



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 429

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM
SEDIMENTOS E ORGANISMOS BENTÔNICOS DO TERMINAL DE
MIRAMAR (BAÍA DO GUAJARÁ – BELÉM – PARÁ – AMAZÔNIA)**

i

Dissertação apresentada por:

CAMILA CARNEIRO DOS SANTOS

Orientador: Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO M. CORRÊA (UFPA)

**BELÉM/PARÁ
2014**



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

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM
SEDIMENTOS E ORGANISMOS BENTÔNICOS DO TERMINAL DE
MIRAMAR (BAÍA DO GUAJARÁ – BELÉM – PARÁ – AMAZÔNIA)**

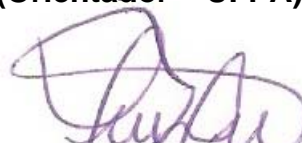
DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR
CAMILA CARNEIRO DOS SANTOS

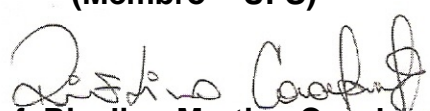
Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA

Data da Aprovação: 14 / 01 / 2014

Banca Examinadora:


Prof. José Augusto Martins Corrêa
(Orientador – UFPA)


Prof. Flaviana Cardoso Damasceno
(Membro – UFS)


Prof. Rivelino Martins Cavalcante
(Membro – UFC)

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Santos, Camila Carneiro dos, 1990-

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos e organismos bentônicos do Terminal de Miramar (Baía do Guajará - Belém - Pará - Amazônia) / Camila Carneiro dos Santos. - 2013.

Orientador: José Augusto Martins Corrêa.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, 2013.

1. Sedimentos (Geologia) - Guajará, Baía de (PA). 2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - Aspectos ambientais. 3. Estuários - Guajará, Baía de (PA) - Aspectos ambientais. I. Título.

CDD 22. ed. 551.354098115

Aos meus amados pais,
eternos companheiros e educadores.

*“O sucesso não é o final, o fracasso não é fatal:
o que conta é a coragem para seguir em frente.”*

Mestre Ariévlis

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus que sempre iluminou o meu caminho, o que não foi diferente durante mais esta caminhada.

Aos meus pais, Galeze e Maria Amélia, irmã, Nat e noivo Glauber pela maneira especial de me darem força e coragem, incentivando nos momentos difíceis. Amo vocês!

Ao meu orientador Prof Dr José Augusto pela atenção, confiança e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Às Professoras Dra Elina Caramão (UNIT Aracaju) e Dra Flaviana Damasceno (UFS) pelo acolhimento, orientação, atenção e conhecimentos passados.

Ao Programa de Pós-Graduação pela estrutura e apoio financeiro para a execução deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudo.

Aos amigos Bruno, Glauber, John, Marina, Yuri, Youssef e Álvaro que me ajudaram nas árduas expedições de campo.

Aos colegas que fiz durante o período em que estive no Lab. de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes da UFS e que tanto me ajudaram, em especial ao Michel, Lukas e Mozart.

À Prof^a Susy Eli Gouveia pela amizade e oportunidade de ministrar em conjunto com a mesma a disciplina Oceanografia Química de Estuários (Faculdade de Oceanografia).

Aos Professores do Instituto de Geociências pelo apoio e conhecimentos adquiridos.

Aos funcionários do Instituto de Geociências pela atenção e ajuda recebidas.

Aos colegas que entraram comigo no mestrado pela amizade e por me tornarem uma pessoa mais confiante e profissional. Sorte e perseverança a todos nós!

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΣHPA	Quantidade total de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
ΣHPAs_{MED}	Média da ΣHPA
%Rec	Percentual de Recuperação
Ant	Antraceno
BaA	Benzo(a)antraceno
BghiP	Benzo(g,h,i)perileno
Cri	Criseno
CYP	Citocromo P450
DCM	Diclorometano
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
Fen	Fenantreno
Fl	Fluoranteno
GC	Cromatografia Gasosa / Cromatógrafo Gasoso
GC/MS	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrômetro de Massas
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HC	Hidrocarboneto
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
Ind	Indeno(1,2,3cd)pireno
LC	Cromatografia Líquida
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MO	Matéria Orgânica
Naf	Naftaleno
ND	Não Detectado

PI	Padrão Interno
Py	Pireno
TEMIR	Terminal Petroquímico de Miramar
TPV	Temperatura Programada de Vaporização
TR	Tempo de Retenção
UNIT	Universidade Tiradentes – Aracaju
UFPA	Universidade Federal do Pará
UFS	Universidade Federal de Sergipe

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Tipos e quantidades médias das cargas mais exportadas pelo TEMIR nos últimos cinco anos	10
FIGURA 2	Tipos e quantidades médias das cargas mais importadas pelo TEMIR nos últimos cinco anos	10
FIGURA 3	Classificação genérica dos hidrocarbonetos (VOLLHARDT; SCHORE, 2004)	14
FIGURA 4	Esquema geral do transporte de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos entre as esferas terrestres (modificado de MINGHO; TSUNODA, 2005)	16
FIGURA 5	Esquema generalizado dos processos de biotransformação e de eliminação de HPAs em poliquetas (JÖRGENSEN et al., 2008)	23
FIGURA 6	Classificação dos métodos cromatográficos segundo o modo de separação, com destaque para o método que será utilizado neste trabalho (SKOOG; HOLLER; CROUCH, op. cit.)	25
FIGURA 7	Componentes básicos de um cromatógrafo gasoso; a) cilindro do gás de arraste mantido sob alta pressão, b) injetor, c) coluna, d) detector e e) registrador (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998)	25
FIGURA 8	Pier do Terminal de Petroquímico de Miramar (TEMIR), Belém-PA	35
FIGURA 9	Área de estudo, baía do Guajará, com destaque aos pontos de amostragem no Terminal de Miramar (TEMIR)	36
FIGURA 10	Draga do tipo Petersen utilizada na coleta das amostras de sedimento	37
FIGURA 11	(A) Triagem inicial do material amostrado e (B) separação manual dos organismos	38
FIGURA 12	Poliqueta <i>Namalycastis abiuma</i>	39
FIGURA 13	Liofilização das amostras biológicas e de sedimento	40
FIGURA 14	Extração dos HPAs por banho em ultrassom	41
FIGURA 15	(A) Troca de solventes em evaporador rotativo e sob (B) fluxo	

	de nitrogênio	41
FIGURA 16	Coluna otimizada para os processos de clean up e fracionamento	43
FIGURA 17	Cromatógrafo GCMS – QP2010 Shimadzu	45
FIGURA 18	Fluxograma do processo de tratamento das amostras até a injeção no GC/MS	45
FIGURA 19	Fluxograma do tratamento das amostras de sedimento	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Os 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) considerados como prioritários em estudos ambientais de acordo com a EPA (1986)	14
Tabela 2	Origem dos HPAs e sua relação com a razão entre as massas dos mesmos	18
Tabela 3	Caracterização granulométrica e de MO presente nos sedimentos do TEMIR	48
Tabela 4	Concentração (ng g^{-1}) dos 16 HPAs estudados, Σ HPAs, Σ HPAs leves, Σ HPAs pesados e %Rec encontrados nos sedimentos do TEMIR; ND = não detectado	50
Tabela 5	Σ HPAs em diferentes sedimentos de áreas urbanas e industrializadas	52
Tabela 6	Concentração (ng g^{-1}) média individual dos HPAs, média da Σ HPAs e média Σ HPAs leves e pesados encontradas nos poliquetas <i>Namalycastis abiuma</i> durante os períodos seco e chuvoso e a recuperação média do método utilizado	53
Tabela 7	Dados sobre a Σ HPA em diferentes matrizes biológicas	54
Tabela 8	Comparação entre os HPAs identificados nos sedimentos e nos poliquetas <i>Namalycastis abiuma</i> durante os dois períodos estudados	56
Tabela 9	Limites de detecção e quantificação (ng g^{-1}) dos 16 HPAs estudados estabelecidos para o equipamento GCMS – QP2010 Shimadzu	57

RESUMO

Na baía de Guajará, foz do Rio Amazonas, localizam-se a capital do estado do Pará (Belém) e sua região metropolitana. Há nesta área um intenso tráfego de embarcações, assim como transporte e venda de combustíveis em postos flutuantes e atividades relacionadas ao armazenamento e transporte de derivados de petróleo no Terminal Petroquímico de Miramar (TEMIR). Pequenos derrames e descartes de combustíveis na água podem servir como fontes pontuais de poluição por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Os HPAs são compostos orgânicos gerados pela combustão incompleta da matéria orgânica e encontram-se entre os contaminantes de maior interesse em estudos ambientais devido ao seu potencial mutagênico e carcinogênico. Uma forma de detectar e avaliar o impacto dos HPAs em um ambiente é através do uso de biomonitores, entretanto as análises quali e quantitativa nos sedimentos são mais amplamente utilizadas. O presente trabalho teve como objetivo avaliar, através de Cromatografia Gasosa acoplada à um Espectrômetro de Massas (GC/MS), os 16 HPAs considerados como prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos em sedimentos e nos organismos bentônicos (*Namalycastis abiuma*) do TEMIR. Foram realizadas expedições de campo em dezembro de 2012, março, maio e junho de 2013 representando os períodos seco, chuvoso (duas coletas) e seco, sucessivamente. Os teores de sedimentos finos dominaram em ambos os períodos de amostragem e a %Finos da baía do Guajará apresenta uma relação diretamente proporcional com a %MO. Com relação aos 16 HPAs estudados, 10 foram detectados nas amostras de sedimento do período chuvoso e 8 nas da estação menos chuvosa. Mesmo com uma menor diversidade de compostos aromáticos, os sedimentos amostrados durante o período seco apresentam maior Σ HPAs ($1.351,43 \text{ ng g}^{-1}$) do que os do período chuvoso ($263,99 \text{ ng g}^{-1}$), o que pode estar relacionado com o aumento da hidrodinâmica da baía do Guajará neste último período. A análise de correlação indicou que a Σ HPAs não parece ser influenciada pelas %Finos e %MO. O benzo(a)pireno representou 87% da Σ HPAs durante o período chuvoso, os demais HPAs apresentaram percentual $\leq 3\%$. Durante o outro período destacaram-se: o pireno (18% da Σ HPAs), o fluoranteno (16%), o criseno, o benzo(b)fluoranteno (15%) e o benzo(a)pireno (11%). O uso da razão geoquímica para a interpretação de prováveis origens dos HPAs indicou que o TEMIR apresenta um predomínio de

aromáticos de origem pirolítica. As atividades possivelmente responsáveis pelos teores de HPAs observados nos sedimentos e nos organismos bentônicos do TEMIR são o lançamento de efluentes domésticos sem tratamento prévio e particulados provenientes da emissão por carros e embarcações de pequeno e médio porte. A Σ HPAs parece influenciar a densidade dos poliquetas, pois foi observada uma redução de cerca de 50% no número de organismos durante o período seco quanto foi observado maior valor da Σ HPAs nos organismos. Dentre os 16 HPAs estudados, 11 foram detectados nos poliquetas durante o período seco (Σ HPAs_{MED}= 848,71 ng g⁻¹) e 10 durante a estação chuvosa (Σ HPAs_{MED}= 141,85 ng g⁻¹). Destacaram-se na estação menos chuvosa: o indeno(1,2,3-c,d)pireno (47%) e o pireno (23%). Enquanto que no período chuvoso: o pireno (23%), o criseno (17%), o fluoreno (17%) e o fluoranteno (13%), O %Rec obtido foi >>100% indicando um efeito de matriz e reduzindo precisão quantitativa dos resultados. O uso do poliqueta *N. abiuma* como biomonitor da poluição por HPAs em estuários não parece ser eficiente quando se tem um período amostral limitado, já que a coleta dos mesmos requer um grande esforço para obtenção de uma pequena quantidade de massa e o mesmo ainda acarreta em um efeito de matriz na análise cromatográfica (%Rec do método >> 100%) que pode vir a não ser corrigido por conta da pouca disponibilidade de massa amostral. Trabalhos com maior número amostral, que possibilitem análises estatísticas aprofundadas, e que abranjam outros pontos de coleta ao longo da baía do Guajará são necessários para comprovar matematicamente o que foi exposto nesta dissertação.

Palavras-chave: Sedimentos, Poliqueta, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Qualidade Ambiental, Estuário Amazônico.

ABSTRACT

In Guajará bay, mouth of the Amazon River, is located the capital of Pará state (Belém) and its metropolitan area. Exists in this area an intense boat traffic, as well as transportation and sale of fuels in floating docks and activities related to the storage and transportation of oil in Miramar Petrochemical Terminal (TEMIR). Small spills and discharges of oil in water can serve as sources of pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). PAHs are organic compounds generated by incomplete combustion of organic matter (OM) and are among the contaminants of most interest in environmental studies due to their mutagenic and carcinogenic potential. One way to detect and evaluate the impact of PAHs in an environment is using biomonitors, however the qualitative and quantitative analysis in sediments are most widely used. This study aimed to evaluate, by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), the 16 PAHs considered as priority by the Environmental Protection Agency of the United States in sediments and benthic organisms (*Namalicastys abiuma*) of TEMIR. Field expeditions were carried out in December 2012, March, May and June 2013 representing the dried, wet (two samples) and dried seasons successively. Fine sediments levels dominated in both sampling periods and the %Fines in Guajará bays has a direct relationship to the %OM. In relation to the 16 PAHs studied, 10 of them were detected in the wet season sediments samples and 8 in the dried season. Even with a low diversity of aromatic compounds, sediment samples of the dried season presented greater Σ HPAs ($1.351,43 \text{ ng g}^{-1}$) than the sediments of the wet season ($263,99 \text{ ng g}^{-1}$), which can be related to the increased hydrodynamic in Guajará bay this last period. Correlation analysis indicated that Σ HPAs not seem to be influenced by %Fine and %OM. Benzo(a)pyrene accounted for 87% of Σ HPAs during the wet season, the other PAHs showed percentage $\leq 3\%$. During the other period stood out: pyrene (18% of Σ HPAs) fluoranthene (16%), the chrysene, benzo(b)fluoranthene (15%) and benzo(a)pyrene (11%). The use of the geochemical reason to interpret likely sources of PAHs indicated that there is a predominance of aromatics from pyrolytic origin in TEMIR. The activities that may be responsible for the PAHs levels observed in sediments and benthic organisms in TEMIR are the discharge of untreated domestic sewage and the emissions of particulates from cars and small/medium boats. The Σ HPAs seems to influence the density of polychaetes because a reduction of about 50% in the

number of organisms was observed during the dry season when there was the greater amount of Σ HPAs in their body structure. Among the 16 PAHs studied, 11 were detected in the polychaetes during the dry season (Σ HPAs_{MED} = 848,71 ng g⁻¹) and 10 in the wet season (Σ HPAs_{MED} = 141,85 ng g⁻¹). Were highlighted during the dried season: indeno(1,2,3-c,d)pyrene (47%) and pyrene (23%). While in the wet season: pyrene (23%), chrysene (17%), fluorene (17%) and fluoranthene (13%). The %Rec obtained was >>100% indicating a matrix effect and reducing the quantitative accuracy of results. The use of the polychaete *N. abiuma* as biomonitor of pollution by PAHs in estuaries not seem to be effective when the sample period is limited, because collecting it requires a great effort to obtain a small amount of mass and it still results in a matrix effect in the chromatographic analysis (method %Rec >> 100%) that may not be corrected due to the restricted availability of sample mass. Studies with a larger number of samples, enabling depth statistical analysis, and covering other collection points in Guajará bay are required to prove mathematically that has been stated in this dissertation.

Keywords: Sediments, Polychaete, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Environmental Quality, Amazon Estuary.

SUMÁRIO

	DEDICATÓRIA	iv
	EPÍGRAFE	v
	AGRADECIMENTOS	vi
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	vii
	LISTA DE FIGURAS	ix
	LISTA DE TABELAS	xi
	RESUMO	xii
	ABSTRACT	xiv
1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO GERAL	5
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	6
3.1	BAÍA DO GUAJARÁ	6
3.2	GEOLOGIA	6
3.3	VEGETAÇÃO	7
3.4	CLIMA	8
3.5	HIDRODINÂMICA	8
3.6	TERMINAL PETROQUÍMICO DE MIRAMAR	9
4	REFERENCIAL TEÓRICO	11
4.1	PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS	11
4.2	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	11
4.2.1	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Estuários	15
4.2.2	Razões Geoquímicas Diagnósticas	17
4.3	BIOMONITORES COMO FERRAMENTA PARA ESTUDOS AMBIENTAIS	18

4.3.1	Poliquetas como Biomonitorios	20
4.4	BIOTRANSFORMAÇÃO DE HPAs EM POLIQUETAS	22
4.5	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTOMETRIA DE MASSAS	24
4.6	EFEITO DE MATRIZ	26
4.6.1	Fatores que Influenciam no Efeito de Matriz	27
4.6.1.1	Injetor	28
4.6.1.2	Coluna Cromatográfica e Detector	29
4.6.1.3	Propriedades da Matriz	29
4.6.2	Métodos para Minimizar o Efeito de Matriz	30
4.6.2.1	Curva Analítica da Matriz	30
4.6.2.2	Formas de Injeção	30
4.6.2.3	Analitos Protetores	32
4.6.2.4	Limpeza dos Extratos	33
4.6.2.5	Método de Adição do Padrão	34
5	MATERIAIS E MÉTODOS	35
5.1	LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	35
5.2	AMOSTRAGEM	37
5.2.1	Material Biológico	37
5.2.2	Sedimento	38
5.3	ANÁLISES DE LABORATÓRIO	38
5.3.1	Cuidados Analíticos	39
5.3.2	Preparação do Material Biológico e do Sedimento	39
5.3.3	Extração	40
5.3.4	Clean Up e Fracionamento	42
5.3.4.1	Montagem da coluna de Clean Up	42
5.3.4.2	Troca de Solvente da Coluna, Clean Up e Fracionamento	43

5.3.4.3	Adição do Padrão Interno (PI)	44
5.3.5	Determinação dos HPAs por GC/MS	44
5.3.6	Análise Granulométrica e de Matéria Orgânica	46
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
6.1	SEDIMENTO	48
6.2	POLQUETAS	52
6.3	RELAÇÃO ENTRE SEDIMENTOS E POLQUETAS	55
6.4	LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO	57
7	CONCLUSÃO	58
	REFERÊNCIAS	60
	ANEXOS	78
	ANEXO A - PREPARO DO MATERIAL PARA O CLEAN UP	79
	ANEXO B – CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA OS HPAs	80
	ANEXO C – JANELAS OU GRUPOS, PIs E TEMPOS DE RETENÇÃO (TRs)	82
	ANEXO D – CORREÇÃO DOS DADOS DE %FINOS, %MO E ΣHPAs NOS SEDIMENTOS DO TEMIR (PERÍODO SECO)	83
	ANEXO E – RAZÕES GEOQUÍMICAS E POSSÍVEL ORIGEM DOS HPAs PRESENTES NOS SEDIMENTOS DO TEMIR	84
	ANEXO F – CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DOS HPAs, ΣHPAs E ΣHPAs LEVES E PESADOS NOS POLQUETAS DURANTE OS DIFERENTES PERÍODOS DE AMOSTRAGEM OS PERCENTUAIS DE RECUPERAÇÃO DO MÉTODO	85

1 INTRODUÇÃO

Estuários são corpos de água costeiros semifechados com livre conexão com o oceano, estendem-se rio acima até o limite da influência da maré e em seu interior a água do mar é mensuravelmente diluída pela água doce oriunda da drenagem continental (PRITCHARD, 1981). Os estuários constituem os únicos sistemas aquáticos onde ocorre a interação dinâmica entre as águas marinhas, as águas doces, o sistema terrestre e a atmosfera (DAY JR et al., 1989).

Este ambiente transicional representa um ecossistema de elevada importância biológica e socioeconômica. Sua abundante e diversificada comunidade, assim como a capacidade de renovação periódica de suas águas, faz com que esses ecossistemas sejam altamente produtivos (KNOX, 1986). Pela proximidade da costa, os estuários têm sido intensamente povoados e influenciados direta ou indiretamente por diversas atividades antrópicas (KNOX, op. cit.; KENNISH, 1986), a exemplo da introdução de poluentes que podem acarretar sua contaminação (MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002).

A Baía de Guajará situada na região flúvio-estuarina do Golfão Marajoara, foz do Rio Amazonas, recebe contribuição hídrica e sedimentar dos rios Guamá, Acará e Pará. Em suas margens localizam-se a capital do estado do Pará (Belém) e sua região metropolitana. O fato de a fundação da cidade de Belém ter acontecido às margens da Baía do Guajará fez com que essa área funcionasse como o principal polo econômico, social e industrial da cidade durante séculos, motivo pelo qual sua história está relacionada a uma degradação ambiental (BERREDO et al., 2003).

Há na área de estudo um intenso tráfego de embarcações, assim como transporte e venda de combustíveis em postos flutuantes e atividades relacionadas ao armazenamento e transporte de derivados de hidrocarbonetos no Terminal Petroquímico de Miramar (MIRANDA, 2006). Pequenos derrames e descartes de produtos derivados de petróleo na água podem servir como fontes pontuais de poluição por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais pesados comprometendo a biota existente na área devido à indução de efeitos genotóxicos e mutagênicos sobre organismos (LEME; MARIN-MORALES, 2007).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos gerados continuamente pela combustão incompleta da matéria orgânica, encontram-se entre os contaminantes de maior interesse no estudo da contaminação ambiental

em função do reconhecido potencial mutagênico e carcinogênico de muitos desses compostos, além de sua relativa persistência no meio e a possibilidade de bioacumulação. Vale ressaltar que os HPAs tem sua origem tanto natural quanto antropogênica.

A crescente dependência da sociedade pelos produtos do petróleo indica que a contaminação ambiental por HPAs tenderá a se manter ou aumentar nos próximos anos. Em vista da sua estabilidade química, da baixa solubilidade em água e forte tendência de sorção às partículas minerais e orgânicas (JACQUES; BENTO; CAMARGO, 2007), os HPAs apresentam um comportamento ambiental que resulta na sua resistência ao ataque microbiano e na conseqüente contaminação dos ecossistemas.

Uma forma de detectar e avaliar o impacto de poluentes em um ambiente é através do uso de biomonitores. A monitorização biológica da exposição aos agentes químicos significa a medida da substância xenobiótica ou de seus metabólitos em vários meios biológicos (AMORIM, 2003). Atualmente, diversos pesquisadores vêm desenvolvendo trabalhos que envolvam a avaliação da presença de HPAs em organismos.

Yoshimine e Carreira (2011) avaliaram a ocorrência desses compostos orgânicos em tecido de mexilhões cultivados na Baía de Ilha Grande (Rio de Janeiro) visando determinar a qualidade desse marisco para o consumo humano e verificar a saúde do ambiente. Wagener et al. (2011) analisaram concentrações de HPAs em amostras de água, sedimento e biota (mexilhão, camarão e peixe) para verificar possíveis conseqüências ambientais do derrame de óleo ocorrido junto à linha de costa na região de São Francisco do Sul (Santa Catarina). Soares et al. (2011) avaliaram a contaminação por HPAs em espécies de mangue da baía de Guanabara (Rio de Janeiro).

Sedimentos são reconhecidos como um sumidouro de contaminantes orgânicos, tais como os HPAs, que em virtude de sua natureza hidrofóbica são fortemente adsorvidos a particulados depositando-se no fundo de corpos aquosos, afetando a comunidade bentônica que os habita. A macrofauna (infauna) bentônica é um vetor importante no processo de transferência de contaminantes presentes nos sedimentos aos níveis tróficos superiores, uma vez que estes organismos são a principal fonte de alimento para peixes e crustáceos de considerável interesse econômico. Compreender e monitorar os impactos de poluentes na comunidade

bentônica tem, portanto, grande importância para o meio ambiente e à saúde humana (LEWIS; GALLOWAY, 2008).

Vermes poliquetas tendem a ser a fauna dominante em ambientes lamosos e estuarinos, no entanto, apesar da óbvia importância dos mesmos para fins de monitoramento ambiental, estes animais têm recebido pouca atenção no que diz respeito ao seu potencial de bioacumulação e às suas respostas genotóxicas diante da exposição a poluentes ambientais (LEWIS; GALLOWAY, op cit.).

Além dessa abordagem, diversos trabalhos vêm aplicando os hidrocarbonetos poliaromáticos alquilados (ou metilados) para caracterização da contaminação ambiental por petróleo, tais como Yunker et al. (1999), Meniconi et al. (2002), Pederzoli (2006) e Pinheiro (2007).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar, através de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas (GC/MS), as concentrações dos 16 HPAs considerados como prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) em sedimentos e nos organismos bentônicos (*Namalycastis abiuma*) do Terminal Petroquímico de Miramar (Baía do Guajará – Belém – Pará), local potencialmente contaminado por estes compostos.

A escolha do estudo de HPAs em poliquetas deve-se também aos trabalhos de Van Bernem (1982), Rozas, Minelo e Henry (2000), Peso-Aguiar et al. (2000) e Broedel (2004) que indicam uma maior resistência destes organismos aos efeitos contaminação por petróleo e seus derivados em estuários, aparecendo como grupos específicos preferenciais em condições ambientais impostas pela presença de óleo. No entanto, várias espécies de poliquetas não sobrevivem em concentrações superiores a 600 ppm de HPAs (HAYES et al., 1991).

A espécie *Namalycastis abiuma* é uma espécie de poliqueta não tubícola que vive em contato direto com o sedimento em ambientes ricos em matéria orgânica. Uma vez que muitos poluentes ao interagir com material particulado em suspensão acumulam-se conjuntamente modificando as características físicoquímicas do sedimento e causando impactos nos organismos aquáticos (NASCIMENTO et al., 2006), este animal torna-se um bom organismo biomonitor da qualidade do ambiente onde vive. *N. abiuma* foi utilizado por Oliveira (2009), Dergan et al. (2011) e Silva et al. (2011) como biomarcador na avaliação da qualidade hídrica do estuário do Guajará e tem se mostrado eficiente.

A importância ecológica associada ao potencial de contaminação da baía do Guajará faz com que a mesma se apresente como um ambiente adequado para o estudo e elaboração de novas metodologias que visem à avaliação do impacto causado por HPAs.

