



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA
EFICIÊNCIA NA INVESTIGAÇÃO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM TESTEMUNHOS
SEDIMENTARES**

Dissertação apresentada por:

CAMILA DO CARMO PEREIRA EVANGELISTA

Orientadora: Prof^a Dr^a Silvia Keiko Kawakami (UFPA)

BELÉM

2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Evangelista, Camila do Carmo Pereira, 1982-
Aplicação da cromatografia líquida de alta
eficiência na investigação de hidrocarbonetos
policíclicos aromáticos em testemunhos
sedimentares / Camila do Carmo Pereira
Evangelista. - 2013.

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

1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos -
Análise. 2. Sedimentos (Geologia) - Tucunduba,
Igarapé (PA) - Análises. I. Título.

CDD 22. ed. 547.61



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

**APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA
EFICIÊNCIA NA INVESTIGAÇÃO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM TESTEMUNHOS
SEDIMENTARES**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

CAMILA DO CARMO PEREIRA EVANGELISTA

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOLOGIA**

Data de Aprovação: 31 / 07 / 2013

Banca Examinadora:

Prof.^a Silvia Keiko Kawakami
(Orientadora-UFPA)

Prof.^a Eliete Zanardi-Lamarido
(Membro-UFPE)

Prof. José Augusto Martins Corrêa
(Membro-UFPA)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Ricardo e Carmen, às minhas irmãs Carla e Cássia, e ao meu amado sobrinho Ricardo Neto que sempre me incentivaram a tentar concretizar meus sonhos. Ao meu marido Ewerton, seu carinho e amor foram meu norte nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente a Deus, e a todas as Entidades superiores, pela permissão concedida para que eu chegasse até aqui, auxílio e apoio em todos os momentos.

Ao PPGG, à CAPES e ao CNPQ, pela oportunidade de dar prosseguimento e aprofundamento nos estudos e pelo apoio financeiro.

Agradeço à minha orientadora, Prof^a. Silvia Keiko Kawakami, pela oportunidade oferecida, por ter acreditado na minha capacidade, por todas as discussões e ensinamentos pertinentes ao tema deste trabalho, e principalmente obrigada pela amizade.

Ao Prof. José Augusto M. Corrêa por permitir que eu utilizasse o Laboratório de Cromatografia para realização das análises, pelo incentivo e credibilidade.

Agradeço ao Prof. Marcelo Cohen pela sua solicitude, mesmo não tendo obrigações com o andamento do meu trabalho, os seus equipamentos (difratômetro, estufa, centrífuga, ultra-som) foram imprescindíveis para a realização das minhas análises.

Aos professores do PPGG por todos os ensinamentos repassados, em especial à Prof^a. Vanda Lemos.

À minha família, a qual eu sou grata diariamente, agradeço por ter a mãe que tenho; foi ela a reaponsável pelo meu caráter e honestidade. Ao meu marido, meu amigo para todas as horas, obrigada amor por tudo!

Aos amigos que conquistei durante o mestrado: Cláudia, Diomar, Maridalva, Maués, Mônia e Thiago pela amizade, e por estarem presentes até nos momentos mais difíceis.

Obrigada aos meninos de oceanografia: Fábio, Karina, Leonardo, Marina. E a todos que de qualquer maneira contribuíram para o fechamento deste ciclo.

RESUMO

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos originários de fontes naturais e antrópicas e, por apresentarem potencial carcinogênico e mutagênico, são considerados poluentes prioritários por agências ambientais. Desta forma, métodos analíticos para investigação de tais compostos que sejam rápidos e de baixo custo são de relevância considerável para o monitoramento ambiental. O presente trabalho teve como objetivos otimizar um método analítico para HPAs utilizando cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos (HPLC-DAD) e aplicar em testemunho sedimentar de região estuarina. Para otimização e avaliação do método, uma coluna sedimentar de 46 cm de comprimento foi coletada na foz do Rio Tucunduba (Belém, Pará) e seccionada em porções de 2 cm (subamostras). Após secagem, 30 g de cada porção foram extraídos com mistura de diclorometano em acetona (1:1) em ultrassom por 40 min. Os extratos obtidos foram centrifugados, purificados em sílica-gel, adaptação em funil necessária principalmente para reter partículas finas, e em seguida concentrados em rotaevaporador à vácuo e, por fim, filtrados com membrana de nylon 0,22 μm antes da injeção no HPLC. Amostras fortificadas com padrões analíticos de 16 HPAs e brancos também foram processados da mesma maneira. Um conjunto de parâmetros para validação do método foi investigado e observou-se: (1) boa linearidade: as curvas de calibração (analíticas) apresentaram coeficientes de correlação elevadas; (2) precisão adequada: obteve-se desvio padrão relativo dentro do aceitável, sendo o mínimo de 2,1% para acenaftileno e máximo de 19,7% para o fluoranteno; (3) limites de detecção baixos: entre 0,004 a 1,085 ng g^{-1} , viabilizando análises em concentrações reais in situ; (4) recuperação adequada para traços: sendo a mínima de 40,0% para o acenaftileno e máxima de 103,1% para o benzo(k)fluoranteno. As concentrações de HPAs totais variaram nas seções do testemunho sedimentar entre 60,77 - 783,3 ng g^{-1} de sedimento seco. O método otimizado mostrou-se vantajoso com relação aos tradicionais que utilizam extrator soxhlet e colunas de adsorventes para purificação de extratos por minimizar o tempo de extração e reduzir custos com uso de volumes menores de solventes para purificação do extrato. A limitação do método, porém, foi a coeluição do criseno e do benzo(a)antraceno e a sobreposição do fluoreno e acenafteno, além da quantificação benzo(g,h,i)perileno. Essa limitação provavelmente está associada à eficiência da coluna cromatográfica disponível para a análise, que é para aplicação geral. O método mostrou-se aplicável a amostras estuarinas complexas e ricas em silte e argila. Razões diagnósticas de HPAs parentais indicam fontes

petrogênicas a profundidades de 24 – 26 cm, 28 – 30 cm; e fontes pirolíticas a profundidades de 6 – 8 cm, 10 – 12 cm e 14 – 16 cm respectivamente.

Palavras-chave: HPAs. Sedimento. HPLC. Validação. Otimização de metodologia.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons are organic (PAH) compounds originated from natural or anthropogenic sources and are considered priority substances by environmental agencies because of carcinogenic and mutagenic potentials. Therefore, rapid and low cost analytical methods for these compounds are of significant relevance for environmental purposes. The present study aimed the optimization of an analytical method for PAHs using High Performance Liquid chromatography with a diode array detector (HPLC-DAD) for the application to an estuarine sediment core. For the optimization and evaluation of the method, a sedimentary column measuring 46 cm length was collected at the mouth of the Igarapé Tucunduba (Belém, Pará) and sectioned in 2 cm portions. After dryness, 30 g of each portion were extracted with a mixture of dichloromethane in acetone in ultrasound bath for 40 min. the extracts obtained were centrifuged, purified on silica gel as a clean-up adaptation mainly to retained fine particles, then concentrated using vacuum evaporator and filtered through 0,2 μm nylon membrane before HPLC injection. Samples spiked with 16 PAH analytical standards and procedural blanks were processed on the same way. The parameters assessed showed: (1) good linearity, the calibration curves presented high correlation coefficients ; (2) adequate accuracy: relative standard deviations within acceptable values with 2,1% for acenaphthylene and maximum of 19,7% for fluoranthene; (3) low detection limits between 0,004 to 1,085 ng g^{-1} which make in situ determinations feasible; (4) adequate recovery for traces with minimum of 40,0% for acenaphthylene and maximum of 103,1% for benzo(k)fluoranthene. The total PAH concentration in the sediment core ranged between 60,77 to 783,3 ng g^{-1} dry sediment. The optimized method showed advantages over the traditional methods based on soxhlet extractions and clean up adsorption columns in terms of time of analysis and reduced costs with the use of smaller amounts of solvents. The limitation, however, was de coelution of some compounds, which is probably due to the low efficiency of the chromatographic column that was available at the time of the analysis. The method was applicable to estuarine complex samples, rich in silt and clay. Diagnostic ratios using parental PAHs indicated petrogenic sources at 24 - 26 cm and 28 – 30 cm depth; and pirolitics sources at 6 - 8 cm, 10 - 12 cm , and 14 - 16 cm respectively.

Keywords: PAHs. Sediment. HPLC. Validation. Optimization methodology.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura química dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA	8
Figura 2 - a) Retirada do tubo de alumínio, b) Momentos antes de seu armazenamento em isopor com gelo, dia 14 de julho de 2012.....	27
Figura 3 - a) Retirada do sedimento do interior do tubo, b) Fatia 0 – 2 PB, os primeiros 2 cm retirados do perfil, o topo	28
Figura 4 - Extração via banho de ultra-som	29
Figura 5 - Transferência do extrato para o tubo de centrifuga	30
Figura 6 - Extrato em ponto de centrifugação	30
Figura 7 - a) Filtração do extrato com sílica cromatográfica; b) Extrato “limpo” de particulados.....	31
Figura 8 - Evaporador rotativo em funcionamento	32
Figura 9 - Gradiente de eluição do programa.....	34
Figura 10 - Cromatograma obtidos na análise de padrão no comprimento de onda 263 nm	39
Figura 11 - Cromatograma obtidos na análise de padrão no comprimento de onda 254 nm	40
Figura 12 - Cromatograma obtido na análise de padrão no comprimento de onda 214 nm	41
Figura 13 - Cromatograma obtido na análise de padrão no comprimento de onda 335 nm	42
Figura 14 - Comparação da seletividade para HPAs em um branco fortificado e uma amostra dopada.....	47
Figura 15 - Diagrama de Shepard para subamostras do testemunho PB	56
Figura 16 - Variações nos teores de areia e material fino (silte e argila) ao longo do perfil (a); variação de COT no perfil (b), em %.....	57
Figura 17 - Diagrama $An/(An+Phen) \times Fl/Pyr$	63
Figura 18 - Diagrama $Fl/(Fl+Pyr) \times Phen/Ant$	63
Figura 19 - Diagrama $BaA/(BaA+Cry) \times Phen/Ant$	64
Figura 20 - Diagrama $BaA(BaA+Cry) \times Ant/(Ant+Phen)$	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Os 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA e algumas de suas características (LEE; YI, 1999; YAMADA 2006)	11
Tabela 2 - Razões diagnósticas para HPAS analisados, suas faixas limítrofes, classificações e referências	15
Tabela 3 - Parâmetros operacionais para análise de HPAs	33
Tabela 4 - HPAs e seus comprimentos de onda correspondentes	38
Tabela 5 - Resultados de HPAs para o “Branco do Método”	44
Tabela 6 - Resultados das triplicatas e suas recuperações para o “Branco fortificado”	45
Tabela 7 - Razões das áreas dos picos de HPAs	49
Tabela 8 - Regressões lineares para as curvas analíticas dos 15 HPAs.....	51
Tabela 9 - Dados resultantes das análises de limite de detecção e quantificação	52
Tabela 10 - Resultados de recuperação para a PB_22.....	53
Tabela 11 - Precisão para os compostos analisados	54
Tabela 12 - Granulometria das subamostras e suas % de COT	55
Tabela 13 - Concentrações de HPAS leves no testemunho PB (ng g^{-1}).....	60
Tabela 14 - Concentrações de HPAS pesados no testemunho PB (ng g^{-1})	61
Tabela 15 - Razões diagnósticas para as subamostras do testemunho PB	62
Tabela 16 - Matriz de correlações para os parâmetros analisados	67

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iii
AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 COMPARTIMENTO AMBIENTAL: O SEDIMENTO.....	4
2.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	4
2.2.1 Principais Fontes de HPAs	5
2.2.2 Propriedades Físico-Químicas e Características Geoquímicas	9
2.2.3 Exposição.....	12
2.2.4 Toxicologia	13
2.2.5 Identificação de fontes de HPAs	14
2.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO	15
2.3.1 Seletividade	16
2.3.2 Linearidade e Faixa Linear	16
2.3.3 Limite de Detecção.....	18
2.3.4 Limite de Quantificação	18
2.3.5 Exatidão.....	19
2.3.6 Precisão.....	19
3 OBJETIVOS	21
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 ÁREA DE ESTUDO	22
4.1.1 Relevo e Solos	22
4.1.2 Elementos Climáticos	22
4.1.3 Vegetação.....	23
4.1.4 Histórico de Ocupação na Bacia Hidrográfica do Tucunduba	23
4.2 LIMPEZA DO MATERIAL	25
4.3 EQUIPAMENTOS E CONSUMÍVEIS	25
4.4 PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÃO	26
4.5 AMOSTRAGEM.....	27

4.6	SECAGEM E PULVERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	28
4.7	PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO	29
4.8	<i>CLEAN UP</i> DO EXTRATO	30
4.9	CONCENTRAÇÃO DO EXTRATO ORGÂNICO	32
4.10	FILTRAÇÃO DO EXTRATO PARA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	32
4.11	CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	33
4.12	ANÁLISE DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL - COT	34
4.13	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1	VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA	37
5.1.1	Condições Cromatográficas	37
5.1.2	Branco	43
5.1.3	Seletividade	46
5.1.4	Linearidade e Faixa Linear	50
5.1.5	Limites de Detecção e Quantificação	51
5.1.6	Exatidão	53
5.1.6	Precisão	54
5.2	GRANULOMETRIA E CARBONO ORGÂNICO TOTAL	55
5.3	RESULTADOS DAS ANÁLISES DE HPAs NO TESTEMUNHO PB	58
5.4	RAZÕES DIAGNÓSTICAS E MATRIZ DE CORRELAÇÕES PARA O TESTEMUNHO	62
6	CONCLUSÕES	68
7	REFERÊNCIAS	69
	ANEXO I	77
	ANEXO II	81
	ANEXO III	88

1 INTRODUÇÃO

Os rios são componentes preponderantes no desenvolvimento de uma cidade por fornecerem água para múltiplos usos, tais como consumo humano, lazer, irrigação, aquicultura e pesca, produção energética, instalações portuárias, paisagismo, dentre outros (BRASIL, 2005). Entretanto, nos países em desenvolvimento os rios também são destino de efluentes urbanos e industriais. De acordo com Rebouças (2003), o Brasil é um país dotado de uma vasta e densa rede de drenagem perene sobre mais de 90% do território nacional, o que nos remete à uma alusão de abundância de água. Por conseguinte, redes de tratamento de efluentes são praticamente inexistentes, fator que aliado ao aumento populacional, intensifica drasticamente a utilização dos recursos hídricos.

Todas estas atividades exercem influências sobre as características bióticas e abióticas dos cursos d'água, e nestes processos muitas substâncias podem ser introduzidas no meio. Dentre estas substâncias encontram-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, conhecidos como HPAs, os quais são oriundos principalmente da combustão incompleta da matéria orgânica, também podendo ser originados por fontes naturais. São formados por átomos de carbono e hidrogênio dispostos em dois ou mais anéis aromáticos fusionados, possuem baixa solubilidade em água e grande afinidade lipofílica, sendo, portanto, rapidamente absorvidos pelas células; tais compostos podem reagir com DNA tornando-se carcinogênicos e potenciais mutagênicos (HAUSER-DAVIS, 2008).

No ambiente aquático, os HPAs são facilmente adsorvidos em partículas finas presentes na coluna d'água ou diretamente ao sedimento devido a sua natureza hidrofóbica, e pela matéria orgânica devido a sua lipofilicidade (SCHWARZENBACH *et al.* 1993). Ou seja, HPAs dirigem-se ao compartimento sedimentar, visto que, adsorvidos à partículas sedimentares ou orgânicas tendem à se depositarem. De acordo Ahlf & Förstner (2001) *apud* Rosolen *et al.* (2009), os sedimentos são reservatórios de elementos-traço biodisponíveis que ficam retidos nos minerais por processos de adsorção, precipitação, oclusão e incorporação. Segundo Stigliani (1988) os sedimentos podem ser considerados armadilhas geoquímicas por terem capacidade de estocar e imobilizar elementos tóxicos. Em contrapartida Förstner (2003) observa que os elementos químicos não permanecem estocados indefinidamente nos sedimentos e podem ser disponibilizados novamente para coluna d'água. Deste modo, os sedimentos tornam-se sumidouros e fontes de poluentes.

Hauser-Davis (2008) afirma que devido ao fato de alguns dos HPAs serem substâncias carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas a Agência de Proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA) os classificou como compostos poluentes de prioridade ambiental, portanto, requerem monitoramento de suas concentrações nos ambientes.

Atualmente estas substâncias vêm sendo alvo de muitos estudos no ambiente aquático, sendo o compartimento sedimentar o objeto de análise mais óbvio. De acordo com Johannessen e McDonald (2012) os sedimentos fornecem um dos arquivos de mais fácil acesso sobre a evolução dos contaminantes nos sistemas aquáticos, isto é, uma análise da composição química de uma coluna sedimentar, conhecida como estratigrafia química ou quimioestratigrafia, pode fornecer informações sobre a variação temporal dos HPAs da região, ou seja, um registro histórico, tornando possível a interpretação dos processos ocorridos até o presente.

As técnicas modernas mais comuns para análise de HPAs em matrizes ambientais empregam cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas (CAVALCANTE *et al.*, 2008) e a cromatografia líquida com detecção por fluorescência (COTTA *et al.*, 2009). Tais técnicas apresentam diversas vantagens, dentre as quais destaca-se a sensibilidade para uma gama de compostos orgânicos traços, as desvantagens estão relacionadas ao custo desses equipamentos e suas manutenções. Apesar deste potencial para detectar baixas concentrações de compostos orgânicos, todas as técnicas cromatográficas necessitam de amostras adequadamente tratadas com o intuito de minimizar as perdas e obter resultados representativos das concentrações de HPAs na matriz sedimentar.

De acordo com Ribani *et al.* (2004) técnicas de validação devem ser empregadas para garantir a qualidade das análises cromatográficas e confiabilidade dos resultados e os parâmetros de validação devem atender aos critérios das agências reguladoras. No Brasil a ANVISA e o INMETRO são os órgãos regulamentadores da competência dos laboratórios, através dos guias de validação metodológicas, os quais não são normatizados, portanto, são suscetíveis à adaptações e alterações.

O presente estudo visa otimizar e implementar uma metodologia analítica para HPAs em sedimentos utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (High-Performance Liquid Chromatography – HPLC) com detecção por arranjo de diodos. A metodologia foi aplicada em uma coluna sedimentar retirada da margem esquerda do Igarapé Tucunduba próximo à sua foz, localizada na área da Universidade Federal do Pará, nas coordenadas 1° 28' 32,95"S e 48° 27' 14,78", caracteriza-se por ser um ambiente fluvial fortemente influenciado pela maré

devido a sua comunicação com a Baía do Guajará. Targa *et al.*(2012) afirma que o Igarapé Tucunduba é considerado uma das principais vias de drenagem da região metropolitana de Belém, e que o mesmo vem sofrendo diversos impactos ambientais no decorrer da ocupação das suas margens.

Os HPAs analisados qualitativamente e quantitativamente no presente trabalho foram: Naftaleno, Acenaftileno, Fluoreno, Acenafteno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno e Indeno(1,2,3)pireno.

Segundo Geffard *et al.* (2003) a qualidade do compartimento sedimentar é essencial para a manutenção e equilíbrio da biota; para Lima (2009) os danos causados às comunidades aquáticas e aos ecossistemas podem ser diagnosticados através do conhecimento das substâncias as quais estão submetidos. Uma análise criteriosa das concentrações de HPAs torna-se necessária para avaliar se estas substâncias estão prejudicando o ecossistema e quais são os possíveis agentes responsáveis pela introdução dos mesmos no meio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPARTIMENTO AMBIENTAL: O SEDIMENTO

Baird (2002) define os sedimentos como sendo “camadas de partículas minerais e orgânicas que se encontram em contato com a parte inferior dos corpos d’água naturais, como lagos, rios e oceanos”. Estas partículas se originam da ação do intemperismo e da erosão de rochas, das atividades de organismos, de erupções vulcânicas, de processos químicos que ocorrem na água e até mesmo no espaço (GARRISON, 2010). A composição destas partículas depende tanto da composição da rocha fonte; dos processos que elas sofrem até a sedimentação (intemperismo, o transporte, a deposição); quanto das reações químicas ocorridas durante o ciclo sedimentar.

Devido às características físico-químicas de metais, nutrientes e compostos orgânicos, estes quando adentram o ambiente aquático tendem a se dirigir ao sedimento. Os sedimentos refletem a qualidade das águas de modo cumulativo e contínuo (RODRIGUES FILHO, *et al.*, 2002). As concentrações de metais pesados e compostos orgânicos em sedimentos podem ser até seis vezes maiores do que na coluna d’água (ARAÚJO; ALMEIDA; GUERRA, 2005).

A abundância de nutrientes no sedimento torna este compartimento fundamental no ambiente aquático, pois, ele é capaz de sustentar uma grande variedade de habitats e manter uma grande diversidade de organismos. Burton e Macpherson (1995) alegam que comunidades bentônicas de invertebrados sensíveis podem ser convertidas em espécies indulgentes à poluição. Portanto, faz-se necessário o controle das concentrações de substâncias nocivas nos sedimentos, principalmente quando tratamos de poluentes orgânicos persistentes.

2.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (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).

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, denominados de HPAs parentais, ou podem apresentar ramificações constituídas de cadeias hidrocarbônicas alifáticas sendo denominados de HPAs

alquilados (NETTO *et al.*, 2000, MENICONI, 2007). A formação desses contaminantes tem sua origem principal 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 combustível fóssil, seriam as principais fontes de HPAs para o meio ambiente. Porém, as maiores emissões provêm de processos industriais ligados à produção de aço e alumínio, da exaustão de incineradores de rejeitos 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 receptores, como lagos, rios e oceanos, também elevam consideravelmente os níveis ambientais de HPAs (PAGE *et al.*, 1999, YUNKER *et al.* 2002, SISINNO *et al.*, 2003).

De acordo com a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA – Environment Protection Agency) 16 HPAs são considerados particularmente importantes no monitoramento ambiental de poluentes orgânicos prioritários: Acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3)pireno, naftaleno e pireno. Na Figura 1 podemos ver as estruturas químicas destes HPAs prioritários. 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).

2.2.1 Principais Fontes de HPAs

Em geral as emissões de HPAs no meio ambiente podem ocorrer através de três possíveis fontes: **pirolítica**, **petrogênica** e **diagenética**. HPAs de origem **pirolítica**, resultam da combustão incompleta de matéria orgânica sob condições de elevada temperatura, baixa pressão e curto tempo de formação. Acredita-se que esses HPAs são formados pela “quebra” ou “rompimento” da própria matéria orgânica em moléculas menores durante a pirólise, e consecutivamente rearranjados na forma de HPAs (NEFF, 1979; MEYER; ISHIWATARI, 1993). Os HPAs de origem **petrogênica** remetem a condições de baixa temperatura relativa, sobre escalas geológicas de tempo. Essas condições influenciam a composição primária de moléculas alquiladas, onde HPAs são derivados principalmente de material vegetal fóssil

(NEFF, 1979).

Processos **diagenéticos** representam qualquer mudança química, física ou biológica sofrida por um sedimento após sua deposição inicial, sob condições relativas de baixa temperatura e pressão. Uma quarta fonte potencial de HPAs está na síntese biogênica desses compostos. Acredita-se que a síntese de HPAs por microorganismos, plantas e animais 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 poucos dados com relação às zonas temperadas, parecem apresentar misturas distintas de HPAs (WILCKE *et al.*, 2000). Como por exemplo, a formação de terpenos, derivados de material vegetal e que potencialmente geram hidrocarbonetos policíclicos como perilenos, retenos e crisenos, assim como em alguns compostos derivados de fenantreno (MEYER; ISHIWATARI, 1993; SILLIMAN *et al.*, 1998). Porém o principal processo de formação de HPAs no meio ambiente está relacionado as atividades humanas presentes em grandes centros urbanos e complexos industriais (PEREIRA *et al.*, 2002; TORRES *et al.*, 2002; GARBAN *et al.*, 2002).

Wilcke *et al.*, (1999) identificaram fortes evidências de fontes biológicas na planície Amazônica. A presença de HPAs como naftaleno, perileno e fenantreno foram detectados em tecidos de plantas, solo e nas paredes de cupinzeiros do gênero *Nasutitermes* sp. O naftaleno também pode ser encontrado em extratos de folha de Magnólia (AZUMA *et al.*, 1996) e em fungos endofíticos como na espécie *Muscolor vitigenus*, este último presente na Amazônia Peruana apresentou ação inseticida para a espécie *Cephus cinctus* (DAISY *et al.*, 2002).

Segundo Yunker *et al.*, (2002) fontes biológicas podem estar relacionadas principalmente com a síntese de metabólitos secundários nas plantas, agindo aparentemente como uma estratégia de defesa contra a taxa de herbivoria e ações parasitoides. Contudo, tanto a avaliação de HPAs em matrizes ambientais quanto à identificação de suas origens específicas são limitadas. Isso porque muitas vezes os HPAs ocorrem no ambiente em misturas complexas.

