara, organizada e segura. Na arguição mostrou domínio da temática abordada e respondeu as perguntas formuladas pela banca.

Com base no exposto, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

Belém, 31 de março de 2014


Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA)


Prof.ª Dr.ª Maria Olímpia de Oliveira Rezende (USP)


Prof. Dr. José Roberto Zamian (UFPA)


Prof.ª Dr.ª Silvia Keiko Kawakami (UFPA)


Prof.ª Dr.ª Vanda Porpino Lemos (UFPA)