Pesquisas sobre o grau de bioacumulação de HPAs em organismos na baía do Guajará e na região amazônica são incipientes, portanto este trabalho pioneiro contribuirá na avaliação da qualidade ambiental do estuário guajarino e no estabelecimento de linhas de base para a composição de HPAs deste ecossistema.

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar a qualidade ambiental da Baía de Guajará (Belém-PA) através das análises quali e quantitativa de HPAs em biomonitores bentônicos (*Namalycastis abiuma*) e sedimentos do TEMIR, estabelecimento de linhas de base para a composição de HPAs neste estuário amazônico e eficiência da espécie *N. abiuma* como biomonitora destes compostos.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Adequar metodologias de coleta, acondicionamento e preparo de amostras de tecidos de organismos bentônicos para a análise HPAs;
- Adequar protocolos analíticos para a determinação de HPAs em matriz biológica por GC/MS;
- Trazer ao Laboratório de Cromatografia da UFPA conhecimentos técnicos sobre o equipamento GC/MS e softwares utilizados no tratamento de cromatogramas gerados por este equipamento;
- Determinar qualitativa e quantitativamente os 16 HPAs considerados como prioritários em estudos ambientais em poliquetas e sedimentos da baía do Guajará;
- Avaliar a utilização da espécie *N. abiuma* como biomonitora da qualidade de ambientes susceptíveis à contaminação por HPAs;
- Verificar a correlação das características do sedimento da área de estudo com os contaminantes investigados.

3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

3.1 BAÍA DO GUAJARÁ

A desembocadura do rio Amazonas abrange uma área de cerca de 60.000 km², onde na parte sul forma-se um estuário com mais de 200 km de extensão, que inclui a baía do Marajó e a porção sul do estuário do rio Pará, no qual está inserida a baía do Guajará, com aproximadamente 35 km de extensão (PINHEIRO, 1987).

Várias bacias hidrográficas sofrem influência da baía do Guajará dentre elas destacam-se as bacias Tamandaré, Comércio, Reduto, Armas, Una, Val-de-cães, Cajé, Tapanã e do Paracuri. O estuário Guajarino recebe efluentes de 30 km de drenagens naturais, em parte transformadas em canais, como o Una que é o mais longo dentre todos (SAUMA FILHO, 1996).

O estuário Guajarino é constituído por uma parte continental e uma região insular separadas por inúmeros rios, furos, igarapés e canais de maré. Na margem esquerda situam-se uma grande quantidade de ilhas, como a Ilha das Onças, Jararaca, Mirim, Combú e Jutuba, enquanto que na margem direita está a cidade de Belém (PINHEIRO, op. cit.).

A Baía do Guajará apresenta-se como um corpo de águas ligeiramente ácidas, raramente chegando a alcalina, com temperaturas elevadas, de pouca transparência e estreita faixa de variação nos teores de sais dissolvidos (PAIVA, 2006), além de ser dominada por mesomarés semi-diurnas com alcance médio de 3 m (SOUZA FILHO et al., 2004).

3.2 GEOLOGIA

O arcabouço estratigráfico das margens estuarinas da baía do Guajará, que compreendem a região de Belém e arredores, é caracterizado pelas formações Pirabas e Barreiras (CORRÊA, 2005). Assume-se uma coluna estratigráfica onde a cerca de 100-120 m da superfície encontram-se sedimentos Oligo-Miocênicos atribuídos à Formação Pirabas, predominantemente carbonática. Sobrepostos, em

profundidades entre 100 e 150 m, encontram-se sedimentos Terciários correlacionáveis ao Grupo Barreiras. Enquanto os depósitos carbonáticos são atribuídos aos ambientes de plataforma, laguna e de mangue, os sedimentos siliciclásticos da formação Barreiras são interpretados principalmente como produtos de amplas planícies entrecortadas por canais de maré (PARÁ, 2002).

No Quaternário, estaria repousando uma unidade atribuída ao Pleistoceno/Holoceno Médio Inferior, correlacionada aos "Sedimentos Pós-Barreiras" (PARÁ, op. cit.). Finalmente, no topo da seção, estariam os sedimentos recentes argilo-arenosos que exibem estrutura maciça. Seu contato com a formação Barreiras é marcado por nível com seixos e blocos principalmente lateríticos (SARAIVA, 2007).

Os sedimentos depositados no estuário Guajará são agrupados segundo a granulometria em duas fácies texturais: fácies lamosas (argila, silte e suas misturas) distribuídas nas regiões marginais do estuário e arenosa (areias e areias siltosas), que ocorre formando os diversos bancos e preenchendo os principais canais e todo o eixo central da baía do Guajará (PINHEIRO, 1987; GREGÓRIO; MENDES, 2008).

3.3 VEGETAÇÃO

Na região da baía do Guajará é possível distinguir três tipos predominantes de vegetação: várzea, floresta densa e floresta secundária associada a áreas desmatadas (LIMA, 1956).

Segundo Lima (op. cit.) nas várzeas muito baixas, associadas a áreas de deposição recente de sedimentos, predominam espécies ditas pioneiras como: aninga (*Montrichardia arborescens*), mururé (*Eichhornia azurea*) e canarana (*Panicum elephantipes*). A vegetação de várzea pode ser vista como um indicativo dos processos geológicos e hidrodinâmicos atuando em uma reduzida e limitada escala de tempo (PINHEIRO, op. cit.).

Nos terrenos mais elevados ou na transição da várzea alta à terra firme ocorrem as florestas densas caracterizadas por uma maior diversidade de espécies com predominância das dicotiledôneas. A cobertura vegetal do município de Belém compõe-se de Florestas secundárias ou capoeiras que substituíram a antiga floresta densa das terras firmes (LIMA, 1995).

3.4 CLIMA

O clima da área estudada é classificado como tropical úmido sem estação fria, com temperaturas médias anuais que variam entre 29°C e 34°C, baixas amplitudes térmicas diárias, índices de umidade relativa do ar raramente menores que 70% (oscilando em torno de 90%), a menor precipitação mensal é sempre superior a 60 mm e o total pluviométrico superior a 2.500 mm. Esses dados são indicativos de uma região com bastante calor e umidade (BASTOS; PACHECO, 2001).

São comuns precipitações pluviométricas, ditas de convecção, trazidas pelos ventos NE sobre a Baía do Guajará e ilhas adjacentes (OLIVEIRA et al., 2002). A região não apresenta meses secos bem definidos, além de não existir uma repartição muito uniforme das chuvas durante o ano; o que ocorre é uma sensível diminuição mensal das precipitações a partir do mês de junho, geralmente atingindo índices mínimos em torno de outubro e novembro (SUDAM, 1984). O regime das chuvas exerce uma grande influência sobre os rios da região, que por sua vez interferem particularmente no estuário de Guajará (MORAES et al., 2005).

3.5 HIDRODINÂMICA

O estuário Guajará representa um ambiente caracterizado por uma alta energia e como consequência, não apenas a fisiografia, como o próprio relevo da calha estuarina está sujeito às modificações periódicas relativamente rápidas (PINHEIRO, 1987). A superfície das águas guajarinas, mesmo em condições de ventos fracos, caracteriza-se como um sistema relativamente agitado, sobretudo pela ação das correntes de marés que com a presença frequente de ondulações irregulares define um regime de fluxo turbulento (MONTEIRO, 2006).

Pinheiro (op. cit.) classifica a baía do Guajará como um sistema com padrão de circulação uniforme, que no período entre a preamar e baixa-mar tende a ser homogêneo e com baixas concentrações iônicas na superfície, sendo a dinâmica das águas um sistema de elevada energia hidráulica. A sazonalidade e a entrada da maré salina provocam alterações nas propriedades físico-químicas das águas e na concentração do material em suspensão (CORDEIRO, 1987; PINHEIRO op. cit.).

Apesar da forte imposição das correntes e das marés, as ondas, de até 1,5 m, geradas pelos ventos representam um importante agente na dinâmica deste sistema, o qual propicia a mistura das águas e constante ressuspensão dos sedimentos de fundo nos bancos e margens (CORDEIRO, 1987). Além disso, promovem degradação, principalmente, na margem urbanizada do estuário e, por outro lado, criam situações de agitação em locais específicos.

3.6 TERMINAL PETROQUÍMICO DE MIRAMAR

O TEMIR está localizado na margem direita da baía de Guajará a uma distância de 5 km do Porto de Belém. Este Terminal possui dois píeres, o n° 1 inaugurado em 1947 e o n° 2 em 1980. O calado do Porto é de 7,92 m. O TEMIR foi projetado para movimentar produtos inflamáveis líquidos e gasosos. A importação (por cabotagem) predomina em relação à exportação (via fluvial) desses produtos, pois grande parte é consumida na cidade de Belém e por rodovia, através de caminhões tanque, é realizado o abastecimento de parte do interior do Estado do Pará (COMPANHIA DOCAS DO PARÁ, 2012).

Segundo dados disponibilizados pela Companhia Docas do Pará (op. cit) as principais cargas movimentadas no TEMIR são: óleo diesel, gás liquefeito de petróleo (GLP), querosene para avião, gasolina comum e mistura MF-380. As Figuras 01 e 02 apresentam os tipos e quantidades médias das cargas mais movimentadas no TEMIR a partir de dados publicados no site da companhia. A média anual de movimentação total (importação e exportação) de carga no TEMIR compreende 2.577,8 t.

No TEMIR se encontram as instalações das diversas companhias distribuidoras com seus 92 tanques com capacidade para 206.847 m³ de produtos, sendo o movimento processado através de tubovias aéreas que nascem nos píeres e se interligam posteriormente (COMPANHIA DOCAS DO PARÁ, op.cit.).

Figura 01: Tipos e quantidades médias das cargas mais exportadas pelo TEMIR nos últimos cinco anos (modificado de COMPANHIA DOCAS DO PARÁ, 2012).

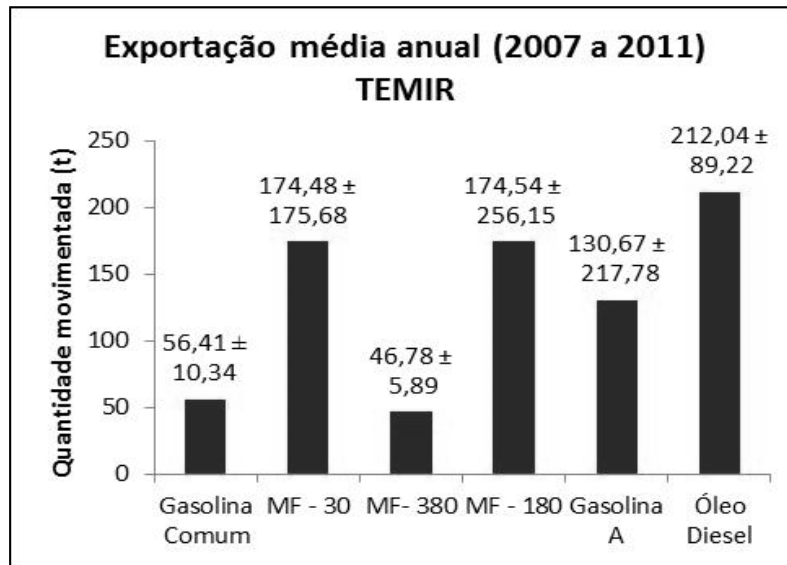
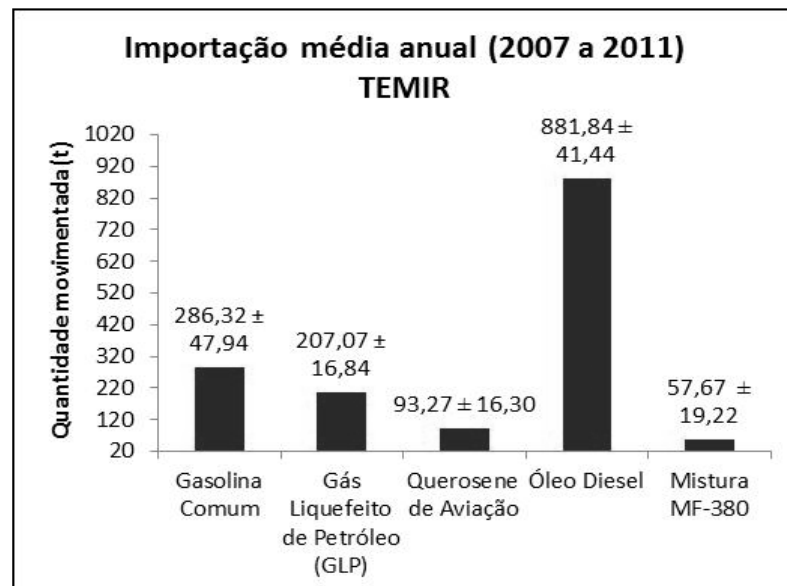


Figura 02: Tipos e quantidades médias das cargas mais importadas pelo TEMIR nos últimos cinco anos (modificado de COMPANHIA DOCAS DO PARÁ, op. cit.).



4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS

O petróleo possui inúmeros compostos químicos diferentes formados basicamente por hidrocarbonetos (HCs), ou seja, cadeias com ligações entre carbonos (80-87%) e hidrogênios (10-15%) (NRC, 1985). Além dos HCs, o petróleo pode conter outros elementos em menores quantidades como oxigênio (0-5%), enxofre (0-10%) e nitrogênio (0-1%). Podem estar presentes também alguns elementos metálicos, em baixas concentrações, como níquel, cobalto, vanádio, ferro e cobre, além de outros elementos como sódio, magnésio, cálcio e urânio (NRC, op. cit.).

Os HCs presentes no petróleo compreendem classes de compostos orgânicos, como os alifáticos: alcanos, alcenos, alcinos, cicloalcanos (ou naftenos); e os aromáticos. Em média, o petróleo apresenta cerca de 30% de alcanos, 50% de cicloalcanos e 15% de aromáticos (UNEP, 1991).

Através do processo de craqueamento ou destilação do petróleo são produzidos seus derivados economicamente atrativos. Estes derivados distinguem-se, pelo número de carbonos e ponto de ebulição, de maneira geral, em: GLP, gasolina, nafta, óleo diesel, óleo lubrificante, querosene e parafinas. Na natureza os hidrocarbonetos são encontrados apenas nas suas formas mais estáveis (mais nocivas) já que as instáveis são rapidamente degradadas (NETTO et al., 2000).

4.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os HPAs são compostos aromáticos formados por dois ou mais anéis benzênicos, constituídos exclusivamente por átomos de carbono e hidrogênio, organizados sob forma linear, angular ou agrupada (NETTO et al., op. cit.). Há atualmente mais de 100 HPAs reconhecidos pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (VERSCHUEREN, 2001), devido à possibilidade da fusão de um número variável de anéis e das diversas posições em que estes anéis podem se ligar entre si.

Os HPAs são considerados poluentes orgânicos prioritários em estudos ambientais, sendo alguns desses contaminantes descritos como precursores de ações mutagênicas e tumorais em sistemas biológicos (WHO, 1983). A formação desses contaminantes tem sua origem na combustão incompleta da matéria orgânica, origem essa influenciada principalmente por fatores como temperatura e pressão que direcionam o perfil constituinte dos mesmos (PAGE et al., 1999). Deste modo, incêndios florestais e de campos, assim como a queima de combustíveis fósseis, seriam as principais fontes de HPAs para o meio ambiente.

Entretanto, as maiores emissões de HPAs provêm de processos industriais ligados à produção de aço e alumínio, da exaustão de incineradores de rejeito e por resíduos sólidos industriais. Atividades petroquímicas como o processo e refino na produção de petróleo, assim como, acidentes que envolvem o derramamento direto de seus produtos e derivados em corpos aquáticos também elevam consideravelmente os níveis ambientais de HPAs (PAGE et al., op. cit.; YUNKER et al., 2002; SISINNO et al., 2003).

A figura 3 ilustra a classificação dos HCs de maneira geral e demonstra que os HPAs podem ter sua origem atrelada ou não à atividade antrópica. Os antropogênicos podem ainda ter sua origem relacionada à queima de combustíveis fósseis (petrogênicos) ou à queima incompleta de qualquer outro composto orgânico (pirolíticos).

Outra fonte potencial de HPAs, não descrita na figura 1, é síntese biogênica desses compostos. Acredita-se que a síntese de HPAs por algas (BORNEFF et al., 1968), bactérias (ZOBELL, 1959; KNORR; SCHENK, 1968; DE LIMA-ZANGHI, 1968; BRISOU, 1969; MALLET; TISSIER, 1969; NIAUSSAT; AUGER; MALLET, 1970) e plantas (GRAEF; DIEHL, 1966; HANCOCK; APPLGATE; DODD, 1970) seja uma fonte considerável em áreas remotas ou isoladas de fontes antropogênicas de contaminação (KRAUSS et al., 2005). Em especial estão as regiões tropicais, que apesar de possuírem poucos dados com relação às zonas temperadas, parecem apresentar misturas distintas de HPAs (WILCKE; AMELUNG, 2000).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 1986) dezesseis HPAs são considerados particularmente importantes no monitoramento ambiental de poluentes orgânicos prioritários (Tabela 1). Esses compostos apresentam de 2 a 6 anéis aromáticos fundidos entre si com peso molecular variando entre 128 e 278 g/mol. Suas características físico-químicas, como

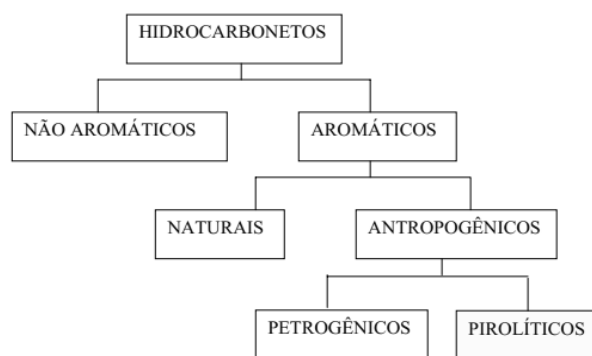
solubilidade e pressão de vapor, são fatores importantes que direcionam a distribuição desses contaminantes entre as fases solúvel e particulada em meio atmosférico, aquoso e biótico. A solubilidade em água dos HPAs varia entre os altamente insolúveis a pouco solúveis em água, enquanto a pressão de vapor transita entre compostos altamente voláteis e compostos relativamente pouco voláteis (NETTO et al., 2000; BRITO et al., 2005).

O peso molecular está inversamente relacionado com a solubilidade dos HPAs, que diminui com o aumento do número de anéis. Os HPAs apresentam características lipofílicas, onde seus constituintes são classificados como moderadamente a altamente lipossolúveis. O mesmo pode ser relacionado com a volatilidade dessa classe de substâncias, onde compostos com menores pesos moleculares apresentam elevada pressão de vapor e conseqüentemente ampla dispersão ambiental (NETTO et al., op. cit.; BRITO et al., op. cit.).

A degradação ambiental de HPAs pode ocorrer por processos físico-químicos, como no caso da degradação por foto-oxidação, ou pela ação biológica de microorganismos (HWANG; CUTRIGHT, 2002). Muitos estudos vêm demonstrando a capacidade hidrocarbonoclástica de diferentes espécies de bactérias, fungos e leveduras (HEDLUND; GEISELBRECHT; STALEY, 2001; CHAILLAN et al., 2004).

Os HPAs também podem ser biotransformados pela ação de enzimas específicas presentes em grandes vertebrados (WARSHAWSKY, 1999). O processo de biotransformação dos HPAs é crucial na ativação e formação de possíveis agentes carcinogênicos (HALL et al., 1989). As propriedades mutagênicas e carcinogênicas de alguns HPAs conferem a esses contaminantes a razão para a sua inclusão na maioria dos programas de monitoramento ambiental e saúde humana em diferentes países no mundo (WHO, 1983; EPA, 1986).

Uma vez absorvido pelas células, os HPAs são metabolicamente ativados e, desta maneira, tornam-se reativos a grupos nucleofílicos presentes em macromoléculas celulares. A formação de adutos de DNA é considerada essencial na carcinogenicidade química desses xenobiontes (KLAASSEN; DOULL; AMDUR, 1996).

Figura 3: Classificação genérica dos hidrocarbonetos (VOLLHARDT; SCHORE, 2004).**Tabela 1:** Os 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) considerados como prioritários em estudos ambientais de acordo com a EPA (1986).

Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Efeito	Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Efeito
Naftaleno		tóxico	Acenaftileno		mutagênico
Acenafteno		mutagênico	Fluoreno		mutagênico
Antraceno		mutagênico	Fenantreno		tóxico e 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
Benzo (g,h,i) perileno		carcinogênico	Indeno (1,2,3-cd) pireno		carcinogênico

4.2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Estuários

Os estuários caracterizam uma região natural de transição ecológica extremamente delicada, os ecótonos. Eles desempenham uma importante função de ligação e de trocas entre os ecossistemas terrestres e marinhos. Estes locais apresentam grande importância biológica, pois agrupam uma intensa variedade de espécies, sendo também considerados como “berçários” para vários organismos devido a sua proteção e acúmulo de nutrientes (THURMAN; TRUJILLO, 1999).

Os estuários são regiões que apresentam um delicado ecossistema e, muitas vezes, são afetados pela presença de organoclorados, metais pesados e HPAs (FROEHLER; MARTINS, 2008). São particularmente vulneráveis à contaminação por petróleo, seus derivados e produtos de sua oxidação por frequentemente abrigarem instalações portuárias e também devido ao seu caráter semifechado (KENNISH, 1996; GUNDLACH; HAYES, 1978).

A grande quantidade de material em suspensão, muitas vezes presente nos estuários, funciona como sítios ativos para contaminantes como HCs (VOLKMAN et al., 1992). Os sedimentos finos desses habitats adsorvem HCs, podendo disponibilizar estes compostos por muitos anos e até mesmo interromper o desenvolvimento das comunidades bentônicas (KENNISH, 1997).

Estes organismos, nos sistemas estuarinos, geralmente sofrem dizimação total ou parcial imediatamente após grandes cargas de poluição por HPAs, apesar de começarem a se recuperar algumas semanas após um evento de poluição elas geralmente não atingem os níveis de antes do evento em um período de até três anos (LAWS, 1993).

Enquanto a presença física da poluição por HCs nos habitats mais sensíveis cria condições inóspitas para o sucesso do assentamento de muitas populações bentônicas, o decréscimo do pH e de níveis de oxigênio resultantes da decomposição microbiana e outros processos oxidativos aumentam a mortalidade e diminuem a quantidade de alimento disponível para os sobreviventes, amplificando os efeitos físicos de deterioração ambiental (KENNISH, op. cit.).

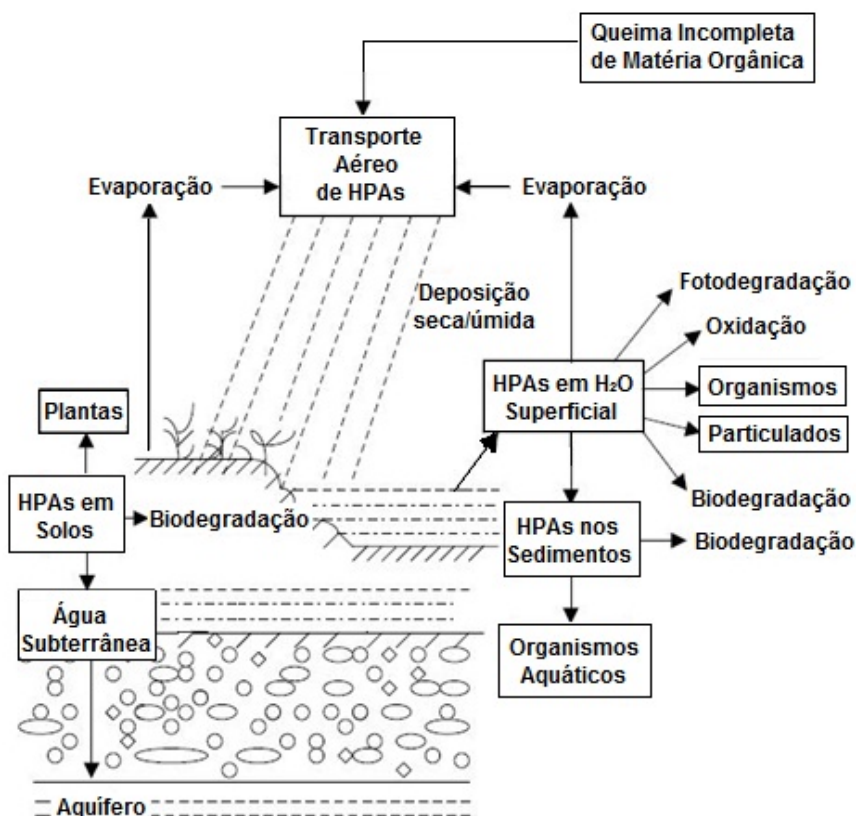
O transporte dos HPAs (Figura 5) nos ambientes de maneira geral se dá principalmente por via atmosférica associado ao material particulado fino, o que permite uma ampla distribuição desses compostos. Uma vez emitidos para a atmosfera, os HPAs podem ser depositados sob a forma seca (vapor ou particulada)

ou úmida (precipitação sob a forma dissolvida ou particulada) sobre sistemas aquáticos e terrestres (GARBAN et al., 2002; ROSE; RIPPEY, 2002).

O comportamento de partição entre água e ar, entre água e sedimento e entre água e a biota são características importantes na distribuição de HPAs no ambiente estuarino. Esses poluentes apresentam alto coeficiente de partição entre solventes orgânicos e água, o que permite prever possíveis processos cumulativos em compartimentos como sedimentos ricos em matéria orgânica, assim como na bioacumulação em sistemas biológicos (NEFF, 1979).

A interação dos HPAs com outras moléculas orgânicas pode amplificar a persistência desses compostos no ambiente (NEFF, op. cit.), característica esta que aumenta a periculosidade destes compostos em estuários.

Figura 4: Esquema geral do transporte de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos entre as esferas terrestres (modificado de MING-HO; TSUNODA, 2005).



4.2.2 Razões Geoquímicas Diagnósticas

Biomarcadores geoquímicos, marcadores moleculares ou fósseis geoquímicos são moléculas orgânicas complexas e estáveis presentes em rochas, material orgânico e sedimentos. Podem ser analisados (identificados e quantificados) em GC/MS. Os grupos de biomarcadores mais estudados podem ser divididos em: acíclicos, cíclicos e aromáticos (BROCKS; SUMMONS, 2003).