Em geral, as contribuições de HPAs de diferentes origens em complexas misturas caracterizam fontes não pontuais de contaminação. Já HPAs de origem petrogênica podem estar associados a contaminações locais, como próximo a refinarias, rodovias e rotas marítimas de navegação. HPAs petrogênicos são constituídos predominantemente por 2 e 3 anéis aromáticos (i.e. naftaleno, fluoreno e fenantreno), enquanto HPAs originados de queima apresentam uma maior frequência relativa para compostos com 4 a 6 anéis (i.e. fluoranteno,

pireno, benzo(b,k)fluorantenos e benzo(g,h,i) perileno).

Estudos recentes vêm demonstrando uma relação direta entre as concentrações de HPAs no ambiente (i.e. ar, solo, sedimento e biota) com a presença humana local (ROSE; RIPPEY, 2002; BARRA *et al.*, 2005). Em geral, quando observamos níveis mundiais de HPAs na literatura internacional, podemos verificar esta relação de forma ainda mais clara. Áreas consideradas urbanas e/ou industriais apresentam níveis de HPAs superiores em até duas ordens de grandeza, quando comparadas com regiões remotas do globo, ou consideradas distantes de possíveis fontes pontuais de contaminação (MEIRE; AZEREDO; TORRES, 2007).

No Brasil, por exemplo, as maiores concentrações de HPAs são observados nos grandes centros urbanos e industriais do país, como no caso dos estados do Rio de Janeiro e São Paulo. Nishigima *et al.*, (2001); Bicego *et al.*, (2006) verificaram elevadas concentrações de HPAs (80 – 42,390 ng g⁻¹ e 22,6 – 68,130 ng g⁻¹ respectivamente) em sistemas estuarinos próximo ao complexo industrial de Cubatão (Santos, São Paulo).

Atividades agrícolas como na queima de biomassa vegetal, também são caracterizadas como fontes importantes de HPAs no ambiente (AZEVEDO *et al.*, 2002; GOMES; AZEVEDO 2003). Azevedo *et al.*, (2002), observaram elevadas concentrações de HPAs no material particulado atmosférico (342 ng m⁻³) para a cidade de Campos dos Goytacazes (RJ). A cidade é caracterizada pela vasta atividade agrícola ao redor, envolvendo principalmente a monocultura de cana de açúcar.

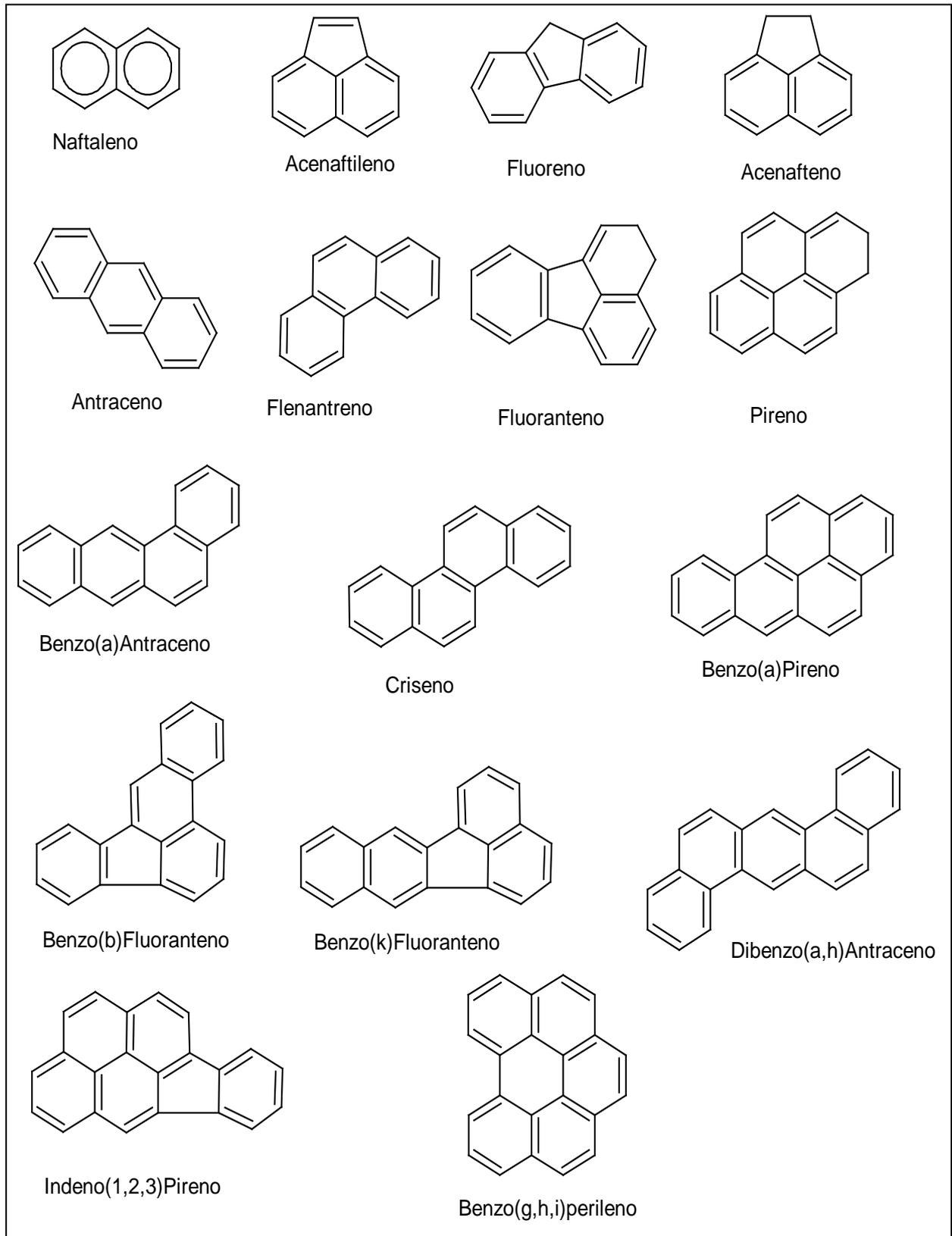


Figura 1: Estrutura química dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA.

2.2.2 Propriedades Físico-Químicas e Características Geoquímicas

Em termos gerais os HPAs possuem de 2 a 6 anéis aromáticos fundidos entre si com peso molecular (PM) variando entre 128 e 278 g mol⁻¹. Suas características físico-químicas, como solubilidade (S) e pressão de vapor (PV), são fatores importantes que direcionam a distribuição desses contaminantes entre as fases solúvel e particulada em meio atmosférico, aquoso e biótico, na tabela 1 são apresentadas algumas das propriedades físico-químicas do HPAs (LOPES; ANDRADE, 1996).

A solubilidade em água dos HPAs varia entre os altamente insolúveis (e.g. benzo(g,h,i)perileno: 0,003 mg L⁻¹) a pouco solúveis em água (e.g. naftaleno: 31 mg L⁻¹), enquanto a pressão de vapor transita entre compostos altamente voláteis (naftaleno) e compostos relativamente pouco voláteis (dibenzo(a,h)antraceno).

Os processos de distribuição dos HPAs, sobretudo nos ambientes aquáticos, são condicionados por diversos processos de natureza física, química e biológica, que estão relacionadas principalmente às interações entre ar e água, água e sedimentos e água e biota. Além disso, são importantes parâmetros: massa molecular, coeficiente de partição octanol-água (Log Kow), coeficiente de partição com carbono, solubilidade em água, ponto de ebulição.

O transporte desses poluentes no ambiente se dá principalmente por via atmosférica associado ao material particulado fino, o que permite uma ampla distribuição desses compostos no ambiente. Uma vez emitidos na atmosfera, por serem compostos semivoláteis ficam associados tanto com a fase de vapor quanto com a particulada, e podem ser depositados na superfície pelo impacto direto entre as partículas e as moléculas gasosas (disposição seca) ou por precipitação (disposição úmida) (MOTELAY-MASSEI *et al.*, 2003) sobre sistemas aquáticos e terrestres (GARBAN *et al.*, 2002; ROSE; RIPPEY, 2002). Por serem persistentes no ambiente podem contaminar áreas remotas por via atmosférica.

O log Kow expressa a razão entre as concentrações das substâncias em octanol e água, este parâmetro pode prever a tendência a bioacumulação dos HPAs, ou seja, quantifica a partição dos compostos entre água e biota. Altos valores deste coeficiente (Kow: 3,5 – 7,1) indicam alta hidrofobicidade e conseqüentemente grande disposição para adsorção em matéria orgânica e bioacumulação (WAKEHAM, 1996). Esses poluentes apresentam alto coeficiente de partição entre solventes orgânicos e água, o que nos permite prever possíveis processos

cumulativos em compartimentos como sedimentos e solos, assim como na bioacumulação em sistemas biológicos (NEFF, 1984).

A adsorção dos compostos pelo carbono orgânico sedimentar pode ser aferida pelo coeficiente de partição com o carbono orgânico ($\log K_{oc}$), este parâmetro pode ser utilizado de forma satisfatória na predição dos mecanismos de equilíbrio entre fases e de transporte de compostos orgânicos na coluna d'água (PERIN, 2005). O aumento dos valores deste coeficiente é diretamente proporcional à tendência de acumulação dos HPAs no sedimento.

Com isso, os altos valores de coeficiente de partição octanol-água e de partição com o carbono orgânico, aliado a baixa solubilidade destes poluentes, demonstram que os HPAs apresentam grande afinidade com compostos orgânicos, e tendem a associarem-se as partículas sólidas, minerais ou pelotas fecais, sendo posteriormente depositados e acumulados nos sedimentos de fundo dos corpos hídricos (SOCLO *et al.*, 2000).

Porém, a distribuição de hidrocarbonetos nos sedimentos depende não apenas de sua taxa de sedimentação, mas também de processos de ressuspensão, degradação e reciclagem bêmica. A degradação ambiental de HPAs pode ocorrer por processos físico-químicos, como no caso da degradação por fotooxidação, 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 *et al.*, 2001, CHAILLAN *et al.*, 2004). Essa capacidade nos permite observar o potencial papel biotecnológico dessas espécies na biorremediação de ambientes contaminados (BRITO, 2009).

Tabela 1: Os 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA e algumas de suas características (LEE; YI, 1999; YAMADA, 2006).

	HPAs	N° de Anéis	Massa Molecular (g mol⁻¹)	Log kow	Log Koc	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)
PETROGÊNICO	Naftaleno – Nap	2	128,19	3,42	3,11	81	217
	Acenaftileno – Acy	3	152,20	4,07	1,40	92-93	265-275
	Acenafteno – Ace	3	154,21	3,92	3,66	95	279
	Fluoreno – Fl	3	166,20	4,18	3,86	115-116	295
	Fenantreno – Phen	3	178,23	4,6	4,15	100,5	340
	Antraceno – Ant	3	178,23	4,51	4,15	216,4	342
PIROLÍTICO	Fluoranteno – Flr	4	202,26	5,22	4,58	108,8	375
	Pireno – Pyr	4	202,26	5,18	4,58	150,4	393
	Benzo(a)antraceno – BaA	4	228,29	5,61	5,30	160,7	400
	Criseno – Cry	4	228,29	5,91	5,30	253,8	448
	Benzo(b)fluoranteno – BbF	5	252,32	6,12	5,74	168,3	481
	Benzo(k)fluoranteno – BkF	5	252,32	6,84	5,74	215,7	480
	Benzo(a)pireno – BaP	5	252,32	6,52	6,74	178,1	496
	Indeno(1,2,3)pireno – InP	6	276,34	6,58	6,20	163,6	536
	Dibenzo(a,h)antraceno – DahA	5	278,35	6,51	6,52	266,6	524
	Benzo(g,h,i)perileno BghiP	6	276,34	7,15	6,20	278,3	545

2.2.3 Exposição

A contaminação de rios, mares e florestas e, também da atmosfera, pode causar danos irreparáveis à natureza e à saúde humana. A ação negativa dos HPAs sobre os organismos vivos pode ser exercida diretamente e, principalmente, através de seus derivados, muitos deles ainda desconhecidos.

A exposição humana (e de outros animais) a HPAs ocorre por diferentes vias. As mais importantes são a **inalação de ar poluído e a ingestão de alimentos ou de água contaminada. Especificamente em humanos**, outros importantes modos de exposição a HPAs são o **hábito de fumar, a inalação passiva de fumo de cigarros e a exposição ocupacional em atividades e processos envolvendo a produção ou manuseio de matérias-primas que contenham estes compostos.**

A inalação de partículas presente no ar com HPAs é uma importante via de exposição a estes compostos. O fumo do tabaco é uma fonte de contaminação do ar com HPAs carcinogênicos (LI *et al.*, 2006). Em ambientes fechados, o fumo de cigarro e as fontes de aquecimento podem contribuir para o aumento dos níveis ambientais de HPAs (LOPES; ANDRADE, 1996).

Excluindo as vias de exposição ocupacional, a dieta é, normalmente, a principal fonte de exposição em pessoas que não estão expostas diariamente ao fumo do tabaco, ou seja, os não fumantes. Os alimentos são considerados outra importante fonte de exposição humana, HPAs já foram detectados em alimentos brutos e processados. O grau de contaminação depende do modo como os alimentos são processados, preservados e armazenados. HPAs são principalmente detectados nas carnes defumadas, peixe, frutas, vegetais de folhas (espinafres e alface), óleos e gorduras vegetais (COSTA, 2001).

A presença de HPAs em alimentos brutos de origem vegetal, pode ser atribuída principalmente à deposição atmosférica. Animais aquáticos, como mexilhões e ostras que tendem a acumular HPAs podem, eventualmente, representar outra forma de aporte destes compostos aos seres humanos e a outros animais.

A absorção dérmica é bastante importante em algumas atividades industriais, podendo ser a responsável por até 90% da quantidade absorvida pelo organismo (HARVEY *et al.*, 1978).

Devido à baixa solubilidade e elevada afinidade para a matéria particulada, os HPAs não são, normalmente, encontradas na água em elevadas concentrações. A maior fonte de

contaminação dos HPAs em água potável é proveniente da utilização do coaltar para proteção dos encanamentos da água potável contra a corrosão (WHO, 1998).

Os solos são também uma via de exposição aos HPAs, naturalmente estes compostos podem ser absorvidos pelas folhas das plantas e depois transferidos para o solo das florestas durante o processo de decomposição. Concentrações semelhantes foram encontradas tanto em solos de florestas como em solos de áreas rurais, entretanto para áreas metropolitanas as concentrações são muito mais elevadas, devido à queima de combustíveis fósseis, assim como em áreas industriais. O maior *input* de HPAs em ambientes aquáticos e solos são resultado da deposição atmosférica (AZEVEDO *et al.*, 2002).

2.2.4 Toxicologia

Os HPAs são compostos altamente lipofílicos, por isso, são rapidamente absorvidos por todas as vias de exposição (inalação, exposição oral e dérmica). A lipofilia dos HPAs torna-os capazes de penetrar as membranas celulares e de permanecerem indefinidamente no organismo.

Contudo, por serem altamente mutagênicos os HPAs podem ser convertidos através de oxidação enzimática em compostos eletrofílicos até tornarem-se conjugados hidrofílicos tornando-os mais hidrossolúveis passíveis de excreção, sendo que algumas das formas intermediárias são altamente perigosas e causam dano genético antes de conseguirem ser removidas (COSTA, 2001).

As maiores rotas de eliminação destas substâncias após metabolismo hepático (metabolitos dos HPAs e seus conjugados) são predominantemente as fezes, e em níveis muito baixos, a urina. Porém, alguns dos compostos eletrofílicos formados não são convertidos a compostos hidrossolúveis e são capazes de ligarem-se à DNA, RNA e proteínas induzindo à mutações genéticas e tumores cancerígenos (NEFF, 2002)

De acordo com a USEPA dentre os HPAs considerados prioritários o benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e o indeno(1,2,3)pireno são classificados como provavelmente carcinogênicos ao homem (COSTA, 2001).

2.2.5 Identificação de Fontes de HPAs

Substâncias orgânicas potencialmente tóxicas, tais quais os HPAs, devem ter suas fontes principais identificadas, sua distribuição e comportamento no meio ambiente monitorados para fundamentar a implementação de estratégias de controle e mitigação de seus efeitos. Dentre as ferramentas utilizadas para este fim as razões diagnósticas através de marcadores moleculares (Alves *et al.*, 2001).

De acordo com Peters *et al.*, (2005a) o uso de moléculas ou um agrupamento delas que possam estar interrelacionadas com suas origens específicas condiz com o conceito de “marcadores moleculares”; a presença de um marcador molecular em uma matriz corresponde ao *input* de uma fonte específica. Estes compostos são geralmente resistentes à degradação e apresentam relativa estabilidade (EGANHOUSE, 1998).

Quando um composto orgânico exerce a função de marcador molecular o mesmo pode ser denominado “biomarcador”; suas origens podem ser naturais ou antropogênicas, no segundo caso a introdução destes compostos no ambiente pode ser considerada como contaminação ambiental. As razões diagnósticas são correlações entre os valores específicos de formação dos compostos; em alguns aspectos quando uma correlação apresenta um valor inferior ou superior ao preestabelecido pela bibliografia considera-se a predominância de uma fonte específica (Alves *et al.*, 2001).

De acordo com Figueiredo (1999) os hidrocarbonetos possuem algumas moléculas que podem ser denominadas de biomarcadores, são componentes da matéria orgânica de origem vegetal e animal, além de derivados do petróleo, característica que os atribui grande importância no que tange a identificação de fontes naturais e antrópicas nos ecossistemas. Tratando-se de compostos os quais podem apresentar fontes variadas como os HPAs a identificação de uma fonte específica pode ser dificultosa, levando-se em consideração as misturas complexas de poluentes nos ecossistemas.

Neste contexto as razões diagnósticas estão inseridas como instrumento de análise de dados obtendo-se como resultados identificações das fontes dos analitos de interesse. Para o presente trabalho foram utilizadas apenas as razões diagnósticas parentais devido os compostos alquilados não terem sido quantificados (Tabela 2)

Tabela 2: Razões diagnósticas para HPAS analisados, suas faixas limítrofes, classificações e referências.

RAZÃO	FAIXA LIMÍTROFE	CLASSIFICAÇÃO DE ORIGEM	REFERÊNCIA
Ant/(Ant + Phen)	> 0,1	Petrogênica	Yunker <i>et al.</i> , 2002
	< 0,1	Pirolítica	
BaA/(BaA + Cry)	< 0,2	Petrogênica	Yunker <i>et al.</i> , 2002
	> 0,35	Pirolítica	
Fl/Pyr	> 1	Pirolítica	Sicre <i>et al.</i> , 1987
	< 1	Petrogênica	
Fl/(Fl + Pyr)	> 0,4	Petrogênica	Yunker <i>et al.</i> , 2002
	> 0,4 e < 0,5	Combustão de petróleo	
	> 0,5	Combustão de biomassa	
Phen/Ant	< 10	Pirolítica	Soclo <i>et al.</i> , 2000
	> 15	Petrogênica	

2.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Para que um método analítico seja considerado confiável o mesmo deve passar por processos de avaliação que comprovem sua qualidade e capacidade em fornecer resultados legítimos, afinal dados analíticos duvidosos podem levar a conclusões errôneas.

A validação corresponde a uma avaliação do método, avalia-se o fato da precisão e exatidão, obtidas seguindo a metodologia, serem apropriadas ao problema (HARVEY, 2000). Algumas instituições fornecem guias de validação de metodologias analíticas, entretanto não há um procedimento normatizado que estabeleça como executar a validação (RIBANI *et al.*, 2004). No Brasil os órgãos que regulamentam a competência de laboratórios e ensaios são o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

De acordo com a ANVISA (2003) a validação deve garantir, através de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados; o INMETRO (2007) define validação como a comprovação, através do fornecimento de evidência objetiva, de que os requisitos para uma aplicação ou uso específico foram atendidos. Dentre os tipos de validação, o “*in house validation*” foi adotado

pelo presente trabalho, afinal, o método foi desenvolvido para ser utilizado localmente e foi fundamentado em métodos devidamente validados.

De acordo com Ribani *et al.*, (2004) torna-se essencial que os estudos de validação sejam representativos e conduzidos de modo que a variação na faixa de concentração e o tipo de amostra sejam adequados; o mesmo autor ressalta que os parâmetros analíticos devem ser baseados na intenção do uso do método.

Para o presente trabalho foram adotados os seguintes parâmetros de validação: seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação, exatidão e precisão. Procedimentos como determinação da faixa linear, branco, branco fortificado e matriz fortificada também foram realizados para averiguação do atendimento dos critérios de controle de qualidade de uma metodologia; nos quais tanto o branco fortificado quanto a matriz fortificada devem conter 80% dos analitos adicionados com recuperação de 40% a 130% (SERICANO, 1998).

2.3.1 Seletividade

Lanças (2004) afirma que a seletividade é a capacidade de uma metodologia em determinar o analito de maneira inequívoca na presença de outras substâncias susceptíveis de interferirem na medição. A seletividade também pode ser considerada sinônimo de especificidade no que tange a obtenção de respostas por um método sobre um grupo de entidades químicas que possam ou não serem distintas umas das outras.

No presente trabalho a avaliação da seletividade deu-se primeiramente através da observação dos cromatogramas e espectros dos HPAs de uma amostra dopada e de um branco fortificado. Posteriormente foi realizada uma avaliação da seletividade analisando a injeção de um padrão em concentração conhecida no HPLC com injeção de amostra dopada com a mesma concentração. Esta comparação foi feita pela razão dos sinais, quanto maior a proximidade de 1 do valor da razão menor a interferência na medição.

2.3.2 Linearidade e Faixa Linear

Para o INMETRO (2003) a linearidade é a capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, em uma dada faixa de concentração; e a faixa linear o intervalo entre os níveis inferior e superior de

concentração do analito no qual foi demonstrado ser possível a determinação com precisão, exatidão e linearidade exigidas sob as condições específicas para ensaio.

A primeira pode ser expressa através de uma correlação matemática entre a concentração da substância a ser quantificada e o sinal obtido pelo equipamento (área ou pico), como essa correlação raramente é conhecida a mesma deve ser determinada *a priori* através de padronização externa, a qual resulta uma equação da reta chamada de curva analítica. Para Thompson *et al.*, (2002) estas curvas devem ser definidas por no mínimo cinco pontos que não incluam o zero, evitando assim maiores equívocos, esta correlação é expressa pela equação:

$$y = ax + b \quad (1)$$

Na qual:

y = Área do pico no cromatograma;

x = Concentração do analito;

a = Coeficiente angular;

b = Coeficiente linear.

È possível aferir regressões lineares as quais fornecem o coeficiente de correlação linear (R), o qual traduz matematicamente a adequabilidade da curva, quanto mais próximo de 1 menor é a dispersão dos pontos aferidos experimentalmente. Para Shabir (2003) se o coeficiente de correlação linear for igual ou superior a 0,999 pode-se dizer que os dados para a linha de regressão estão idealmente ajustados; no Brasil a ANVISA (2003) recomenda um coeficiente de correlação linear igual a 0,99 e o INMETRO (2003) um valor acima de 0,9. Assim como o coeficiente de correlação linear (R) o coeficiente de correlação múltipla (R^2) também pode ser calculado, este corresponde a razão entre a soma quadrática explicada pela regressão e a soma quadrática total, quanto mais o valor de R^2 aproxima-se de 1 melhor descrita é a variação em y.

A faixa linear, segundo o INMETRO (2003), é a faixa de concentrações na qual a sensibilidade pode ser considerada constante e é normalmente expressa nas mesmas unidades do resultado obtido pelo método analítico; tornando-se necessária a verificação da situação dos pontos utilizados estarem ou não dentro da faixa linear. Huber (1998) propõe a construção de um gráfico com as concentrações em escala logarítmica no eixo x pelas respostas relativas

(área do pico/concentrações) no eixo y, a linha obtida deve ser horizontal sobre a faixa linear e permanecer dentro do intervalo limite de 95 a 105%.

2.3.3 Limite de Detecção (LD)

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental. O LD pode ser determinado através de parâmetros da curva analítica, sendo expresso pela equação (ANVISA, 2003):

$$LD = \frac{DP_a \times 3}{IC} \quad (2)$$

Onde:

DP_a = Desvio padrão das replicatas;

IC = Coeficiente angular da curva analítica.

2.3.4 Limite de Quantificação (LQ)

Semelhante ao limite de detecção o limite de quantificação é expresso em concentrações, é a menor concentração do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. Também pode ser determinado através de parâmetros da curva analítica, sendo expresso pela equação (ANVISA, 2003):

$$LQ = \frac{DP_a \times 10}{IC} \quad (3)$$

Onde:

DP_a = Desvio padrão das replicatas;

IC = Coeficiente angular da curva analítica.

2.3.5 Exatidão

Lañas (2004) descreve a exatidão como sendo o grau de concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro. A exatidão condiz com a recuperação, em %, de uma concentração conhecida adicionada à uma amostra antes da submissão ao método; pode-se estimar a exatidão através da equação (d):

$$R(\%) = \frac{(C_2 - C_1)}{C_3} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

C_1 = Concentração encontrada na amostra pura;

C_2 = Concentração encontrada na amostra dopada;

C_3 = Concentração do padrão adicionado.

2.3.6 Precisão

A precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra (ANVISA, 2003).