A semelhança entre os biomarcadores e suas moléculas precursoras, sintetizadas pelos organismos vivos, e a relação entre os diversos biomarcadores fornecem subsídios para inferência de informações como: origem da matéria orgânica, características paleoambientais, grau de evolução térmica, identificação de óleos e relação rocha-óleo (BROCKS *et al.*, 2003; MILES, 1994).

Para obtenção dessas informações necessita-se identificar e quantificar moléculas chave, ou grupos de moléculas e estabelecer relações entre elas (BROCKS; SUMMONS, *op. cit.*). A utilização de razões relativas de compostos homólogos não substituídos e alquilados, ou entre homólogos de mesmo peso molecular pode fornecer informações adicionais sobre a origem dos mesmos (LOURENÇO, 2003).

As razões de concentração são uma forma de interpretação de origem para os HPAs (GSCHWEND; HITES, 1981; BUDZINSKI *et al.*, 1997). Estas razões têm fundamento na estabilidade de formação termodinâmica dos isômeros (YUNKER *et al.* 2002) e, desse modo, as razões entre certos HPAs originais (não-substituídos) podem diferenciar entre as fontes petrogênica e pirolítica (BUDZINSKI *et al.*, *op. cit.*; PAGE *et al.*, 1999; READMAN *et al.*, 2002).

Estas razões são baseadas na temperatura de formação dos HPAs, levando-se em consideração a estabilidade química individual de cada composto. HPAs com massa moleculares de 202 (pireno e fluoranteno) e 276 (benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3cd]pireno) são bons indicadores, por exemplo, na distinção entre fontes de origem petrogênicas e pirolíticas (Tabela 2). Já HPAs com massas moleculares de 228 (criseno e benzo[a]antraceno) e 278 (dibenzo[a,h]antraceno) apresentam baixa capacidade como indicadores de origem (BRITO *et al.*, 2005).

Locais onde predominam HPAs de baixo peso molecular podem ter como principais fontes destes compostos os derrames de combustíveis derivados de petróleo. A confirmação com maior precisão de tais fontes pode ser obtida através

de análises de HPAs metilados, que são indicativos de contaminação recente por óleo cru (GSCHWEND; HITES, 1981).

Tabela 2: Origem dos HPAs e sua relação com a razão entre as massas dos mesmos.

RAZÕES	ORIGEM		REFERÊNCIAS
	Petrogênica	Pirolítica	
Naf/Fen	>> 1,0	-	Steinhauer; Boehm, 1992
Fl/(Fl+Fen)	< 0,1	> 0,1	Yunker et al., 2002
Fl/(Fl+Py)	< 0,5	> 0,5	Yunker et al., 2002
Ind/(Ind+BghiP)	< 0,2	> 0,5	Yunker et al., 2002
Ind/BghiP	> 1,0	< 1,0	Wasserman et al., 2001
Fl/Py	< 1,0	> 1,0	Sicre et al., 1987; Baumard et al., 1998
Fen/Ant	> 15,0	< 10,0	Budzinski et al., 1997
BaA/Cri	≤ 0,4	< 0,9	Gschwend; Hites, 1981

4.3 BIOMONITORES COMO FERRAMENTA PARA ESTUDOS AMBIENTAIS

A contaminação ambiental por HPAs tem sido foco de estudos ao redor do mundo. Diferentes metodologias têm sido aplicadas na determinação das concentrações destes contaminantes, principalmente através de compartimentos como água e sedimento. O uso de matrizes biológicas, diferentemente de amostras de água e sedimento, tem como principais vantagens fornecer uma avaliação integrada de todas as vias de exposição e consequente bioacumulação (KENNISH, 1997).

A concentração de HPAs em amostras biológicas está associada a três fatores principais: a variação da concentração destes compostos no ambiente, os

diferentes graus de bioassimilação de cada composto e a capacidade de metabolização destes pelos diferentes grupos de organismos (KENNISH, 1997).

Os bioindicadores são ferramentas eficazes de análise ambiental que estão sendo cada vez mais utilizados devido a alguns organismos possuírem a capacidade de refletir histológica, bioquímica e comportamentalmente as alterações do meio em que vivem. Esta capacidade é chamada de bioindicação, definida como o uso de seres vivos para a verificação e avaliação dos efeitos da poluição ambiental, seja no ar, na água ou no solo (KLUMPP, 2001).

Os processos bioquímicos básicos são muito semelhantes em diversos organismos sendo por esse motivo viável utilizar invertebrados como bioindicadores, dado que estes reagem mais rapidamente à presença de xenobióticos ambientais (LIMA, 2001). A utilização de sistema biológico em estudos ambientais se divide em duas terminologias muito semelhantes: bioindicação e biomonitoramento. Embora vários pesquisadores utilizem estes termos como sinônimos, alguns preferem distingui-los.

Biomonitoramento é o uso sistemático de respostas biológicas na avaliação de alterações no ambiente dentro de um programa de controle de qualidade (KUHLMANN et al., 2001). E, bioindicação é a reação visível que o organismo apresenta diante de um contaminante (LIMA, op. cit.).

O biomonitor é a espécie utilizada para registrar a substância monitorada ao longo do tempo, o qual pode ser biomonitor ativo (presente de maneira natural no ambiente) ou passivo (introduzido no ambiente). O indicador é a espécie que reflete mudanças visíveis diante de uma substância, podendo ser bioindicador sensível (apresenta reações) ou acumulativo (biomonitor). Considerando o procedimento técnico e os objetivos dos estudos com bioindicadores, Klumpp (op. cit.) distinguiu três grupos de organismos:

- Os organismos apontadores e indicadores ecológicos, que indicam o impacto da poluição através de mudanças no tamanho de sua população ou através da sua ocorrência ou desaparecimento sob determinadas condições ambientais;
- Os organismos testes, que são indicadores altamente padronizados e utilizados em testes (bioensaios) de laboratório toxicológico e ecotoxicológico;
- Os organismos monitores ou biomonitores, os quais mostram qualitativamente e quantitativamente o impacto da poluição ambiental sobre organismos vivos.

Segundo Kuhlmann et al. (2001) um bom bioindicador ou biomonitor deve ser um organismo de fácil amostragem e identificação e que apresente distribuição geográfica ampla, para possibilitar estudos comparativos. Callisto, Moretti e Goulart (2001) preconizam o uso de macroinvertebrados bentônicos como bioindicadores em programas de biomonitoramento, uma vez que estes possuem especificidade que os classificam como excelentes bioindicadores, compatíveis com os requisitos descritos na literatura (ROSENBERG; WIENS, 1976; LYNCH; POPP; JACOBI, 1988; HARE, 1992).

O biomonitoramento pode ocorrer sob diferentes formas em um estudo de áreas susceptíveis a contaminação por HPAs, por exemplo, é possível que a investigação seja focada no monitoramento do processo de extinção ou redução de algumas espécies, quando essas são submetidas a níveis que ultrapassaram sua tolerância fisiológica, ou seja, uma provável alteração ambiental do seu habitat natural (LIMA, 2001).

Outro método é o exame laboratorial no corpo do animal, permitindo que através da análise de concentração de xenobióticos ou produtos de seu metabolismo no tecido indique a situação biogeoquímica da área em que vive (LIMA, op. cit.).

4.3.1 Poliquetas como Biomonitoradores

Polichaetae é a maior e mais diversificada classe de anelídeos (com mais de 8 mil espécies). São conhecidos como vermes marinhos segmentados, sendo um dos grupos zoológicos com maior radiação adaptativa em termos de forma corpórea, hábitos alimentares e habitats colonizados (STORER, 1999). A maioria desses organismos possui menos de 10 cm de comprimento e diâmetro que varia entre 2 e 10 mm (RUPPERT; FOX; BARNES, 1996).

São os animais mais abundantes encontrados nos primeiros 10 cm dos sedimentos de fundos marinhos e estuarinos, ocorrendo desde zonas entre marés até as profundidades abissais (FAUCHALD; JUMARS, 1997). Os poliquetas apresentam órgãos sensoriais especializados, parapódios (par de apêndices laterais semelhantes a nadadeiras ligados a cada segmento do corpo) e cerdas dispostas em feixes nos parapódios (RUPPERT; FOX; BARNES, 1996).

Essa classe é subdividida em dois subgrupos, os poliquetas errantes e sedentários. O primeiro grupo reúne habitantes de superfície que possuem parapódios bem desenvolvidos e cabeças (prostômios) com órgãos sensoriais, eles rastejam e/ou nadam com o auxílio dos parapódios. A maioria é predadora, mas existem espécies herbívoras e detritívoras. Eles possuem tipicamente uma faringe eversível (probóscide) equipada com mandíbulas (STORER, 1999).

O outro é composto por espécies que vivem confinadas em galerias temporárias ou em tubos permanentes sob os sedimentos (STORER, op. cit.) como a espécie *Namalycastis abiuma*. Muitas espécies deste grupo são consumidoras seletivas ou não de depósitos sedimentares, ingerindo quantidades significativas de sedimentos. Apresentam ainda um longo ciclo de vida (superior a 6 anos) e por isso uma considerável importância ecológica. Este segundo grupo, devido sua baixa mobilidade e hábito alimentar, tem sido utilizado cada vez mais em estudos sobre bioacumulação de poluentes (LANA et. al., 2006).

Knox (1977) apud Sumida et. al. (1993) afirma que os anelídeos Polychaeta são o grupo mais importante tanto em número de indivíduos quanto em número de espécies, constituindo, geralmente, mais de 1/3 do número de espécies do macrobentos ou mais da metade do número de indivíduos. Além da evidente dominância, a plasticidade alimentar do grupo confere um importante papel na produtividade bêntica de fundos inconsolidados (MUNIZ et al., 1996).

A dominância dos poliquetas também é um indicativo do grau de impactação de uma comunidade bentônica (WEISBERG et al., 1997; VAN DOLAH et al., 1999). No entanto, em ambientes naturalmente instáveis, como estuários e zonas rasas, também é esperada a dominância desse grupo (REISH, 1986).

Diante do exposto, justifica-se a utilização de anelídeos Polychaeta para o desenvolvimento do presente trabalho. A espécie *N. abiuma* foi selecionada como biomonitora devido às características: importância ecológica, pois esta espécie apresenta abundância e participação considerável da comunidade bentônica da área de amostragem durante todo o ano (SILVA, 2006) não dependendo, desta forma, do fator sazonalidade em futuras amostragens de campo; baixa mobilidade indicando representatividade local; e a relativa facilidade na obtenção e manuseio da mesma em laboratório.

4.4 BIOTRANSFORMAÇÃO DE HPAs EM POLIQUETAS

Devido à baixa solubilidade aquosa dos HPAs e seu carácter hidrofóbico, os mesmos são prontamente adsorvidos a partículas de matéria orgânica e, por posteriormente, acumulam-se nos sedimentos. Animais consumidores de depósitos, como os poliquetas, ingerem grandes quantidades de sedimentos expondo seu sistema gastrointestinal e superfície corpórea aos HPAs sorvidos na matéria orgânica e/ou desorvidos na água intersticial (FERGUSON; CHANDLER, 1998).

Existem espécies de poliquetas que ingerem por dia uma quantidade de sedimento equivalente a vinte vezes sua massa corpórea (CADÉE, 1976). Para estes organismos, a ingestão de sedimentos é a principal via de absorção de contaminantes associados a partículas (FORBES et al., 1998; PENRY; WESTON, 1998; WESTON, 1990; WESTON; MAYER, 1998).

Poliquetas são abundantes nos sedimentos e têm sido relatados como constituintes de até 50% da macrofauna bentônica nos sedimentos (REISH; GERLINGER, 1997). Assim, os poliquetas são as espécies dominantes em ambientes de deposição de matéria orgânica e de contaminantes orgânicos como os HPAs (JUMARS et al., 1990).

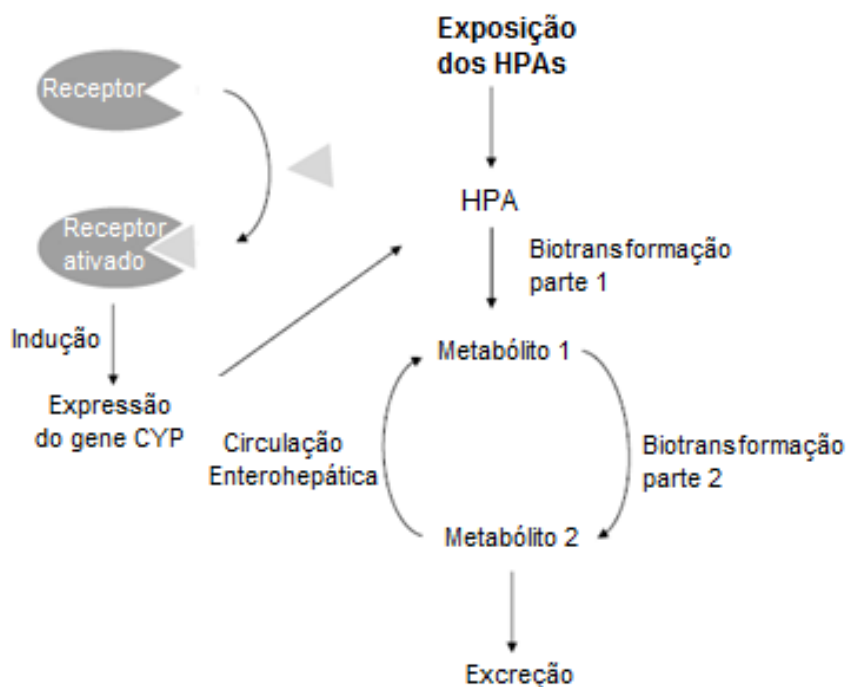
A biotransformação dos HPAs por poliquetas parece ser semelhante, em princípio, ao processo de duas etapas observadas em vertebrados. Na fase I, as enzimas do Citocromo P450 (CYP) catalisam a introdução de um grupo funcional na estrutura do HPA, aumentando a solubilidade do mesmo em água. Subsequentemente, as enzimas de fase II catalisam uma ligação covalente entre o HPA e um grupo polar, o que aumenta ainda mais a solubilidade em água (JAMES, 1987; GIESSING et al, 2003a, b;. GIESSING; LUND, 2002; JÖRGENSEN et al, 2005; LI; JAMES, 1993 ; VAN DEN HURK; JAMES, 2000) possibilitando assim a eliminação total ou parcial dos HPAs (BURCHELL; COUGHTRIE, 1989; LIVINGSTONE, 1998). Estudos demonstraram que as enzimas Glucoronosil Transferase e Sulfotransferases dominam a fase II de biotransformação dos HPAs em poliquetas (GIESSING et al., op. cit.; JÖRGENSEN et al., op. cit.).

A figura 6 ilustra os processos pelos quais os HPAs serão biotransformados inicialmente pelas enzimas da fase I presentes no organismo e, também, pelo aumento da expressão de genes do CYP devido à ligação dos HPAs a um receptor. As enzimas CYP são as enzimas mais importantes da fase I e a indução das

mesmas irá resultar em uma maior eficiência da fase I de biotransformação. A fase I da biotransformação dos HPAs é considerada determinante no processo de eliminação total. Os metabolitos formados na fase I são então biotransformados em outros metabolitos por enzimas durante a fase II que podem ser mais facilmente eliminados do organismo, ou podem ainda ser de-conjugados a metabolitos de fase I novamente por enzimas entero-hepáticas (JÖRGENSEN et al., 2008).

O CYP não é bem representado em invertebrados de maneira geral, já que organismos de baixos níveis tróficos não possuem um sistema de metabolização eficiente. Portanto, esses animais tendem a bioacumular mais intensamente os HPAs (ALBERS, 1994). A principal via de excreção de xenobióticos em poliquetas é a intestinal e os HPAs são essencialmente eliminados sob a forma de conjugados, e o destino ambiental de tais conjugados ainda é desconhecido (GIESSING et al., 2003a).

Figura 5: Esquema generalizado dos processos de biotransformação e de eliminação de HPAs em animais (modificado de JÖRGENSEN et al., op. cit.).



4.5 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMÉTRO DE MASSAS

A cromatografia é um método físico-químico de separação fundamentado na migração diferencial dos componentes de uma mistura complexa, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária. A grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias a torna uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998).

A cromatografia pode ser utilizada para a identificação de compostos, por comparação com padrões previamente existentes, e para a purificação de compostos, separando-se as substâncias indesejáveis e para a separação dos componentes de uma mistura (DEGANI; CASS; VIEIRA, op. cit.).

Um grande número de trabalhos utiliza métodos cromatográficos para determinação dos níveis de HPAs em tecidos biológicos como, por exemplo: partes moles de moluscos (BAUMARD; BUDZINSKI; GARRIGES, 1998; BURT; EBELL, 1995), músculo de peixes e tecidos moles de crustáceos (KAYAL; CONNELL, 1995) e bile de peixes (PORTE; ESCARTIN, 2000; JOHNSTON; BAUMANN, 1989; KRAHN; COLLIER; MALINS, 1982).

As diferentes formas de cromatografia podem ser classificadas considerando-se diversos critérios como, por exemplo, o modo de separação (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009) (Figura 7).

As técnicas de análise cromatográfica mais utilizadas na identificação dos HPAs são: a cromatografia gasosa (GC) e a cromatografia líquida (LC), ambas associadas a diversos tipos de detectores. Os analitos de baixa massa molecular e que apresentam pontos de ebulição inferiores a 300°C são analisados por GC, já os compostos com massa molecular um pouco mais elevada ou que apresentem sensibilidade a altas temperaturas devem ser analisados por LC (LUZ, 2010).

A GC é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis onde a amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. A fase estacionária pode ser um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (Cromatografia Gás-

Líquido com Coluna Empacotada, também conhecida como Coluna Recheada, ou com Coluna Capilar) ou sobre a própria parede do tubo (Cromatografia Gasosa de Alta Resolução). A figura 8 mostra os componentes básicos de um GC.

Figura 6: Classificação dos métodos cromatográficos segundo o modo de separação, com destaque para o método que será utilizado neste trabalho (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

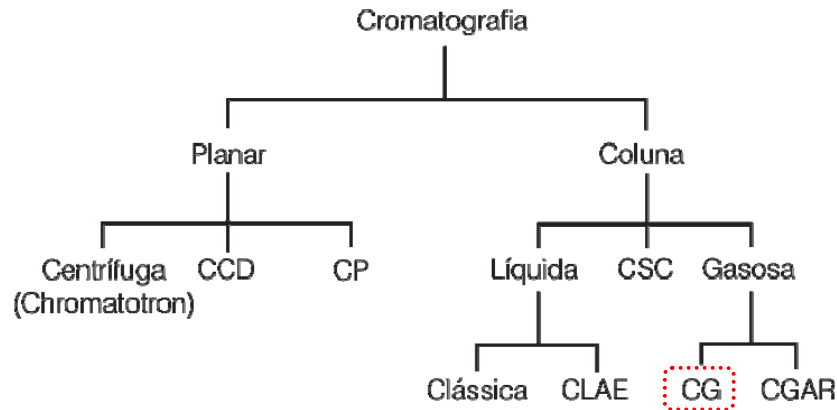
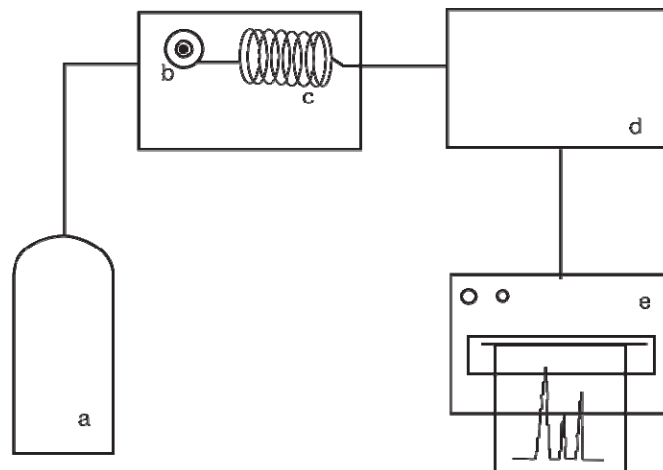


Figura 7: Componentes básicos de um cromatógrafo gasoso; a) cilindro do gás de arraste mantido sob alta pressão, b) injetor, c) coluna, d) detector e e) registrador e cromatograma (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998).



Nesses equipamentos é necessário o controle da temperatura do injetor, da coluna e do detector, as quais são mantidas por termostatos. Como a temperatura é um fator extremamente importante, grande parte das análises por GC é feita com

programação de temperatura, obtendo-se melhor separação com picos mais simétricos em menor tempo (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998).

A GC é uma das técnicas analíticas mais utilizadas por possuir um alto poder de resolução, ela possibilita uma detecção em escala de nano e picogramas (10^{-9} - 10^{-12} g). A grande limitação deste método está na necessidade de que a amostra seja volátil ou semi-volátil e estável termicamente. A escolha da fase móvel – gás de arraste – depende do tipo de detector que está sendo usado e do tipo de coluna, empacotada ou capilar. As colunas mais utilizadas atualmente são as capilares e os gases utilizados como fase móvel devem apresentar elevado grau de pureza e ser inertes quimicamente em relação à fase estacionária. Hidrogênio, nitrogênio e hélio são os mais empregados (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009; DEGANI; CASS; VIEIRA, op. cit).

Os detectores de maior aplicação são o detector por ionização em chama e o detector de condutividade térmica. Atualmente, espectrômetros de massa têm sido acoplados a equipamentos de GC possibilitando a identificação imediata das substâncias presentes na amostra (SKOOG; HOLLER; CROUCH, op. cit.).

A GC separa os componentes de uma mistura e a espectrometria de massa irá caracterizar cada um dos componentes, individualmente. Combinando essas duas técnicas é possível ter tanto uma análise qualitativa como quantitativa e avaliar uma solução contendo uma série de compostos químicos.

4.6 EFEITO DE MATRIZ

Efeito Matriz é um estudo de seletividade que objetiva averiguar possíveis interferências causadas pelas substâncias que compõem a matriz amostral gerando, basicamente, fenômenos de diminuição ou ampliação do sinal instrumental ou resposta instrumental (MAURICIO et al., 2011). Considera-se que o efeito de matriz foi sistematicamente estudado pela primeira vez por Erney, Gillespie e Gilvydis (1993) na análise de organofosforados em leite e manteiga por GC.

Esse efeito de matriz, também conhecido como *aumento da resposta cromatográfica induzida pela matriz*, é usado para explicar as taxas de recuperação que excederem 100% e a baixa precisão de resultados. O mesmo pode causar ainda outras alterações na análise cromatográfica, como:

- Mascaramento do pico do analito de interesse, gerando um resultado falso negativo. Isso ocorre, por exemplo, quando há perdas de quantidade de HPAs no sistema de injeção, fornecendo baixa resposta e dificultando a integração (SANCHEZ-BRUNETE et al., 2005);
- Erro na identificação do analito, pois componentes da matriz podem ser erroneamente identificados como o analito de interesse quando, na verdade, este está ausente, gerando resultado falso positivo. Este problema é mais fácil de ser contornado, com a utilização de um espectrômetro de massas para monitoramento dos analitos (HAJSLOVÁ et al., 1998; SALVADOR et al., 2006);
- Aumento no sinal do detector, levando à superestimação do resultado. Isso ocorre quando impurezas voláteis são eluídas com mesmo tempo de retenção, comum em agrotóxicos (HAJSLOVÁ; ZROSTLIKOVA, 2003);
- Extinção do sinal no detector, ou seja, o sinal do analito é diminuído gerando uma subestimação do resultado, fato comum aos detectores fotométricos de chama (MONTIGNY; LESPE; POTIN-GAUTIER, 1998).

4.6.1 Fatores que Influenciam no Efeito Matriz

O efeito de matriz é comum em análises de amostras complexas, como frutas (LEHOTAY; ELLER, 1995; YAMAZAKI; NINOMIYA, 1996), vegetais (MENKISSOGLU-SPIROUDI; FOTOPOULOU, 2004; SALVADOR et al., op. cit.), mel (JIMENEZ et al., 1998; ALBERO; SANCHEZ-BRUNETE; TADEO, 2004), sucos (ALBERO; SANCHEZ-BRUNETE; TADEO, 2005), vinhos (HOLLAND; MCNAUGHTON; MALCOLM, 1994; BERNAL et al., 1997), óleo de oliva (CABRAS et al., 1997; LENTZA-RIZOS; AVRAMIDES; CHERASCO, 2001), tecidos animais (FRENICH; BOLAÑOS; VIDAL, 2007) e leite humano (SANCHEZ-BRUNETE; ALBERO; TADEO, op. cit.).

Os problemas gerados pelos componentes endógenos da matriz nas respostas do detector não dependem apenas das características dos compostos, mas também das próprias condições cromatográficas, particularmente no injetor, na coluna cromatográfica e no detector do GC (ERNEY; GILLESPIE; GILVYDIS, 1993).

Por isso, faz-se necessário conhecer os componentes do aparelho e seu funcionamento, para adotar medidas preventivas ou corretivas, na tentativa de obter resultados confiáveis.

4.6.1.1 Injetor

A técnica de injeção a quente (com ou sem divisor de fluxo), em que a amostra é vaporizada no injetor, representa uma das estratégias mais empregadas para introduzir amostras no GC (HAJSLOVÁ; ZROSTLIKOVA, 2003; DOMOTOROVA et al., 2006; POOLE, 2007). Isso se deve à facilidade de introdução da amostra no aparelho, ao uso de pequenos volumes de amostra e à possibilidade de análise em nível de traços (POOLE, op. cit.). Esta técnica, em que a introdução da amostra no aparelho é acompanhada pela sua vaporização, é a mais susceptível ao efeito de matriz.

A amostra é exposta no injetor a uma temperatura alta e com tempo de residência suficiente para que sítios ativos do insertor (*liner* ou tubo de vidro) do injetor adsorvam ou induzam à degradação térmica de alguns analitos, antes de serem transferidos para a coluna (ERNEY; GILLESPIE; GILVYDIS, 1993). Além disso, sítios ativos adicionais podem surgir a partir de coextrativos não voláteis que se depositam na entrada do sistema cromatográfico durante repetidas análises (HAJSLOVÁ; ZROSTLIKOVA, op. cit.).