Este parâmetro pode ser analisado em três patamares, a repetitividade (repetibilidade), a precisão intermediária, e a reprodutibilidade; para o presente trabalho a precisão foi avaliada sob a precisão intermediária, na qual pôde ser medido o efeito de variações dentro do laboratório sendo as réplicas analisadas em diferentes dias.

Pode ser calculada pela estimativa do desvio padrão relativo (RSD) de um pequeno número de medições também chamado de coeficiente de variação (CV). É expresso pela equação:

$$RSD (\%) \text{ ou } CV = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

DP = Desvio padrão;

CMD = Média das concentrações encontradas.

Huber (1998) afirma que em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos RSD de até 20%, dependendo da complexidade da amostra. A precisão intra-corrída ou repetibilidade é a precisão medida através da semelhança dos resultados obtidos de análises da mesma amostra com um espaçamento de dias pelo mesmo analista e com a mesma instrumentação (HURBER, 1998).

3. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar o método de determinação de HPAs em testemunhos sedimentares por cromatografia líquida de alta eficiência com arranjo de diodos e sua aplicação para estudos de monitoramento ambiental.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Otimizar uma metodologia para identificação e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPAs;
- ✓ Implementar o método otimizado e estudar a distribuição vertical de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no sedimento do estuário da Baía do Guajará;
- ✓ Investigar a correlação entre a granulometria do sedimento e carbono orgânico total com a concentração de HPAs.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ÁREA DE ESTUDO

A Bacia Hidrográfica do Tucunduba localiza-se à sudeste da cidade de Belém, é composta por 13 canais, possui uma área de 10,55 Km², e cerca de 14.175 m de extensão, na qual o Igarapé Tucunduba é o principal curso d'água, com 3600 m de extensão (FERREIRA, 1995). A área do Igarapé Tucunduba abrange os bairros do Guamá, Montese, Canudos, Marco e Jabatiteua, com 175 mil residentes. Sua nascente situa-se no interior de uma residência, cuja localização geográfica corresponde à 01° 26' 05" e 48° 27' 28", seu exutório é no Rio Guamá.

4.1.1 Relevos e Solos

A Bacia do Tucunduba caracteriza-se por baixas cotas topográficas (0 – 25 m), relevo plano, envolvendo o Pediplano Pliocênico, Pediplano Neo-Pleistocênico e Planície de Inundação (BRANDÃO FILHO, 1983).

De acordo com Cacela Filho *et al.*, (2007) os solos do entorno do Igarapé Tucunduba constituem-se de dois tipos distintos, o primeiro corresponde a solos contendo argilas expansivas e pouco profundas com muito baixa capacidade de infiltração, gerando a maior proporção de escoamento superficial, tipo predominante; e o segundo de solos que produzem baixo escoamento superficial e alta infiltração, solos arenosos profundos com pouco silte e argila.

4.1.2 Elementos Climáticos

O clima insere-se entre AM e AW tropical úmido de floresta segundo a classificação de Köppen. A precipitação média anual é de 3158,20 mm, o período chuvoso tem seu início em dezembro e seu término em maio, o período menos chuvoso se estende de junho à novembro (MONTEIRO, 2010).

A temperatura média anual é de 26°C. As menores temperaturas médias ocorreram em fevereiro, um mês típico da estação chuvosa com elevada nebulosidade, e as mais elevadas ocorreram em outubro, que representa a transição entre o fim do período menos chuvoso e o início do período mais chuvoso (MORAES *et al.*, 2005).

Os ventos sopram predominantemente na direção do quadrante NE com exceção dos

meses de maio, junho e julho quando sopram para SE. A umidade relativa do ar apresenta uma média de 85,96 (INMET, 2011).

4.1.3 Vegetação

A vegetação de várzea apresenta pouca exuberância e variabilidade (SANTOS, 1997). Entretanto, em regiões alagadas a mata de igapó pode ser encontrada em níveis topográficos mais baixos. A mata ciliar (vegetação capaz de suportar períodos de inundação) é praticamente inexistente no entorno do Igarapé Tucunduba com exceção da área pertencente à Universidade Federal do Pará, que ainda mantém padrões de preservação, é possível notar uma relativa atenuação da temperatura devido à copa das árvores, pode-se encontrar algumas aningas nas margens.

4.1.4 Histórico de Ocupação na Bacia Hidrográfica do Tucunduba

Os primeiros registros de ocupação nos arredores do Igarapé Tucunduba foi uma fazenda denominada “Tucunduba” em 1728, para exploração de madeira e agricultura com intuito de promover o desenvolvimento na área, e mais tarde foi transformada em olaria (MATOS, 2010).

Em 1815 a olaria deu lugar ao Leprosário Tucunduba posteriormente denominado de “Hospício dos Lázaros do Tucunduba” de propriedade da Santa Casa de Misericórdia do Pará a qual continuou adquirindo áreas nos arredores do Igarapé ampliando suas instalações para receber portadores de doenças infecto-contagiosas e para a construção do Cemitério de Santa Izabel. De acordo com Ramos (2002) a atividade exercida no Igarapé Tucunduba era apenas o tráfego de pequenas embarcações e banho dos residentes do entorno.

A construção de um dique de 6 km de extensão no leito do Rio Guamá na década de 40 propiciou o aterramento de áreas na proximidade do Igarapé Tucunduba, e a construção da Avenida Bernardo Sayão facilitando a instalação de indústrias, portos, serrarias na região e outros estabelecimentos comerciais (MATOS, 2010). Entretanto a várzea do Igarapé Tucunduba apresentou uma evolução diferenciada, devido a sua utilização ter sido de forma diferenciada até a década de 60, pois, as principais atividades desenvolvidas na região eram agropastoris e parte tornou-se área de reserva com densidade demográfica muito baixa (FERREIRA, 1995 *apud* MATOS 2010)

A partir da década de 70 houve o início da urbanização da várzea do Igarapé Tucunduba, concomitante com transformações político-sociais em Belém, deu-se início à um processo migratório de moradores do interior do estado, de estados vizinhos e de outros bairros de Belém que se tornaram supervalorizados inferindo a mudança de locação da população de baixa renda para o entorno do Igarapé Tucunduba (RODRIGUES, 2009).

Áreas institucionais passaram a ser ocupadas devido à pressão populacional, a várzea do Igarapé Tucunduba sofreu primordialmente com a ocupação através do desmatamento para construção das palafitas e madeireiras, a falta de infra-estrutura na área consolidou a união dos moradores originando diversas associações as quais reivindicavam primordialmente o aterramento da várzea à prefeitura de Belém (MATOS, 2010).

A instalação da Universidade Federal do Pará às margens do Igarapé Tucunduba, no final da década de 60 demandou a desapropriação de todos os residentes das margens do Igarapé na confluência com o Rio Guamá, entretanto, como nem toda a margem foi ocupada muitos moradores retornaram a tomar posse das terras de várzea.

Atualmente a área é marcada pela concentração de casas construídas sobre os cursos d'água (palafitas), onde inexístiam ou são insuficientes as infra-estruturas e os serviços básicos como: saneamento (drenagem pluvial, coleta e tratamento dos esgotos domiciliares, industriais e comerciais; rede de água potável, coleta e tratamento de lixo) (RODRIGUES, 2009).

Segundo Matos (2010) é possível observar acúmulo de resíduos sólidos às margens do igarapé, lançamento de dejetos e esgotos domésticos, poluição do tipo difusa, erosão e o assoreamento no canal.

4.2 LIMPEZA DO MATERIAL

Os artefatos laboratoriais, tais quais balões: beckers, juntas, funis, frascos reagentes, provetas, pipetas *pasteur*, tubos de centrífuga, espátulas de inox, bastões de vidro, gral e pistilos de porcelana, dentre outros necessários para a realização do presente trabalho foram continuamente submetidos ao procedimento de limpeza. Este consiste no enxágüe com água corrente por 6 vezes, logo em seguida cada peça foi acondicionada em um recipiente apropriado preenchido com uma solução de EXTRAN a 2%, permanecendo imerso por 24 horas, ou de acordo com a utilização da peça, cerca de 5 horas. O banho de EXTRAN foi renovado a cada 5 dia. Posteriormente a peça foi lavada 6 vezes com água deionizada, seca em estufa durante uma hora a 150 °C (com exceção do material volumétrico, o qual foi seco em temperatura ambiente), em seguida o material foi acondicionado em recipientes apropriados para minimizar contaminações diversas. Antes do uso cada peça foi lavada com acetonitrila grau HPLC para finalizar o procedimento de descontaminação.

4.3 EQUIPAMENTOS E CONSUMÍVEIS

- Cromatógrafo a Líquido de Alta Eficiência, modelo ULTIMATE 3000 da marca DIONEX, acoplado com 2 bombas peristálticas de fluxo e com detector de arranjo de diodos UV_VIS;
- Coluna ASCENTIS C18, 5 µm, 25 cm x 4.6 mm, da marca SUPELCO;
- Sistema de purificação de água, modelo DIRECT Q₃ da marca MILLIPORE, produção de água MiliQ para o cromatógrafo;
- Sistema de purificação de água, OSMOSE REVERSA modedo Q842 da marca QUIMIS;
- Estufa modelo G314M242, da marca QUIMIS;
- Vortex modelo QL 901 da marca BIOMIXER;
- Analisador de partículas da marca SHIMADZU, modelo SALD 2201;
- Banho de ULTRA-SOM, modelo USC – 1450 da marca UNIQUE;
- Centrífuga modelo Q22T216 da marca QUIMIS;
- Evaporador rotativo modelo Q344B da QUIMIS;
- Bomba à vácuo sem óleo modelo ME 1C da marca VACUUBRAND GMBH;
- Balança semi analítica modelo BL3200H da marca SCHIMADZU;

- Balança analítica modelo E214S, marca SARTORIUS;
- FREEZER para preservação tanto de amostras quanto de soluções padrão, modelo FE26 da marca ELETROLUX;
- Microseringas HAMILTON, de capacidades: 10 μL , 50 μL e 250 μL ;
- Filtro minisart (PTFE), de 0.2 μm de abertura da marca SARTORIUS;
- EXTRAN MA01 da MERCK;
- Acetonitrila, grau HPLC da TEDIA;
- Diclorometano, grau HPLC da TEDIA;
- Acetona, grau HPLC da TEDIA;
- Água MiliQ;
- Sulfato ferroso amoniacal P.A. da SPECTRUM;
- Dicromato de potássio P.A. da VETEC;
- Ácido sulfúrico da Tedia;
- Ácido ortofosfórico 85% da Tedia;
- Difenilamina P.A. da VETEC;
- Gel de sílica 60 silanizado (0,063 – 0,2 mm) da marca MERCK;
- Sulfato de sódio anidro P.A. da VETEC;
- Algodão hidrófilo extraído;
- Solução TCL Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix da Marca SUPELCO.

4.4 PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÃO

Todas as soluções padrões foram originadas de uma única mistura contendo os 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA, da marca SUPELCO, denominada TCL Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix (pureza de 97,5 a 99,9%) sendo a concentração inicial de 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ com desvio padrão máximo de +/-13,2. Para o presente trabalho foram considerados 15 dos 16 HPAs contidos no mix, os quais são: Acenafteno, Acenaftileno, Antraceno, Benzo(a)antraceno, Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Criseno, Dibenzo(a,h)antraceno, Fluoranteno, Fluoreno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Naftaleno, Fenantreno e Pireno

A curva de calibração (analítica) foi produzida através da análise de soluções de padrões com concentrações de 0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$, 0,25 $\mu\text{g mL}^{-1}$, 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$, 0,75 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$

mL^{-1} . Para o preparo destas soluções foi feita uma diluição inicial a $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ em acetonitrila a partir do mix original denominada P1, 2,5 mL do P1 foi adicionado em 2,5 mL de acetonitrila originando uma nova solução de concentração $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ denominada P2. A partir da P2 foram feitas as diluições de $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$, $0,75 \mu\text{g mL}^{-1}$, $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, todas com volume final de 5 mL.

4.5 AMOSTRAGEM

A coleta de sedimentos foi realizada com inserção de cilindro de alumínio de 50 cm de comprimento e 7 cm de diâmetro, previamente descontaminado, de forma manual na margem do rio Tucunduba, no campus da UFPA (Figura 2).



a)

b)

Figura 2: a) Retirada do tubo de alumínio, b) Momentos antes de seu armazenamento em isopor com gelo, dia 14 de julho de 2012.

Após a retirada do cilindro com o sedimento o mesmo foi acondicionado em isopor com gelo e levado imediatamente ao Laboratório de Oceanografia Química, onde foi disposto sobre uma bancada de mármore forrada com papel alumínio seco. O sedimento foi retirado do cilindro sob pressão positiva exercida com um tubo de PVC com tampo envolto em papel alumínio. O material foi fatiado em subamostras de espessuras de 2 cm com uma espátula e acondicionado em bandejas de alumínio maleável (Figura 03 a e b), tanto a o papel alumínio da bancada, quanto a espátula e as bandejas foram descontaminadas com acetonitrila e

utilizadas após a secagem. As bandejas foram identificadas por fatias, lacradas e foram mantidas em freezer sob temperatura -20°C .

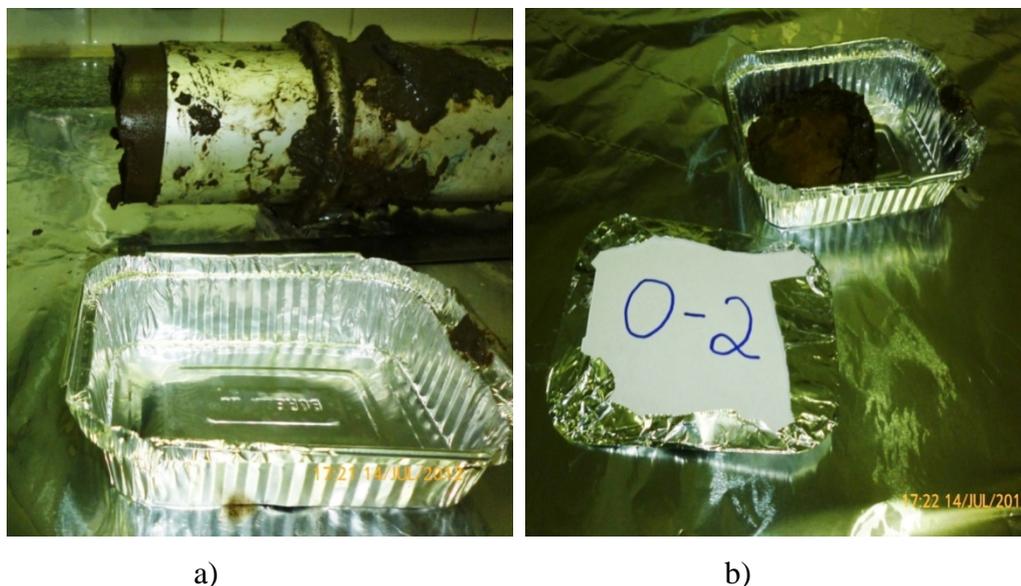


Figura 3: a) Retirada do sedimento do interior do tubo, b) Fatia 0 – 2 PB, os primeiros 2 cm retirados do perfil, o topo.

4.6 SECAGEM E PULVERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para o presente trabalho as amostras foram secas em estufa (secagem térmica), foi adotada a temperatura de 35°C , o tempo de secagem foi estipulado em 50 horas, as quais foram descontínuas permanecendo as amostras em dessecador. Assim que cada amostra fora considerada seca (término das 50 horas) seguiu-se o procedimento de pulverização da mesma em gral e pistilo de porcelana, concomitantes à pulverização foram retirados galhos, folhas e detritos orgânicos visíveis a olho nu. As amostras foram acondicionadas em frascos âmbar com tampa de rosca e mantidos em dessecador até o início do procedimento de extração.

4.7 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO

A técnica de extração selecionada para o presente trabalho foi a “extração por banho de ultra-som”. Esta técnica de extração é fundamentada nos efeitos promovidos pela cavitação acústica.

De cada fatia de sedimento do perfil, então pulverizado, foram retirados 30 g (pesados em balança analítica) e dispostos em frasco de vidro âmbar com rolha de vidro de capacidade 500 mL, no qual foram adicionados os primeiros 40 mL da mistura de solventes diclorometano (DCM)/Acetona (1:1).

O frasco foi, então, introduzido no banho de ultra-som acionando-se a sonicação por um período inicial de 10 minutos, a frequência de 25 kHz (Figura 04).

A temperatura da água do banho de ultra-som tende à se elevar com a sonicação o que poderia ocasionar uma perda dos analitos durante o processo, a mitigação deste problema foi realizada introduzindo cubos de gelo à água tornando sua temperatura mais branda que a temperatura do próprio laboratório (em torno de 16° C), o frasco permaneceu tampado durante todos os 10 minutos em que permaneceu no banho.



Figura 4: Extração via banho de ultra-som.

Concluídos os 10 minutos o frasco de vidro foi retirado do banho e posto sobre uma bandeja de alumínio, o extrato foi transferido para um tubo de centrífuga (50 mL) com auxílio de uma pipeta Pasteur (Figura 05), acrescentou-se mais 40 mL da mistura de solvente sobre o sedimento remanescente no frasco para uma nova extração iniciando-se novamente o processo. Os tubos da centrífuga foram lacrados com papel alumínio para evitar perdas em potencial.

Este procedimento de extração foi realizado por 4 vezes consecutivas e os extratos obtidos foram unificados, totalizando 160 mL, e reservados para a próxima etapa.



Figura 5: Transferência do extrato para o tubo de centrífuga.

4.8 *CLEAN UP* DO EXTRATO

Com objetivo de retirar o sedimento em suspensão no extrato a primeira etapa de limpeza é a centrifugação, o extrato permaneceu a uma rotação de 4.500 RPM por 30 minutos em centrífuga (Figura 06).



Figura 6: Extrato em ponto de centrifugação.

O extrato obtido pode conter, além dos HPAs, outros componentes como esteróis e hidrocarbonetos alifáticos. Entretanto, como o presente trabalho não objetivou analisar estes

compostos, o extrato não passou por uma fase de fracionamento, a qual poderia ser realizada através de cromatografia de adsorção, com a eluição de solventes de polaridades específicas para cada grupo de analito. Devido a presença de sedimentos finos em suspensão, ficou evidente a necessidade de retirada dos mesmos por centrifugação e filtração.

Cavalcante *et al.*, (2008) e Cotta *et al.*, (2009) não propuseram filtração após a centrifugação, pois a granulometria do sedimento com o qual ambos trabalharam não ofereceu dificuldade, sendo constituída em maior porcentagem por sedimentos grossos ao contrário do que ocorre com sedimentos do rio Tucunduba, cuja predominância é de silte e argila. Mesmo após o processo de centrifugação ainda se observou a presença de sedimentos finos em suspensão no extrato; portanto, com intuito de minimizar interferentes para análise no HPLC, o extrato foi submetido a uma etapa de filtração em sílica cromatográfica.

Para realizar a filtração foi necessária a utilização de um funil de vidro de haste curta com 65 mm de diâmetro. No funil acondicionou-se uma porção de algodão hidrófilo, o qual passou previamente por todo o procedimento de extração e secagem em estufa, em uma quantidade suficiente para dar sustentação aos 6 g de sílica gel cromatográfica. O extrato filtrado foi recolhido em um balão de fundo redondo de 250 mL de capacidade (Figura 07 a).

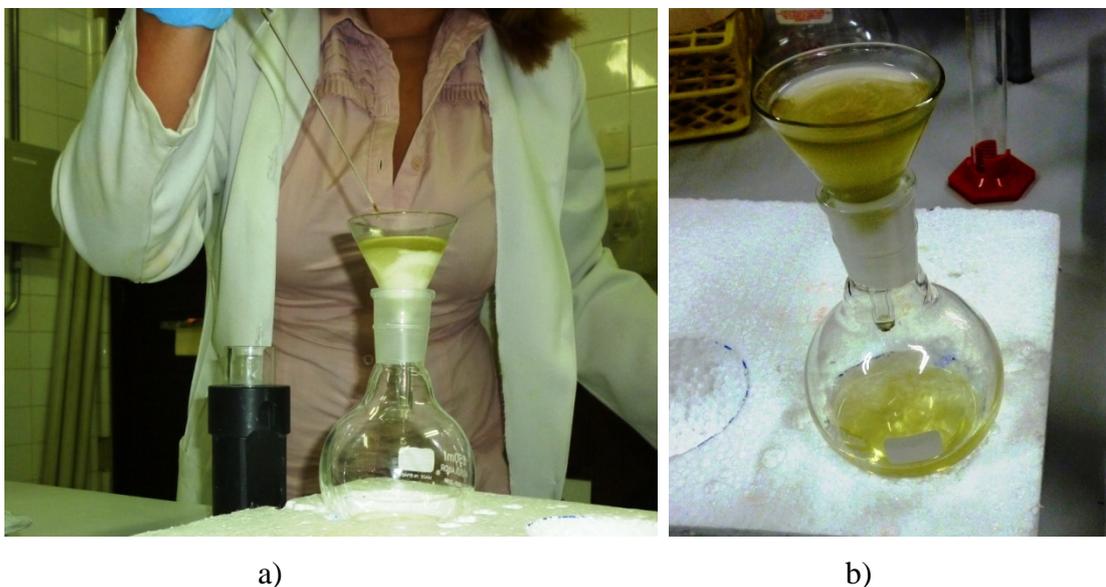


Figura 7: a) Filtração do extrato com sílica cromatográfica; b) Extrato “limpo” de particulados.

Para a limpeza prévia deste sistema de filtração foram eluídos e desprezados 20 mL da mistura de DCM/Acetona (1:1). Logo em seguida o extrato centrifugado foi transferido com a pipeta Pasteur para o funil e adicionou-se mais 25 mL da mistura de solventes no funil,

recuperando o analito ao máximo. O extrato de todas as subamostras analisadas após este procedimento não excedeu um volume de 160 mL e apresentou uma coloração amarelada límpida (Figura 07 b).

4.9 CONCENTRAÇÃO DO EXTRATO ORGÂNICO

A concentração dos HPAs presentes no extrato foi feita com auxílio de um evaporador rotativo à vácuo (Figura 08), a temperatura do banho foi mantida em 40°C. O volume final obtido após a evaporação foi de aproximadamente 1,0 mL.



Figura 8: Evaporador rotativo em funcionamento.

4.10 FILTRAÇÃO DO EXTRATO PARA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Com o intuito de não permitir nenhum tipo de interferência na análise por HPLC e problemas de entupimento da coluna cromatográfica, o extrato foi submetido novamente a um procedimento de filtração. Para este procedimento, o extrato concentrado foi filtrado em filtros minisart de 0,2 μm de abertura, obtendo-se um extrato final de 1,0 mL que foi recolhido em frascos específicos para HPLC.

4. 11 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Os HPAs presentes no extrato foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês High Performance Liquid Chromatography – HPLC, os principais parâmetros cromatográficos estão descritos na tabela 2.

Tabela 3: Parâmetros operacionais para análise de HPAs.

Equipamento	Cromatógrafo a Líquido de Alta Eficiência, modelo ULTIMATE 3000 da marca DIONEX, acoplado com 2 bombas peristálticas de fluxo
Coluna	Coluna ASCENTIS C18, 5 mm, 25 cm x 4.6 mm, da marca SUPELCO
Detector	Detector de arranjo de diodos (DAD) UV/VIS
Eluentes	Água MiliQ e Acetonitrila (grau HLPC)
Tempo de Análise	35 minutos
Temperatura do Forno	25°C
Fluxo	1,8 mL min ⁻¹
Comprimentos de Onda	214 a 600 nm

O equipamento cromatográfico foi acoplado a um computador o qual permite a apreciação dos dados através do *software* CHROMELEON fornecido pela marca DIONEX, versão 6.80 SR9b. O “programa” (denominação utilizada para a programação de análise das amostras, no que tange a temperatura do forno, o gradiente de eluentes, o tempo de análise, dentre outros parâmetros) utilizado foi codificado para um gradiente de eluição “multi-passos” como pode ser visto na figura 9.

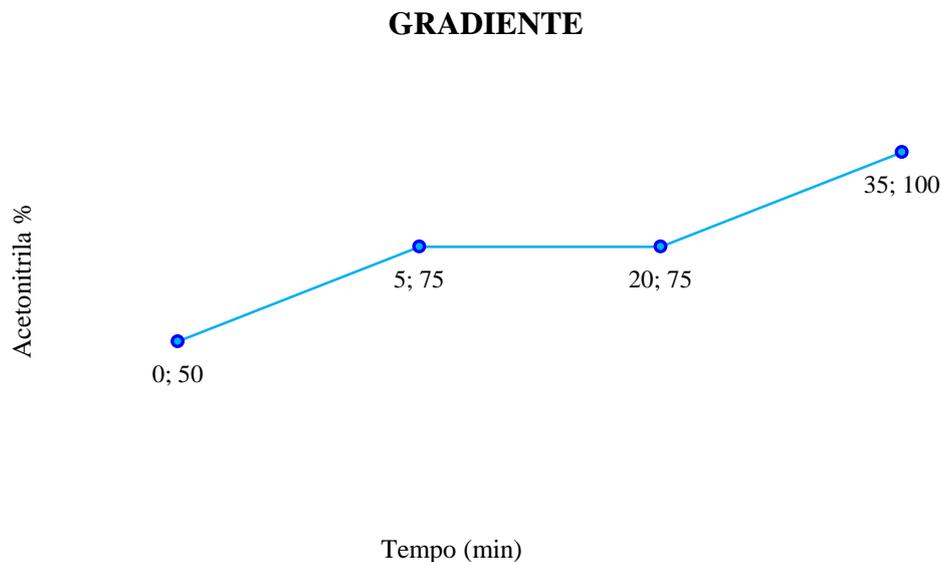


Figura 9: Gradiente de eluição multi-passos, cada ponto (x,y) é correspondente ao tempo decorrido (x) e porcentagem de acetonitrila (y).

4.12 ANÁLISE DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL - COT

Método adaptado de Gaudette *et al.*, (1974), as análises de COT nas subamostras foram realizadas concomitantemente com a padronização do método.

Pesou-se 1g de sedimento para erlenmeyers de 500 ml. Adicionou-se, com uma bureta, 10 ml da solução de dicromato de potássio 1N e, imediatamente a seguir, 20 ml de ácido sulfúrico concentrado. Uma leve rotação manual do frasco foi realizada por um minuto, para evitar que o sedimento seja aderido às suas paredes, logo em seguida a suspensão permaneceu em repouso por trinta minutos e adicionou-se de 200 ml de água deionizada, 10 ml de ácido ortofosfórico concentrado e oito gotas de difenilamina 1 %. Titulou-se com a solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5N, até a viragem de azul para verde. A viragem se dá com uma gota.

Para a padronização deve-se proceder de modo semelhante, utilizando 10 ml de solução de dicromato, para obter o título da solução de sulfato ferroso amoniacal. A partir desta titulação calcula-se o fator:

$$f = \frac{\text{meq Dicromato de Potássio}}{\text{meq Sulfato Ferroso Amoniacal}} = \frac{10 \times 1}{V_1 \times 0,5} \quad (6)$$

Onde:

V_1 = Volume do sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação.

$$C(\%) = \frac{(10 - V_2 \times f \times 0,5) \times 0,4}{p} \quad (7)$$

Onde:

V_2 = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra;

p = peso da amostra.

4.13 ANÁLISE GRANULOMETRICA

As análises granulométricas das subamostras do testemunho PB foram realizadas simultaneamente. Após o procedimento de secagem, foram pesados 5 g de sedimento em um Becker de vidro de 250 ml de capacidade identificados, adicionada água deionizada até a submersão, 10 ml de pirofosfato 0,9 g L⁻¹, e agitados com bastão de vidro, esta imersão permaneceu por um período mínimo de 24 h.

Este procedimento é realizado com intuito de retirar sais que podem haver na amostra, o pirofosfato evita que partículas pequenas se agreguem, caso haja a formação de espuma deve-se realizar a troca a água, assim que o mesmo decantar, acrescentar água deionizada e agitar novamente com bastão de vidro, aguardar por mais um período de 24 h e assim que não houver mais presença de sais dá-se seguimento a secagem do sobrenadante em banho maria a 40° C, e em estufa a 50° C.

A amostras foram pulverizadas e quarteadas, retirados 3 g de cada e dispostos em beckers de vidro de 100 ml, para dar início ao processo de retirada da matéria orgânica. No qual foram adicionados 8 ml de H₂O₂, 32 ml de água às 3 gramas de sedimento, este procedimento foi realizado novamente após 24 h.

Ao fim da remoção da M.O, completou-se com água os beckers até o volume de 80 ml, as amostras passaram por agitação em vortex por 1 minuto e ultrassônica por 15 minutos com intuito de desagregar o sedimento do fundo dos beckers, centrifugados por duas vezes intercalando com troca de água deionizada para remoção do H₂O₂.

O sedimento foi novamente seco em estufa a 50°C e pulverizado. Foi retirada 1 g de sedimento de cada amostra nas quais se adicionou 6 ml de pirofosfato (44,6 g/L), 24 h antes da leitura no difratômetro a laser SALD 2201.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

5.1.1 Condições Cromatográficas

O embasamento para a adequação das condições cromatográficas, no que tange tempo de análise, volume e tipo de eluente, fluxo e comprimentos de onda utilizados, foi o trabalho de Cotta *et al.*, (2009).

A *priori* foi realizada uma análise comportamental de cada um dos analitos presentes no “mix” de HPAs, dissoluções em diversas concentrações foram injetadas no HPLC para serem verificados os tempos de retenção, área e altura de cada pico no comprimento de onda (λ) de 254 nm (Cotta *et al.*, 2009). Para uma maior eficácia na resposta espectral de cada analito a faixa do visível foi ampliada, para 214 a 600 nm, permitindo uma melhor detecção de alguns dos HPAs, desta forma foram identificados os comprimentos de onda “ótimos” individualmente, nos quais as respostas espectrais foram mais efetivas, tabela 3. Da mesma forma, o gradiente de eluição operado fundamentado em Cotta *et al.*, (2009) foi modificado passando a ser “multipassos” para melhor separação em menor tempo de análise.

Os resultados das análises cromatográficas fornecidos pelo HPLC ULTIMATE 3000 da DIONEX são traduzidos em cromatogramas, estes são elaborados por um software específico denominado CHROMELEON. Alguns cromatogramas estão expostos nas figuras 10,11,12,13, esta análise corresponde à injeção de um padrão de concentração $50 \mu\text{g ml}^{-1}$.

Observou-se que apesar de presente no “mix” o benzo(g,h,i)perileno não apresentou resposta significativa nos cromatogramas dentro da faixa linear de trabalho, tornando-se presente nos cromatogramas em que as concentrações injetadas ultrapassam a faixa linear de trabalho, este fato que pode ser explicado pelo tipo de coluna utilizada no trabalho, a qual não é específica para análises de HPAs, sendo considerada uma coluna de utilidade geral (HPAs, pesticidas, carotenóides, proteínas, dentre outros analitos), de acordo com o próprio fabricante. Sendo, portanto, o único HPA dentre os 16 presentes no “mix” que não foi considerado para o presente trabalho.

O fluoreno e o acenafteno sofreram relevante sobreposição de picos, pode-se observá-los separados no visível em 214 nm no UV_VIS_04 (Figura 12), assim como o criseno e o benzo(a)antraceno coeluíram, o benzo(a)antraceno apenas pode ser observado no UV_VIS_06 a 335 nm (Figura 13) para todos os outros comprimentos de onda utilizados o criseno foi identificado.

Tabela 4: Comprimentos de onda ideal para cada HPA individual e suas nomenclaturas.

COMPOSTO	Comprimento de onda (nm)	UV_VIS
Naftaleno	214	UV_VIS_4
Acenaftileno	214	UV_VIS_4
Fluoreno	263	UV_VIS_2
Acenafteno	214	UV_VIS_4
Fenantreno	254	UV_VIS_3
Antraceno	254	UV_VIS_3
Fluoranteno	214	UV_VIS_4
Pireno	214	UV_VIS_4
Criseno	214	UV_VIS_4
Benzo(a)antraceno	335	UV_VIS_6
Benzo(b)fluoranteno	263	UV_VIS_2
Benzo(k)fluoranteno	254	UV_VIS_3
Benzo(a)pireno	263	UV_VIS_2
Dibenzo(a,h)antraceno	263	UV_VIS_2
Indeno(1,2,3)perileno	254	UV_VIS_3

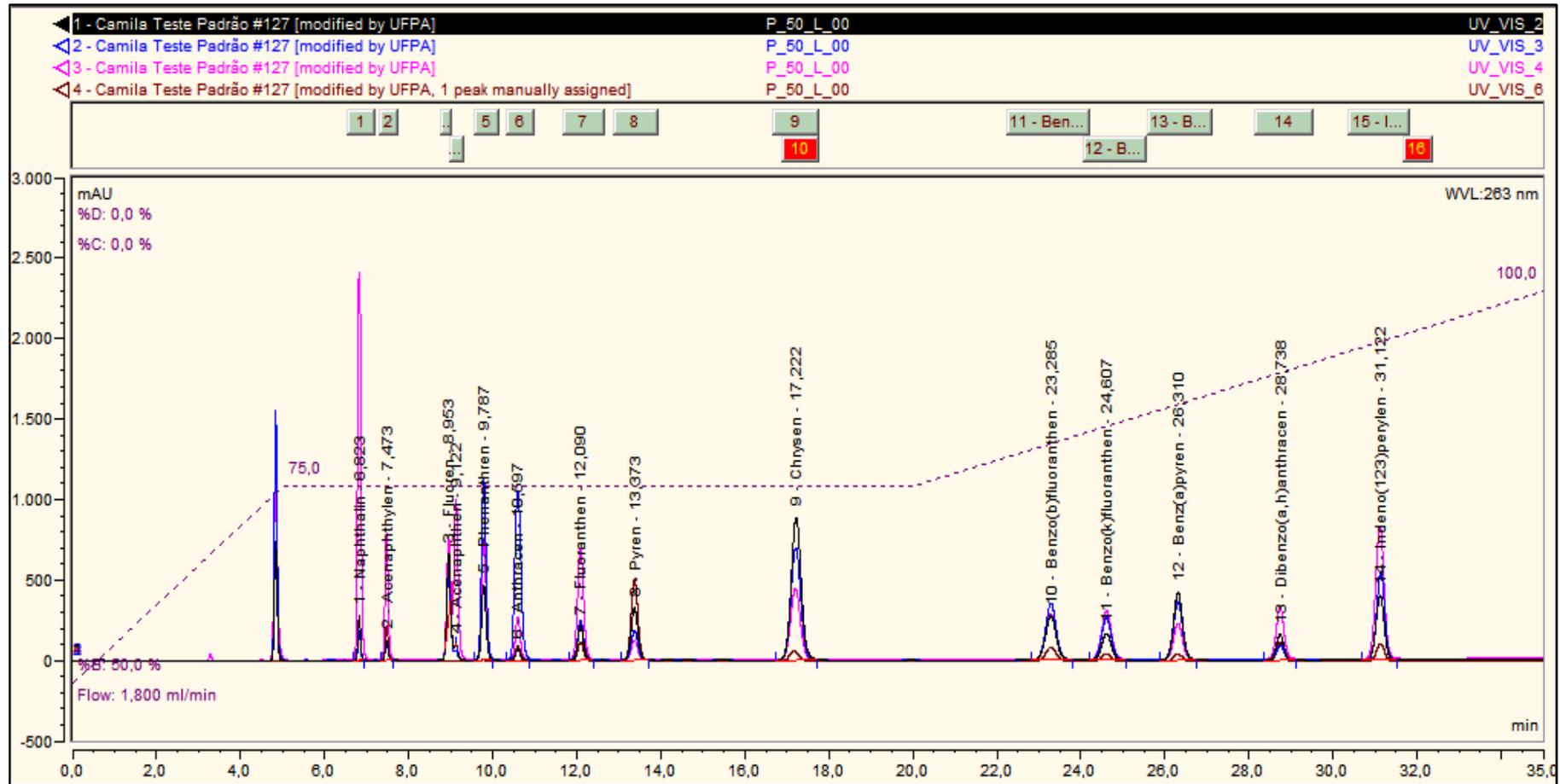


Figura 10: Cromatograma obtidos na análise de padrão no comprimento de onda 263 nm, contendo rampa de eluição.

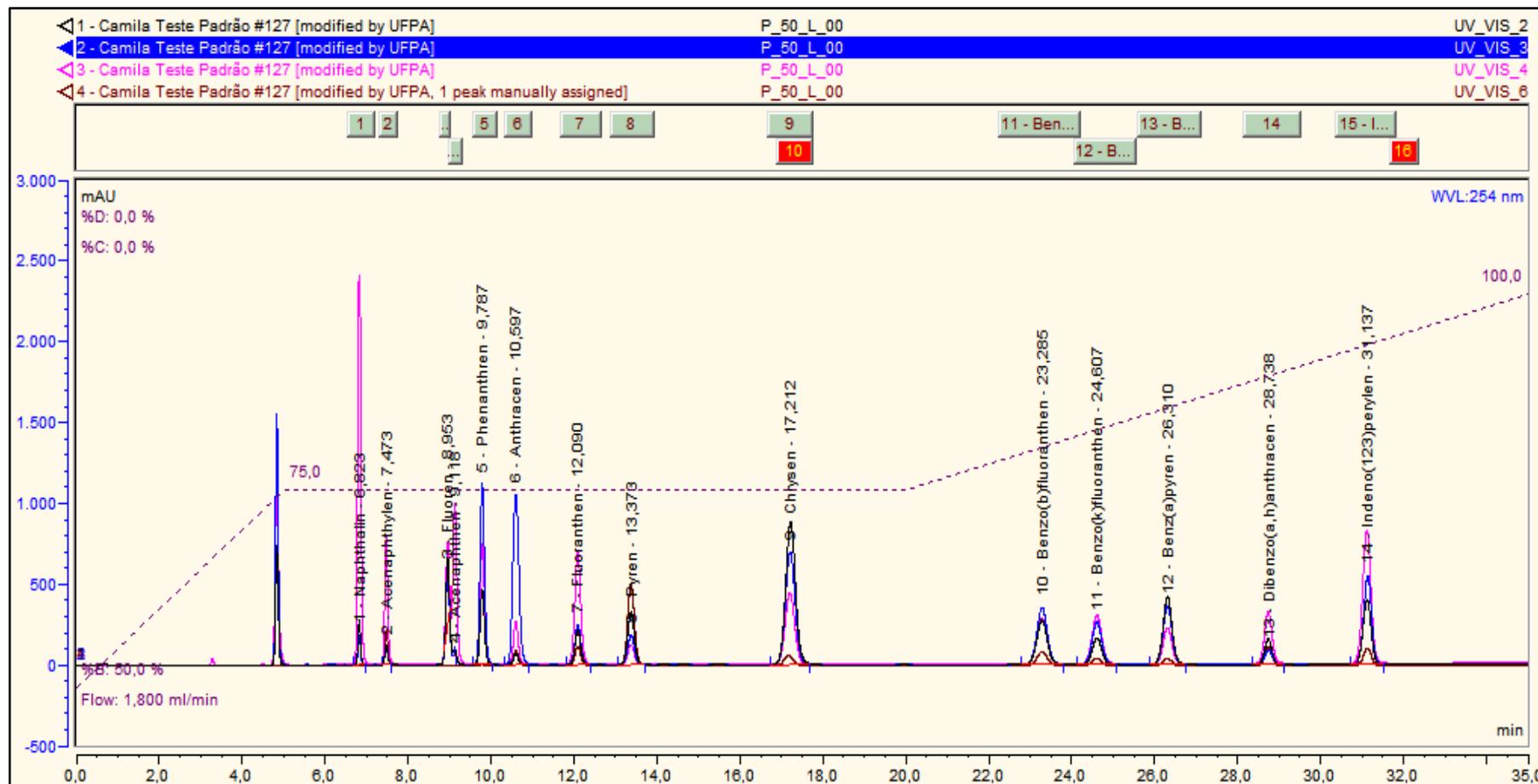


Figura 11: Cromatograma obtido na análise de padrão no comprimento de onda 254 nm, contendo rampa de eluição.

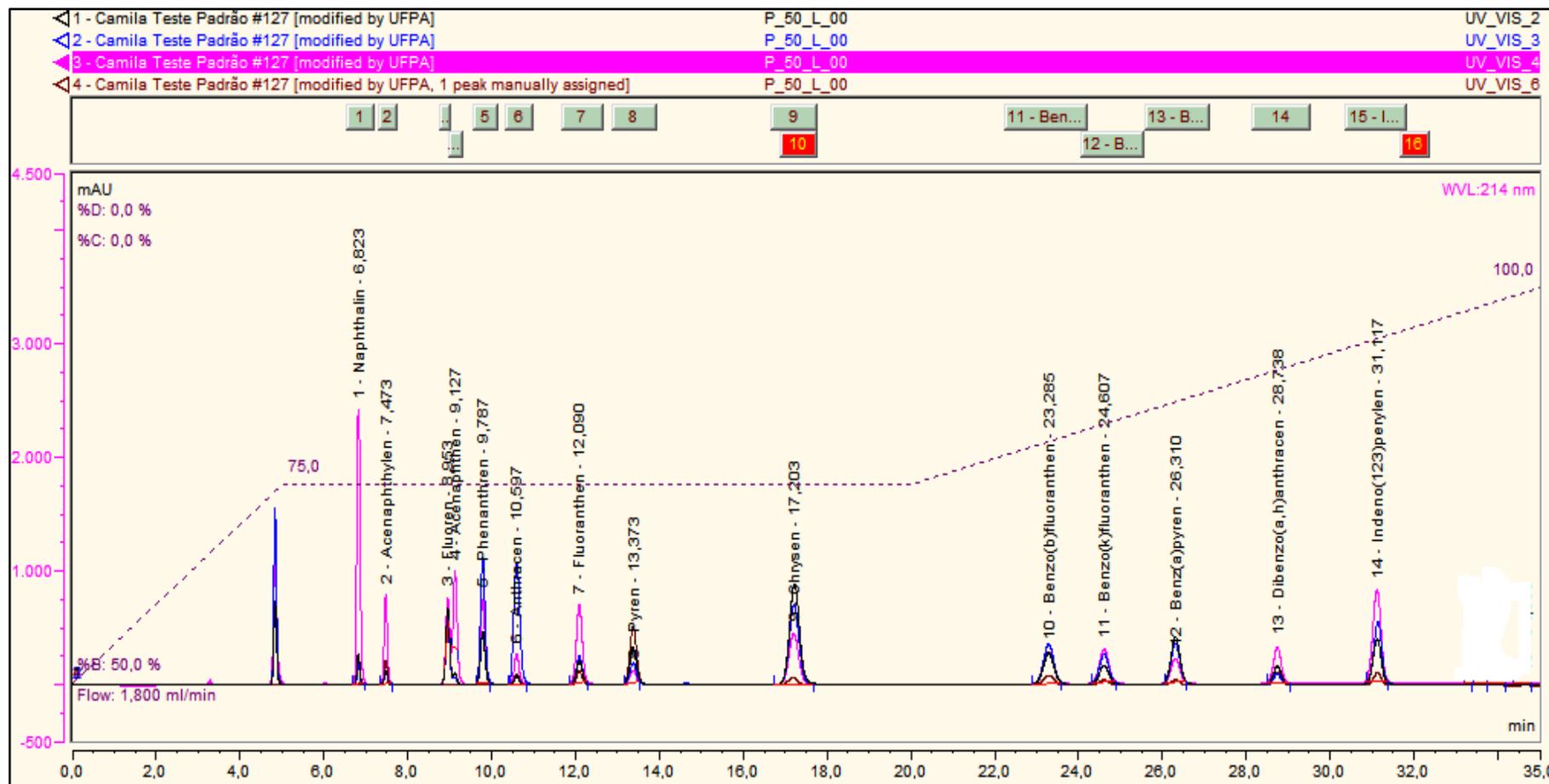


Figura 12: Cromatograma obtido na análise de padrão nos comprimento de onda 214 nm, contendo rampa de eluição.

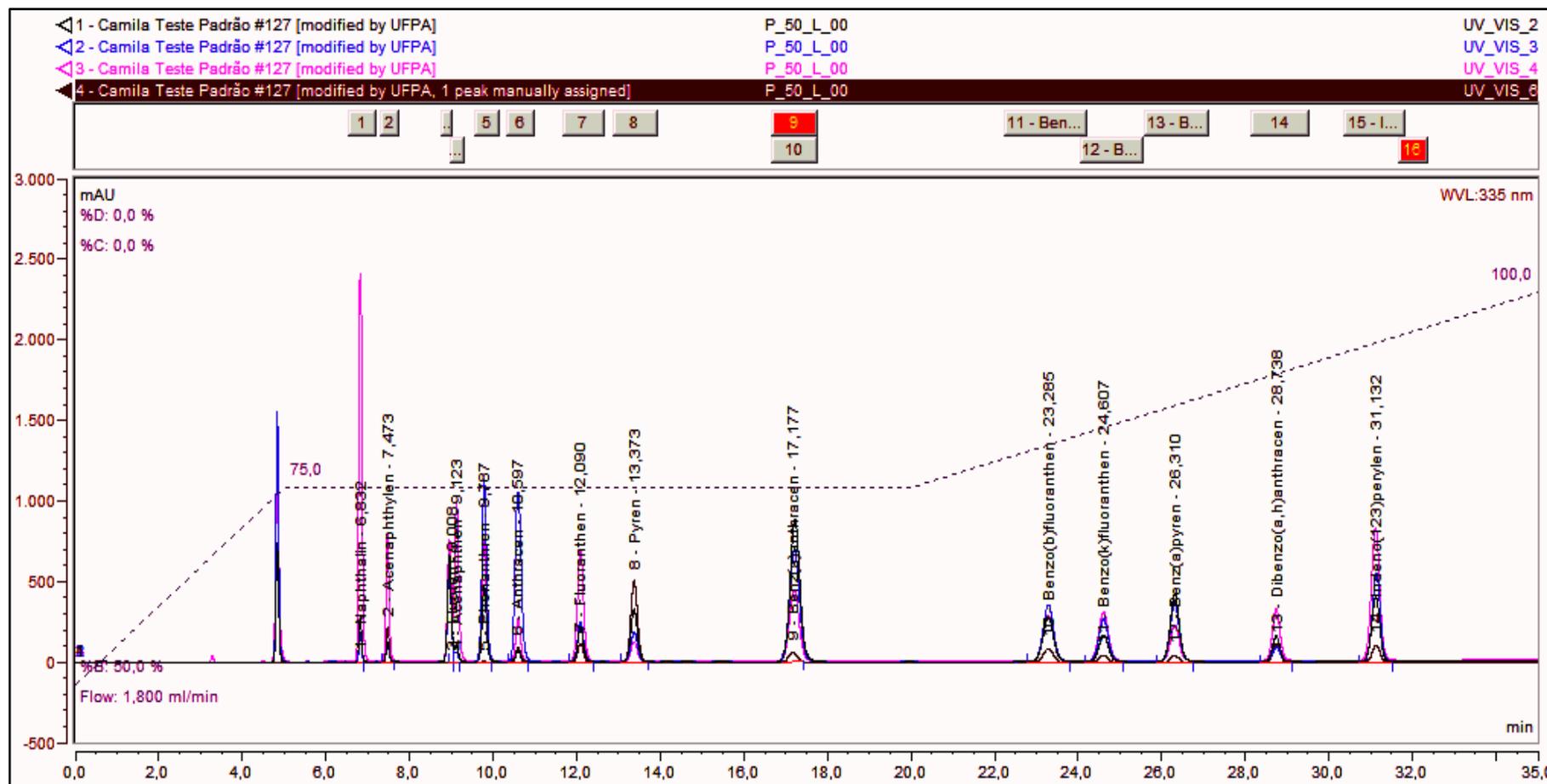


Figura 13: Cromatograma obtido na análise de padrão no comprimento de onda 335 nm, contendo rampa de eluição.

Os resultados pertinentes às concentrações de cada analito são correlacionados com a altura e área de cada pico obtidos nos cromatogramas, as unidades são dadas em $\mu\text{g mL}^{-1}$, e foram convertidas em ng g^{-1} para melhor apreciação e pelo fato de tratarem-se de concentrações traço. É possível observar nos cromatogramas os respectivos tempos de retenção para cada pico registrado, o nome correspondente do HPA identificado, o gradiente de eluição e a sobreposição de cada UV utilizado, tornando claro o objetivo da análise individual dos HPA por cada comprimento de onda.

5.1.2 Brancos

A realização de “brancos” em um método analítico é de fundamental importância, através de brancos pode-se observar se há introdução de elementos não inerentes à amostra através dos equipamentos, vidrarias, reagentes utilizados; ou mesmo, realizando-se um teste “branco fortificado” pode-se avaliar se ocorrem perdas dos analitos inseridos no decorrer da metodologia. Estes testes foram empregados antes da metodologia otimizada ser aplicada às subamostras do testemunho.

Foram realizadas três tipos de análises de “branco” para o método proposto: o **branco dos reagentes**, o **branco do método**, e o **branco fortificado**.

Para o branco dos reagentes foram inseridos aproximadamente 1 mL da mistura de reagentes utilizados na extração (acetona/DCM) em um *vial* âmbar e levado ao HPLC para análise; todos os reagentes envolvidos no processo foram grau HPLC. Como esperado não foi detectado nenhum tipo de contaminação proveniente dos reagentes.

O branco do método avalia prováveis intrusões de contaminantes no extrato no decorrer da metodologia, foram utilizados 30 g de sulfato de sódio anidro calcinado como substrato, estes foram submetidos à toda a metodologia tal qual uma amostra sedimentar e levados à análise em HPLC, os resultados desta análise encontram-se na tabela 4.

O branco fortificado foi realizado em triplicata com intuito de avaliar a recuperação dos analitos levando-se em conta as concentrações adicionadas, tendo como substrato 30 g de sulfato de sódio anidro calcinado fortificado com 1 mL de uma dissolução do “mix” de HPAs na concentração de $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$, os mesmos foram submetidos ao procedimento metodológico e levados à análise em HPLC, os resultados estão dispostos na tabela 5, assim como a % de recuperação para cada HPA analisado no presente trabalho.