Por isso, as respostas do detector não são constantes e são afetadas pelo uso histórico do injetor. Cada injeção anterior tem potencial de modificar a atividade do injetor pela própria deposição dos componentes da matriz no insertor. Desta forma, é natural que resultados diferentes sejam obtidos quando as análises são realizadas em diferentes laboratórios e sob diferentes condições cromatográficas (TORRES et al., 2003; POOLE, op. cit.).

Mudanças na temperatura do injetor podem também afetar diferentemente o efeito de matriz. Em temperaturas mais altas, pode-se reduzir a adsorção tanto dos analitos como dos extrativos na superfície do insertor. Em contrapartida, acelera também a decomposição de compostos termicamente lábeis (ERNEY; GILLESPIE; GILVYDIS, op. cit.; POOLE, op. cit.).

4.6.1.2 Coluna Cromatográfica e Detector

Segundo Poole (2007) conexões entre o injetor e a coluna, e as conexões entre coluna e detector podem também promover o efeito de matriz. Quando uma nova coluna capilar é colocada no sistema cromatográfico, inicialmente pouco ou nenhum efeito de matriz é observado. Entretanto, o efeito de matriz nas análises aparece após algumas semanas de uso, em razão das sucessivas injeções e da consequente contaminação do sistema cromatográfico (SCHENCK; LEHOTAY, 2000). Além disso, o diâmetro interno da coluna cromatográfica tem influência na magnitude do efeito de matriz em uma análise, colunas de maior diâmetro interno apresentam maiores distorções dos resultados em relação às de menores diâmetros (DOMOTOROVA et al., 2006).

Estudos de Schenck e Lehotay (op. cit.) revelaram que o efeito matriz é mais perceptível em análises pelo espectrômetro de massas do que pelo detector fotométrico de chama, em função da detectabilidade e devido à superfície metálica do detector espectrométrico e pelo mesmo não sofrer nenhuma combustão.

4.6.1.3 Propriedades da Matriz

A intensidade do efeito de matriz para dado analito é influenciada pela natureza da amostra e pelo tipo de coextrativos (tamanho das moléculas, polaridade, estabilidade térmica, volatilidade, etc.). Coextrativos como lipídios e outros componentes de massa molar elevada também podem permanecer solubilizados nos extratos, mesmo após a purificação da amostra, promovendo o efeito de matriz nas análises cromatográficas (HAJSLOVÁ; ZROSTLIKOVA, 2003).

O efeito de matriz é ainda mais significativo nas análises quando os analitos se encontram em concentrações muito baixas ou quando a proporção de componentes da matriz/analito é muito alta (HAJSLOVÁ et al., 1998).

4.6.2 Métodos para Minimizar o Efeito de Matriz

Embora já existam na literatura vários métodos, nenhum deles pode ser considerado universal, ou seja, não é capaz de eliminar totalmente o efeito de matriz na quantificação de compostos poluentes nos diversos tipos de matrizes. A escolha do método adequado para minimizar os erros depende das propriedades do analito que se deseja analisar, do método analítico, das condições do equipamento, da disponibilidade de tempo e de recursos.

4.6.2.1 Curva Analítica da Matriz

Uma estratégia aparentemente adequada para contornar o problema criado pela presença dos sítios ativos no injetor é o mascaramento intencional desses sítios. Nesta técnica, as soluções-padrão são preparadas em extratos da matriz, livres de resíduos (branco) e analisadas por GC. Dessa forma, os próprios componentes da matriz ocupam os sítios ativos durante a análise do padrão, assim como ocorre nas análises dos extratos (ERNEY; PAWLOWSKI; POOLE, 1997; MENKISSOGLU-SPIROUDI; FOTOPOULOU, 2004).

Essas estratégias, entretanto, não são recomendadas para as metodologias oficiais por apresentarem algumas limitações, como: estabilidade limitada de alguns compostos quando estocados por longo tempo na presença dos componentes da matriz (KOCOUREK et al., 1998), bem como a estabilidade dos próprios componentes da matriz (PINHO et al., 2009; SOARES; SANTOS-NETO, 2012); dificuldade de obter amostras da matriz com composições semelhantes (RIBANI et al., 2004); aumento da demanda para manutenção da instrumentação, devido à excessiva contaminação do GC; e aumento do custo das análises (PINHO et al., op. cit.).

4.6.2.2 Formas de Injeção

Vários fatores podem estar envolvidos no aumento da resposta induzido pela matriz, mas observa-se que o principal responsável é o insertor. A ação do insertor

depende da temperatura de injeção, da vazão e da pressão do gás de arraste do volume de injeção, do tipo de solvente, do diâmetro da coluna e do tempo de retenção, pois todos esses fatores influenciam na interação do analito com a superfície (ANASTASSIADES; MASTOVSKÁ; LEHOTAY, 2003).

Baseado nisso, Vogt et al. (1979) propuseram uma nova técnica para a introdução da amostra no GC, denominada de temperatura programada de vaporização (TPV). Nessa técnica, um grande volume de amostra é introduzido no injetor em temperatura apropriada à vaporização apenas do solvente, para formar depósitos de analito e componentes da matriz no compartimento de injeção. Posteriormente, este compartimento é aquecido em temperatura apropriada de forma a vaporizar e transferir os compostos para a coluna cromatográfica.

O compartimento de injeção empregado na TPV é menor que o compartimento de injeção clássico no modo sem divisor de fluxo, sendo mais facilmente aquecido ou resfriado, diminuindo o estresse térmico para os analitos lábeis. Da mesma forma, permite maior velocidade do gás de arraste, reduzindo o tempo de permanência dos compostos no insertor aquecido (PINHO et al., 2009; SOARES; SANTOS-NETO, 2012).

Outro benefício adicional obtido é a redução da superfície de contato dos sítios ativos do insertor com o analito. Em geral, a substituição de técnicas de injeções convencionais, como a injeção a quente no modo sem divisor de fluxo, pela TPV diminui o efeito de matriz, mas não o elimina para todos os compostos (SOARES; SANTOS-NETO, op. cit.).

Outra tentativa para minimizar o efeito de matriz foi o desenvolvimento de um controle de pressão eletrônico no injetor (WYLIE; UCHIYAMA, 1996). Nessa técnica, a amostra é vaporizada com uma alta vazão de gás de arraste para a coluna, para onde é carregada rapidamente, apresentando menor tempo de residência no insertor. Consequentemente, ocorre uma eficiente supressão da adsorção ou degradação do analito. Depois da injeção, a vazão de gás para a coluna é ajustada automaticamente para o valor otimizado para assegurar a separação dos componentes na coluna. Essa técnica minimiza o efeito de matriz, mas ainda não o elimina definitivamente (WYLIE et al., 1992; GODULA; HAJŠLOVÁ; ALTEROVÁ, 1999).

Perdas de analitos no sistema de injeção também podem ser evitadas utilizando-se a injeção direta na coluna (*on-column*). Erney e Poole (1993)

observaram que a injeção na cabeça da coluna permite a entrada de maior quantidade de analitos na coluna cromatográfica, quando comparada com a técnica de injeção de vaporização no injetor. Embora ocorra uma transferência não discriminativa dos componentes da amostra no sistema GC, a injeção na cabeça da coluna ainda apresenta efeito de matriz, sendo atribuído à coluna cromatográfica e não à forma de injeção. Além disso, a injeção na cabeça da coluna requer maior frequência de manutenção, sendo uma técnica impraticável para análises de rotina em matrizes complexas (ANASTASSIADES; MASTOVSKÁ; LEHOTAY, 2003).

4.6.2.3 Analitos Protetores

Erney, Gillespie e Gilvydis (1993) propuseram mascarar os sítios ativos do insertor, com o objetivo de minimizar a adsorção dos analitos de interesse, através da saturação de todo o sistema cromatográfico com o extrato da matriz para que os compostos fossem adsorvidos na interface do insertor. Assim, ao se realizarem as análises dos padrões e extratos, estas não seriam afetadas pelo efeito de matriz. Entretanto, observaram que a saturação não era permanente, pois as áreas correspondentes aos padrões variavam gerando um grande acúmulo de material não volátil no sistema cromatográfico.

A primeira tentativa de uso de substâncias chamadas soluções-padrão que apresentassem fortes interações com o sistema cromatográfico, para diminuir a adsorção ou a degradação dos analitos de interesse, com o intuito de proteger os analitos de uma perda ou destruição no sistema cromatográfico é atribuída a Erney e Poole (1993). Os compostos selecionados, porém não proporcionaram resultados satisfatórios. Somente dez anos depois, em um estudo mais abrangente, avaliando 93 diferentes compostos, Anastassiades, Mastovská e Lehotay (op. cit.) obtiveram sucesso e demonstraram benefícios para o uso das substâncias as quais eles denominaram *protetores de analito*.

O uso de analitos protetores foi reintroduzido também por Hajslová e Zrostlikova (2003). Desta vez, foram utilizados compostos ou misturas que imitavam o comportamento dos componentes da matriz. Soluções-padrão foram preparadas em solvente puro, adicionando-se baixa concentração de aditivos (analitos protetores) capazes de interagir fortemente com a interface. Esses analitos

protetores devem ter volatilidade similar aos de interesse, impedindo a adsorção destes durante a análise da solução-padrão, assim como ocorre nos extratos (ANASTASSIADES; MASTOVSKÁ; LEHOTAY, 2003).

Uma substância é considerada um bom analito protetor se a sua eficiência for independente da natureza da matriz, for solúvel no solvente da solução-padrão, não reagir com os compostos de interesse, não se acumular no sistema cromatográfico e não apresentar o mesmo tempo de retenção dos analitos (PINHO et al., 2009; SOARES; SANTOS-NETO, 2012).

4.6.2.4 Limpeza dos Extratos

Após a extração dos compostos da amostra, uma etapa adicional pode ser realizada para separar satisfatoriamente os analitos de coextrativos remanescentes, denominado limpeza dos extratos ou clean-up. Comumente, são empregados procedimentos como cromatografia de permeação em gel, cromatografia por adsorção (KUMAR; NADDA; SHANKER, 2004; JIMENEZ et al., 1998), cartuchos de extração em fase sólida empregando vários tipos de adsorventes (HENNION, 2000; QUINTANA; MARTÍ; VENTURA, 2001; PODHORNIAK; NEGRON; GRIFFITH JR., 2001; MENKISSOGLU-SPIROUDI; FOTOPOULOU, 2004), dispersão da matriz em fase sólida (BARKER, 2000a; BARKER, 2000b) e, mais recentemente, a extração com partição em baixa temperatura (LENTZA-RIZOS, C.; AVRAMIDES, E. J.; CHERASCO, 2001; VIEIRA; NEVES; QUEIROZ, 2007; GOULART et al., 2008; PINHO et al., op. cit.). As duas últimas técnicas consideram a extração e a limpeza realizadas simultaneamente.

Embora o processo de clean-up possa resultar em perda de alguns compostos, bem como aumentar o tempo e o custo das análises, esta etapa representa a alternativa mais recomendada para reduzir o efeito de matriz, por causar menos danos ao sistema cromatográfico (HAJSLOVÁ et al., 1998).

4.6.2.5 Método de Adição de Padrão

A amostra contendo o composto de interesse é submetida a um processo de extração, e o extrato obtido é dividido em uma série de sub amostras. Quantidades diferentes e conhecidas de padrões (surrogates, deuterados ou com carbono-13) são adicionadas em cada sub amostra, que são aferidas para o mesmo volume, e analisadas nas mesmas condições cromatográficas (SOARES; SANTOS-NETO, 2012). O padrão de recuperação (surrogate) é utilizado como meio de controle da qualidade do analito. A concentração dos analitos de interesse é determinada por regressão linear (LEHOTAY; ELLER, 1995).

As desvantagens deste método é que, para cada amostra, é necessário construir uma curva analítica. Logo, restringe-se a análise a pequeno número de amostras. Além disso, pode conduzir a resultados errôneos porque considera que o efeito de matriz é independente da concentração do analito. Esta técnica proporciona maior contaminação do sistema cromatográfico, necessitando de manutenção com maior frequência (PINHO et al., 2009).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

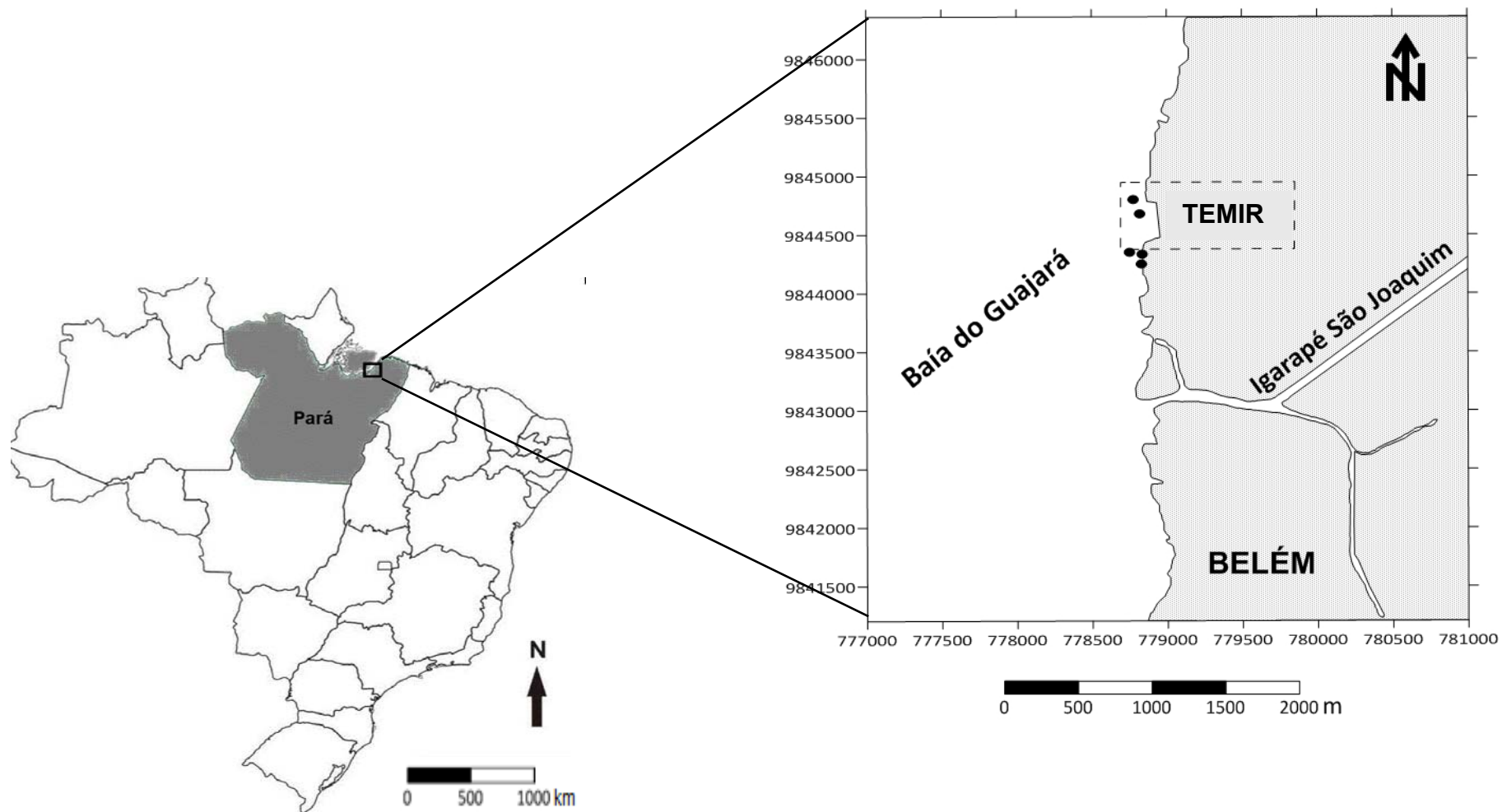
5.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo deste trabalho compreende o entorno do TEMIR, localizado na margem urbanizada da baía do Guajará (Figuras 08 e 09), onde pode estar ocorrendo um contato direto entre derivados de petróleo e as águas deste estuário.

Figura 08: Píer do TEMIR, baía do Guajará, Belém-PA.



Figura 9: Área de estudo, baía do Guajará, com destaque aos pontos de amostragem no Terminal de Miramar (TEMIR).



5.2 AMOSTRAGEM

5.2.1 Material Biológico

As amostras de sedimento para a obtenção da comunidade bentônica foram coletadas com o auxílio de uma draga do tipo Petersen com 0,039 m² de área (Figura 10). Esse pegador retira um material oriundo de aproximadamente 10 cm de profundidade dos sedimentos de fundo com os dos macroinvertebrados de interesse.

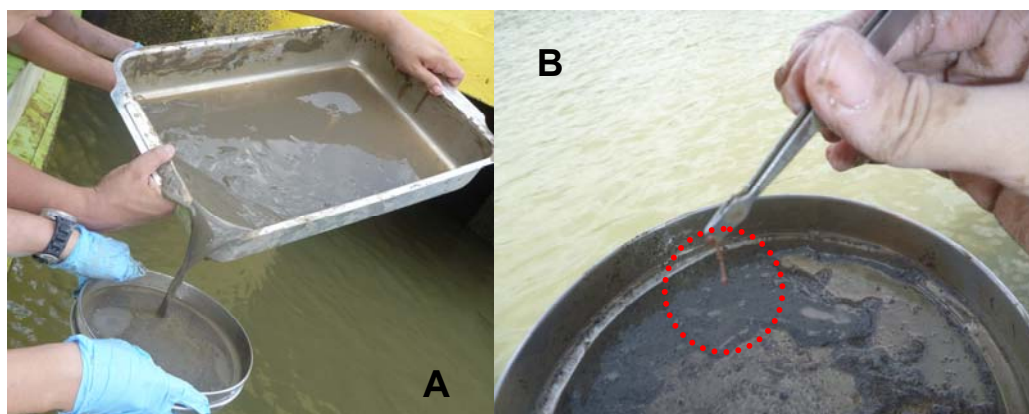
Figura 10: Draga do tipo Petersen utilizada na coleta das amostras sedimento.



Um primeiro processo de triagem do material biológico foi realizado ainda em campo. Esse processo consistiu na lavagem das amostras com própria água da baía do Guajará sobre uma bandeja metálica e peneiramento para separação manual dos organismos (Figura 11). O material amostrado foi acondicionado em frascos de vidro com água do local, etiquetado e levado para posterior congelamento no Laboratório de Oceanografia Biológica (UFPA).

As expedições de campo ocorreram em dezembro de 2012, março, maio e junho de 2013 e representam os períodos menos chuvoso, mais chuvoso (duas coletas) e menos chuvoso, sucessivamente.

Figura 11: (A) Triagem inicial do material amostrado e (B) separação manual dos organismos.



5.2.2 Sedimento

No mesmo local de amostragem do material biológico, foram coletadas amostras de sedimento, utilizando a mesma draga, visando à análise sedimentológica. As amostras foram acondicionadas em marmitas metálicas, etiquetadas e resfriadas para posterior congelamento e tratamento nos Laboratórios de Sedimentologia (UFPA) e de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes (UFS).

5.3 ANÁLISES DE LABORATÓRIO

A análise de HPAs consiste em cinco etapas básicas: extração do(s) analito(s) da matriz, remoção dos coextrativos ou clean up, separação ou fracionamento, identificação e quantificação do(s) composto(s). Os métodos cromatográficos são empregados nas quatro últimas etapas da análise, sendo a GC/MS utilizada somente para identificação e quantificação destes compostos.

5.3.1 Cuidados Analíticos

Para evitar contaminação, toda a vidraria utilizada foi previamente imersa em detergente alcalino Extran a 5% por, aproximadamente, 12 horas. Depois enxaguada em água destilada, riçada (enxaguada/lavada) com acetona, diclorometano e *n*-hexano, seca naturalmente e coberta com papel alumínio.

5.3.2 Preparação do Material Biológico e do Sedimento

As amostras destinadas ao estudo de HPAs no material biológico passaram por um segundo processo de triagem no Laboratório de Oceanografia Biológica (UFPA) para identificação, separação dos organismos pertencentes à espécie *Namalycastis abiuma* (Figura 12) e retirada de possíveis sedimentos remanescentes nos organismos. A pesagem dos mesmos também foi realizada para a determinação do peso úmido da amostra.

Figura 12: Poliqueta *Namalycastis abiuma*.



As amostras triadas foram fixadas ainda em campo com formol a 4% e posteriormente conservadas em álcool a 70% e congeladas até o momento de análise. Para realizar a liofilização do material biológico, o álcool foi completamente removido e as amostras novamente congeladas em ultrafreezer a -80°C por 4h. Depois de congeladas, todas as amostras foram liofilizadas por 24 h. As amostras de sedimento foram submetidas aos mesmos processos de congelamento e liofilização (Figura 13).

Figura 13: Liofilização das amostras biológicas e de sedimento.



A etapa de liofilização faz-se necessária por evitar problemas causados pela secagem convencional por aquecimento, que acarretaria em significativa perda dos compostos de interesse, os HPAs. A liofilização leva a sublimação da água contida nas amostras congeladas, ou seja, a passagem do estado sólido diretamente para o estado gasoso devido ao vácuo que a câmara é submetida (CARVALHO, 2009).

Após a liofilização, o material biológico foi submetido à pesagem para a determinação do peso seco e teor de água na biomassa. Posteriormente, realizou-se a maceração com pistilo e graal de ágata para seleção de 0,5 g dos poliquetas e 4 g de sedimento para a extração dos HPAs e análise dos mesmos.

5.3.3 Extração

Antes da extração foi adicionado à amostra, com o auxílio de micro seringa volumétrica, 100 μL do padrão surrogate de HPAs (*p*-terfenil-d14 1 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ em *n*-hexano grau HPLC) e aguardado 30 min para o mesmo incorporar na amostra. O processo de extração seguiu, com alterações, o método 3550C descrito pela USEPA (2007).

A extração se deu através de banho em ultrassom por 30 min (Figura 14), utilizando-se como solvente 6 mL de diclorometano, seguidos de 30 s de centrifugação; repetiu-se a extração duas vezes para cada amostra totalizando 18 mL de extrato. Extrações de compostos orgânicos podem ser eficientes a partir de 10 minutos a até 1 hora utilizando-se este processo (BENDICHO et al., 2012) e o método de extração de HPAs por agitação ultrassônica tem revelado resultados

equivalentes aos obtidos pela clássica extração via Soxhlet (LOPEZ-AVILA; BENEDICTO, 1996).

Figura 14: Extração dos HPAs por banho em ultrassom.



O extrato foi concentrado em evaporador rotativo sob vácuo (40°C, 80 rpm e 300 kpa) (Figura 15A) e fluxo de nitrogênio (N₂) (Figura 15B) até o volume de 1 mL (BARROSO, 2010) para a troca de solvente. Após a concentração do extrato, foi adicionado ao mesmo 8 mL de *n*-hexano grau HPLC. Após essa troca de solvente, o extrato foi concentrado a 2 mL segundo o processo descrito anteriormente. Ao término do processo de troca de solventes, foram adicionados fios de cobre metálico nos extratos para eliminar compostos a base de enxofre que prejudicam a análise e o equipamento GC/MS.

Figura 15: Troca de solventes e concentração do extrato em (A) evaporador rotativo e (B) sob fluxo de nitrogênio.



5.3.4 Clean Up, Fracionamento e Padrão Interno

Os processos de montagem da coluna de clean up, limpeza (clean up) e fracionamento foram realizados segundo o método 3630C descrito pela USEPA (1996), com modificações.

5.3.4.1 Montagem da coluna de Clean Up

Testes de eluição em colunas de distintos diâmetros foram realizados para determinar qual seria mais eficiente. Adotou-se uma a coluna de Clean Up com 1 cm de diâmetro. Na base da coluna previamente riçada com diclorometano (DCM) foi adicionada lã de vidro, com auxílio de um bastão de vidro, que também foi riçada no interior da coluna com DCM, a torneira foi mantida aberta durante essa etapa. Após todo o escoamento do DCM a torneira foi fechada e uma quantidade de DCM necessária para alcançar a altura de 5 cm (aproximadamente 4 dedos) foi adicionada.

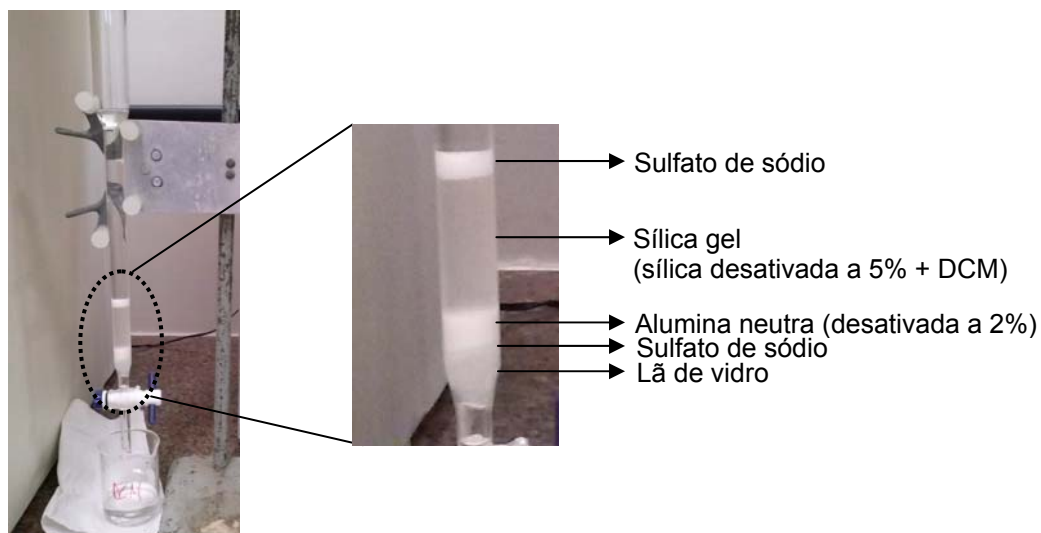
Uma pequena quantidade de sulfato de sódio (Na_2SO_4), meia espátula pequena, foi adicionada sobre a lã de vidro para nivelar a alumina que foi acrescentada à coluna posteriormente. Após todo o assentamento do sulfato de sódio, foi adicionado lentamente 1 g de alumina neutra (desativada a 2%) e a mesma compactada na coluna com auxílio de um bastão emborrachado usado para bater delicadamente na coluna; partículas de alumina aderidas nas paredes foram rinçadas com DCM.