Tabela 5: Resultados de HPAs para o “Branco do Método”.

COMPOSTO	Branco do Método (ng g⁻¹)
Naftaleno	0,20
Acenaftileno	n.d.
Fluoreno	n.d.
Acenafteno	n.d.
Fenantreno	0,37
Antraceno	n.d.
Fluoranteno	0,3
Pireno	n.d.
Criseno	n.d.
Benzo(a)antraceno	n.d.
Benzo(b)fluoranteno	n.d.
Benzo(k)fluoranteno	n.d.
Benzo(a)pireno	n.d.
Dibenzo(a,h)antraceno	n.d.
Indeno(1,2,3)perileno	n.d.

Os valores de concentrações obtidos para HPAs no branco do método foram subtraídos em todas as análises. Dos 16 HPAs presentes no “mix” utilizado para fortificar o branco 93,75% foram identificados, a única exceção foi o benzo(g,h,i)perileno. Sendo que 86,67% apresentaram-se dentro do limite proposto por Sericano (1998), valor mínimo da média de recuperação 64,4% e valor máximo da média de recuperação 85,87%.

Tabela 6: Resultados das triplicatas e suas recuperações para o “Branco fortificado”

COMPOSTO ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	BRANCO 1	R 1 (%)	BRANCO 2	R 2 (%)	BRANCO 3	R 2 (%)	MÉDIA R (%)
Naftaleno	0,160	64,0	0,204	81,6	0,177	70,8	72,13
Acenaftileno	0,595	238,0	0,221	88,4	0,196	78,4	134,93
Fluoreno	0,610	244,0	0,507	202,8	0,575	230,0	225,6
Acenafteno	0,207	82,8	0,238	95,2	0,199	79,6	85,87
Fenantreno	0,140	56,0	0,204	81,6	0,142	56,8	64,8
Antraceno	0,163	65,2	0,201	80,4	0,168	67,2	70,93
Fluoranteno	0,182	72,8	0,208	83,2	0,189	75,6	77,2
Pireno	0,151	60,4	0,192	76,8	0,140	56,0	64,4
Criseno	0,161	64,4	0,187	74,8	0,156	62,4	67,2
Benzo(a)antraceno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,163	65,2	65,2
Benzo(b)fluoranteno	0,166	66,4	0,178	71,2	0,160	64,0	67,2
Benzo(k)fluoranteno	0,144	57,6	0,162	64,8	0,170	68,0	63,467
Benzo(a)pireno	0,139	55,6	0,207	82,8	0,156	62,4	66,93
Dibenzo(a,h)antraceno	0,133	53,2	0,185	74,0	0,184	73,6	66,93
Indeno(1,2,3)perileno	0,147	58,8	0,175	70,0	0,172	68,8	65,87

5.1.3 Seletividade

O parâmetro seletividade foi avaliado sob duas vertentes. A primeira foi a observação de espectros dos analitos em todos os comprimentos de onda selecionados, esta observação foi realizada por meio de injeções tanto de branco fortificado quanto de matriz dopada em concentração dentro da faixa linear de trabalho. Por meio deste teste, entendo que é possível averiguar se ocorre efeito de matriz capaz de interferir na seletividade.

Para todas as análises os cromatogramas do branco fortificado e de amostra dopada apresentaram coerências em relações aos seus tempos de retenção. Na figura 14 pode-se observar a comparação de dois cromatogramas no UV_VIS_2, “BRANCO_SP” refere-se ao branco dopado com a concentração de $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ e “LA_100” refere-se ao extrato de uma amostra sedimentar dopada com $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$. Os resultados para ambas as análises apresentaram os 15 HPAs considerados no presente trabalho, o cromatograma correspondente aos resultados para a amostra dopada apresentou valores de concentrações superiores aos valores encontrados no branco fortificado devido ao fato do sedimento utilizado para a dopagem conter naturalmente os analitos de interesse.

Os espectros dos 15 HPAs considerados neste trabalho obtidos pelas análises encontram-se no Anexo I, o branco fortificado concomitante com os espectros dos HPAs obtidos pela análise da amostra dopada (nesta ordem). Os espectros dos HPAs estudados demonstraram similaridade tanto na análise do BRANCO_SP quanto do LA_100.

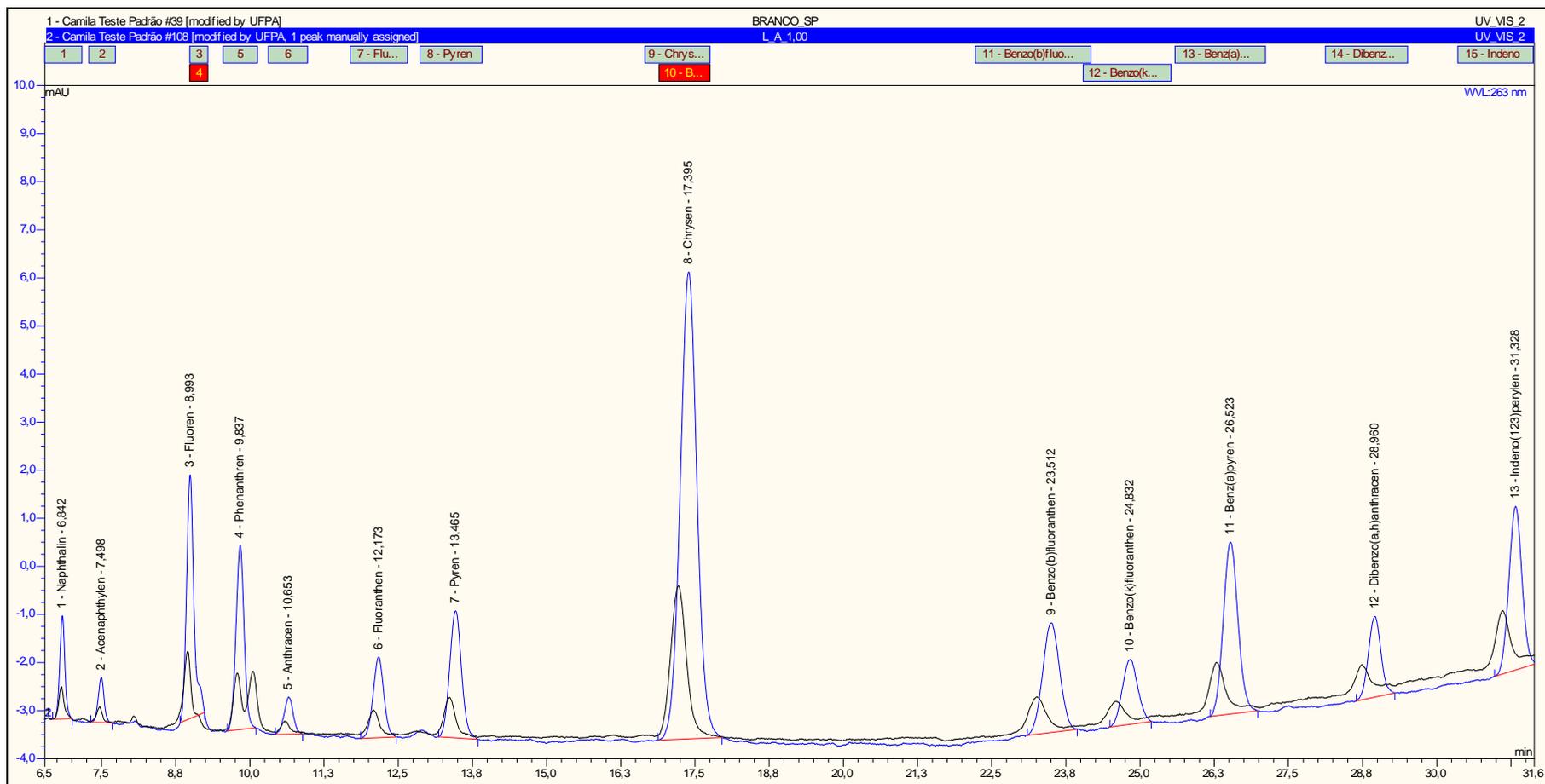


Figura 14: Comparação da seletividade para HPAs em um branco fortificado e uma amostra dopada.

Com exceção do fenantreno (Phen) no BRANCO_SP todos os Hpas estudados foram detectados em ambas as análises. Segundo Sericano (1998) brancos fortificados devem conter no mínimo 80% dos analitos adicionados, ou seja, a ausência do fenantreno não invalida o BRANCO_SP.

A segunda vertente foi a avaliação da razão sobre os “sinais” medidos para cada HPA, no presente trabalho foram comparadas as áreas de cada pico medidas nos cromatogramas de uma amostra dopada com $0,25 \mu\text{g mL}^{-1}$ e de um padrão de mesma concentração, as razões obtidas estão expostas na tabela 6. Dos 15 HPAs analisados apenas o benzo(a)antraceno não foi quantificado na amostra dopada, fato que não a desqualifica, afinal, de acordo com Sericano (1998) em amostras dopadas devem estar contidos 80% dos compostos adicionados, na amostra em questão estão presentes 87,5% dos HPAs adicionados. É possível observar que os valores para as razões do fluoranteno, pireno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3)perileno, aproximaram-se da unidade; para o acenaftileno, fluoreno, benzo(b)fluoranteno foram obtidos valores de razões mais elevados o que remete a prováveis concentrações naturais presentes na amostra dopada; já para o naftaleno, acenafteno, fenantreno, antraceno e criseno pode-se perceber o distanciamento de suas razões da unidade é possível que existam interferentes na matriz que possam prejudicar o sinal captado para estes compostos.

Tabela 7: Razões das áreas dos picos de HPAs.

COMPOSTO	AMOSTRA DOPADA		PADRÃO		A_{A+P}/A_P
	ÁREA Mau min ^{-1*}	CONCENTRAÇÃO $\mu\text{g mL}^{-1}$	ÁREA Mau min ^{-1*}	CONCENTRAÇÃO $\mu\text{g mL}^{-1}$	
Naftaleno	0,74	0,14	1,24	0,24	0,60
Acenaftileno	1,86	1,79	0,28	0,27	6,61
Fluoreno	0,18	0,46	0,07	0,18	2,56
Acenafteno	0,10	0,11	0,19	0,22	0,50
Fenantreno	0,32	0,13	0,57	0,23	0,56
Antraceno	0,55	0,11	1,21	0,24	0,45
Fluoranteno	0,38	0,21	0,42	0,23	0,92
Pireno	0,10	0,30	0,08	0,22	1,36
Criseno	0,05	0,02	0,54	0,23	0,08
Benzo(a)antraceno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(b)fluoranteno	1,40	1,06	0,30	0,23	4,62
Benzo(k)fluoranteno	0,18	0,15	0,21	0,17	0,85
Benzo(a)pireno	0,26	0,15	0,37	0,22	0,71
Dibenzo(a,h)antraceno	0,11	0,15	0,12	0,17	0,91
Indeno(1,2,3)perileno	0,39	0,18	0,48	0,23	0,81

*Mau min⁻¹: Unidade de absorvância por minutos.

5.1.4 Linearidade e Faixa Linear

A linearidade do método foi avaliada através das curvas de calibração (analíticas) de cada analito individualmente e de seus respectivos valores de R^2 , as concentrações utilizadas dos padrões de HPAs para a confecção das curvas foram: 0,1, 0,25, 0,5, 0,75 e 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$. A tabela 7 apresenta as regressões lineares, as equações das curvas para cada um dos 15 HPAs avaliados no presente trabalho, além de seus valores de R^2 . A partir desta análise é possível afirmar que o método apresentou-se linear e adequado segundo os padrões do INMETRO ($R^2 < 0,9$) e da ANVISA ($R^2 < 0,99$) para todos os compostos analisados, quanto mais próximo de 1 o valor de R^2 maior é a precisão do conjunto de pontos experimentais e menor é a incerteza dos coeficientes de regressão estimados.

O Anexo II expõe as curvas de analítica de todos os 15 HPAs e suas respectivas faixas lineares, a análise da faixa linear de trabalho para cada analito objetivou a definição do intervalo de concentração no qual fosse possível quantificá-los com segurança, para cada HPA foram analisadas as concentrações correspondentes às curvas analíticas. Dentre as análises de faixas lineares apenas o fluoreno não apresentou adequado ao modelo, somente um dos valores obtidos para a resposta relativa pertence ao intervalo de confiabilidade de 95 a 105%, apesar de sua curva analítica e de regressão serem coerentes. Todos os outros compostos analisados apresentaram respostas relativas dentro da faixa linear, para o fluoreno o ponto contido na faixa linear é o correspondente à concentração 0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Tabela 8: Regressões lineares para as curvas analíticas dos 15 HPAs

COMPOSTO	EQUAÇÃO DA CURVA	R	R ²
Naftaleno	$y = 0,0177012591 + 5,28137008*x$	0,99999949	0,99999899
Acenaftileno	$y = -0,000869753571 + 1,08413838*x$	0,99999976	0,99999952
Fluoreno	$y = 0,0360407764 + 0,36827034*x$	0,99594636	0,99190915
Acenafteno	$y = -0,0000152855293 + 0,867606436*x$	0,99999854	0,99999708
Fenantreno	$y = 0,0013005851 + 2,42399406*x$	0,99999984	0,99999968
Antraceno	$y = 0,000375120676 + 5,14518459*x$	0,99999997	0,99999993
Fluoranteno	$y = -0,00033670276 + 1,78656423*x$	0,99999941	0,99999882
Pireno	$y = 0,000172408962 + 0,34596424*x$	0,99999731	0,99999462
Criseno	$y = 0,00104741867 + 2,345181*x$	0,99999972	0,99999943
Benzo(a)antraceno	$y = 0,000430390952 + 0,250958938*x$	0,99999917	0,99999833
Benzo(b)fluoranteno	$y = -0,000454264556 + 1,33160288*x$	0,99999945	0,99999891
Benzo(k)fluoranteno	$y = 0,000466564517 + 1,22104595*x$	0,99999947	0,99999894
Benzo(a)pireno	$y = -0,000813570341 + 1,72520566*x$	0,99999997	0,99999993
Dibenzo(a,h)antraceno	$y = -0,000146963794 + 0,695864757*x$	0,99999815	0,99999630
Indeno(1,2,3)perileno	$y = 0,000349127518 + 2,14340875*x$	0,99999972	0,99999944

5.1.5 Limites de Detecção e Quantificação

A determinação dos limites de detecção (LD) para cada HPA analisados no presente trabalho foi realizada aplicando-se a equação (2) na qual os desvios-padrão dos valores de y no ponto de intercepto com a regressão linear são multiplicados por 3 e divididos pelos coeficientes angulares das curvas analíticas, os resultados obtidos estão transcritos na tabela 8. Todos os compostos analisados apresentaram concentrações acima dos seus limites de detecção em todas as subamostras do testemunho. Os limites de quantificação (LQ) foram determinados aplicando-se a equação (3) semelhante ao cálculo do LD; entretanto dentre os 15 HPAs o fluoreno, acenafteno, fenantreno, criseno, benzo(k)fluoranteno e o dibenzo(a,h)antraceno obtiveram concentrações inferiores aos seus LQs calculados em algumas subamostras do testemunho, por este motivo no presente trabalho adotou-se apenas o LD. De acordo com Lima (2009) LDs entre 3 e 9 ng g⁻¹ podem ser considerados aceitáveis mesmo com certo grau de incerteza.

Tabela 9: Dados resultantes das análises de limite de detecção e quantificação.

COMPOSTO (ng g ⁻¹)	COMPONENTES DA CURVA ANALÍTICA			COEFICIENTE ANGULAR (A) C V	Desvio Padrão dos Coeficientes Lineares	Limite de Detecção (LD)	Limite de Quantificação (LQ)
	L_A*	P**	PC***				
	COEFICIENTE LINEAR (B)	COEFICIENTE LINEAR (B)	COEFICIENTE LINEAR (B)				
Naftaleno	0,03	0,0043	0,017701	5,28137	0,012853937	0,2677	0,8113
Acenafileno	0,001	0,0006	0,00087	1,084138	0,000204042	0,0207	0,0627
Fluoreno	0,00007	0,0014	0,0036	0,36827034	0,001782779	0,5325	1,6137
Acenafteno	0,0002	0,00011	0,000015	0,867606436	0,000093	0,0117	0,0355
Fenantreno	0,021	0,0012	0,0013	2,42399406	0,011402777	0,5175	1,5680
Antraceno	0,00002	0,0003	0,000375	5,145185	0,000187105	0,0040	0,0121
Fluoranteno	0,000015	0,009	0,000337	1,786564	0,005097082	0,3138	0,9510
Pireno	0,0002	0,0005	0,000172	0,345964	0,000181828	0,0578	0,1752
Criseno	0,0002	0,0407	0,001047	2,345181	0,023142053	1,0855	3,2893
Benzo(a)antraceno	0,0001	0,0005	0,00043	0,250959	0,00021362	0,0936	0,2837
Benzo(b)fluoranteno	0,0004	0,000064	0,000454	1,331603	0,00021131	0,0175	0,0529
Benzo(k)fluoranteno	0,0005	0,0002	0,000467	1,221046	0,000164508	0,0148	0,0449
Benzo(a)pireno	0,00004	0,0014	0,000814	1,725206	0,000682162	0,0435	0,1318
Dibenzo(a,h)antraceno	0,0004	0,0003	0,0001	0,6959	0,000152753	0,0241	0,0732
Indeno(1,2,3)perileno	0,0006	0,0012	0,0003	2,1434	0,000458258	0,0235	0,0713

*L_A: Curva analítica identificada como L_A.

** P: Curva analítica identificada como P.

*** PC: Curva analítica identificada como PC.

5.1.6 Exatidão

A exatidão foi aferida através da análise de uma matriz fortificada (matriz Spike), a PB_22 teve uma fração submetida à extração e posterior análise para determinação dos HPAs da mesma, e outra porção dopada com uma diluição do mix de padrões com concentração de $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ e submetida posteriormente à análise, a tabela 9 apresenta os resultados obtidos. Para este tipo de análise, segundo Sericano (1988) devem ser considerados apenas os HPAs presentes naturalmente na amostra sedimentar, foram recuperados dos analitos inerentes à amostra; a recuperação variou de 40,0% para o acenaftileno e 103,2% para o benzo(k)fluoranteno, dentro dos padrões propostos pelo mesmo autor. O indeno(1,2,3)perileno e o benzo(a)antraceno não foram detectados na amostra PB_22 naturalmente, portanto não encontram-se na tabela 9.

Tabela 10: Resultados de recuperação (R) para a PB_22.

COMPOSTO	PB_22	PB_22_SP*	R%
Naftaleno	0,065	0,356	94,7883
Acenaftileno	0,594	0,901	40,0261
Fluoreno	0,027	0,739	58,843
Acenafteno	0,002	0,371	98,6631
Fenantreno	0,107	0,361	61,5012
Antraceno	0,006	0,306	78,125
Fluoranteno	0,163	0,483	77,1084
Pireno	0,63	0,907	74,2627
Criseno	0,201	0,62	97,669
Benzo(b)fluoranteno	0,87	1,247	89,9761
Benzo(k)fluoranteno	0,022	0,48	103,153
Benzo(a)pireno	0,079	0,309	52,1542
Dibenzo(a,h)antraceno	0,075	0,527	95,3586

* PB_22_SP: Referência à amostra do testemunho correspondente à secção 22 dopada com uma concentração conhecida de padrão.

5.1.7 Precisão

A precisão intermediária foi estimada pelo desvio padrão relativo (RSD) de acordo com a equação (4). A tabela 10 mostra os resultados obtidos para a precisão.

Tabela 11: Precisão para os compostos analisados.

COMPOSTO (ng g ⁻¹)	T 1*	T 2*	T 3*	DESVIO PADRÃO	CMD	RDP (%)
Naftaleno	45	48	37	5,69	43,34	13,12
Acenaftileno	391	382	399	8,51	390,67	2,18
Fluoreno	n.d.	100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenafteno	4	4	3	0,578	3,67	15,75
Fenantreno	37	37	42	2,89	38,67	7,47
Antraceno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoranteno	184	150	124	30,089	152,67	19,71
Pireno	593	584	571	11,06	582,67	1,90
Criseno	295	399	389	57,37	361	15,89
Benzo(a)antraceno	526	450	560	56,32	512	11,00
Benzo(b)fluoranteno	1516	1638	1844	165,78	1666	9,95
Benzo(k)fluoranteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(a)pireno	108	108	88	11,54	101,34	11,40
Dibenzo(a,h)antraceno	916	976	1080	82,98	990,67	8,38
Indeno(1,2,3)perileno	89	82	116	17,96	95,67	18,77

*T1, T2, T3: Triplicatas.

O composto que apresentou maior precisão nas aferições através do método desenvolvido no presente trabalho foi o pireno com precisão de 1,9 %, o fluoranteno foi o composto que apresentou menor precisão, com 19,71%, valores de até 20% são aceitáveis para análise de traços (HUBER, 1998).

5.2 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS E COT

A Tabela 11 apresenta os dados granulométricos obtidos através da análise de Folk e Ward e de carbono orgânico total (COT) nas subamostras do testemunho PB, ambos em porcentagem (%), assim como a profundidade correspondente da subamostra no testemunho e a classificação granulométrica predominante.

Tabela 12: Granulometria das subamostras e suas % de COT.

SUBAMOSTRA	PROFUNDIDADE (cm)	CLASSIFICAÇÃO	AREIA %	SILTE %	ARGILA %	COT %
PB_01	0 – 2	Silte grosso	43,9	49,4	6,7	3,71
PB_02	2 – 4	Silte grosso	38,5	55,8	5,7	3,77
PB_03	4 – 6	Silte grosso	47,1	47,2	5,6	3,61
PB_04	6 – 8	Silte grosso	46,7	47,6	5,7	3,77
PB_05	8 – 10	Silte grosso	48,7	46,0	5,2	3,70
PB_06	10 – 12	Silte grosso	44,7	49,7	5,6	3,62
PB_07	12 – 14	Silte grosso	42,9	51,5	5,5	3,48
PB_08	14 – 16	Silte grosso	39,8	54,0	6,3	3,71
PB_09	16 – 18	Silte grosso	45,2	48,1	6,7	2,91
PB_10	18 – 20	Silte grosso	39,5	55,5	5,0	3,21
PB_11	20 – 22	Silte grosso	47,8	46,55	5,6	2,70
PB_12	22 – 24	Silte grosso	42,1	52,0	5,8	2,91
PB_13	24 – 26	Silte grosso	45,4	49,3	5,3	3,00
PB_14	26 – 28	Silte grosso	46,1	48,7	5,2	2,98
PB_15	28 – 30	Silte grosso	44,5	50,9	4,6	2,85
PB_16	30 – 32	Silte grosso	37,1	57,7	5,1	2,73
PB_17	32 – 34	Silte grosso	41,0	50,9	8,0	2,75
PB_18	34 – 36	Silte grosso	43,2	50,5	6,2	2,49
PB_19	36 – 38	Silte grosso	49,4	46,0	4,5	2,03
PB_20	38 – 40	Silte grosso	47,0	48,3	4,7	2,70
PB_21	40 – 42	Silte grosso	43,9	49,6	6,5	2,51
PB_22	42 – 44	Silte grosso	45,6	50,1	4,3	2,80
PB_23	44 – 46	Silte grosso	46,0	48,3	5,7	2,68

Pode-se verificar que o diâmetro dos grãos de sedimento ao longo do testemunho não apresentou considerável variação, alocando cada uma das subamostras na mesma classe granulométrica denominada “silte grosso”, ou “silte arenoso” de acordo com o diagrama de Shepard na Figura 15. Estes dados são semelhantes aos observados por Gomes (2012) em trabalho recente para um testemunho da mesma região.