Foram misturados 2 g de sílica (desativada a 5%) com DCM em um béquer para formar um gel. Antes de acrescentar o gel à coluna, a torneira foi levemente aberta. Imediatamente após, foi adicionado a sílica gel. Partículas de sílica aderidas nas paredes foram riçadas com DCM. Deve-se tomar cuidado a partir de então para não tocar na coluna evitando ocasionar rachaduras na sílica.

No topo da coluna foi adicionado o sulfato de sódio riçando-o com DCM até sua perfeita compactação. O excesso de solvente foi escoado até atingir o nível do sulfato de sódio e a torneira fechada novamente.

A figura 16 ilustra a coluna de clean up e fracionamento após todas as etapas descritas acima e no anexo A está descrito detalhadamente o preparo do sulfato de sódio, sílica (desativada a 5%) e alumina neutra (desativada a 2%).

Figura 16: Coluna otimizada para os processos de clean up e fracionamento.



5.3.4.2 Troca de Solvente da Coluna, Clean Up e Fracionamento

A troca de solvente se deu através da adição 10 mL de *n*-hexano grau HPLC na coluna, o mesmo foi escoado lentamente até o nível do sulfato de sódio e a torneira fechada. Durante o processo de limpeza e fracionamento são geradas duas frações: F1 composta por *n*-alcanos saturados e F2 por aromáticos (HPAs).

Com o auxílio de uma pipeta Pasteur de bico longo, foi transferido o extrato (2 mL) para a coluna de clean up bem próximo ao nível do sulfato de sódio. O balão onde estava armazenado o extrato foi riçando duas vezes com *n*-hexano grau HPLC (aproximadamente 1 mL) para o aproveitamento total do extrato. O mesmo foi escoado e eluído lentamente com 6 mL de *n*-hexano grau HPLC, e F1 coletada em um balão volumétrico. A torneira foi fechada. Um novo balão coletor foi utilizado para coletar F2, obtida pela eluição com 20 mL de uma solução de DCM/*n*-hexano (1:1). Durante as eluições de F1 e F2 a torneira deve manter um fluxo mediano e constante.

5.3.4.3 Adição do Padrão Interno (PI)

A fração F2, fração de interesse neste trabalho, foi concentrada em evaporador rotativo (40°C, 80 rpm e 300 Kpa) até um volume aproximado de 1 mL e transferido para um balão volumétrico. O balão coletor foi riçado duas vezes com DCM grau HPLC para retirada total de F2. Utilizou-se fluxo de nitrogênio para avolumar novamente 1 mL.

O extrato foi transferido para um frasco (vial) de injeção GC e adicionado a ele 50 µL do PI de HPAs, solução com concentração final de 50 ng g⁻¹ composta por: Naftaleno-d8, Acenafteno-d10, Fenantreno-d10, Criseno-12 e Perileno-d12. Realizou-se ainda antes da injeção no GC/MS, uma homogeneização da solução extrato + PI com agitador do tipo vortex por 30 s.

5.3.5 Determinação dos HPAs por GC/MS

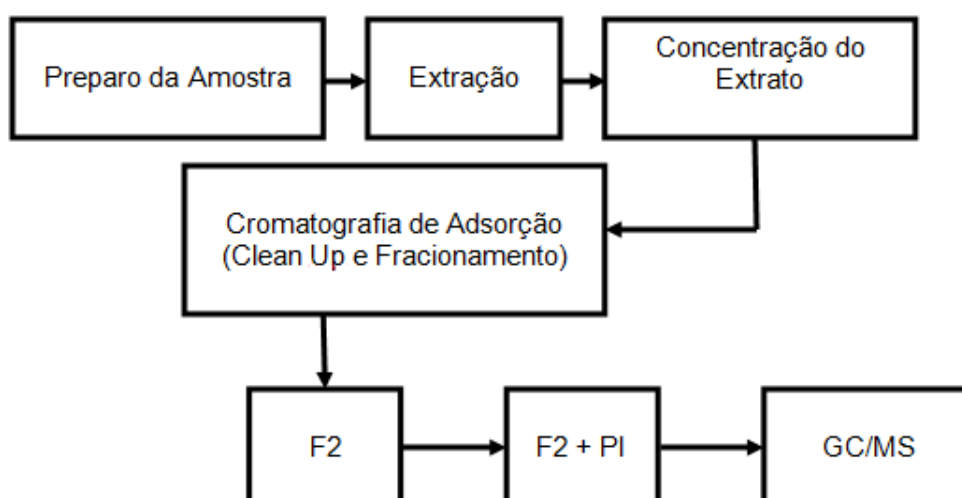
A determinação e quantificação dos HPAs por GC/MS foram realizadas no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes da UFS. A identificação dos HPAs foi feita em relação aos tempos de retenção dos picos associados com o tempo de retenção dos padrões utilizados e a quantificação pelas áreas dos mesmos, sendo avaliada também a porcentagem de recuperação do método através dos valores obtidos para o surrogate.

Foi utilizado o equipamento GCMS – QP2010 Shimadzu (Figura 17) sob as seguintes condições de operação: hélio (He) como gás de arraste; coluna capilar J&W Scientific (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm); taxa de fluxo igual a 0,8 mL min⁻¹; detector operado com energia relativa igual a zero (1,5 kV); modos de operação SIM (monitoramento de íons selecionados) e splitless (sem divisão do fluxo); e injeção manual de 1µL.

A rampa de temperatura utilizada foi a seguinte: temperatura inicial do forno igual a 40°C durante 2 min, aumentando a uma taxa de 25°C min⁻¹ até 100°C, em seguida novamente aumentando a 5°C min⁻¹ até 230°C, e finalmente aumentado a uma taxa de 2°C min⁻¹ até atingir 260°C mantendo esta temperatura por 5 min. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 50 min.

Figura 17: Cromatógrafo GCMS – QP2010 Shimadzu.

A figura 18 ilustra o processo de tratamento das amostras até a injeção no GC/MS. As análises foram feitas sob a forma de duplicatas devido à restrita quantidade de massa dos poliquetas que pode ser coletada. No anexo B encontram-se as curvas de calibração com concentrações de 5 a 100 ng g⁻¹ desenvolvidas para determinação das concentrações dos HPAs através da razão entre a área do pico do HPA e a do PI. No anexo C são apresentadas as janelas ou grupos utilizados com seus respectivos PIs e os tempos de retenção de cada íon. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) também foram estimados através do software GCMSolucion.

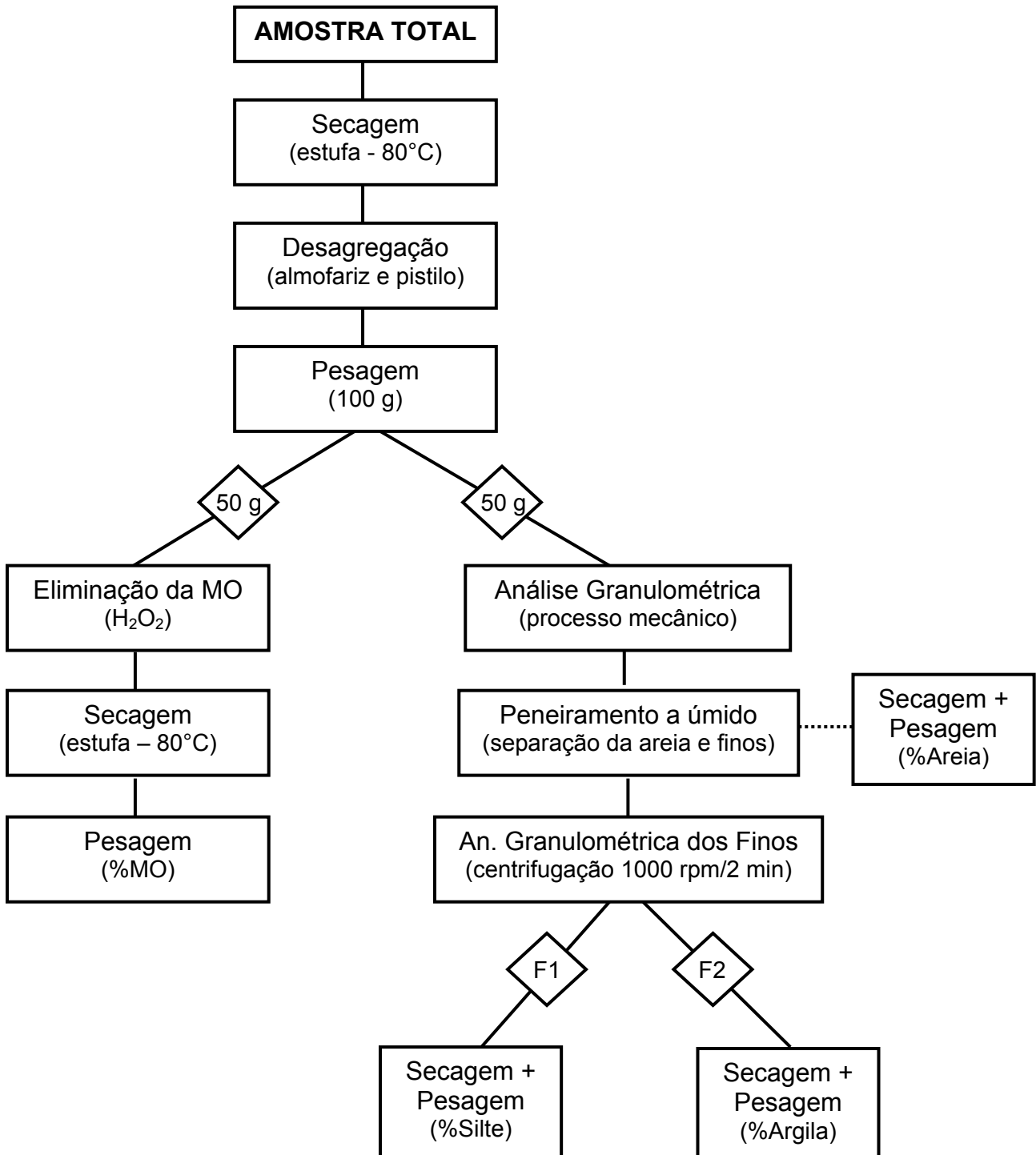
Figura 18: Fluxograma do processo de tratamento das amostras até a injeção no GC/MS.

5.3.6 Análise Granulométrica e de Matéria Orgânica

A determinação das propriedades físicas dos sedimentos é de fundamental importância para o entendimento da dinâmica responsável pela formação de depósitos sedimentares, assim como sua afinidade com matéria orgânica e contaminantes. Neste contexto, a propriedade mais importante dos sedimentos é, provavelmente, a dimensão das partículas que os compõem e a quantificação por grandes classes dimensionais. A análise das dimensões das partículas é importante, pois permite deduzir indicações preciosas, tais como a proveniência, transporte e ambientes deposicionais (MARTINS, 2007).

A metodologia utilizada para esta análise é descrita por Suguio (1973) e todo o processo foi realizado no Laboratório de Sedimentologia da UFPA. A Figura 19 apresenta um fluxograma mostrando a sequência do tratamento das amostras. A matéria orgânica (MO) presente no sedimento foi eliminada com o uso do peróxido de hidrogênio e sua porcentagem foi determinada através da diferença de peso da amostra antes e depois da eliminação da matéria orgânica, conforme a equação: $\%MO = [(PI - PII) / PII] \times 100$. Onde PI é o peso da amostra com a MO e PII é o peso da amostra sem MO.

Figura 19: Fluxograma do tratamento das amostras de sedimento.



6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 SEDIMENTOS

A sedimentologia fornece subsídios fundamentais para consolidação de estudos de monitoramento ambiental, integrando informações com linhas de pesquisa que se interligam ao ambiente de sedimentação recente. É relevante a importância entre o tipo de fundo e a concentração de alguns poluentes, a exemplo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), nos sedimentos; sendo, portanto, um parâmetro necessário para o estudo da geoquímica, uma vez que, uma considerável concentração destes compostos pode afetar a qualidade ambiental do corpo hídrico (FAURE, 1998).

Durante o período seco ou menos chuvoso, os teores de sedimentos finos dominaram bem mais (%Finos > 90) sobre os arenosos do que o observado no período chuvoso (%Finos ~ 60) (Tabela 3). Dentre os finos, a %Silte dominou sobre a %Argila em ambos os períodos. Segundo Gregório e Mendes (2009) a região onde está localizado o TEMIR apresenta sedimentação lamosa rápida devido à diminuição da intensidade das correntes de maré e das correntes fluviais, esse processo fica ainda mais intenso durante o período menos chuvoso. À medida que se reduz o tamanho dos grãos, a área superficial específica, a capacidade de troca de cátions, assim como a de concentração de poluentes aumenta (FAURE, op. cit.).

Tabela 3: Caracterização granulométrica e de MO dos sedimentos do TEMIR.

Período	%Areia	%Silte	%Argila	%Finos	%MO
<i>Seco</i>	8,06	84,54	7,40	91,94	3,40
<i>Chuvoso</i>	40,70	56,92	2,38	59,30	1,92

O conteúdo de sedimentos finos da baía do Guajará apresenta uma relação diretamente proporcional com a %MO. Dentre as amostras estudadas, as que apresentaram maior teor arenoso foram as mesmas que apresentaram as menores %MO (1,92%), enquanto que as mais lamosas apresentaram maior %MO (3,40%).

As %MO observados podem estar associados à descarga de esgoto *in natura* da cidade de Belém, uma destas vias seria o igarapé São Joaquim nas proximidades do TEMIR (Figura 9). Durante a época chuvosa a %MO foi menor, indicativo de que o aumento da hidrodinâmica neste período eleva o potencial de mistura e dispersão de efluentes no interior da baía do Guajará.

Com relação aos 16 HPAs estudados, 10 dos mesmos foram detectados nas amostras de sedimento do período chuvoso e 8 nas da estação menos chuvosa (Tabela 4). Mesmo com uma menor diversidade de compostos aromáticos, os sedimentos amostrados durante o período seco apresentaram maior Σ HPAs (1.351,43 ng g⁻¹) do que o período chuvoso (263,99 ng g⁻¹), o que pode estar relacionado mais uma vez com o aumento da hidrodinâmica da baía do Guajará neste período. Vale destacar que o %Rec da análise foi muito bom (Tabela 4).

A resolução CONAMA nº 454/2012 prevê que áreas fluviais com sedimentos caracterizados como predominantemente finos e com Σ HPAs > 1.000 ng g⁻¹ merecem maior atenção em estudos de caracterização. Notar, Leskov e Faganeli (2001) consideraram o sedimento estuarino como contaminado quando a Σ HPAs atinge valores superiores a 500 ng g⁻¹. Locais próximos a atividades portuárias podem chegar a apresentar concentrações máximas de Σ HPAs da ordem de 50.000 ng g⁻¹ (HONG et al., 1995; BENLAHCEN et al., 1997). Segundo Readman et al. (2002), locais distantes de atividades antropogênicas apresentam concentrações de HPAs \leq 50 ng g⁻¹.

A forte influência das correntes de maré e do fluxo fluvial no interior deste estuário pode ser também uma explicação viável diante da presença predominante de HPAs de maior peso molecular em relação aos leves em ambos os períodos estudados. Garcia (2004) afirma que os HPAs com alto peso molecular (com quatro ou mais anéis aromáticos) predominam nas amostras de sedimento estuarino.

A análise de correlação com os dados obtidos por Silva (2012), que também realizou um estudo quali e quantitativo dos 16 HPAs em questão durante o período seco nos sedimentos da mesma área, indicou que somente a %Finos e a %MO apresentaram uma boa correlação, ou seja, a concentração de HPAs não parece ser influenciada pelas %Finos e %MO na área de estudo, mas pela hidrodinâmica e pluviosidade local. No anexo D encontram-se os resultados da análise de correlação.

Tabela 4: Concentração (ng g^{-1}) dos 16 HPAs estudados, Σ HPAs, Σ HPAs leves, Σ HPAs pesados e %Rec encontrados nos sedimentos do TEMIR.

HPA	Período	
	Seco	Chuvoso
<i>Naftaleno</i>	ND	5,03
<i>Acenaftileno</i>	ND	ND
<i>Acenafteno</i>	ND	ND
<i>Fluoreno</i>	7,59	5,77
<i>Fenantreno</i>	23,89	18,90
<i>Antraceno</i>	ND	ND
<i>Fluoranteno</i>	27,56	42,99
<i>Pireno</i>	42,85	46,21
<i>Benzo(a)antraceno</i>	14,92	20,68
<i>Criseno</i>	28,72	40,76
<i>Benzo(b)fluoranteno</i>	ND	33,05
<i>Benzo(k)fluoranteno</i>	34,72	20,72
<i>Benzo(a)pireno</i>	1.171,20	29,87
<i>Indeno(1,2,3-c,d)pireno</i>	ND	ND
<i>Dibenzo(a,h)antraceno</i>	ND	ND
<i>Benzo(g,h,i)perileno</i>	ND	ND
ΣHPAs	1.351,43	263,99
ΣHPAs leves	31,48	29,70
ΣHPAs pesados	1.319,95	234,29
%Rec	81	95

Legenda: ND = não detectado.

O HPA observado em maior quantidade no período chuvoso foi o benzo(a)pireno, representando 87% da Σ HPAs, os demais apresentaram percentual $\leq 3\%$. Durante o outro período destacaram-se: o pireno (18% da Σ HPAs), o fluoranteno (16%), o criseno, o benzo(b)fluoranteno (15%) e o benzo(a)pireno (11%).

O benzo(a)pireno, detectado nas duas amostras analisadas, é um dos HPAs mais estudados devido a suas propriedades toxicológicas. Este composto é encontrado principalmente em áreas próximas às descargas de efluentes de *runoff* e mistos (*runoff* + doméstico) e próximo a instalações da indústria do petróleo, tais

como postos de gasolina e refinarias (GARCIA, 2004). Ainda segundo Garcia (op. cit.), os sedimentos localizados próximos a atividades de navegação apresentam as maiores médias de Σ HPAs, seguidos dos sedimentos das áreas receptoras de águas de escoamento superficial (*runoff*) e dos esgotos mistos.

O uso da razão geoquímica para interpretar prováveis origens dos HPAs indica que o TEMIR apresenta um predomínio de aromáticos de origem pirolítica, mas não descarta a existência de HPAs de origem petrogênica. No anexo E encontram-se detalhadas as razões geoquímicas encontradas. A origem pirolítica pode estar associada diretamente com a presença e atividade humana local (ROSE; RIPPEY, 2002; BARRA et al., 2005), como por exemplo o descarte de resíduos e efluentes sem tratamento prévio.

Os HPAs de origem petrogênica podem estar associados a contaminações por produtos de refinarias ou terminais petroquímicos e pela queima de combustíveis fósseis por meios de transporte (MANTIS; CHALOULAKOU; SAMARA, 2005) como é o caso do TEMIR, da baía do Guajará – que é uma rota de intenso tráfego de embarcações – e da cidade de Belém, que assim como as grandes cidades vem aumentando a emissão de gases e particulados por veículos automotores.

No Brasil, os maiores níveis de HPAs são observados nos grandes centros urbanos e industriais do país. A baía do Guajará apresenta um dos menores valores de Σ HPAs quando comparada com outras áreas urbanizadas do mundo (Tabela 5). Wilcke et al. (2003) relata valores máximos Σ HPAs para igapós da região Amazônica próximos a 14 ng g^{-1} .

Tabela 5: ΣHPAs em diferentes sedimentos de áreas urbanas e industrializadas.

ÁREA	ΣHPAs	REFERÊNCIA
Lago Zuric (CH)	15.000	WALKEMAN et al., 1980
Washington (EUA)	7.000	WALKEMAN et al., 1980
Lago Michigan (EUA)	3.500	SIMICK et al., 1996
Priest Pot (RU)	16.000	CRANWELL; KOUL, 1989
Rio Paraíba do Sul, RJ (Brasil)	40.000	TORRES et al., 2002
Baía de Guanabara, RJ (Brasil)	8.035	MENICONI et al., 2002
Canal de São Sebastião, SP (Brasil)	125,85	MENICONI et al., 2002
Região Urbana de Belém, PA (Brasil)	312,3	LIMA, 2009
Região Industrial de Barcarena, PA (Brasil)	33,26	LIMA, 2009
São Francisco do Conde, BA (Brasil)	408.629,10	CELINO, 2006
Ilha de Cajaíba, BA (Brasil)	415,09	CELINO, 2006
Baía de Todos os Santos, BA (Brasil)	7.221,3	SANT'ANNA JR et al., 2010
Canal de Santana, AP (Brasil)	258	LIMA, 2009
Rio Juqueriquerê, SP (Brasil)	68,75	MENICONI et al., 2002
Baía de Todos os Santos, BA (Brasil)	4.163	VENTURINI; TOMMASI, 2004
Porto de Suape, PE (Brasil)	888,42	LEMOS et al., 2012
Lagoa dos Patos, RS (Brasil)	11.780	MEDEIROS et al., 2005
Estuário de Santos, SP (Brasil)	68.130	BÍCEGO et al., 2006
Baía do Guajará, PA (Brasil)	902	SILVA, 2012
TEMIR, Baía do Guajará, PA (Brasil)	807,75	Este trabalho

6.2 POLIQUETAS

Os organismos da espécie *Namalycastis abiuma* apresentaram um teor médio de água igual 64% da constituição corpórea e a ΣHPAs parece influenciar a densidade dos poliquetas na comunidade bentônica, pois foi observada uma redução de cerca de 50% no número de organismos durante o período seco quanto se observou maior valor da ΣHPAs nos organismos e nos sedimentos.

Dentre os 16 HPAs estudados, 11 foram detectados nos poliquetas durante o período menos chuvoso ($\Sigma\text{HPAs}_{\text{MED}} = 848,71 \text{ ng g}^{-1}$) e 10 durante a estação chuvosa ($\Sigma\text{HPAs}_{\text{MED}} = 141,85 \text{ ng g}^{-1}$) (Tabela 6). Destacaram-se na estação menos chuvosa: o

pireno (23% da ΣHPAs) e o indeno(1,2,3-c,d)pireno (47%). Enquanto que no período chuvoso: o fluoreno (17%), o fluoranteno (13%), o pireno (23%) e o criseno (17%).

Tabela 6: Concentração (ng g^{-1}) média individual dos HPAs, média da ΣHPAs e média ΣHPAs leves e pesados encontradas nos poliquetas *Namalycastis abiuma* durante os períodos seco e chuvoso e a recuperação média do método utilizado.

HPA	Período	
	Seco	Chuvoso
Naftaleno	4,61	3,25
Acenaftileno	ND	ND
Acenafteno	ND	ND
Fluoreno	26,59	24,72
Fenantreno	27,92	5,78
Antraceno	3,81	ND
Fluoranteno	80,45	18,58
Pireno	191,21	32,41
Benzo(a)antraceno	30,26	6,03
Criseno	66,45	23,86
Benzo(b)fluoranteno	17,12	4,81
Benzo(k)fluoranteno	3,35	10,79
Benzo(a)pireno	ND	11,63
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	396,93	ND
Dibenzo(a,h)antraceno	ND	ND
Benzo(g,h,i)perileno	ND	ND
ΣHPAs	848,71	141,85
ΣHPAs (leves)	62,94	33,75
ΣHPAs (pesados)	785,77	108,11
%Rec	254,38	212,72

Legenda: ND = não detectado.

O criseno foi detectado em ambos os períodos estudados. É um composto carcinógeno fraco e pode afetar o sistema reprodutor de animais (ação mutagênica), entretanto o seu derivado 5-metil-criseno é altamente potente em relação à ação carcinogênica (KIMRI; GAYOSO, 1996). O indeno(1,2,3-c,d)pireno e o fluoranteno também apresentam características carcinogênicas e mutagênicas, já o fluoreno limita-se à mutagenicidade (SIMIS, 1988 apud LIMA, 2009).

Em ambos os períodos estudados a presença de HPAs pesados de origem pirolítica predominou, representando 93% da ΣHPAs na estação seca e 76% na chuvosa. No anexo F encontram-se concentração individual dos HPAs, ΣHPAs, ΣHPAs leves e pesados nos poliquetas durante as diferentes estações do ano e os percentuais de recuperação do método.

A ΣHPA encontrada nos poliquetas da baía do Guajará quando comparada com a de outros organismos em ambientes comprovadamente contaminados é muito superior (Tabela 7). O %Rec obtido foi >>100% (Tabela 6) indicando um efeito de matriz na análise, impossibilitando a precisão quantitativa dos resultados, entretanto foi possível uma análise qualitativa dos HPAs presentes nos poliquetas já que erros na identificação de compostos podem ser contornados com a utilização de um espectrômetro de massas para monitoramento dos analitos (HAJSLOVÁ et al., 1998; SALVADOR et al., 2006).

Tabela 7: Dados sobre a ΣHPA em diferentes matrizes biológicas.

MATRIZ BIOLÓGICA	LOCAL	ΣHPA (ng.g⁻¹)	REFERÊNCIA
Poliquetas	Baía do Guajará, Belém (Brasil)	142 – 849***	Este trabalho
Peixes	Fazendas de Aquicultura de diversos países	26,0*	Villeneuve; Mora; Cattini, 2004
Moluscos bivalves	Baía de Almiranto, Antártica	8,98 – 29,7**	Barroso, 2010
Moluscos gastrópodes	Baía de Almiranto, Antártica	3,09 – 50,2**	Barroso, 2010
Crustáceos	Baía de Almiranto, Antártica	14,0 – 174,4**	Barroso, 2010
Tecidos vegetais (manguezal)	Baía de Guanabara, Rio de Janeiro (Brasil)	5,02 – 74,01*	Soares et al., 2011
Mexilhões	Baía de Ilha Grande, Rio de Janeiro (Brasil)	8,54 – 17,65*	Yoshime; Carreira, 2011

Legenda: *Peso seco; **Peso úmido; ***Peso seco e Efeito de matriz.

Hajslová et al. (1998) afirmam que o efeito de matriz é mais significativo nas análises quando os analitos se encontram em concentrações muito baixas ou quando a proporção de componentes da matriz/analito é muito alta, esta última afirmação não se aplica neste estudo já que a maior massa de poliquetas utilizada nas análises foi 0,5 g. A elevada concentração total de HPAs observada nos sedimentos, principalmente durante o período menos chuvoso, nos leva a crer que a concentração desses compostos nos organismos alcance valores significativos.

Um aumento no sinal do detector, devido a impurezas eluídas juntamente com os analitos de interesse, pode acarretar na superestimação do resultado (HAJSLOVÁ; ZROSTLIKOVA, 2003). Deve-se levar esta justificativa em consideração uma vez que o método de limpeza ou clean-up utilizado tem como matriz de referência sedimentos e não poliquetas (matriz biológica) que, segundo Erney, Gillespie e Gilvydi (1993), são considerados como amostras complexas por apresentarem componentes endógenos, como por exemplo lipídios, que podem gerar problemas caso não sejam eliminados durante o clean up.

O efeito de matriz também pode ser resolvido através da criação de uma curva de padrões na própria matriz, entretanto a quantidade de massa de poliquetas que se conseguiu amostrar, devido ao restrito período para o desenvolvimento deste trabalho, não tornou esta alternativa viável. Este pode ser um tema a ser desenvolvido em trabalhos futuros.

6.3 RELAÇÃO ENTRE SEDIMENTOS E POLIQUETAS

A rápida metabolização dos HPAs faz com que os mesmos não apresentem altos fatores de bioacumulação, cerca de 2 a 3 vezes, em relação à concentração observada nos sedimentos (BAUMARD et al., 1999). Os poliquetas *N. abiuma* por serem comedores não seletivos de depósitos sedimentares apresentam uma composição de HPAs no interior de seus organismos semelhante a encontrada nos sedimentos (Tabela 8). Os mesmos 10 HPAs observados nos sedimentos durante o período chuvoso foram detectados nos poliquetas no mesmo período.

Existe uma predominância de HPAs de maior peso molecular, o que se deve a uma maior estabilidade ou menor volatilidade destes compostos no ambiente. A origem dos HPAs em ambas as matrizes é predominantemente pirogênica, ou seja,

pode estar diretamente ligada à presença e à atividade humana local (ROSE; RIPPEY, 2002; BARRA et al., 2005).

A ΣHPAs nos sedimentos parece influenciar na ΣHPAs nos organismos e na densidade dos poliquetas, pois quando o ΣHPAs no substrato foi maior também foi observado um aumento na ΣHPAs nos organismos assim como uma redução aproximadamente pela metade no número de indivíduos (densidade populacional) capturados.

Tabela 8: Comparação entre os HPAs identificados nos sedimentos e nos poliquetas durante os dois períodos estudados.

HPA	Período Seco		Período Chuvoso	
	Sedimento	Poliquetas	Sedimento	Poliquetas
<i>Naftaleno</i>		X	X	X
<i>Acenaftileno</i>				
<i>Acenafteno</i>				
<i>Fluoreno</i>	X	X	X	X
<i>Fenantreno</i>	X	X	X	X
<i>Antraceno</i>		X		
<i>Fluoranteno</i>	X	X	X	X
<i>Pireno</i>	X	X	X	X
<i>Benzo(a)antraceno</i>	X	X	X	X
<i>Criseno</i>	X	X	X	X
<i>Benzo(b)fluoranteno</i>		X	X	X
<i>Benzo(k)fluoranteno</i>	X	X	X	X
<i>Benzo(a)pireno</i>	X		X	X
<i>Indeno(1,2,3-c,d)pireno</i>		X		
<i>Dibenzo(a,h)antraceno</i>				
<i>Benzo(g,h,i)perileno</i>				
Total	8	11	10	10

6.4 LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Os limites de detecção e quantificação dos 16 HPAs estudados estabelecidos para o equipamento GCMS – QP2010 Shimadzu encontram-se na Tabela 9. Os HPAs que se destacaram quanto à concentração mínima necessária para sua detecção foram o fenantreno ($0,07 \text{ ng g}^{-1}$) e acenaftileno ($0,08 \text{ ng g}^{-1}$), entretanto todos os aromáticos apresentaram limite de detecção inferior a $0,55 \text{ ng g}^{-1}$.

Quanto ao limite de quantificação destacaram-se o acenaftileno ($0,25 \text{ ng g}^{-1}$), o naftaleno ($0,34 \text{ ng g}^{-1}$), o benzo(a)pireno ($0,32 \text{ ng g}^{-1}$), o antraceno ($0,39 \text{ ng g}^{-1}$) e o acenafteno ($0,50 \text{ ng g}^{-1}$). Vale ressaltar que todos os HPAs apresentaram $LQ \leq 1,60 \text{ ng g}^{-1}$.

Tabela 9: Limites de detecção e quantificação (ng g^{-1}) dos 16 HPAs estudados estabelecidos para o equipamento GCMS – QP2010 Shimadzu.

HPA	LD (ng g^{-1})	LQ (ng g^{-1})
Naftaleno	0,11	0,34
Acenaftileno	0,08	0,25
Acenafteno	0,17	0,50
Fluoreno	0,52	1,57
Fenantreno	0,07	0,22
Antraceno	0,13	0,39
Fluoranteno	0,21	0,62
Pireno	0,26	0,79
Benzo(a)antraceno	0,15	0,46
Criseno	0,14	0,43
Benzo(b)fluoranteno	0,16	0,49
Benzo(k)fluoranteno	0,19	0,56
Benzo(a)pireno	0,11	0,32
Indeno(1,2,3,c-d)pireno	0,53	1,60
Dibenzo(a,h)antraceno	0,35	1,05
Benzo(g,h,i)perileno	0,41	1,24

Legenda: LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação.

7 CONCLUSÃO

A análise dos sedimentos indica uma relação direta entre a %Finos e a %MO e uma relação inversa com o índice pluviométrico e hidrodinâmica local; entretanto, estes parâmetros sedimentológicos não se mostraram relacionados à Σ HPAs. Durante o período chuvoso foram detectados 10 dos 16 HPAs estudados: naftaleno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e benzo(a)pireno. Já na estação seca foram detectados 8 dos mesmos: fluoreno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(k)fluoranteno e benzo(a)pireno. A composição de HPAs nos sedimentos não sofreu variação significativa.

A recuperação do método utilizado para a determinação dos HPAs no sedimento foi ótima, 81% para as amostras do período seco e 95% para as do período chuvoso. A Σ HPAs observada na época de menor pluviosidade ($1.351,51 \text{ ng g}^{-1}$) classifica o TEMIR como ambiente impactado. A hidrodinâmica do estuário em questão e o regime pluviométrico parecem ser os principais fatores na concentração e distribuição dos HPAs na baía do Guajará.

A concentração do Σ HPAs nos sedimentos tem uma relação direta com o Σ HPAs nos poliquetas *Namalycastis abiuma* e inversa com a densidade populacional destes organismos. A composição dos HPAs nos sedimentos e nos poliquetas foi semelhante e os mesmos apresentam propriedades primariamente carcinogênicas e, em segundo plano, mutagênicas. Foram detectados 11 HPAs nos poliquetas durante a estação menos chuvosa: naftaleno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e indeno(1,2,3-c,d)pireno. E os mesmos 10 HPAs observados nos sedimentos durante o período chuvoso foram detectados nos poliquetas no mesmo período.

O uso do poliqueta *N. abiuma* como biomonitor da poluição por HPAs em estuários não parece ser eficiente quando se tem um período amostral limitado, já que a coleta dos mesmos requer um grande esforço para obtenção de uma pequena quantidade de massa e o mesmo ainda acarreta em um efeito de matriz na análise cromatográfica (%Rec do método $\gg 100\%$) que pode vir a não ser corrigido por conta da pouca disponibilidade de massa amostral.

A predominância de HPAs de maiores pesos moleculares e as razões geoquímicas analisadas, permite inferir uma predominância de HPAs de fontes pirolíticas na área. Portanto, as atividades possivelmente responsáveis pela contaminação observada nos sedimentos e nos organismos bentônicos do TEMIR por HPAs são o lançamento de efluentes domésticos sem tratamento prévio da Região Metropolitana de Belém e particulados provenientes da emissão por carros e embarcações de pequeno e médio porte.

Vale ressaltar que não existe coleta de lixo nas comunidades ribeirinhas e todo o lixo produzido é queimado por esta população, podendo esta ser mais uma fonte significativa de HPAs pirolíticos para o interior da baía do Guajará. As razões geoquímicas indicaram uma predominância de HPAs pirolíticos, mas não descarta a existência de HPAs petrogênicos na área, resultado de processos de transporte de derivados de petróleo que ocorrem no TEMIR.

Trabalhos com maior número amostral, que possibilitam análises estatísticas aprofundadas, e que abranjam outros pontos de coleta na baía do Guajará são necessários para comprovar matematicamente o que foi exposto nesta dissertação, além de experimentos com outros métodos de preservação e clean-up nos poliquetas da espécie *N. abiuma* para comprovar ou não se são bons biomonitores da contaminação por HPAs em estuários.

REFERÊNCIAS

- ALBERO, B.; SANCHEZ-BRUNETE, C.; TADEO, J. L. Analysis Of Pesticides In Honey By Solid-Phase Extraction And Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, v. 52, p. 5828-5835. 2004.
- ALBERO, B.; SANCHEZ-BRUNETE, C.; TADEO, J. L. Multiresidue Determination Of Pesticides In Juice By Solid-Phase Extraction And Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Talanta*, n. 66, p. 917-924. 2005.
- ALBERS, P. H. Petroleum And Individual Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In: HOLLMAN, D. J.; RATTNER, B. A.; BURTON JR, G. A.; CAIRMS JR, J. (Eds.), *Handbook of Ecotoxicology*. Boca Raton, Lewis Publishers, 1994. 330 p.
- AMORIM, L. C. A. Os Biomarcadores E Sua Aplicação Na Avaliação Da Exposição Aos Agentes Químicos Ambientais. *Revista Brasileira de Epidemiologia*, v. 6, n. 2, p. 158-170. 2003.
- ANASTASSIADES, M.; MASTOVSKÁ, K.; LEHOTAY, S. J. Evaluation Of Analyte Protectants To Improve Gas Chromatographic Analysis Of Pesticides. *Journal of Chromatography A*, n. 1015, p. 163-184. 2003.
- BARKER, S. A. Applications Of Matrix Solid-Phase Dispersion In Food Analysis. *Journal of Chromatography A*, v. 880, p. 63-68. 2000a.
- BARKER, S. A. Matrix Solid-Phase Dispersion. *Journal of Chromatography A*, v. 885, p. 115-127. 2000b.
- BARRA, R.; POPP, P.; QUIROZ, R.; BAUER, C.; CID, H.; TUMPLING, W. V. Persistent Toxic Substances In Soils And Waters Along An Altitudinal Gradient In The Laja River Basin, Central Southern Chile. *Chemosphere*, n. 58, p. 905-915. 2005.
- BARROSO, H. S. *Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) Em Organismos Marinhos Da Baía De Almirantado, Península Antártica*. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica) – IINSTITUTO OCEANOGRÁFICO, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. 2010. 160 p.
- BASTOS, T. X.; PACHECO, N. A. Informativo Agrometeorológico 1998. *Embrapa Amazônia Oriental*. Belém-PA. 2001. 57 p. (Documento, 77).
- BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., MICHON, Q., GARRIGUES, P., BURGEOT, T.; BELLOCQ, J. Origin And Bioavailability Of Pahs In The Mediterranean Sea From Mussel And Sediment Records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, n. 47, p. 77-90, 1998.
- BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Sediments And Mussels Of The Western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, n. 17, p. 765-776. 1998.
- BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; NARBONNE, J. F.; BURGEOT, T.; MICHEL, X.; BELLOCQ, J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Burden Of Mussels (*Mytilus sp.*) In Different Marine Environments In Relation With Sediment

PAH Contamination, And Bioavailability. *Marine Environmental Research*, v. 47, p. 415-439. 1999.

BENDICHO, C.; DE LA CALLE, I.; PENA, F.; COSTAS, M.; CABALEIRO, N.; LAVILLA, I. Ultrasound-Assisted Pretreatment Of Solid Samples In The Context Of Green Analytical Chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 31, p.50-60. 2012.

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*, v. 34, p. 298–305. 1997.

BERNAL, J. L.; DEL NOZAL, M. J.; JIMENEZ, J. J.; RIVERA, J. M. Matrix Effects In The Determination Of Acaricides And Fungicides In Must By Gas Chromatography With Electron-Capture And Nitrogen-Phosphorous Detection. *Journal of Chromatography A*, v. 778, p. 111-117. 1997.

BERREDO, J. F.; RIBEIRO, H. M. C.; SALES, M. E. C.; SILVA, A. B.; NASCIMENTO, K. A. F.; MARTINS, M. G. M.; DEUS, S. S.; BARBOSA, J. S.; OLIVEIRA, M. L. S. Caracterização Química, Físico-Química E Microbiológica Da Água Superficial Da Baía Do Guajará, Belém-Pará. In: INSTITUTO DE PESQUISAS CIENTÍFICAS E TECNOLÓGICAS DO ESTADO DO AMAPÁ. [on line]. 2003. Disponível em: www.iepa.ap.gov.br. Acesso em: 10 fev. 2012.

BÍCEGO, C. M.; 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. 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.*, v. 52, n. 12, p. 1804-1816. 2006.

BORNEFF, J.; SELENKA, F.; KUNTE, H.; MAXIMOS, A. Experimental Studies On The Formation Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Plants. *Environ. Res.*, v. 2, p. 22-29. 1968.

BRISOU, J. Benzo[a]pyrene Biosynthesis And Anaerobiosis. *C. R. Soc. Biol.*, v. 163, p. 122-774. 1969.

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. *Química Nova*, v. 28, n. 6, p. 941-942. 2005.

BROCKS, J. J.; LOVE, J. D.; SNAPE, C. E.; LOGAN, G. A.; SUMMONS, R. E.; BUICK, R. Release Of Bound Aromatic Hydrocarbons From Late Archean And Mesoproterozoic Kerogens Via Hydropyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, p. 1521–1530. 2003.

BROCKS, J. J.; SUMMONS, R. E. Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers For Early Life. In: *Treatise on Geochemistry* (Holland H. D.; Turekian K.), v. 8, p. 65-115. 2003.

BROEDEL, H. A. *Análise Experimental Dos Efeitos Do Petróleo Sobre Os Macroinvertebrados Bentônicos De Uma Marisma Do Estuário Da Lagoa Dos Patos - RS*. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Oceanografia) -

DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA, FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE. 2004. 53 p.

BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, J.; PIÉRARD, C.; GARRINGUES, P. Evaluation Of Sediment Contamination By Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In The Gironde Estuary. *Marine Chemistry*, v. 58, p. 85-97. 1997.

BURCHELL, B.; COUGHTRIE, M. W. H. UDP-Glucuronosyltransferases. *Pharmacology and Therapeutics*, n. 43, p. 261–289. 1989.

BURT, J. S.; EBELL, G. F. Organic Pollutants In Mussels And Sediments Of The Coastal Waters Off Perth, Western Australia. *Marine Pollution Bulletin*, n. 30, p. 723-732. 1995.

CABRAS, P.; ANGLONT, A.; MEHS, M.; MINELLI, E. V.; PIRISI, F. M. Simplified Multiresidue Method For The Determination Of Organophosphorus Insecticides In Olive Oil. *Journal of Chromatography A*, v. 761, p. 327-331. 1997.

CADÉE, G.C. Sediment Reworking By Arenicola Marina On Tidal Flats In The Dutch Wadden Sea. *Netherlands Journal of Sea Research*, n.10, p. 440–460. 1976.

CALLISTO, M.; MORETTI, M.; GOULART, M. Macroinvertebrados Bentônicos Como Ferramenta Para Avaliar A Saúde De Riachos. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 6, p. 71-82. 2001.

CARVALHO, P. H. V. *Desenvolvimento De Método Para Determinação De Resíduos De Pesticidas Em Planta Medicinal Cordia salicifolia Utilizando As Técnicas de MSPD, GC/MS E HPLC-UV*. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO SERGIPE. 2009. 102 p.

CELINO, J. J. Fonte E Grau Da Contaminação Por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) De Baixa Massa Molecular Em Sedimentos Da Baía De Todos Os Santos, Bahia. *Revista Escola de Minas, Ouro Preto*, v. 59, n. 3, p. 265-270. 2006.

CHAILLAN, F.; LE FLÈCHE, A.; BURY, E.; PHANTAVONG, Y.; GRIMONT, P.; SALIOT, A.; OUDOT, J. Identification And Biodegradation Potential Of Tropical Aerobic Hydrocarbon-Degrading Microorganisms. *Research in Microbiology*, n. 155, p. 587–595. 2004.

COMPANHIA DOCAS DO PARÁ (CDP). Portos E Terminais: Terminal De Miramar. 2012. Disponível em: www.cdp.com.br. Acesso em: 03 abr 2012.

CONAMA. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 454/2012, de 1 de novembro de 2012. In: *Resoluções, 2012*. Disponível em: www.mma.gov.br/port/conama. Acesso em: 29 de ago 2013.

CORDEIRO, C. A. *Estudo Da Salinização Do Estuário Do Rio Pará No Trecho Belém – Mosqueiro*. 1987. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ. 1987. 109 p.

CORRÊA, I. S. Aplicação Do Diagrama De Pejrup Na Interpretação Da Sedimentação E Da Dinâmica Do Estuário Da Baía De Marajó – PA. *Pesquisas em Geociências*, Porto Alegre, v. 32, n. 2, p. 109-118. 2005.

DAY JR., J. W.; HALL, C. A. S.; KEMP, W. M.; YANEZ-ARANCIBIA, A. *Estuarine Ecology*. New York: John Wiley e Sons, inc., 1989. 558 p.

DE LIMA-ZANGHI, C. Marine Plankton Fatty Acids And Pollution With Benzo[a]pyrene. *Journal of Oceanography and Limnology*, v. 20 .p. 203-216. 1968.

DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia: Um Breve Ensaio. *QUÍMICA Nova na Escola*, n. 7. 1998.

DERGAN, A. L. N.; SILVA, T. C.; ROSA-FILHO, J. S.; AMADO, L. L. Padronização De Um Biomarcador De Efeito (Lipoperoxidação) Para O Poliqueta *Namalicastys abiuma* Visando Sua Utilização Em Estudos De Biomonitoramento. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIAS DO MAR, 14., 2011, Balneário Camboriú – SC. *Anais...* Balneário Camboriú: COLACMAR, 2011. CD-ROM.

DOMOTOROVA, M.; KIRCHNER, M.; MATISOVA, E.; ZEEUW, J. Possibilities And Limitations Of Fast GC With Narrow-Bore Columns. *Journal of Separation Science*, v. 29, p. 1051-63. 2006.

ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY - EPA 1986. Quality Criteria For Water 1986. EPA 440/5-86-001. US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

ERNEY, D. R.; GILLESPIE, A. M.; GILVYDIS, D. M. Explanation Of The Matrix-Induced Chromatographic Response Enhancement Of Organophosphorus Pesticides During Open Tubular Column Gas Chromatography With Splitless Or Hot On-column Injection And Flame Photometric Detection. *Journal of Chromatography A*, v. 638, p. 57-63. 1993.

ERNEY, D. R.; POOLE, C. F. A Study Of Single Compound Additives To Minimize The Matrix Induced Chromatographic Response Enhancement Observed In The Gas Chromatography Of Pesticide Residues. *Journal of High Resolution Chromatography*, v. 16, n. 8, p. 501-503. 1993.

ERNEY, D. R.; PAWLOWSKI, T. M.; POOLE, C. F. Matrix Induced Peak Enhancement Of Pesticides In Gas Chromatography: Is There A Solution? *Journal of High Resolution Chromatography*, v. 20, p. 375-378. 1997.

FAUCHALD, K; JUMARS, H. The Diet Of Worms: A Study Of Polychaete Feeding Guilds. *Oceanography and Marine Biology Annual Review*, n. 17, p. 193-284. 1997.

FAURE, G. *Principles And Applications Of Geochemistry*. Prentice Hall: Upper Saddle River, 1998. 600 p.

FERGUSON, P.L.; CHANDLER, G.T. A Laboratory And Field Comparison Of Sediment Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Bioaccumulation By The Cosmopolitan Estuarine Polychaete *Streblospio benedicti* (Webster). *Marine Environmental Research*, n. 45, p. 387-401. 1998.

FORBES, T.L.; FORBES, V.E.; GIESSING, A.M.B.; HANSEN, R.; KURE, L.K. The Relative Role Of Pore Water Versus Ingested Sediment In The Bioavailability Of

Organic Contaminants In Marine Sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, n. 17, p. 2453–2462. 1998.

FRENICH, A. G.; BOLAÑOS, P. P.; VIDAL, J. L. M. Multiresidue Analysis Of Pesticides In Animal Liver By Gas Chromatography Using Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1153, p. 194-202. 2007.

FROEHNER, S., MARTINS, R. F. Avaliação Da Composição Química De Sedimentos Do Rio Barigui Na Região Metropolitana De Curitiba. *Química Nova*, v. 31, n. 8, p. 2020-2026. 2008.

GARBAN, B.; BLANCHOU, H.; MOTALAY-MASSEI, A.; CHEVREUIL, M.; OLLIVON, D. Atmospheric Bulk Deposition Of PAHs Onto France: Trends From Urban To Remote Sites. *Atmospheric Environment*, n. 36, p. 5395-5403. 2002.

GARCIA, M. R. D. *Contribuição De Efluentes Urbano-Industriais Na Contaminação Por HPA's Dos Sedimentos Estuarinos Da Lagoa Dos Patos (Rio Grande, RS)*. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) – DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE. 2004. 135 p.

GIESSING, A.M.B.; LUND, T. Identification Of 1-Hydroxypyrene Glucuronide In Tissue Of Marine Polychaete *Nereis Diversicolor* By Liquid Chromatography/Ion Trap Multiple Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, n. 16, p. 1521–1525. 2002.

GIESSING, A.M.B.; MAYER, L.M.; FORBES, T.L. 1-Hydroxypyrene Glucuronide As The Major Aqueous Pyrene Metabolite In Tissue And Gut Fluid From The Marine Deposit-Feeding Polychaete *Nereis Diversicolor*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, n. 22, p. 1107–1114. 2003a.

GIESSING, A.M.B.; MAYER, L.M.; FORBES, T.L. Synchronous Fluorescence Spectrometry Of 1-Hydroxypyrene: A Rapid Screening Method For Identification Of PAH Exposure In Marine Polychaetes. *Marine Environmental Research*, n. 56, p. 599–615. 2003b.

GODULA, M.; HAJŠLOVÁ, J.; ALTEROVÁ, K. Pulsed Splitless Injection And The Extent Of Matrix Effects In The Analysis Of Pesticides. *Journal of High Resolution Chromatography*, v. 22, p. 395-402. 1999.

GOULART, S. M.; QUEIROZ, M. E. L. R., NEVES, A. A.; QUEIROZ, J. H.; Low-Temperature Clean-Up Method For The Determination Of Pyrethroids In Milk Using Gas Chromatography With Electron Capture Detection. *Talanta*, v. 75, p. 1320-1323. 2008.

GRAEF W.; DIEHL, H. The Natural Normal Levels Of Carcinogenic PCAH And The Reasons Therefor. *Arch for Hygiene und Bakteriologie (Munich)*, v. 150, p. 49-59. 1966.

GREGÓRIO, A. M. da S.; MENDES, A. C. Characterization Of Sedimentary Deposits At The Confluence Of Two Tributaries Of The Pará River Estuary (Guajará Bay, Amazon). *Continental Shelf Research*, v. 29, n. 3, p. 609-618. 2008.

GREGÓRIO, A. M. S.; MENDES, A. C. Batimetria E Sedimentologia Da Baía Do Guajará, Belém, Estado Do Pará, Brasil. *Amazônia: Ciência e Desenvolvimento*, v.5, n.9, p. 53-72. 2009.

GSCHWEND, P. A., HITES, R. A. Fluxes Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons To Marine And Lacustrine Sediments In The Northern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 45, p. 2359-2367. 1981.

GUNDLACH, E. R.; HAYES, M. O. Vulnerability Of Coastal Environments To Oil Spill Impacts. *Marine Technology Society*, v. 12, n. 4, p. 18-27. 1978.

HAJSLOVÁ, J.; HOLADOVA, K.; KOCOUREK, V.; POUSTKA, J.; GODULA, M.; CUHRA, P.; KEMPNY, M.; Matrix-Induced Effects: A Critical Point In The Gas Chromatographic Analysis Of Pesticide Residues. *Journal of Chromatography A*, v. 800, p. 283-295. 1998.

HAJSLOVÁ, J.; ZROSTLIKOVA, J. Matrix Effects In (Ultra)Trace Analysis Of Pesticide Residues In Food And Biotic Matrices. *Journal of Chromatography A*, v. 1000, p. 181-197. 2003.

HANCOCK, J. L.; APPLGATE, H. G.; DODD, J. D. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons On Leaves. *Atmospheric Environment*, v. 4, p. 363-370. 1970.

HARE, L. Aquatic Insects And Trace Metals: Bioavailability, Bioaccumulation And Toxicology. *Critical Reviews in Toxicology*, n. 22, p. 327-369. 1992.

HAYES, M. O.; HOFF, R.; MICHEL J.; SCHOLZ D.; SHIGENAKA, G. An Introduction To Coastal Habitats And Biological Resources For Oil Spill Response. *Hazardous Materials, Response and Assessment Division, National Oceanic and Atmospheric Administration*. Sand Point Way NE, Seattle, Washington. 1991.

HEDLUND, B. P; GEISELBRECHT, A. D.; STALEY, J. T. *Marinobacter* Strain NCE312 Has A *Pseudomonas*-Like Naphthalene Dioxygenase. *FEMS Microbiology Letter*, n. 201, p. 47-51. 2001.

HENNION, M. Graphitized Carbons For Solid-Phase Extraction. *Journal of Chromatography A*, v. 885, 73-95. 2000.

HOLLAND, P. T.; MCNAUGHTON, D. E.; MALCOLM, C. P. Multiresidue Analysis Of Pesticides In Wines By Solid-Phase Extraction. *Journal of AOAC International*, v. 77, p. 79-86. 1994.

HONG, H.; XU, L.; ZHANG, L.; CHEN, J. C.; WONG, Y. S.; WAN, T. S. M. Environmental Fate And Chemistry Of Organic Pollutants In The Sediment Of Xiamen Harbour And Victoria Harbour. *Marine Pollution Bulletin*, v. 31, p. 229-236. 1995.

HWANG, S.; CUTRIGHT, T. J. Biodegradability Of Aged Pyrene And Phenanthrene In A Natural Soil. *Chemosphere*, n. 47, p. 891-899. 2002.

JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; CAMARGO, F. A. O. Biodegradação De Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos. *Ciência e Natura*, v. 29, n.1, p. 7-24. 2007.

- JAMES, M.O. Conjugation Of Organic Pollutants In Aquatic Species. *Environmental Health Perspective*, n. 71, p. 97–103. 1987.
- JIMENEZ, J. J.; BERNAL, J. L.; NOZAL, M. J.; TORIBIO, L.; MARTIN, M. T. Gas-Chromatography With Electron-Capture And Nitrogen-Phosphorus Detection In The Analysis Of Pesticides In Honey After Elution From A Florisil Column - Influence Of The Honey Matrix On The Quantitative Results. *Journal of Chromatography*, v. 823, p. 381-387. 1998.
- JOHNSTON, E. P.; BAUMANN, P. C. Analysis Of Fish Bile With HPLC/Fluorescence To Determine Environmental Exposure To Benzo(a)pyrene. *Hydrobiologia*, n. 188, p. 561-566. 1989.
- JÖRGENSEN, A.; GIESSING, A.M.B.; RASMUSSEN, L.J.; ANDERSEN, O. Biotransformation Of The Polycyclic Aromatic Hydrocarbonpyrene In The Marine Polychaete *Nereis virens*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, n. 24, p. 2796–2805. 2005.
- JÖRGENSEN, A.; GIESSING, A. M. B.; RASMUSSEN, L. J.; ANDERSEN, O. Biotransformation Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Marine Polychaetes. *Marine Environmental Research*, n. 65, p. 171-186. 2008.
- JUMARS, P.A.; MAYER, L.M.; DEMING, J.W.; BAROSS, J.A.; WHEATCROFT, R.A. Deep-Sea Deposit-Feeding Strategies Suggested By Environmental And Feeding Constraints. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, n. 85, p. 85–10. 1990.
- KAYAL, S.; CONNELL, D. W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Biota From The Brisbane River Estuary, Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, n. 40, p. 475-493. 1995.
- KENNISH, M. J. *Ecology Of Estuaries: Physical And Chemical Aspects*. CRC Press, 1986. 254 p.
- KENNISH, M. J. *Practical Handbook Of Estuarine And Marine Pollution*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1996. 524 p.
- KENNISH, M. J. *Pollution Impacts On Marine Biotic Communities*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1997. 310 p.
- KIMRI, S.; GAYOSO, J. Theories Of Carcinogenesis By Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons And Substituent Effects - The Case Of Methylchrysenes. *Journal of Molecular Structure (Theochem.)*, v. 362, n. 1, p. 141-148. 1996.
- KLAASSEN, C. D.; DOULL, J.; AMDUR, M. O. *Casarett And Doull's Toxicology – The Basic Science Of Poisons*. 5 ed. New York: McGraw-Hill, 1996.
- KLUMPP, A. *Utilização De Bioindicador De Poluição Em Condições Temperadas E Tropicais*. In: MAIA, N. B.; MARTOS, H. L.; BARRELLA, W.; *Indicadores Ambientais : Conceitos E Aplicações*, São Paulo: Ed. EDUC., 2001. p 77-91.
- KNORR, M.; SCHENK, D. Synthesis Of Polycyclic Aromatic Compounds By Bacteria. *Arch. Hyg. Bakteriol.*, v. 152 ,p. 282-285. 1968.

- KNOX, G. A. *Estuarine Ecosystems: A Systems Approach*. CRC Press, 1986. 289p.
- KOCOUREK, V.; HAJŠLOVA, J.; HOLADOVÁ, K.; POUŠTKA, J. Stability Of Pesticides In Plant Extracts Used As Calibrants In The Gas Chromatographic Analysis Of Residues. *Journal of Chromatography A*, v. 800, p. 297-304. 1998.
- KRAHN, M. M.; COLLIER, T. K.; MALINS, D. C. Aromatic Hydrocarbon Metabolites In Fish: Automated Extraction And High-Performance Liquid Chromatographic Separation Into Conjugate And Non-Conjugate Fractions. *Journal of Chromatography A*, n. 236, p. 429-440. 1982.
- KRAUSS, M.; WILCKE, W.; CHRISTOPHER, M.; ADELMAR, G. B.; MARCOS, V. B. G.; WULF, A. Atmospheric Versus Biological Sources Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) In A Tropical Rain Forest Environment. *Environmental Pollution*, n. 135, p. 143-154. 2005.
- KUHLMANN, M. L.; BRANDIMARTE, A. L.; SHIMIZU, G. Y.; ANAYA, M. Invertebrados Bentônicos Como Indicadores De Impactos Antropicos Sobre Ecosystemas Aquáticos Continentais. In: MAIA, N. B.; MARTOS, H. L., BARRELLA, W.; *Indicadores Ambientais : Conceitos E Aplicações*, São Paulo: Ed. EDUC., 2001. p. 236-248.
- KUMAR, A.; NADDA, G.; SHANKER, A. Determination Of Chlorpyrifos 20% EC (Dursban 20 EC) In Scented Rose And Its Products. *Journal of Chromatography A*, v. 1050, p. 193-199. 2004.
- LANA, P. C.; BIANCHINI, A.; RIBEIRO, C.; NIENCHESKI, L. F. H.; FILLMAN, G.; SANTOS, G. C. S. *Avaliação Ambiental De Estuário Brasileiro: Diretrizes Metodológicas*. Rio de Janeiro: Museu Nacional, 2006. p. 63-85.
- LAWS, E. A. *Aquatic Pollution: An Introductory Text*. 2 ed. U.S.A.: John Wiley & Sons Inc., 1993. 611p.
- LEHOTAY, S. J.; ELLER, K. I.; development Of A Method Of Analysis For 46 Pesticides In Fruits And Vegetables By Supercritical-Fluid Extraction And Gas-Chromatography Ion-Trap Mass-Spectrometry. *Journal of AOAC International*, v. 78, n. 3, p. 821-830. 1995.
- LEME, D. M.; MARIN-MORALES, M. A. Avaliação Da Qualidade De Águas Impactadas Por Petróleo Por Meio De Sistema-Teste Biológico (*Allium cepa*) - Um Estudo De Caso. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 4., Campinas-SP. *Anais...* Campinas: CBPDPG, 2007. CR-ROM.
- LEMOS, R. T. O.; BÍCEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; ZANARDI-LAMARDO, E. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Na Região Do Porto De Suape – PE, Pernambuco, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ECOTOXICOLOGIA, 12., Porto de Galinhas-RE. *Anais...* Porto de Galinhas: CBE, 2012. CR-ROM.
- LENTZA-RIZOS, C.; AVRAMIDES, E. J.; CHERASCO, F. Low-Temperature Clean-Up Method For The Determination Of Organophosphorus Insecticides In Olive Oil. *Journal of Chromatography A*, v. 912, p. 135-142. 2001.

- LEWIS, C.; GALLOWAY, T. Genotoxic Damage In Polychaetes: A Study Of Species And Cell-Type Sensitivities. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, n. 654, p. 69-75. 2008.
- LI, C.L.J.; JAMES, M.O. Glucose And Sulfate Conjugations Of Phenol, B-Naphthol And 3-Hydroxybenzo[A]Pyrene By The American Lobster (*Homarus Americanus*). *Aquatic Toxicology*, n. 26, p. 57-72. 1993.
- LIMA, R. R. A Agricultura Na Várzea Do Estuário Do Amazonas. *Boletim Tecnológico do Instituto Agrônomo do Norte*, Belém, v. 33, 164p. 1956.
- LIMA, L. M. Q. *Lixo, Tratamento E Biorremediação*. 3 ed. São Paulo, 1995. 266p.
- LIMA, J. S. Bioindicação, Biomonitoramento: Aspectos Bioquímicos E Morfológicos. In: MAIA, N. B.; MARTOS, H. L., BARRELLA, W.; *Indicadores Ambientais : Conceitos E Aplicações*. São Paulo: Ed. EDUC., 2001. p 95-115.
- 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)*. 2009. Tese (Doutorado em Ambiental) – INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE. NITERÓI, 2009.
- LIVINGSTONE, D.R. The Fate Of Organic Xenobiotics In Aquatic Ecosystems: Quantitative And Qualitative Differences In Biotransformation By Invertebrates And Fish. *Comparative Biochemistry and Physiology A – Molecular and Integrative Physiology*, n.120, p. 43-49. 1998.
- LOPEZ-AVILA, V.; BENEDICTO, J. Microwave-Assisted Extraction Combined With Gas Chromatography And Enzyme-Linked Immunosorbent Assay. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 15, n. 8, p. 334-341. 1996.
- LOURENÇO, R. A. *Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos – hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, esteróis e alquenonas*. 2003. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) - INSTITUTO OCEANOGRÁFICO, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2003. 101p.
- LYNCH, T. R.; POPP, C. J.; JACOBI, G. Z. Aquatic Insects As Environmental Monitors Of Trace Metal Contamination: Red River, New Mexico. *Water, Air, e Soil Pollution*, n, 42, p. 19-31. 1988.
- LUZ, M. P. *Estudo Da Viabilidade De Uso Da Técnica De Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (CGxGC) No Estudo De Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) Em Sedimentos*. 2010. Tese (Doutorado em Química) – INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2010. 130 p.
- MALLET, L.; TISSIER, M. Biosynthesis Of Polycyclic Hydrocarbons Of The Benzo[a]pyrene Type In Forest Soil. *Comptes Rendus des Seances de la Societe de Biologie et de Ses Filiales*, v. 163, p. 62-65. 1969.

MANTIS, J.; CHALOULAKOU, A.; SAMARA, C. PM10-Bound Polycyclic Hydrocarbons (PAHs) In The Greater Area Of Athens, Greece. *Chemosphere*, n. 59, p. 593-604. 2005.

MARTINS, S. E. M. *Caracterização Sedimentológica De Fundo Da Área De Influência Do Porto De Vila Do Conde – Margem Leste Do Rio Pará, Barcarena/PA*. 2007. TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (BACHARELADO EM OCEANOGRAFIA) – INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, 2007. 69p.

MAURICIO, A. Q.; PEREIRA, M. C.; MAGALHAES, W. F.; CAZARIM, L. C. A. *Guia De Validação E Controle De Qualidade Analítica: Fármacos Em Produtos Para Alimentação E Medicamentos Veterinários*. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília: Mapa/ACS, 2011. 72 p.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C.; CASTELAO, R. M.; ROSSO, C. D.; FILLMANN, G.; ZAMBONI, A. J. Natural And Anthropogenic Hydrocarbon Inputs To Sediments Of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environment International*, v. 31, p. 77-87. 2005.

MENICONI, M.; GABARDO, I.; CARNEIRO, M.; BARBANTI, S.; SILVA, G.; MASSONE, C. Brazilian Oil Spills Chemical Characterization- Case Studies, *Environmental Forensics*, v. 3, p. 303-321. 2002.

MENKISSOGLU-SPIROUDI, U.; FOTOPOULOU, A. Matrix Effect In Gas Chromatographic Determination Of Insecticides And Fungicides In Vegetables *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, v. 84, p. 15-27. 2004.

MILES, J. A. *Illustrated Glossary Of Petroleum Geochemistry*. USA: Oxford University Press, 1994. 150p.

MING-HO, YU; TSUNODA, H. *Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants*. UK: CRC Press, 2005. 352 p.

MIRANDA, A. G. O. *Dinâmica Batimétrica Da Baía De Guajará (Belém/PA)*. 2006. Tese (Bacharelado em Oceanografia) – CENTRO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, 2006. 64p.

MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B. *Princípios De Oceanografia Física De Estuários*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2002. 400 p.

MONTEIRO, S. M. *Avaliação Da Água Superficial Da Baía Do Guajará (Belém-PA) Utilizando Indicadores Abióticos*. 2006. Tese (Bacharelado em Oceanografia) – CENTRO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, 2006. 59 p.

MONTIGNY, C.; LESPE, G.; POTIN-GAUTIER, M. Optimization Of Solidphase Microextraction For The Speciation Of Butyl- And Phenyltins Using Experimental Designs *Journal of Chromatography A*, v. 819, p. 221-230. 1998.

MORAES, B. C.; COSTA, J. M. N.; COSTA, A. C. L.; COSTA, M. H. *Variação Espacial E Temporal Da Precipitação No Estado Do Pará*. *Acta Amazônica*, v. 35, n. 2, p. 207-214. 2005.

MUNIZ, P.; PIRES-VANIN, A. M. S.; BURONE, L.; SILVA, J. P. Density and distribution of Polychaetes in infralitoral of mar virado bight (Ubatuba, SP) southeastern brazilian coast. *An. Acad. Bras. Cienc.*, v. 68, n. 3, p. 453-463. 1996.

NASCIMENTO, S. F.; KURZWEIL, H.; WRUSS, W.; FENZL, N. Cadmium in the Amazonian Guajara Estuary: Distribution And Remobilization. *Environmental Pollution*, v. 140, p. 29-42. 2006.

NEFF, J. M. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In The Aquatic Environment Sources, Fate, And Biological Effects*. London: Applied Science Publishers, 1979.

NETTO, A. D. P.; DIAS, J. C. M.; ARBILLA, G.; OLIVEIRA, L. F.; BAREK, J. Avaliação Da Contaminação Humana Por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos E Seus Derivados Nitratos: Uma Revisão Metodológica, *Química Nova*, v. 23, n. 6, p. 765-773. 2000.

NIAUSSAT, P.; AUGER, C.; MALLET, L. Apperance Of Carcinogenic Hydrocarbons In Pure *Bacillus Badius* Cultures Relative To The Presence Of Certain Compounds In The Medium. *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, v. 268, p.1042-1045. 1970.

NOTAR. M.; LESKOV, H.; FAGANELI, J. Composition Distribution And Sources Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Sediments Of The Gulf Of Trieste, Northern Adriatic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, v. 42, p. 36-44. 2001.

NRC (NATIONAL RESEARCH COUNCIL). *Oil In The Sea, Inputs, Fates And Effects*. Washington, DC: National Academy Press, 1985. 602 p.

OLIVEIRA, M. C. F.; ABREU, J. R. R.; BARROS, A. N. F.; BEZERRA, A. C. N.; MACHADO, J. R. S.; NETO, B. S. Tendência Mensal E Anual Das Chuvas Em Belém-PA, De 1896 A 2000 (105 Anos). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, 12, 2002, Foz do Iguaçu – PR. *Anais...* Foz do Iguaçu: CBMET, 2002. CD-ROM.

OLIVEIRA, S. P. *Estudo Da Composição Isotópica De Pb Em Organismos Bentônicos, Poliquetas (Nemalycastis abiuma) E Oligoquetas, Da baía Do Guajará E Do Rio Guamá*. 2009. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) – INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ. 2009. 92 p.

PAGE, D. S.; BOEHM, P. D.; DOUGLAS, G. S.; BENCE, A. E.; BURNS, W. A.; MANKIEWICZ, P. J. Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Sediments Record Past Human Activity: A Case Study In Prince William Sound, Alaska. *Marine Pollution Bulletin*, n. 38, p. 247-266. 1999.

PAIVA, R. S.; ESKINAZI-LEÇA, E.; PASSAVANTE, J. Z. O.; SILVA-CUNHA, M. G. G.; MELO, N. F. A. C. Considerações ecológicas sobre o fitoplâncton da baía do Guajará e foz do rio Guamá (Pará, Brasil). *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, v. 2, n. 2, p. 133-146. 2006.

PARÁ. *Plano Diretor De Mineração Em Áreas Urbanas: Região Metropolitana De Belém*. Belém, Governo do Estado do Pará/IBGE, 2002, 157 p.

PEDERZOLLI, E. M. *Comparação De Áreas Submetidas A Impacto Pelo Refino De Petróleo (RS)*. 2006. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e

Geológica) – INSTITUTO DE OCEANOGRAFIA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE. 2006. 79p.

PENRY, D.L.; WESTON, D.P. Digestive Determinants Of Benzo[Alpha]Pyrene And Phenanthrene Bioaccumulation By A Deposit-Feeding Polychaete. *Environmental Toxicology and Chemistry*, n. 17, p. 2254–2265. 1998.

PESO-AGUIAR, M. C.; SMITH, D. H.; ASSIS, R. C. F.; SANTA-ISABEL, L. M; PEIXINHO, S.; GOUVEIA, E. P.; ALMEIDA, T. C. A.; ANDRADE, W. S.; CARQUEIJA, C. R. G.; KELMO, F.; CARROZO, G.; RODRIGUES, C. V., CARVALHO, G. C.; JESUS, A. C. S. Effects Of Petroleum And Its Derivates In Benthic Communities At Baía De Todos Os Santos (Todos Os Santos Bay, Bahia, Brazil). *Aquatic Ecosystem Health and Management*, v. 3, p. 459-470. 2000.

PINHEIRO, R. V. L. *Estudo Hidrodinâmico E Sedimentológico Do Estuário Guajará (PA)*. 1987. Dissertação (Mestrado em Geoquímica) – INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ. 1987. 163 p.

PINHEIRO, C. C. *Aplicação Dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos Como Parâmetros De Maturação*. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) – INSTITUTO DE ENGENHARIA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO. 2007. 214p.

PINHO, G. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVÉRIO, F. O. Efeito De Matriz Na Quantificação De Agrotóxicos Por Cromatografia Gasosa. *Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 987-995. 2009.

PODHORNIK, L. V.; NEGRON, J. F.; GRIFFITH JR., F. D. Gas Chromatography With Pulsed Flame Photometric Detection Multiresidue Method For Organophosphate Pesticide And Metabolite Residues At The Parts-Per-Billion Level In Representatives Commodities Of Fruits And Vegetable Crop Groups. *Journal of AOAC Int.*, v. 84, p. 873-890. 2001.

POOLE, C. F. Matrix-Induced Response Enhancement In Pesticide Residue Analysis By Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1158, p. 241-250. 2007.

PORTE, V. C.; ESCARTIN, E. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Metabolites In Fish Bile: A Tool To Assess PAH Transport To The Deep-Sea Environment. *Comparative Biochemistry and Physiology - Part A: Molecular & Integrative Physiology*, n. 126, p. 122-137. 2000.

PRITCHARD, D. W. *Oceanografia: A Última Fronteira*. São Paulo: Cultrix Ltda, 1981. p. 321-332.

QUINTANA, J.; MARTÍ, I.; VENTURA, F. Monitoring Of Pesticides In Drinking And Related Waters In NE Spain With A Multiresidue SPE-GC-MS Method Including An Estimation Of The Uncertainty Of The Analytical Results. *Journal of Chromatography A*, v. 938, p. 3-13. 2001.

READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J. P.; CATINNI, C.; MEE, L. D. Petroleum And PAH Contamination Of The Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, v. 44, n. 1, p. 48-62. 2002.

- REISH, D. J. Benthic Invertebrates As Indicador Of Marine Pollution: 35 Years Of Study. In: LÓPEZ GAPPA, J. J.; TABLADO, A.; MAGALDI, N. H. Influence Of Sewage Pollution On A Rocky Intertidal Community Dominated By The Mytilid *Brachidontes rodriguezii*. *Marine Ecology*, n. 63, p. 163-175. 1986.
- REISH, D.J.; GERLINGER, T.V. A Review Of The Toxicological Studies With Polychaetous Annelids. *Bulletin of Marine Science*, n. 60, p. 584–607. 1997.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C.; Validação Em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. *Química Nova*, n. 27, p. 771-780. 2004.
- ROSE, N. L.; RIPPEY, B. The Historical Record Of PAH, PCB, Trace Metal And Fly-ash Particle Deposition At A Remote Lake In North-West Scotland. *Environmental pollution*, n. 117, p. 121-132. 2002.
- ROSENBERG, D. M.; WIENS, A. P. Community And Species Responses Of Chironomidae (Diptera) To Contamination Of Freshwaters By Crude Oil And Petroleum Products, With Special Reference To The Trail River, Northwest Territories. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, n. 33, p. 1955-1963. 1976.
- ROZAS, L. P.; MINELLO, T. J. E HENRY, C. B. An Assessment Of Potential Oil Spill Damage To Salt Marsh Habitats And Fishery Resources In Galveston Bay, Texas. *Marine Pollution Bulletin*, v. 40, n. 12, p. 1148-1160. 2000.
- RUPPERT, E. E.; FOX, R. S.; BARNES, R. D. *Zoologia dos Invertebrados*. 6 ed. São Paulo: Roca, 1996.
- SALVADOR, I. M.; FRENICH, A. G.; GONZÁLEZ, F. J. E.; VIDAL, J. L. M. Determination Of Organophosphorus Pesticides In Vegetables By GC With Pulsed Flame-Photometric Detection, And Confirmation By MS. *Chromatographia*, v. 64, p. 667-6672. 2006.
- SANCHEZ-BRUNETE, C.; ALBERO, B.; TADEO, J. L. Multiresidue Determination Of Pesticides In Soil By Gas Chromatography-Mass Spectrometry Detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 52, p. 1445-1451. 2004.
- SANCHEZ-BRUNETE, C.; ALBERO, B.; MARTÍN. G.; TADEO, J.L. Determination Of Pesticide Residues By GC-MS Using Analyte Protectants To Counteract The Matrix Effect. *Analytical Science*, v. 21, p. 1291-1296. 2005.
- SANT'ANNA JR, N.; BERETTA, M.; TEIXEIRA, S. M.; TAVARES, T. M. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Em Sedimentos Superficiais Na Baía De Todos Os Santos – Nordeste Do Brasil. *Tropical Oceanography, Recife*, v. 38, n. 1, p. 60-75, 2010.
- SARAIVA, A. L. L. 2007. *Estudo Sedimentológico E Geoquímico Em Sedimentos De Fundo Na Baía De Guajará - Belém (PA)*. 2007. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) – INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ. 2007. 122p.

SAUMA FILHO, M. *As Águas Subterrâneas De Belém E Adjacências: Influência De Formação Pirabas E Parâmetros Físico-Químicos Para Medidas De Qualidade*. 1996. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) - INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, 1996. 128p.

SCHENCK, F. J.; LEHOTAY, S. J. Does Further Clean-Up Reduce The Matrix Enhancement Effect In Gas Chromatographic Analysis Of Pesticide Residues In Food? *Journal of Chromatography A*, v. 868, p. 51-61. 2000.

SICRE, M. A.; MARTY, J. C.; SALIOT, A.; APARICIO, X.; GRIMALT, J.; ALBAIGES, J. Aliphatic And Aromatic Hydrocarbons In Different Sized Aerosols Over The Mediterranean Sea: Occurrence And Origin. *Atmospheric Environment*, v. 21, p. 2247-2259. 1987.

SILVA, D. E. A. *Variações Espaço-temporais Das Associações Macrobentônicas Em Áreas Sujeitas À Contaminação Ambiental No Estuário Guajará (Belém-PA)*. 2006. Dissertação (Mestrado em Biologia Ambiental) – INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ. 2006. 94 p.

SILVA, T. C.; DERGAN, A. L. N.; ROSA-FILHO, J. S.; AMADO, L. L. Determinação Do Ciclo Anual De Dois Biomarcadores De Exposição A Poluentes Utilizando O Poliqueta *Namalicastys abiuma* Como Organismo Biomonitor Na Baía De Guajará (PA). In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIAS DO MAR, 14., 2011, Balneário Camboriú – SC. *Anais...* Balneário Camboriú: COLACMAR, 2011. CD-ROM.

SILVA, C. D. L. *Estudo Da Distribuição De Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) Nos Sedimentos De Fundo Da Baía Do Guajará, Porto De Miramar, Belém (PA)*. 2012. TCC (Bacharel em Geologia) – INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ. 2012. 81 p.

SIMICK, M.; EISENREICH, S.; GOLDEN, K.; LIU, S.; LIPIATOU, E.; SWACKHAMER, D. Atmospheric Loading Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons To Lake Michigan As Recorded In The Sediments. *Environmental Science and Technology*, v. 30, p. 3039-3046. 1996.

SISINNO, C. L. S.; NETTO, A. D. P.; REGO, E. C. P.; LIMA, G. S. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Em Resíduos Sólidos Industriais: Uma Avaliação Preliminar Do Risco Potencial De Contaminação Ambiental E Humana Em Áreas De Disposição De Resíduos. *Caderno de Saúde Pública*, v. 19, n. 2, p. 671-676. 2003.

SKOOG, D. A.; HOLLER, J. F.; CROUCH, S. R. *Princípios De Análise Instrumental*. 6 ed. São Paulo: Bookman Companhia Editora LTDA, 2009. 1056 p.

SOARES, M. L. G.; FERNANDEZ, V.; ESTRADA, G. C. D.; CHAVES, F. O.; SANTOS, D. M. C.; CASTELAR, B.; FARIAS, C.; WAGENER, A. L. R. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Em Espécies De Mangue Da Baía De Guanabara (Rio De Janeiro, Brasil). In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIAS DO MAR, 14., 2011, Balneário Camboriú – SC. *Anais...* Balneário Camboriú: COLACMAR, 2011. CD-ROM.

SOARES, L. C. T.; SANTOS-NETO, A. J. Protetores de Analitos e Efeito de Matriz em CG. *Scientia Chromatographica*, v. 4, n. 2, p. 139-152. 2012.

SOUZA FILHO, P. W. M.; MIRANDA, F. P.; BEISL, C. H., ALMEIDA, E. F.; GONÇALVES, F. D. Environmental Sensitivity Mapping For Oil Spill In The Amazon Coast Using Remote Sensing And GIS Technology. In: INTERNATIONAL GEOSCIENCE AND REMOTE SENSING SYMPOSIUM, 23., 2004, Anchorage – Alaska. *Anais...* Anchorage: IEEE, 2004. CD-ROM.

STEINHAUER, M. S.; BOEHM, P. D. The Composition And Distribution Of Saturated And Aromatic Hydrocarbons In Nearshore Sediments, River Sediments, And Coastal Peat Of Alaska Beaufort Sea: Implications For Detecting Anthropogenic Hydrocarbons Input. *Marine Environmental Research*, v. 33, p. 223-253. 1992.

STORER, T. *Zoologia Geral*. Rio de Janeiro: Ed. Pedagógicas LTDA, 1999. p. 444 - 462.

SUDAM. *Atlas Climatológico Da Amazônia Brasileira*. Belém: Superintendência do Desenvolvimento da Amazônia, n. 39, 125 p. 1984.

SUGUIO, K. *Introdução À Sedimentologia*. São Paulo, Edgard Blucher, 1973. 317 p.