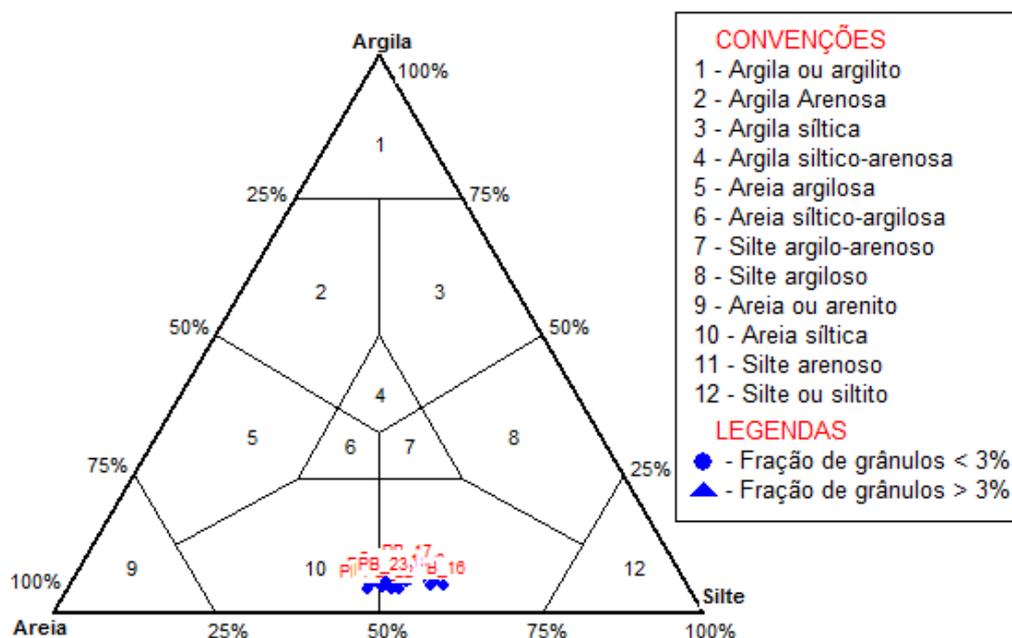
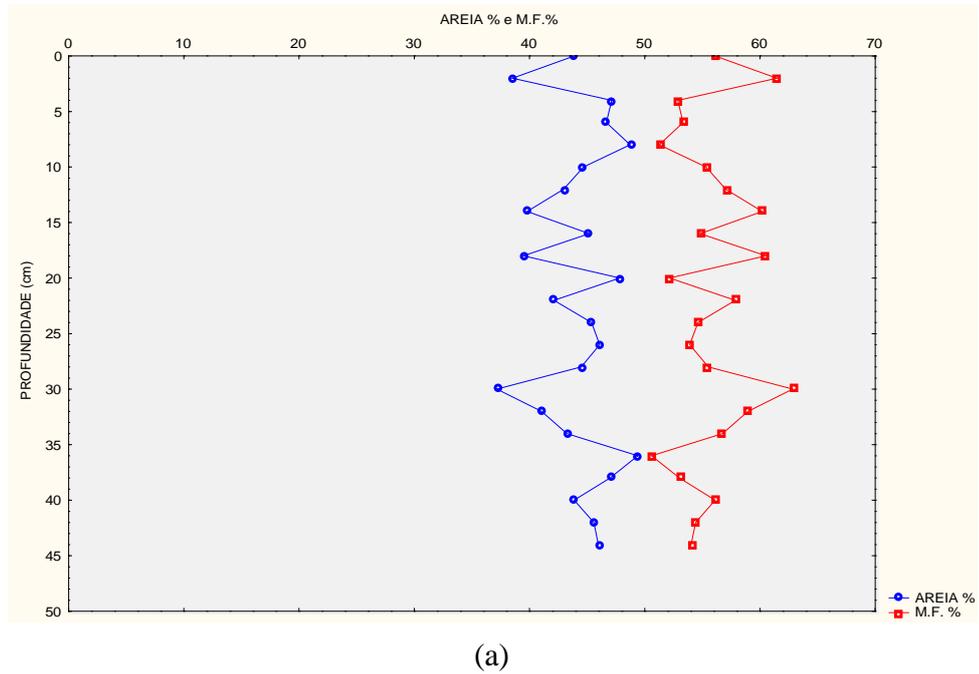


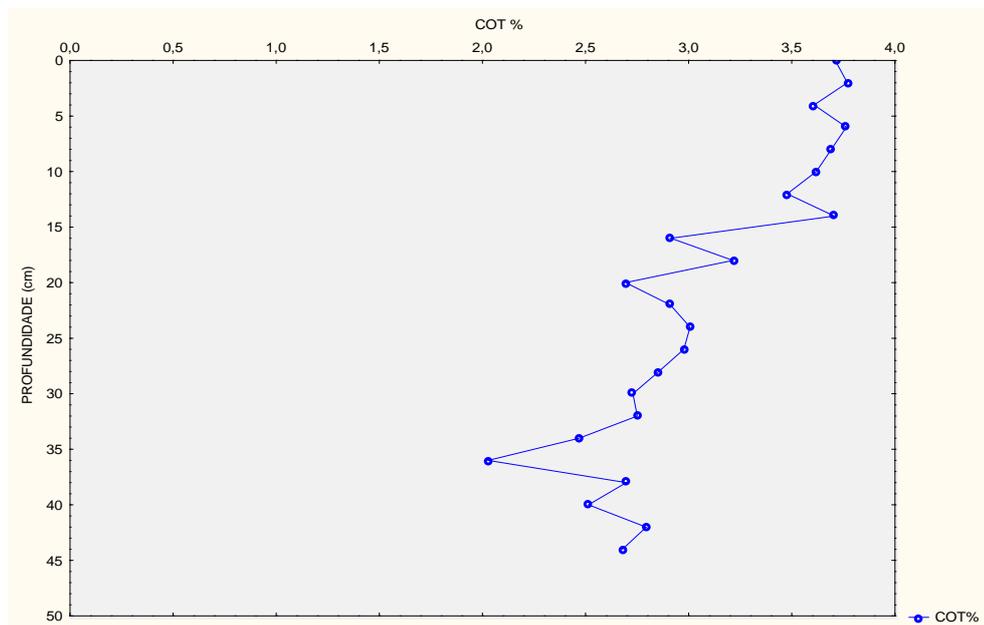
Figura 15: Diagrama de Shepard para subamostras do testemunho PB.

Para trabalhos cujo foco seja os HPAs, o tamanho do grão exerce uma influência peculiar assim como teor de carbono orgânico total, pois de acordo com as características físico-químicas dos analitos alvo, quanto menor o tamanho do grão sedimentar e quanto maior a concentração de COT no sedimento analisado proporcionalmente maior seria a concentração de HPAs encontrados na amostra (ARAÚJO; ALMEIDA; GUERRA, 2005). No testemunho a granulometria não variou significativamente, os teores de areia variaram de 37,16 a 49,4 % (média 44,18 %), já o teor de material fino (somatória de silte e argila) variou de 50,6% (PB_19) a 62,84% (PB_16) (média 55,8%). A Figura 16 apresenta a variação das frações areia e material fino ao longo do perfil (a) e COT ao longo do perfil (b), nenhuma das classes granulométricas apresentou padrões que evidenciassem tendências a decréscimos ou acréscimos ao longo do testemunho, tampouco diferenças abruptas entre as frequências de material fino, partindo deste princípio pode-se afirmar que a granulometria não foi fator preponderante na variação das concentrações de HPAs no testemunho PB.

O carbono orgânico total apresentou pouca variação no testemunho, com uma tendência de decréscimo com o aumento da profundidade, padrão esperado para o COT devido principalmente à degradação pós-deposicional, podendo também estar relacionado com o lançamento de efluentes o qual deve ter sido elevado com o aumento populacional no entorno da Bacia do Tucunduba. O percentual de COT variou de 2,027% (PB_19) a 3,76 % (PB_02) obtendo-se uma média de 3,068%.



(a)



(b)

Figura 16: Variações nos teores de areia e material fino (silte e argila) ao longo do perfil (a); variação de COT no perfil (b), em %.

5.3 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE HPAs NO TESTEMUNHO PB

Para melhor apreciação dos resultados obtidos provenientes da análise de HPAs no testemunho PB os mesmos estão dispostos em tabelas, as Tabelas 12 e 13 apresentam respectivamente as concentrações em ng g^{-1} de HPAs leves (petrogênicos) e pesados (pirolíticos) em cada subamostra seca do testemunho PB, assim como suas somatórias e a porcentagem (%) equivalente de leves por camada. Os gráficos representativos das concentrações de HPAs individuais e agrupados encontram-se no Anexo III.

A somatória das concentrações de HPAs totais apresentou para o testemunho PB um valor mínimo de $60,77 \text{ ng g}^{-1}$ na subamostra PB_03 e um valor máximo na subamostra PB_20 de $783,30 \text{ ng g}^{-1}$, a média é de $165,54 \text{ ng g}^{-1}$. LIMA (2009) obteve concentrações elevadas de HPAs para um testemunho no Igarapé Piraíba, região metropolitana de Belém-PA, a concentração mínima de $585,9 \text{ ng g}^{-1}$ na camada mais profunda (30 – 31 cm) e máxima de $1299,3 \text{ ng g}^{-1}$ aos 10 cm do testemunho, levando-se em consideração que o autor quantificou inúmeros HPAs além dos prioritários. De acordo com Notar *et al.* (2001) *apud* Martins (2005), sedimentos podem ser considerados contaminados quando $\sum \text{HPAs}$ exceder 500 ng g^{-1} , enquanto que um sedimento moderadamente poluído apresenta concentrações entre 250 e 500 ng.g^{-1} , portanto pode-se afirmar que para o testemunho PB, as subamostras PB_17 e a PB_20 nas quais foram obtidas, respectivamente, as concentrações de $526,97 \text{ ng g}^{-1}$ e $783,3 \text{ ng g}^{-1}$ para $\sum \text{HPAs}$ o sedimento sofreu contaminação, e na subamostra PB_10 na qual a $\sum \text{HPAs}$ é $316,37 \text{ ng g}^{-1}$ o sedimento está moderadamente poluído.

As concentrações de HPAs leves (petrogênicos) não apresentaram tendências de aumento ou decréscimo explícitas ao longo do testemunho, entretanto para todos os compostos analisados os valores mais elevados são nitidamente encontrados a partir de 16 cm no sentido topo-base (tabela 12); o valor máximo para ΣHPAs leves foi de $81,03 \text{ ng g}^{-1}$ na subamostra na PB_11, e valor mínimo na PB_04 com $7,9 \text{ ng g}^{-1}$, com uma média de $30,25 \text{ ng g}^{-1}$, sendo o acenafileno o petrogênico de maior concentração no testemunho na PB_11 com $59,17 \text{ ng g}^{-1}$. Os percentuais relativos para os HPAs leves também não apresentaram padrões de acréscimo ou decréscimo ao longo do testemunho e não foram, em geral, elevados; apenas uma subamostra, a PB_13, conseguiram alcançar um valor acima de 50%, mínimo de 3,45 % na PB_20 e máximo de 53,156 % na PB_13, fato que evidencia a predominância de HPAs pesados (pirolíticos) no testemunho.

Dentre os HPAs leves o acenafteno foi o de menor ocorrência no perfil, sendo detectado em 14 das 23 subamostras; sendo o acenafteno e o naftaleno os únicos petrogênicos detectados em todas as subamostras.

É possível inferir que o método foi eficaz no que tange a preservação dos HPAs nas amostras sedimentares desde a coleta até a análise cromatográfica.

As concentrações de HPAs pesados (tabela 13), assim como os HPAs leves não apresentaram tendências explícitas de acréscimo ou decréscimo ao longo do testemunho, e da mesma forma as concentrações mais elevadas são notadas a partir dos 16 cm no sentido topo-base.

Entretanto, os HPAs pesados apresentam concentrações numericamente muito mais elevadas que os leves, o valor mínimo para a somatória de HPAs pesados (\sum HPAs P) foi de 45,47 ng g⁻¹ na subamostra PB_08, e o máximo foi de 756,30 ng g⁻¹ na subamostra PB_20, este fato pode ser comprovado com a percentagem de HPAs pesados (% HPAs P) todos os valores com a exceção da subamostra PB_13, como citada anteriormente, ultrapassaram 50% em HPAs presentes no testemunho, o valor mínimo é de 46,843% (PB_13) e máximo é de 92,816% (PB_16).

Dentre os compostos pirolíticos individuais, o fluoranteno, o pireno, o criseno e o benzo(b)fluoranteno foram comuns em todas as subamostras do testemunho, sendo o dibenzo(a,h)antraceno o composto com a mais alta concentração do perfil, 589 ng g⁻¹, na PB_20, o benzo(k)fluoranteno foi o HPA pesado menos incidente no testemunho, principalmente nas subamostras mais próximas ao topo, aparecendo com maior frequência a partir da PB_09, no sentido topo-base.

Tabela 13: Concentrações de HPAS leves no testemunho PB (ng g^{-1}).

PB	PROF (cm)	Naftaleno	Acenaftileno	Fluoreno	Acefteno	Fenantreno	Antraceno	ΣHPAs Leves	%HPAs Leves	ΣHPAs TOTAL
01	00 -- 02	6,80	17,30	1,53	0	1,63	0,03	27,30	29,90	91,30
02	02 -- 04	2,87	28,60	1,30	0,03	1,23	0,10	34,13	35,78	95,40
03	04 -- 06	3,03	2,33	0	0	1,17	0	6,53	10,75	60,77
04	06 -- 08	3,80	2,03	0,73	0	1,17	0,17	7,90	12,17	64,93
05	08 -- 10	3,67	14,30	3,20	0,13	1,50	0,13	22,93	33,34	68,80
06	10 -- 12	6,77	19,07	2,00	0	2,67	0,37	30,87	25,07	123,13
07	12 -- 14	6,30	8,83	3,23	0,07	2,90	0,03	21,37	24,10	88,67
08	14 -- 16	8,10	8,87	1,90	0	1,00	0,13	20,00	30,55	65,47
09	16 -- 18	9,43	11,90	1,70	0	1,40	0	24,43	27,62	88,47
10	18 -- 20	1,93	48,17	4,47	0,20	2,47	0,13	57,37	18,13	316,37
11	20 -- 22	5,50	59,17	0	16,37	0	0	81,03	41,20	196,70
12	22 -- 24	5,67	13,87	3,27	0,10	2,93	0,10	25,93	25,56	101,47
13	24 -- 26	7,37	43,53	3,47	0	1,13	0,07	55,57	53,16	104,53
14	26 -- 28	6,93	4,10	1,00	0,53	9,43	2,43	24,43	22,51	108,53
15	28 -- 30	3,70	17,87	3,87	0,1	1,27	0,07	26,87	25,51	105,30
16	30 -- 32	4,27	4,57	2,87	0	1,30	0,13	13,13	7,18	182,83
17	32 -- 34	4,97	44,57	0	0	2,93	0	52,47	9,96	526,97
18	34 -- 36	5,27	19,17	3,10	0,03	3,23	0,27	31,7	20,32	152,90
19	36 -- 38	7,10	13,90	10,43	0,33	1,93	0,30	34,00	18,56	183,20
20	38 -- 40	4,77	18,33	0,87	1,77	1,00	0,27	27,00	3,45	783,30
21	40 -- 42	2,77	23,23	3,87	0,17	1,13	0,20	31,36	27,44	114,30
22	42 -- 44	2,17	19,80	0,90	0,07	3,57	0,20	26,70	28,15	94,70
23	44 -- 46	1,30	9,50	1,27	0,17	1,10	0	13,34	14,93	89,30

Tabela 14: Concentrações de HPAS pesados no testemunho PB (ng g⁻¹).

PB	PROF (cm)	Fluoranteno	Pireno	Criseno	Benzo (a) antraceno	Benzo (b) fluoranteno	Benzo (k) fluoranteno	Benzo (a) Pireno	Dibenzo (a,h) antraceno	Indeno (1,2,3) perileno	∑HPAs Pesados	%HPAs Pesados	∑HPAs TOTAL
01	00 -- 02	2,33	21,90	2,33	0,00	15,97	0,00	1,93	18,13	1,40	64,00	70,10	91,30
02	02 -- 04	2,77	14,67	2,87	3,90	20,00	0,80	0,00	16,03	0,23	61,27	64,22	95,40
03	04 -- 06	3,63	6,83	7,87	0,00	19,07	0,40	0,73	14,73	0,97	54,23	89,25	60,77
04	06 -- 08	2,07	3,70	6,70	5,23	23,07	0,90	1,67	11,73	1,97	57,03	87,83	64,93
05	08 -- 10	1,77	7,53	4,13	6,20	22,03	0,00	2,67	0,00	1,53	45,87	66,67	68,80
06	10 -- 12	5,73	26,07	8,90	8,13	35,60	0,00	2,63	2,47	2,73	92,27	74,93	123,13
07	12 -- 14	3,20	6,37	8,03	10,47	28,00	0,00	5,83	1,57	3,83	67,30	75,90	88,67
08	14 -- 16	1,37	1,33	3,43	0,00	13,07	0,00	20,90	5,37	0,00	45,47	69,45	65,47
09	16 -- 18	4,33	6,23	4,60	8,50	20,37	0,03	1,63	16,97	1,37	64,03	72,38	88,47
10	18 -- 20	10,13	141,87	6,77	14,70	40,03	1,53	5,90	34,50	3,57	259,00	81,87	316,37
11	20 -- 22	3,83	82,17	8,83	0,00	18,53	0,03	0,57	0,07	1,63	115,67	58,80	196,70
12	22 -- 24	4,03	26,73	4,03	4,83	16,87	2,67	4,97	10,53	0,87	75,53	74,44	101,47
13	24 -- 26	2,63	7,43	5,17	0,00	17,90	0,20	1,43	12,40	1,80	48,97	46,84	104,53
14	26 -- 28	4,23	33,83	3,13	12,60	1,90	11,63	9,43	7,33	0,00	84,10	77,49	108,53
15	28 -- 30	2,63	6,33	4,60	0,00	47,33	0,00	7,83	7,80	1,90	78,43	74,49	105,30
16	30 -- 32	5,17	26,80	9,40	8,93	85,37	10,97	0,20	18,60	4,27	169,70	92,82	182,83
17	32 -- 34	2,20	12,87	5,97	0,00	30,20	0,00	419,03	2,47	1,77	474,50	90,04	526,97
18	34 -- 36	6,10	13,17	13,43	4,47	45,67	2,03	10,37	23,23	3,37	121,83	79,68	152,90
19	36 -- 38	6,03	7,40	12,00	8,57	44,37	1,97	47,37	15,70	5,80	149,20	81,44	183,20
20	38 -- 40	15,23	29,17	34,83	1,40	67,57	3,27	1,83	589,00	14,00	756,30	96,55	783,30
21	40 -- 42	5,70	23,00	12,83	0,90	34,30	0,00	0,83	2,27	3,10	82,93	72,56	114,30
22	42 -- 44	5,43	21,00	6,70	0,00	29,00	0,73	2,63	2,50	0,00	68,00	71,81	94,70
23	44 -- 46	4,80	8,03	8,50	0,00	22,57	2,83	2,20	0,00	27,03	75,97	85,07	89,30

5.4 RAZÕES DIAGNÓSTICAS E MATRIZ DE CORRELAÇÕES PARA O TESTEMUNHO PB

A identificação das fontes dos HPAs presentes no testemunho foi realizada através da utilização de diagramas cruzados de razões diagnósticas de HPAs parentais. Levando-se em consideração que nem todas as subamostras do testemunho apresentaram todos compostos, não foi possível diagnosticar a fonte para todas as subamostras de PB, os resultados estão dispostos na tabela 14.

Tabela 15: Razões diagnósticas para as subamostras do testemunho PB.

SUBAMOSTRA	BaA/Cry	BaA/(BaA+Cry)	An/(An+Phen)	Fl/Pyr	Fl/(Fl+Pyr)	Phen/Ant
PB_02	1,36	0,58	0,08	0,19	0,16	12,33
PB_04	1,50	0,60	0,13	0,56	0,36	7,00
PB_05	0,91	0,48	0,08	0,23	0,19	11,25
PB_06	1,30	0,57	0,12	0,22	0,18	7,27
PB_08	1,85	0,65	0,12	1,03	0,51	7,50
PB_13	4,02	0,80	0,06	0,35	0,26	17,00
PB_15	0,95	0,49	0,05	0,42	0,29	19,00
PB_18	0,71	0,42	0,08	0,46	0,32	12,13
PB_19	0,04	0,04	0,13	0,82	0,45	6,44
PB_20	0,07	0,07	0,21	0,52	0,34	3,75

É possível criar hipóteses sobre a fonte predominante e eventos ocorridos no ambiente de onde o sedimento foi coletado, comparando os diagramas de HPAs parentais e alquilados. A análise realizada para o presente trabalho não permitiu fazer explicações profundas sobre as origens dos compostos, uma vez que não foram analisados HPAs alquilados e nem alguns dos compostos “chaves” para razões parentais. Ressalte-se que o objetivo do trabalho não foi uma análise profunda sobre as fontes de HPAs no Igarapé Tucunduba.

De acordo com Meniconi (2007), a razão Phen/Ant devido a pequena diferença do calor de formação dos isômeros apresenta baixa capacidade de discriminação da razão, entretanto o diagrama Fl/Pyr versus Phen/Ant de razões entre HPAs parentais é frequentemente utilizado.