SUMIDA, P. Y. G.; PIRES, A. M. S.; MILANELLI, J. C. C.; GALLERANI, G.; HEITOR, S. R. Macroinfauna Da Enseada Da Fortaleza, Utabuba, SP. In: SIMPÓSIO DE ECOSSISTEMAS DA COSTA BRASILEIRA, 3., 1993, Serra Negra - SP. *Anais...* Serra Negra: SECB, 1993. CD-ROM.

THURMAN, H. V.; TRUJILLO, A. P. *Essentials Of Oceanography*. New Jersey: Prentice Hall, 1999. 576 p.

TORRES, J. P. M.; MALM, O.; VIEIRA, E. D. R.; JAPENGA, J.; KOOPMANS, G. F. Organic Micropollutants On River Sediments From Rio De Janeiro, Southeast Brazil. *Caderno de Saúde Pública*, v. 18, n. 2, p. 477-488. 2002.

TORRES, M. E. H.; GONZALEZ, F. J. E.; CUADROS-RODRÍGUEZ, L.; LOPEZ, E. A.; VIDAL, J. L. M. Assessment Of Matrix Effects In Gas Chromatography Electron Capture Pesticide-Residue Analysis. *Chromatographia*, v. 57, p. 657-664. 2003.

UNEP (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME). Determinations Of Petroleum Hydrocarbons In Sediments. *Reference Methods for Marine Pollution Studies*, n. 20. 78 p. 1991.

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency Quality Criteria for water, 440/5-86-001, Washington DC. 1986.

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency Method 3630C: Silica Gel Clean Up. 1996. Disponível em: www.epa.gov. Acesso em: 19 jun 2013.

USEPA. U.S. Environmental Protection Agency Method 3550C: Ultrasonic Extraction. 2007. Disponível em: www.epa.gov. Acesso em: 19 jun 2013.

VAN BERNEM, K. H. Effects Of Experimental Crude Oil Contamination On Abundances, Mortality And Resettlement Of Representative Mud Flat Organisms In The Mesohaline Area Of The Elbe Estuary. *Netherlands Journal of Sea Research*, v. 16, p. 538 – 546. 1982.

- VAN DEN HURK, P.; JAMES, M.O. Sulfation And Glucuronidation Of Benzo(A)Pyrene-7,8-Dihydrodiol In Intestinal Mucosa Of Channel Catfish (*Ictalurus punctatus*). *Marine Environmental Research*, n. 50, p. 11–15. 2000.
- VAN DOLAH, R. F.; HYLAND, J. L.; HOLLAND, A. F.; ROSE, J. F.; SNOOTS, T. R. A Benthic Index Of Biological Integrity For Assessing Habitat Quality In Estuaries Of The Southern USA. *Marine Environment Research*, n. 48, p. 269-283. 1999.
- 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*, v. 48, p. 97–107. 2004.
- VERSCHUEREN, K. *Handbook Of Environmental Data Of Organic Chemicals*. 4 ed. Chichester, England: Wiley, 2001. 2416 p.
- VIEIRA, H. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R. Otimização E Validação Da Técnica De Extração Líquido-Líquido Com Participação Em Baixa Temperatura Para Piretróides Em Água E Análise Por Cromatografia Gasosa. *Química Nova*, v. 30, p. 535-540. 2007.
- VILLENEUVE, J. P.; MORA, S.; CATTINI, C. Determination Of Organochlorinated Compounds And Petroleum Hydrocarbons In Fish-Homogenate Sample IAEA-406: Results From A Worldwide Interlaboratory Study. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 23, n. 7, p. 501-510. 2004.
- VOGT, W.; JACOB, K.; OHNESORGE, A. B.; OBWEXER, H. W. Capillary Gas-Chromatography Injection System For Large Sample Volumes. *Journal of Chromatography A*, n. 186, p. 197-205. 1979.
- VOLKMAN, J.; O'LEARY, T.; SUMMONS, R.; BENALL, M. Biomarker Composition Of Some Asphaltic Coastal Bitumens From Tasmania, Australia. *Organic Geochemistry*, v. 18, n. 5, p. 668-682. 1992.
- VOLLHARDT, P. K.; SCHORE, N. E. *Química Orgânica: Estrutura E Função*. Porto Alegre: Bookman, 2004. 686 p.
- WAGENER, A. L. R.; FARIAS, C. O.; NUDI, A. H.; SCOFIELD, A. L. Distribuição De HPA Em Água, Sedimento E Biota Na Região De São Francisco Do Sul. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIAS DO MAR, 14., 2011, Balneário Camboriú – SC. *Anais...* Balneário Camboriú: COLACMAR, 2011. CD-ROM.
- WALKEMAN, S.; ACHAFFNER, C.; GLGER, G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Recent Lake Sediments: II. Compounds Derived From Biogenic Precursors During Early Diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 44, p. 415-429. 1980.
- WASSERMAN, M. A.; CANNIZZARO, V.; KEDZIOREK, M. A.; WOLLER, A.; PFEIFFER, H. R.; BOURG, A. C. M. Assessment Of The Potential Mobility Of Anionic And Cationic Pollutants In Contaminated Soils. In: FALL MEETING, San Francisco, 2001.
- WARSHAWSKY, D. Polycyclic aromatic hydrocarbons in carcinogenesis. *Environmental Health Perspectives*, n.107, p.317-319. 1999.

WEISBERG, S. B.; RANASINGHE, J. A.; DAUER, D. M.; SCHAFFNER, L. C.; DIAZ, R. J.; FRITHSEN, J. B. An Estuarine Benthic Index Biotic Integrity (BIBI) For Chesapeake Bay. *Estuaries*, v. 20, n. 1, p. 149-158. 1997.

WESTON, D.P. Hydrocarbon Bioaccumulation From Contaminated Sediment By The Deposit-Feeding Polychaete *Abarenicola pacifica*. *Marine Biology*, n. 107, p. 159-169. 1990.

WESTON, D.P.; MAYER, L.M. In Vitro Digestive Fluid Extraction As A Measure Of The Bioavailability Of Sediment-Associated Polycyclicaromatic Hydrocarbons: Source Of Variation And Implications For Partitioning Models. *Environmental Toxicology and Chemistry*, n. 17, p. 820-829. 1998.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Evaluation Of The Carcinogenic Risk Of Chemicals To Humans, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical Environmental And Experimental Data, 32. *International Agency for Research on Cancer, World Health Organization*. pp 477. 1983.

WILCKE, W.; AMELUNG, W. Persistent Organic Pollutants In Native Grassland Soils Along A Climosequence In North America. *Soil Science Society of America Journal*, n. 64, p. 2140-2148. 2000.

WILCKE W.; AMELUNG W.; KRAUSS M.; MARTIUS C.; BANDEIRA A.; GARCIA M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Patterns In Climatically Different Ecological Zones Of Brazil. *Organic Geochemistry*, v. 34, p. 1405-1417. 2003.

WYLIE, P. L.; KLEIN, K. J.; THOMPSON, M. Q.; HERMANN, B. W. Using Electronic Pressure Programming To Reduce The Decomposition Of Labile Compounds During Splitless Injection. *Journal of High Resolution Chromatography*, n. 15, p. 763-768. 1992.

WYLIE, P. L.; UCHIYAMA, K. Improved Gas Chromatographic Analysis Of Organophosphorus Pesticides With Pulsed Splitless Injection. *Journal of AOAC International*, n. 79, p. 571-577. 1996.

YAMAZAKI, Y.; NINOMIYA, T. Determination Of Imazalil Residues In Lemons By Gas Chromatography With Nitrogen-Phosphorus Detection. *Journal of AOAC International*, v.79, n. 3, p. 787-90.1996.

YOSHIMINE, R. V.; CARREIRA, R. S. Avaliação Da Presença De Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Em Mexilhões (*Perna perna*, Linneaus 1758) Cultivados Na Baía De Ilha Grande – Rio De Janeiro. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIAS DO MAR, 14., 2011, Balneário Camboriú – SC. *Anais...* Balneário Camboriú: COLACMAR, 2011. CD-ROM.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; GOYETTE, D.; PATON, D. W.; FOWLER, B. R.; SULLIVAN, D.; BOYD, J. Natural And Anthropogenic Inputs Of Hydrocarbons To The Strait Of Geórgia. *The Science of the Total Environment*, v. 225, p. 181-209. 1999.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs In The Fraser River Basin: A Critical Appraisal Of PAH

Ratios As Indicators Of PAH Source And Composition. *Organic Geochemistry*, n. 33, p. 489-515. 2002.

ZOBELL C. E. Microbiology Of Oil. *New Zealand Oceanographic Institute Memoir*, v. 3, p. 39-41. 1959.

ANEXOS

ANEXO A - PREPARO DO MATERIAL PARA O CLEAN UP

(modificado de USEPA, 1996)

Material	Preparo
Alumina	- Calcinar em mufla por 4h a 400°C; - Desativar a 2% em massa de água ultrapura (mili-Q) por 10 min sob agitação manual.
Sílica	- Calcinar em mufla por 4h a 400°C; - Desativar a 5% em massa de água ultrapura (mili-Q) por 10 min sob agitação manual.
Sulfato de Sódio	- Calcinar em mufla por 4h a 400°C

- **Ativação da Alumina a 2%:**

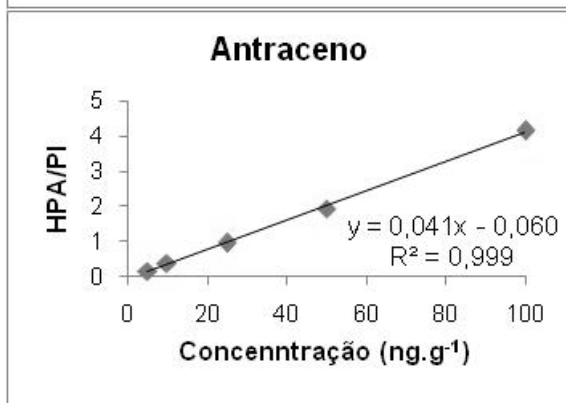
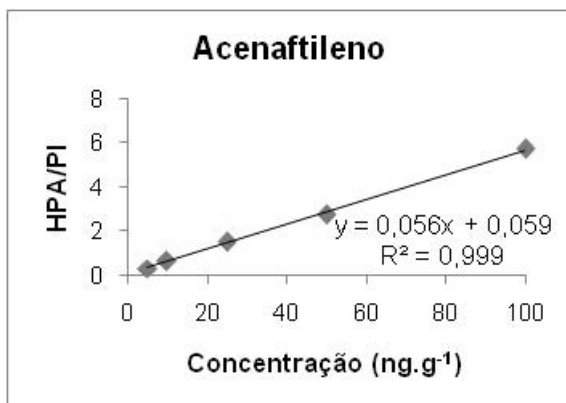
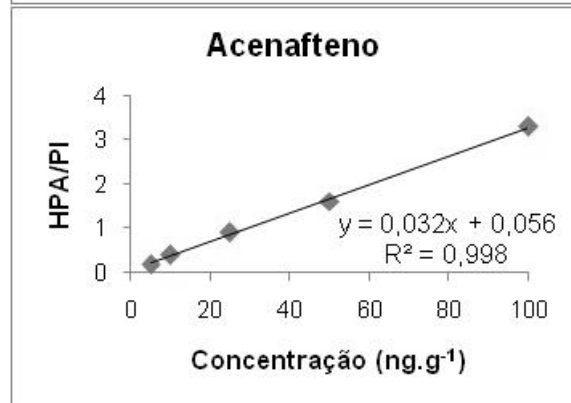
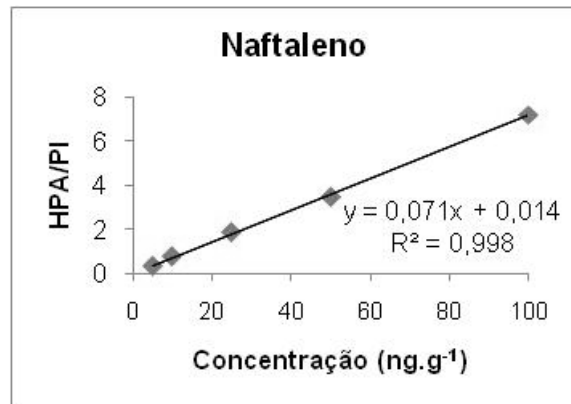
60 µL de água ----- 3 g de Alumina

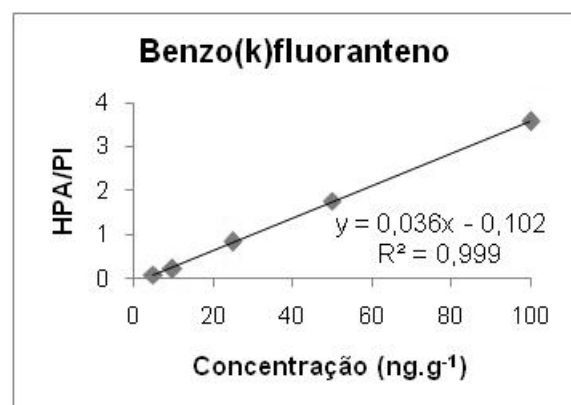
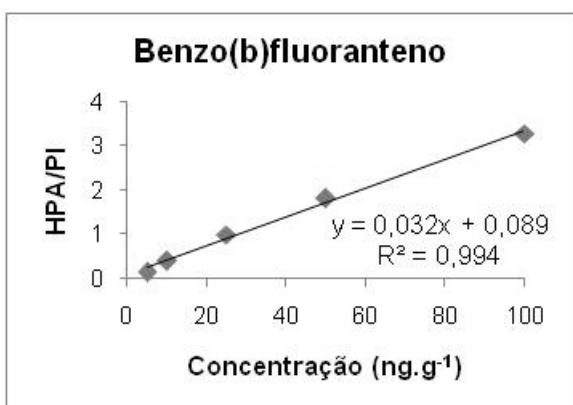
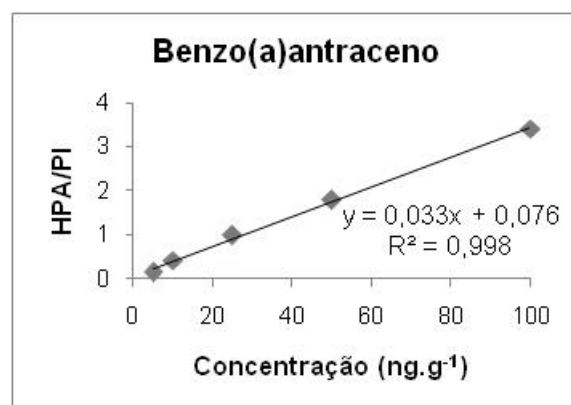
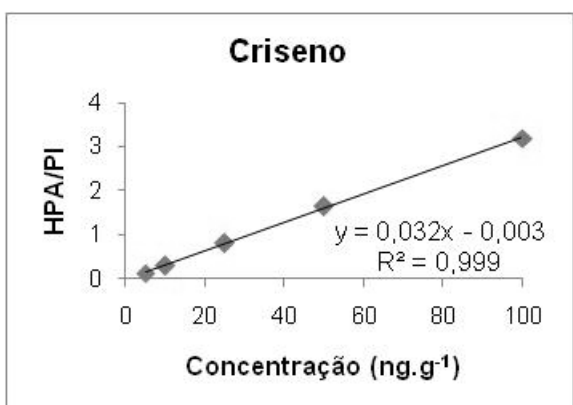
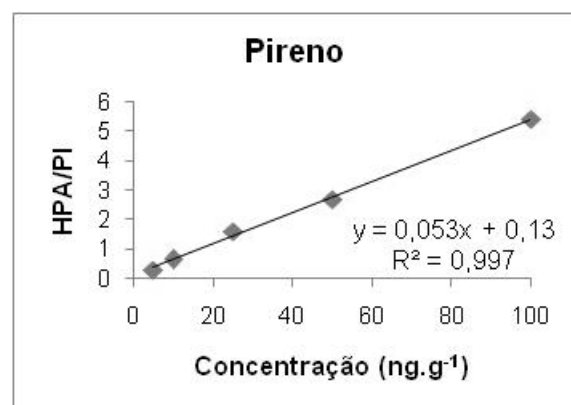
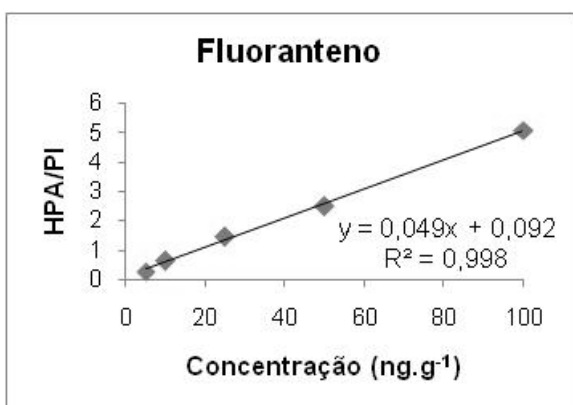
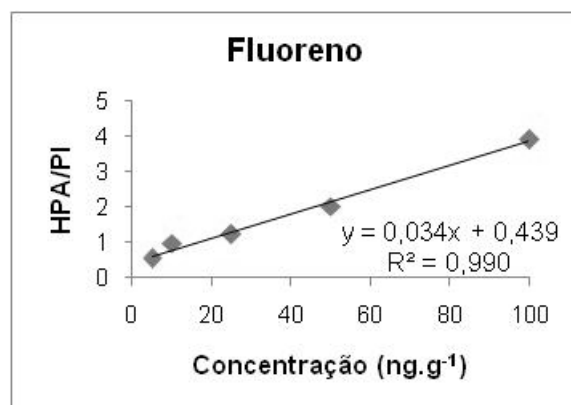
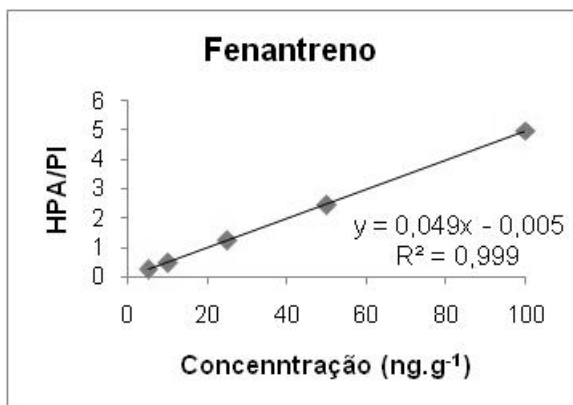
X (µL) ----- nº de amostras

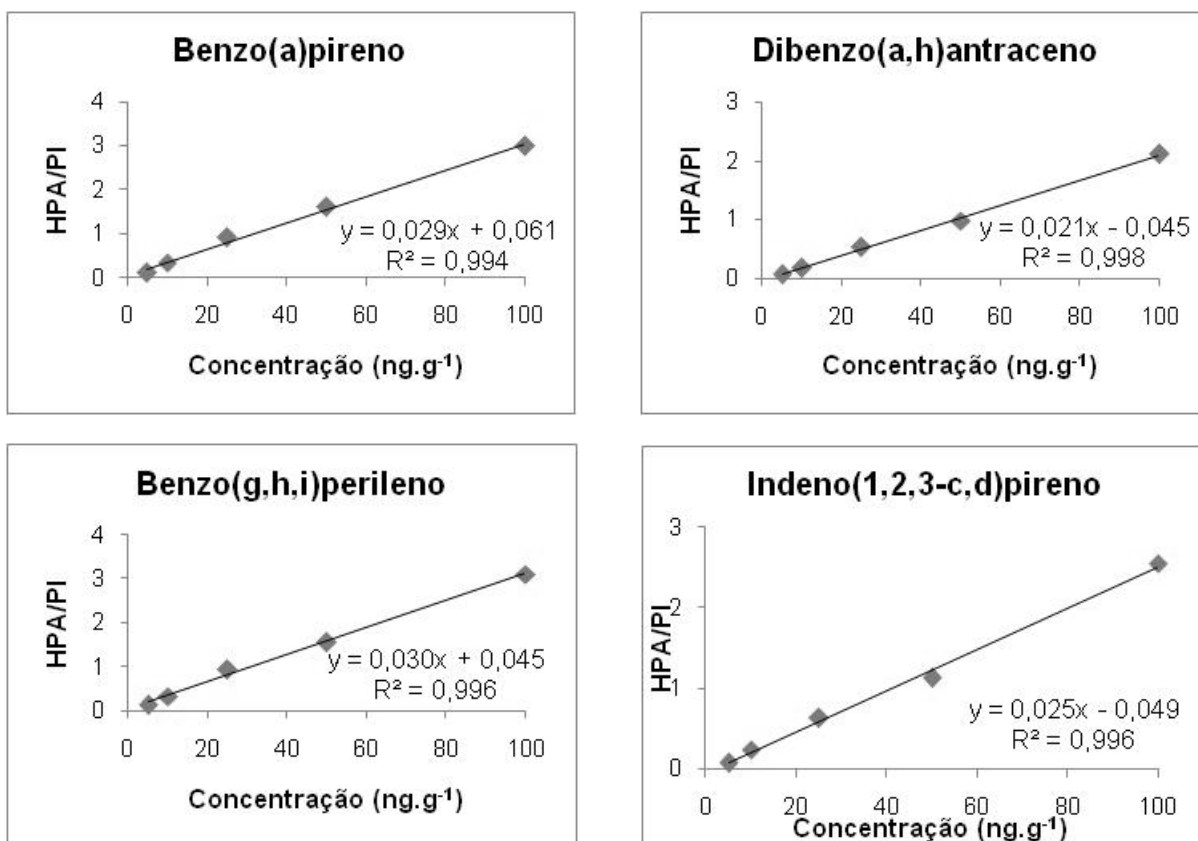
- **Ativação da Sílica a 5%:**

300 µL de água ----- 6 g de Sílica

X (µL) ----- 2 x nº de amostras

ANEXO B – CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA OS HPAs





ANEXO C – JANELAS OU GRUPOS, PIs E TEMPOS DE RETENÇÃO (TRs)

SUBSTÂNCIA	ÍON	GRUPO	FUNÇÃO	TR (min)
Naftaleno-d8	136	1	PI 1	5,49
Naftaleno	128	1	Quantificação	5,53
Acenaftileno	152	1	Quantificação	8,86
Acenafteno-d10	164	2	PI 2	9,35
Acenafteno	153	2	Quantificação	9,44
Fluoreno	166	2	Quantificação	11,14
Fenantreno-d10	188	3	PI 3	14,63
Fenantreno	178	3	Quantificação	14,70
Antraceno	178	3	Quantificação	14,88
Fluoranteno	202	3	Quantificação	19,79
Pireno	202	3	Quantificação	21,64

p-terfenil-d14	244	3	Surrogate	22,17
Benzo(a)antraceno	228	4	Quantificação	26,16
Criseno-d12	240	4	PI 4	26,21
Criseno	228	4	Quantificação	26,31
Benzo(b)fluoranteno	252	4	Quantificação	30,68
Benzo(k)fluoranteno	252	4	Quantificação	30,79
Benzo(a)pireno	252	4	Quantificação	31,90
Perileno-d12	264	5	PI 5	32,18
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	276	5	Quantificação	37,22
Dibenzo(a,h)antraceno	278	5	Quantificação	37,64
Benzo(g,h,i)perileno	276	5	Quantificação	38,38

ANEXO D – CORREÇÃO DOS DADOS DE %FINOS, %MO E ΣHPAs NOS SEDIMENTOS DO TEMIR (PERÍODO SECO)

Dados de %Finos, %MO e ΣHPAs nos sedimentos do TEMIR durante o período seco

%Finos	%MO	ΣHPAs	REFERÊNCIA
91,94	3,40	263,99	Este trabalho
71,59	0,45	2454,00	Silva, 2012

Análise de correlação

	ΣHPAs	%MO	%Finos
ΣHPAs	1		
%MO	-1	1	
%Finos	-1	1	1

**ANEXO E – RAZÕES GEOQUÍMICAS E POSSÍVEL ORIGEM DOS HPAS
PRESENTES NOS SEDIMENTOS DO TEMIR**

Razão Geoquímica	Período Seco	Possível Origem	Período Chuvoso	Possível Origem
Naf/Fen	0,00	Petrogênica	0,30	Petrogênica
Fl/(Fl+Fen)	0,50	Pirolítica	0,70	Pirolítica
Fl/(Fl+Py)	0,40	Petrogênica	0,50	Petrogênica
Ind/(Ind+Bghi)	0,00	Pirolítica	0,00	Pirolítica
Ind/Bghi	0,00	Petrogênica	0,00	Petrogênica
Fen/Ant	0,00	Pirolítica	0,00	Pirolítica
BaA/Cri	0,50	Pirolítica	0,50	Pirolítica

**ANEXO F – CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DOS HPAs, ΣHPAs E ΣHPAs LEVES
E PESADOS NOS POLIQUETAS DURANTE OS DIFERENTES PERÍODOS DE
AMOSTRAGEM OS PERCENTUAIS DE RECUPERAÇÃO DO MÉTODO**

HPA	ESTAÇÃO	ESTAÇÃO	ESTAÇÃO	ESTAÇÃO
	SECA 1	CHUVOSA 1	CHUVOSA 2	SECA 2
Naftaleno	ND	ND	ND	ND
Acenaftileno	ND	ND	ND	ND
Acenafteno	ND	ND	ND	ND
Fluoreno	26,88	23,47	29,72	22,55
Fenantreno	11,55	25,40	30,45	ND
Antraceno	ND	ND	7,63	ND
Fluoranteno	37,17	70,31	90,59	ND
Pireno	64,81	149,41	233,01	ND
Benzo(a)antraceno	6,57	52,07	8,44	5,48
Criseno	32,47	55,59	77,32	15,25
Benzo(b)fluoranteno	9,63	15,29	18,95	ND

Benzo(k)fluoranteno	ND	ND	6,70	21,57
Benzo(a)pireno	ND	ND	ND	23,26
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	ND	ND	793,86	ND
Dibenzo(a,h)antraceno	ND	ND	ND	ND
Benzo(g,h,i)perileno	ND	ND	ND	ND
ΣHPAs	189,09	391,54	1.305,88	94,61
ΣHPAs (leves)	38,44	48,87	77,02	29,05
ΣHPAs (pesados)	150,66	342,67	1.228,87	65,56
%Rec	126,66	141,51	367,25	298,77

Legenda: ND = não detectado.