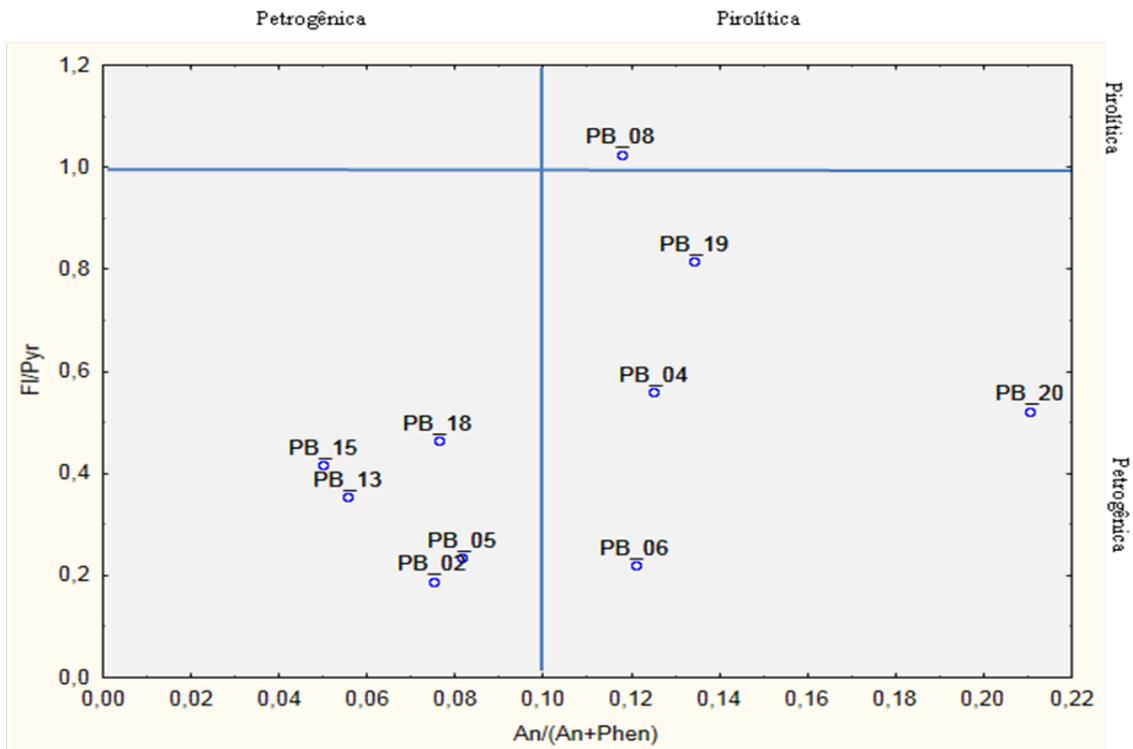


Figura 17: Diagrama $An/(An+Phen) \times Fl/Pyr$

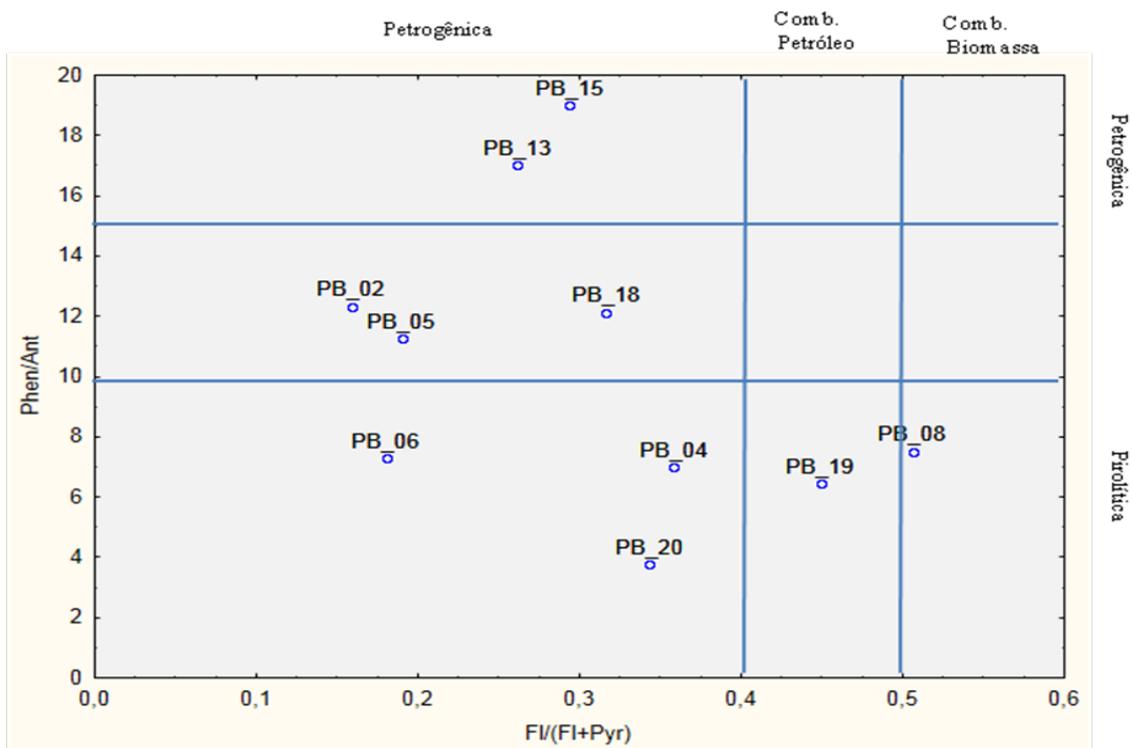


Figura 18: Diagrama $Fl/(Fl+Pyr) \times Phen/Ant$

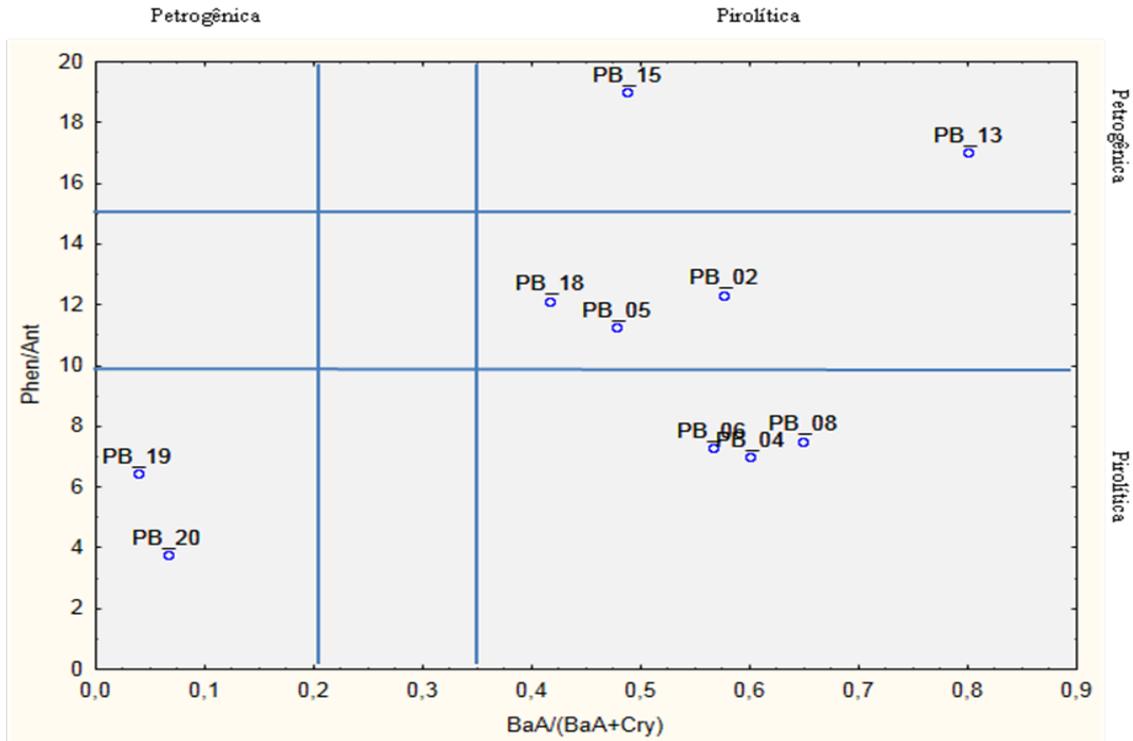


Figura 19: Diagrama BaA/(BaA+Cry) x Phen/Ant

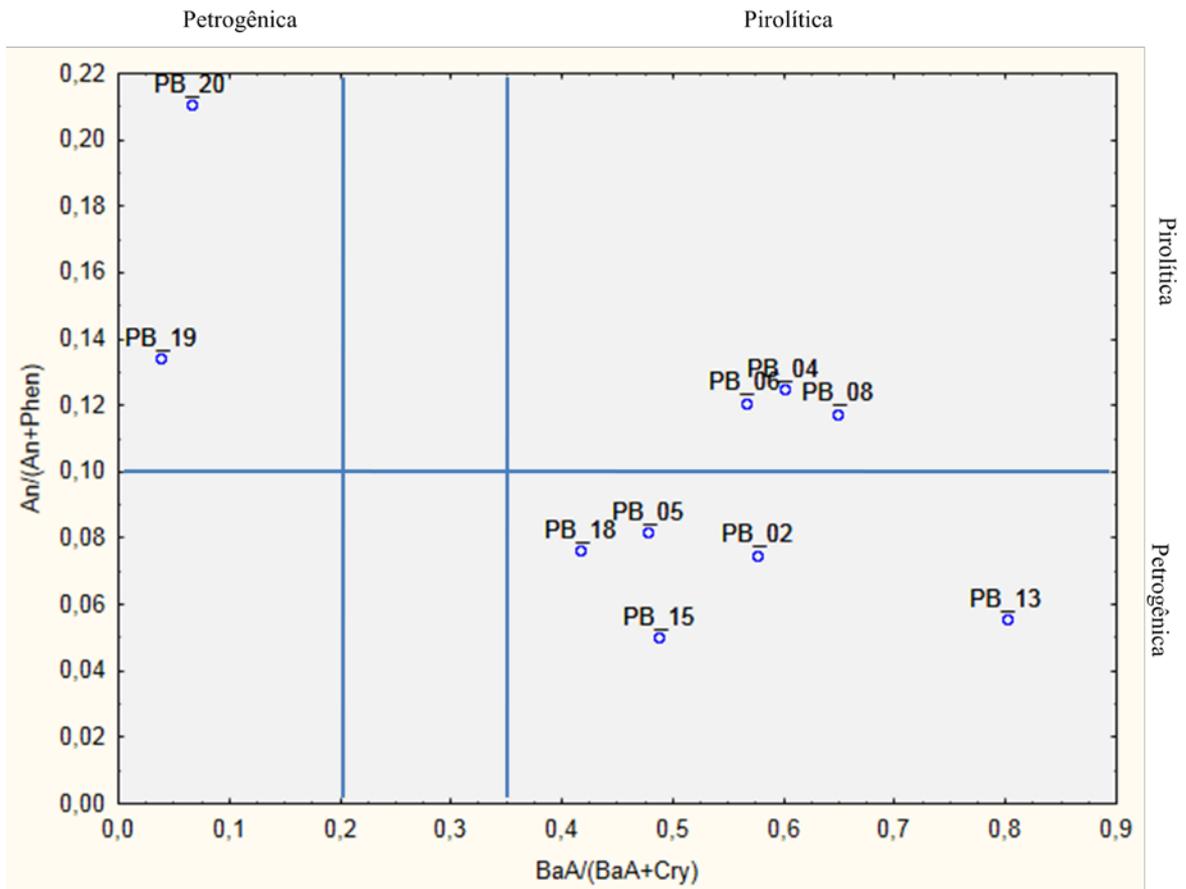


Figura 20: Diagrama BaA/(BaA+Cry) x An/(An+Phen)

Yunker *et al.*, (2002) propôs o a introdução de variações do diagrama Ant/Phen *versus* Fl/Pyr estas variações facilitam a de distinção entre os aportes de combustão de petróleo. Para o presente trabalho os diagramas utilizados foram o An/(An+Phen) x Fl/Pyr, o Fl/(Fl+Pyr) x Phen/Ant, o BaA/(BaA+Cry) x Phen/Ant e o BaA/(BaA+Cry) x Ant/(Ant+Phen) (Figuras 17, 18, 19 e 20). Entretanto, nenhum dos diagramas demonstrou eficácia total na identificação de fontes das subamostras, apresentando discordâncias entre si.

Dentre as subamostras do testemunho que puderam ter suas fontes investigadas provavelmente apresentam fontes mistas, são elas: PB_02, PB_05, PB_18, PB_19, PB_20. As subamostras possivelmente provenientes de fonte pirolítica são: PB_04, PB_06, PB_08 (queima de biomassa), possíveis subamostras oriundas de fontes petrogênicas: PB_13, PB_15.

Através de uma matriz de correlações (Tabela 15), $p < 0,05$, correlações entre as concentrações dos HPAs estudados, granulometria e COT foram analisadas.

O COT apresentou forte correlação negativa com a profundidade, provavelmente devido à degradação da matéria orgânica, porém não se observou correlação evidente com o material fino (silte + argila). Observou-se correlação linear moderada negativa com a \sum HPAs Total (pirolíticos + petrogênicos); no entanto, não foram observadas correlações lineares positivas entre o COT e os HPAs individuais.

Em relação à granulometria, foi correlacionada a percentagem de material fino silte + argila) com as somatórias \sum HPAs, HPAs individuais, COT e profundidade; nenhuma correlação moderada foi observada entre os parâmetros, o que confirma a afirmação anterior de que a granulometria não interferiu na distribuição das concentrações de HPAs ao longo do testemunho. A \sum HPAs Total apresentou forte correlação positiva com a \sum HPAs P (pirolíticos), ou seja, as concentrações de HPAs pirolíticos foram predominantes testemunho.

Os compostos individuais Fluoranteno, o criseno, o benzo(b)fluoranteno e o indeno(1,2,3)perileno apresentaram correlações lineares positivas moderadas com a profundidade. Os isômeros fluoranteno/pireno apresentaram correlação positiva; assim como o criseno e o dibenzo(a,h)antraceno, o antraceno e o fenantreno. Os compostos Criseno e benzo(b)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno e fluoreno, dibenzo(a,h)antraceno e fluoranteno, apresentaram Correlação positiva moderada. Nenhum dos compostos individuais apresentou correlação significativa positiva com o COT e com a %M.F, os compostos criseno e benzo(b)fluoranteno apresentaram correlações baixas negativas com o COT. O acenafitileno apresentou correlação moderada positiva tanto com o acenafteno quanto com o pirolítico pireno; os isômeros antraceno/fenantreno apresentaram correlação positiva alta, assim como

ambos apresentaram correlação positiva moderada com o benzo(a)antraceno e benzo(k)fluoranteno.

Tabela 16: Matriz de correlações para os parâmetros analisados.

	Means	Std.Dev.	PROF.	Σ HPAs Leves	Σ HPAs Pesados	% COT	% FINOS	Σ HPAs Total	Nap	Acy	Fl	Ace	Phen	Ant	Flr	Pyr	Chry	BaA	BbF	BkF	BaP	Da,hAnt	InP
PROF	22,000	13,565	1,000	0,106	0,368	-0,880	-0,106	0,372	-0,232	0,095	0,233	0,007	0,140	0,115	0,446	0,006	0,466	-0,163	0,425	0,285	0,186	0,240	0,491
ΣHPAs L	30,258	17,188	0,106	1,000	0,213	-0,280	0,017	0,309	0,104	0,963	0,059	0,641	-0,092	-0,095	0,109	0,607	-0,007	-0,056	-0,084	-0,246	0,281	-0,038	-0,187
ΣHPAs P	134,642	164,795	0,368	0,213	1,000	-0,314	0,034	0,995	-0,083	0,258	-0,121	0,060	-0,043	-0,023	0,717	0,229	0,765	-0,050	0,523	0,124	0,445	0,826	0,322
% COT	3,069	0,502	-0,880	-0,280	-0,314	1,000	0,186	-0,338	0,017	-0,200	-0,414	-0,193	-0,083	-0,079	-0,408	-0,083	-0,420	0,044	-0,427	-0,266	-0,181	-0,157	-0,332
% FINOS	55,815	3,269	-0,106	0,017	0,034	0,186	1,000	0,037	-0,085	0,109	-0,092	-0,274	-0,005	-0,149	-0,067	0,204	-0,242	0,164	0,240	0,194	0,186	-0,161	-0,189
ΣHPAs Total	165,536	169,150	0,372	0,309	0,995	-0,338	0,037	1,000	-0,070	0,349	-0,110	0,122	-0,049	-0,032	0,711	0,284	0,746	-0,055	0,502	0,096	0,462	0,800	0,294
Nap	4,977	2,152	-0,232	0,104	-0,083	0,017	-0,085	-0,070	1,000	-0,081	0,147	0,049	0,162	0,199	-0,195	-0,254	-0,116	0,172	-0,223	0,006	0,039	-0,021	-0,340
Acy	19,696	15,435	0,095	0,963	0,258	-0,200	0,109	0,349	-0,081	1,000	-0,040	0,551	-0,215	-0,249	0,117	0,600	0,001	-0,169	-0,044	-0,346	0,332	-0,014	-0,128
Fl	2,390	2,214	0,233	0,059	-0,121	-0,414	-0,092	-0,110	0,147	-0,040	1,000	-0,236	-0,040	-0,045	0,130	0,021	0,043	0,373	0,293	-0,004	-0,146	-0,130	0,015
Ace	0,872	3,398	0,007	0,641	0,060	-0,193	-0,274	0,122	0,049	0,551	-0,236	1,000	-0,236	-0,067	0,033	0,429	0,117	-0,197	-0,100	-0,086	-0,069	0,040	-0,029
Phen	2,091	1,838	0,140	-0,092	-0,043	-0,083	-0,005	-0,049	0,162	-0,215	-0,040	-0,236	1,000	0,883	0,018	0,072	-0,190	0,487	-0,262	0,574	0,114	-0,132	-0,208
Ant	0,223	0,493	0,115	-0,095	-0,023	-0,079	-0,149	-0,032	0,199	-0,249	-0,045	-0,067	0,883	1,000	0,080	0,075	-0,057	0,434	-0,235	0,684	-0,080	0,015	-0,133
Flr	4,581	3,033	0,446	0,109	0,717	-0,408	-0,067	0,711	-0,195	0,117	0,130	0,033	0,018	0,080	1,000	0,460	0,840	0,225	0,578	0,220	-0,168	0,784	0,421
Pyr	23,236	30,884	0,006	0,607	0,229	-0,083	0,204	0,284	-0,254	0,600	0,021	0,429	0,072	0,075	0,460	1,000	0,067	0,386	0,107	0,112	-0,088	0,073	-0,040
Chry	8,046	6,628	0,466	-0,007	0,765	-0,420	-0,242	0,746	-0,116	0,001	0,043	0,117	-0,190	-0,057	0,840	0,067	1,000	-0,092	0,619	0,098	-0,064	0,876	0,475
BaA	4,297	4,663	-0,163	-0,056	-0,050	0,044	0,164	-0,055	0,172	-0,169	0,373	-0,197	0,487	0,434	0,225	0,386	-0,092	1,000	0,134	0,448	-0,176	-0,106	-0,134
BbF	30,381	18,567	0,425	-0,084	0,523	-0,427	0,240	0,502	-0,223	-0,044	0,293	-0,100	-0,262	-0,235	0,578	0,107	0,619	0,134	1,000	0,295	0,005	0,452	0,264
BkF	1,739	3,194	0,285	-0,246	0,124	-0,266	0,194	0,096	0,006	-0,346	-0,004	-0,086	0,574	0,684	0,220	0,112	0,098	0,448	0,295	1,000	-0,114	0,116	0,129
BaP	24,026	86,704	0,186	0,281	0,445	-0,181	0,186	0,462	0,039	0,332	-0,146	-0,069	0,114	-0,080	-0,168	-0,088	-0,064	-0,176	0,005	-0,114	1,000	-0,068	-0,069
Da,hAnt	34,930	121,071	0,240	-0,038	0,826	-0,157	-0,161	0,800	-0,021	-0,014	-0,130	0,040	-0,132	0,015	0,784	0,073	0,876	-0,106	0,452	0,116	-0,068	1,000	0,373
InP	3,614	5,871	0,491	-0,187	0,322	-0,332	-0,189	0,294	-0,340	-0,128	0,015	-0,029	-0,208	-0,133	0,421	-0,040	0,475	-0,134	0,264	0,129	-0,069	0,373	1,000

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir das análises dos parâmetros de validação e das análises de HPAs no testemunho sedimentar possibilitam chegar as seguintes conclusões:

A preparação analítica foi bastante laboriosa, compreendendo diversas etapas até a análise final por HPLC.

O método otimizado no presente trabalho foi eficaz na qualificação e quantificação de HPAs oriundos de matriz sedimentar, apresentando algumas limitações, dentre elas a impossibilidade de identificação do benzo(g,h,i)perileno em concentrações dentro da faixa linear de trabalho; a coeluição do criseno e do benzo(a)antraceno e a sobreposição do fluoreno e acenafteno.

Para os compostos: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3)perileno a validação da metodologia demonstrou que o método desenvolvido é seletivo, exato, linear e preciso para os compostos analisados. Em relação à faixa linear apenas o fluoreno não se apresentou adequado ao modelo, atendendo a todos os outros parâmetros de validação.

O processo de validação demonstrou que a metodologia desenvolvida pode ser aplicada à análise proposta nas condições dos parâmetros avaliados.

Fontes pirolíticas foram mais abundantes, principalmente em subamostras mais profundas, em acordo com a ocupação da área da Bacia do Igarapé Tucunduba.

As concentrações de HPAs individuais e totais com o carbono orgânico total e com a granulometria não apresentaram correlações lineares óbvias, entretanto as variações tanto da granulometria quanto do COT não foram significativas no testemunho.

Para o presente trabalho a diferenciação das fontes não foi prioritária, entretanto para algumas subamostras foi possível a identificação das mesmas. Dentre elas a subamostra de 6 a 8 cm (PB_04), a 10 a 12 cm (PB_06), e a 14 a 16 cm (PB_08) provenientes de fontes pirolíticas; as subamostras de 24 a 26 cm (PB_13) e 28 a 30 cm (PB_15) de fontes petrogênicas.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. 2003. **Resolução RE n° 899** de 29/05/2003. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/4983b0004745975da005f43fbc4c6735/RE_899_2003_Determina+a+publica%C3%A7%C3%A3o+do+Guia+para+valida%C3%A7%C3%A3o+de+m%C3%A9todos+anal%C3%ADticos+e+bioanal%C3%ADticos.pdf?MOD=AJPERES. Acessada em: 17/08/2011.
- AHLF, W. & FÖRSTNER, U. 2001. Managing contaminated sediments. Part I: Improving chemical and biological criteria. *J. Soils & Sediments*, **2**(1):30-36.
- ALVES, C.; PIO, C.; DUARTE, A. 2001. Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment*, **35**: 5485-5496.
- ARAÚJO, G. H. S.; ALMEIDA, J. R.; GUERRA, A. J. T. 2005. *Gestão ambiental de áreas degradadas*. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 320 p.
- AZEVEDO, D. A.; SANTOS, C. Y. M. & NETO, F. R. A. 2002. Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campo dos Goytacazes, Brazil. *Atmospheric Environment*, **36**: 2383-2395.
- AZUMA, H.; TOYOTA, M.; ASAKAWA, Y.; KAWANO, S. 1996. Naphthalene—A constituent of Magnolia flowers. *Phytochemistry*. **423**: 999–1004.
- BAIRD, C. 2002. *Química Ambiental*. 2º Ed. Porto Alegre: Ed Bookman, 622 p
- BARRA, R.; POPP, P.; QUIROZ, R.; BAUER, C.; CID, H. & TUMPLING, W. V. 2005. Persistent toxic substances in soils and waters along an altitudinal gradient in the Laja river basin, central southern Chile. *Chemosphere*, **58**: 905-915.
- BÍCEGO, M. C; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G. T.; MONTONE, R. C ; SILVA, D. A. M.; LOURENÇO, R. A.; MARTINS, C. C ; SASAKI, S. T.; PELLIZARI, V. H.; WEBER, R. R. 2006. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. **52**(12): 1804-1816.
- BRANDÃO FILHO, E. de O, 1983- Contribuição ao Estudo Hidrogeológico da Região Metropolitana de Belém/PA. TCC. Universidade Federal do Pará-CG. DGL. 29p.
- BRASIL, 2005. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução n° 357** de 17/03/2005, Brasília. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acessado em: 15/05/2012.
- BRITO, C. F. 2009. Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) em sedimentos. Avaliação da Represa do Parque Pedroso, Santo André, SP. Dissertação de Mestrado. Institutos de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, 158 p.

- BRITO, E. M. S; GUYONEAUD, R.; GOÑI-URRIZA, M.; RANCHOU-PEYRUSE, A.; VERBAERE, A.; CRAPEZ, M. A. C.; WASSERMAN J. C. A. & DURAN, R. 2006. Characterization of hydrocarbonoclastic bacterial communities from mangrove sediments in Guanabara Bay, Brazil. *Research in Microbiology*, **15**(8): 752-762.
- BURTON, G. A. and MACPHERSON, C. 1995. Sediment toxicity testing issues and methods, p. 71-103. In HOFFMAM, DJ., RATTNER, BA., BURTON, and CAIRNS, J. (eds.), *Handbook of ecotoxicology*. Lewis Publishers, Boca. Raton, Florida, 663 p.
- CACELA FILHO, F. C. O. et al. 2007. Modelagem da bacia hidrográfica urbana utilizando o Watershed Modeling System (WMS). In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 13., 2007, Florianópolis. Anais... Florianópolis: INPE, p. 3303-3310.
- CAVALCANTE, R. M.; LIMA, D. M.; CORREIA, L. M.; NASCIMENTO, R. F. 2008. Técnicas de extrações e procedimentos de *clean-up* para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (hpa) em sedimentos da costa do Ceará. *Química Nova*. **31**: 1371-1377.
- CHAILLAN, F.; LE FLÈCHE, A.; BURY, E.; HANTAVONG, Y.; GRIMONT, P.; SALIOT, A. & OUDOTT, J. 2004. Identification and biodegradation potential of tropical aerobic hydrocarbon-degrading microorganisms. *Research in Microbiology*. **155**: 587-595.
- COSTA, A. F. de. 2001. Avaliação da contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos : 1-hidroxipireno-urinarío. 2001. Dissertação de Mestrado-Centro de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana da Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro.
- COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; LANDGRAF, M. D. 2009. Avaliação de solventes de extração por ultrassom usando-se cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos contaminados. *Química Nova*. **32**(8): 2026-2033.
- DAISY, H. B.; STROBEL, G. A.; CASTILLO, U.; EZRA, D.; SEARS, J.; WEAVER, D.K. & RUNIYON, J. B. 2002. Naphthalene, an insect repellent, is produced by *Muscodor vitigenus*, a novel endophytic fungus. *Microbiology*, **148**: 3737-3741.
- EGANHOUSE, E. P. 1997. Molecular markers and environmental organic geochemistry: An overview. *Environmental Geochemistry*. American Chemical Society, Washington.
- FERREIRA, C. F. 1995. Produção do Espaço Urbano e Degradação a Ambiental: Um Estudo de Caso sobre a Várzea do Igarapé do Tucunduba Belém-Pará. Dissertação de Mestrado em Geografia Física. Pós-Graduação em Geografia Física. Universidade de São Paulo. 159 p.
- FIGUEIREDO, L. H. M. 1999. Investigação das contribuições orgânicas antrópicas e naturais em sedimentos costeiros utilizando-se hidrocarbonetos marcadores. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química. 149 p.

- FÖRSTNER, U. 2003. Geochemical techniques on contaminated sediments – river basin view. Part I: Integrated water quality management: river basin approach. *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, **10**(1): 58-62.
- GARBAN, B.; BLANCHOU, H.; MOTALAY-MASEI, A.; CHEVREUIL, M. & OLLIVON, D. 2002. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment*, **36**: 5395-5403.
- GARRISON, T. 2010. *Fundamentos de Oceanografia*. Editora Cengage Learning, São Paulo, 440 p.
- GAUDETTE, H., MULLER, G., STOFFERS, P. 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*. **44** (1).
- GEFFARD O.; GEFFARD A.; HIS E.; BUNDZINSKI H. 2003. Assessment of the bioavailability and toxicity of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals applied to *Crassostrea gigas* embryos and larvae. *Marine pollution bulletin*. **46**(4):481-90.
- GOMES, A. O.; AZEVEDO, D. A. 2003. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in tropical recent sediments of Campo dos Goytacazes, RJ, Brazil. *Journal Brazilian Chemistry Society*, **14**(3): 358-368.
- GOMES, H. G. 2012. Esteróides como biomarcadores de contaminação orgânica em sedimentos superficiais e testemunhos do Estuário Guajará-PA. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará – PPGG, 53 p.
- HARVEY, D. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill. 1º Edição.
- HARVEY, R.G.; DUNNE, F.B., 1978. *Nature* , 273, 566.
- HAUSER-DAVIS, R. A. 2008. Biomarcadores morfológicos, bioquímicos e genotóxicos de contaminação ambiental em *Mugil liza*, *Geophagus brasiliensis* e *Tilapia rendalli*. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 128 p.
- HEDLUND, B. P; GEISELBRECHT, A. D. & STALEY, J. T; 2001. Marinobacter strain NCE312 has a Pseudomonas-like naphthalene dioxygenase. *FEMS Microbiology Letter*, **201**: 47–51.
- HUBER, L. 1998. Validation of analytical methods: review and strategy. *LC/GC International*, p. 96-105. Disponível em: <<http://www.labcompliance.com/index.htm>>. Acessado em: 15/02/2012.
- HWANG, S. & CUTRIGHT, T. J. 2002. Biodegradability of aged pyrene and phenanthrene in a natural soil. *Chemosphere*, **47**: 891-899.
- INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA - INMET. 2011. Instituto Nacional de Meteorologia apresenta dados históricos sobre clima das principais cidades brasileiras. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br>. Acesso em: 08/10/2012.

- INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL - INMETRO. 2003. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. Rio de Janeiro.
- JOHANNESSEN, S.C.; MACDONALD, R.W. 2012. There is no 1954 in that core! Interpreting sedimentation rates and contaminant trends in marine sediment cores. *Marine Pollution Bulletin*. **64**: 675-678.
- KRAUSS, M.; WILCKE, W.; CHRISTOPHER, M.; ADELMAR, G. B.; MARCOS, V. B. G. & WULF, A. 2005. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environmental Pollution*, **135**: 143–154.
- LANÇAS, F. M. *Validação de métodos cromatográficos de análise*. São Carlos, SP: Ede. Acta, 2004.
- LEE, B.; YI, J. 1999. A statistical approach for determining the environmental impact of polynuclear aromatic hydrocarbons in an oil spill – contaminated coastal area. *Environmental Pollution*, **105**: 391 – 396.
- LI, G., XIA, X., YANG, Z., WANG, R., VOULVOULIS, N. 2006. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. *Environment pollution*. **144**: 985- 993.
- LIMA, E. A. R. de. 2009. Fontes e distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos de fundo e testemunhos sedimentares da zona costeira amazônica: regiões de Belém e Barcarena (PA) e Santana (AP). Tese de doutorado. Universidade Federal Fluminense, 219 p.
- LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. 1996. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. *Química Nova*, **19**(5): 497-516.
- MARTINS, C. C. 2005. Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunho de sedimento do sistema estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. Tese de Doutorado. IO-USP, 237 p.
- MATOS, F. C. de. 2010. Caracterização qualitativa dos impactos ambientais causados pela ocupação urbana no Igarapé Tucunduba. Belém/PA. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Ciências Ambientais. Universidade de Taubaté. 120 p.
- MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M. 2007. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. *Oecol. Bras.*, **11**(2): 188-201.
- MENICONI, M. de F. G. 2007. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixes. Tese de Doutorado. Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 213 p.

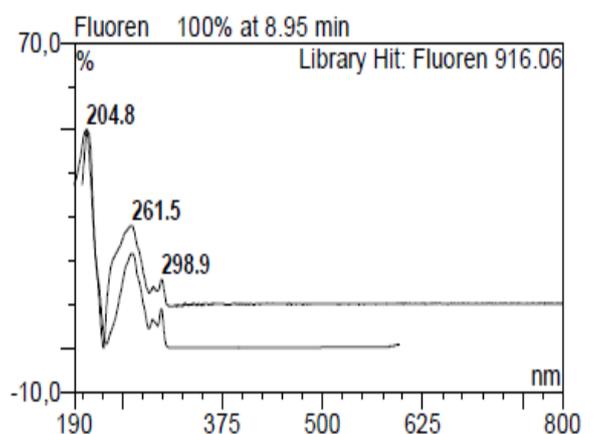
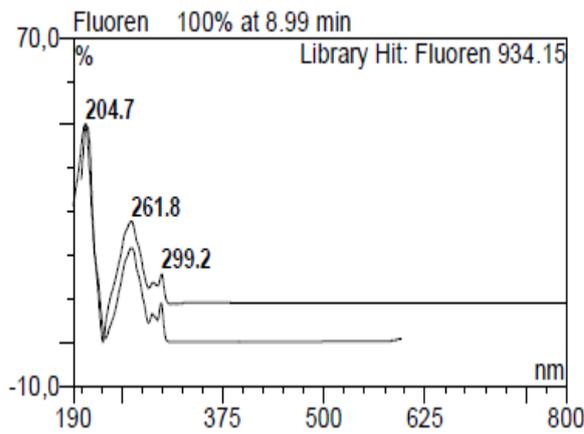
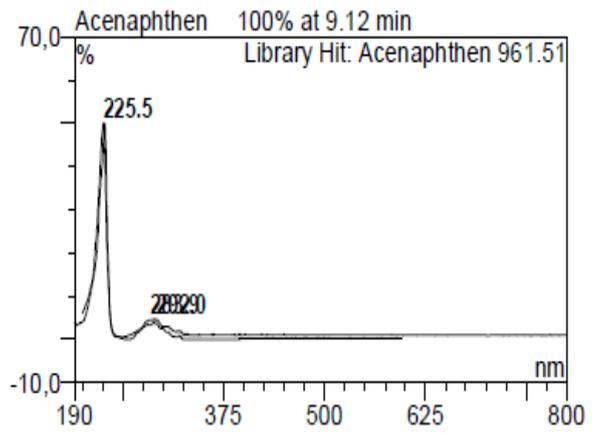
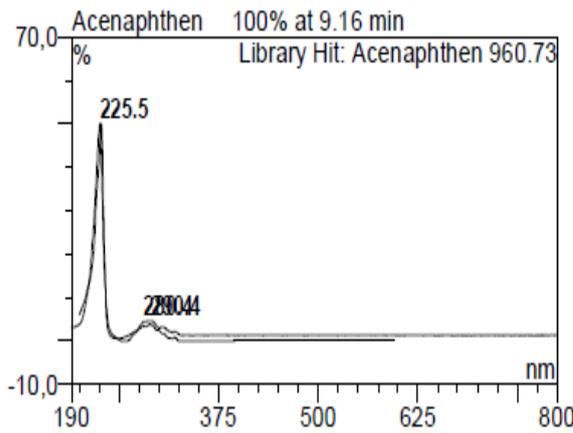
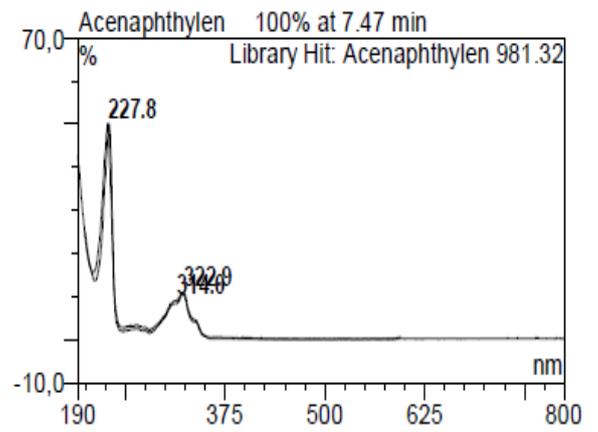
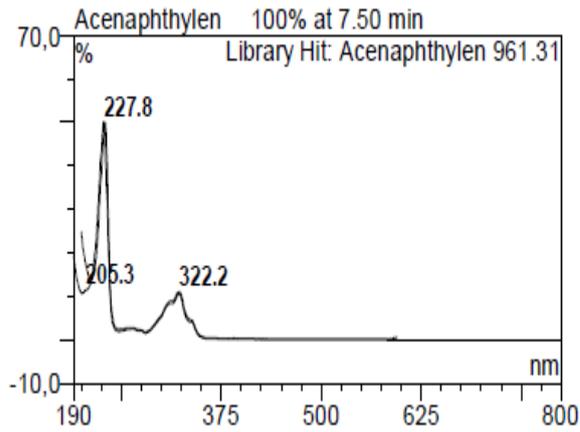
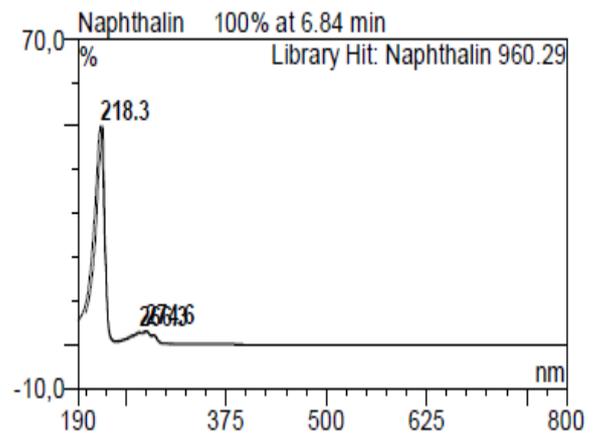
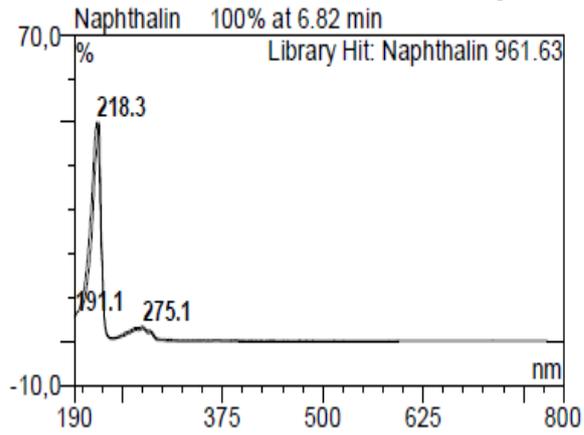
- MEYER, P. A. & ISHIWATARI, R. 1993. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, **20**: 867-900.
- MONTEIRO, L. D. A.; MOTA, M. A. S. da. 2010. Análise da variação da temperatura e precipitação em Belém em anos de El Niño e La Niña. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, 16. Belém. *Anais eletrônicos...* Belém: UFPA. Disponível em: http://www.cbmet2010.com/anais/artigos/45_86466.pdf. Acessado em: 26/09/2013.
- MORAES, B. C.; *et al.* 2005. Variação espacial e temporal da precipitação no Estado do Pará. *Acta Amazônica*. **35**(2): 207-214.
- MOTELAY-MASSEI, A.; OLLIVON, D.; GARBAN, B.; CHEVREUILL, M. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters. *Atmospheric Environment*. **37**:3135-3146.
- NEFF, J. M. 1979. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment Sources, fate, and biological effects*. Applied Science Publishers, London.
- _____, J. M. 1984. Bioaccumulation of organic micropollutants from sediments and suspended particulates by aquatic animals. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **319**: 132-136.
- _____, J. M. 2002. *Bioaccumulation in Marine Organisms. Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam. 452 p.
- NETTO, A. D. P.; MOREIRA J. C.; DIAS A. E. X. O.; BAREK J.; ARBILLA G.; OLIVEIR. A. S.; FERREIRA L. F. V. 2000. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. *Química Nova*. **23**(6):765–773.
- NISHIGIMA, F. N.; WEBER, R. R.; BÍCEGO, M. C. 2001. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **42**:1064-1072.
- PAGE, D. S.; BOEHM, P. D.; DOUGLAS, G. S.; BENCE, A. E.; BURNS, W. A. & MANKIANKIEWICZ, P. J. 1999. Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments record past human activity: A case study in Prince William Sound, Alaska. *Marine Pollution Bulletin*. **38**: 247-266.
- PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. & MIGUEL, A. H. 2002. Measurements of semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in a bus station and an urban tunnel in Salvador, Brazil. *Journal of Environmental Monitoring*. **4**: 558-561.
- PERIN, G. 2005. *Ecotoxicologia integrada quantitativa*. Joinvile, SC: UNIVILLE. 356 p.
- RAMOS, J. M. T. 2002. **Entre dois tempos**: um estudo sobre o bairro do Guamá/Escola Frei Daniel/Patrono. Belém: [s.n.]. 75p., il.

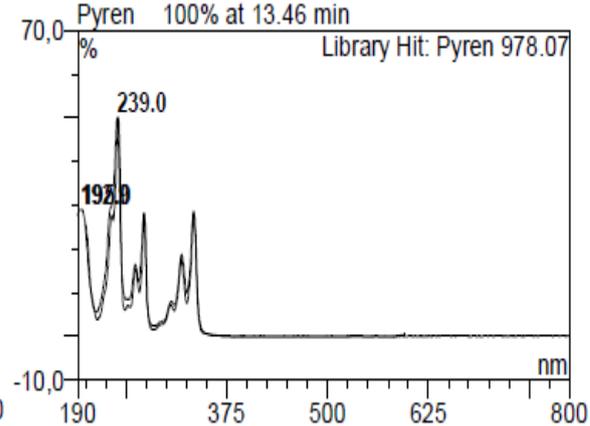
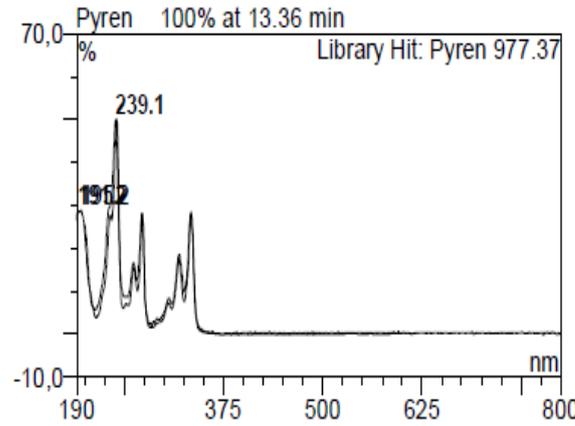
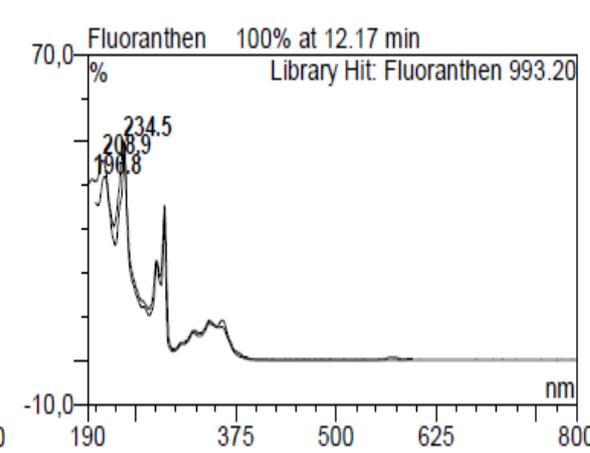
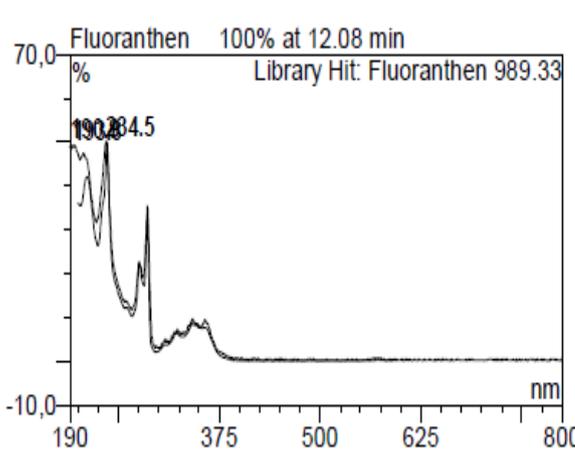
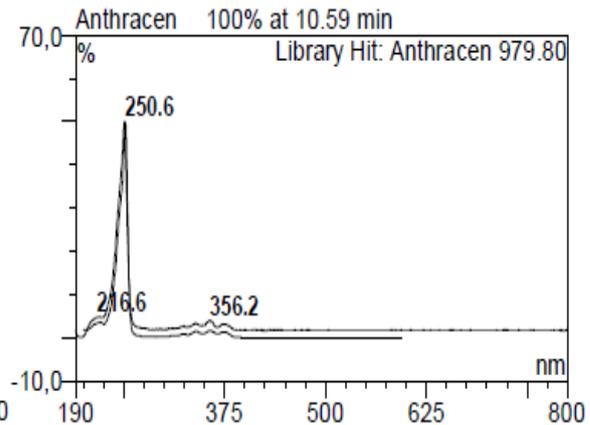
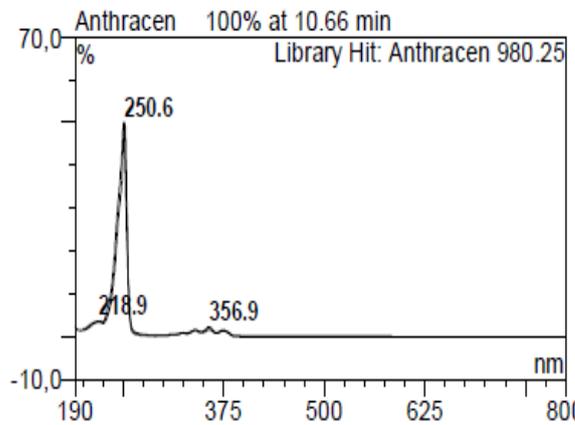
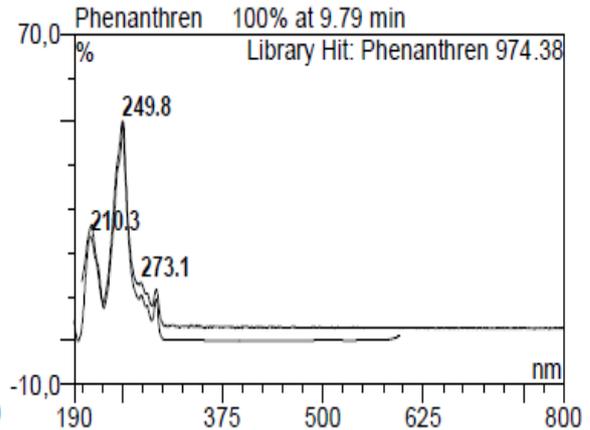
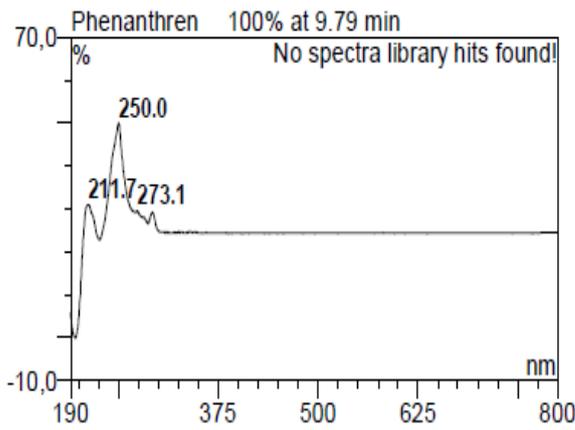
- REBOUÇAS, A. da C. 2003. Água no Brasil: abundância, desperdício e escassez. *Bahia Análise e Dados*, **13**: 341-345. Número especial.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F. 2004. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quím Nova*. **27**(5): 771-780.
- RODRIGUES, E. 2009. De lugar de exclusão à força do lugar: a favela em uma “baixada” de Belém vista pela ótica da resistência. Rio de Janeiro, s/e.
- RODRIGUES-FILHO, S.; RIBEIRO JUNIOR, M.; ALCOVER, A.; SILVA, M.; ZIMBRES, E.; YALLOUZ, A.; CASTILHOS, Z.; SILVA, A. & ARAUJO, J. 2002. *Evolução Temporal da Poluição por Metais Pesados em Sedimentos do Rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, RJ. Série Tecnologia Ambiental, Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCT, 34 p.
- ROSE, N. L. & RIPPEY, B. 2002. The historical record of PAH, PCB, trace metal and fly-ash particle deposition at a remote lake in north-west Scotland. *Environmental pollution*, **117**: 121-132.
- ROSOLEN, V. *et al.* 2009. Quality of sediments and environmental implications in the Uberabinha River (Uberlândia, MG). *Rev. bras. geociênc.* **39**: 151-159, n.1. Disponível Em: <http://ppegeo.igc.usp.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0375-75362009000100012&lng=pt&nrm=iso>. Acessado em: 02/02/2012.
- SANTOS, M. T. P. 1997. Avaliação ambiental da matéria orgânica degradada nos canais de drenagem da região metropolitana de Belém (PA). Dissertação (Mestrado em Geologia) – Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará -UFPA.
- SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEM, D.M. 1993, *Environmental Organic Chemistry*. A Wiley-Interscience, New York. 681p.
- SERICANO, J.L. 1998. Quantitative determination of chlorinated hydrocarbon by gas chromatography /electron capture detection. Geochemical and Environmental Research Group, Standard Operation Procediment (SOP-9810). 21p.
- SHABIR, G. A. 2003, Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis: Understanding the differences and similarities between validation requirements of the US Food and Drug Administration, the US Pharmacopeia and the International Conference on Harmonization. *Journal of Chromatography A*. **987**(1-2): 57-66. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967302015364>. Acessado em: 15/02/2012.
- SILLIMAN, C.C., VOELKEL, N.F., ALLARD, J.D., ELZI, D.J., TUDER, R.M., JOHNSON, J.L., AMBRUSO, D.R. 1998. Plasma and lipids from stored packed red blood cells cause acute lung injury in an animal model. *Journal of Clinical Investigation*, **101**: 1458-1467.
- SICRE, M. A., MARTY, J. C., SALIOT, A., APARICIO, X. 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment*, **21**:2247-2259.

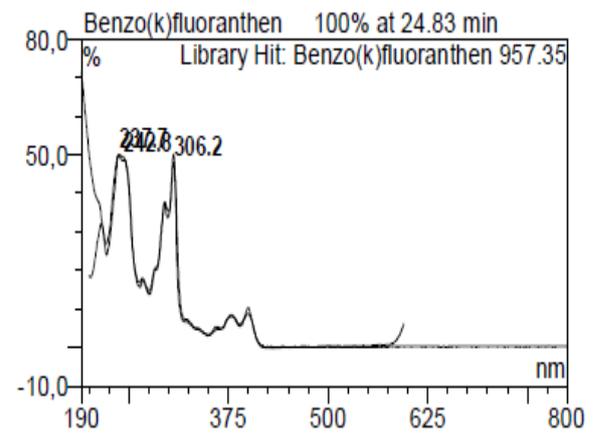
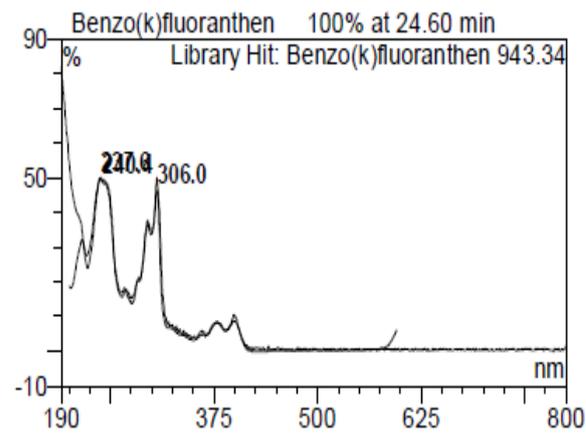
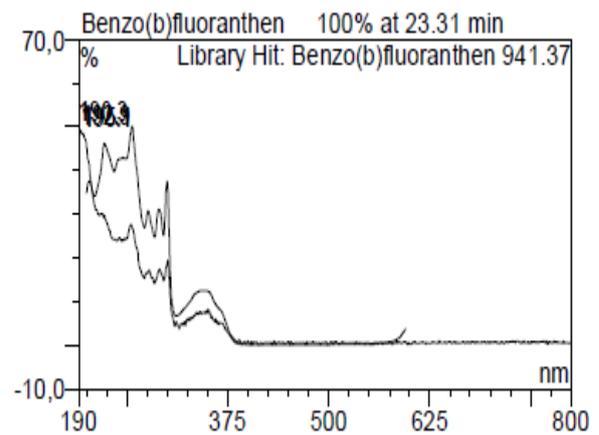
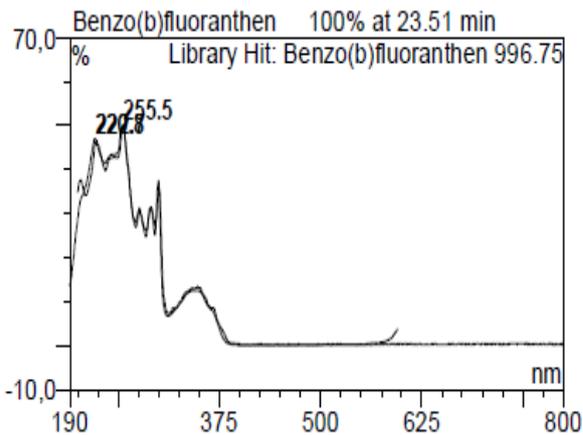
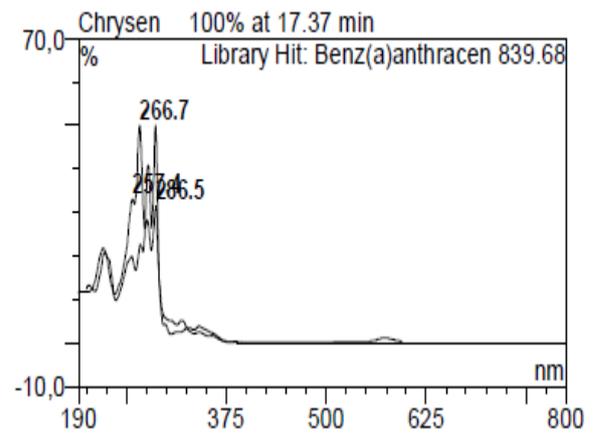
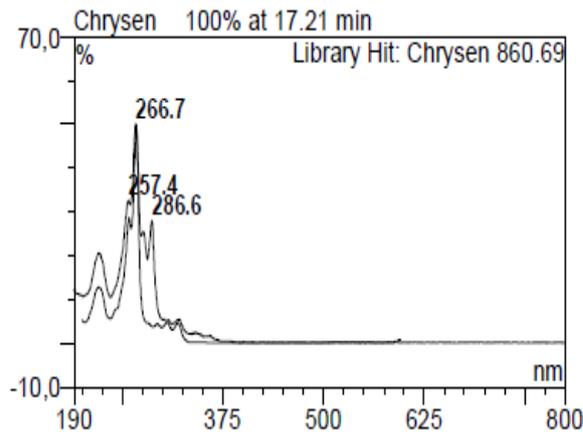
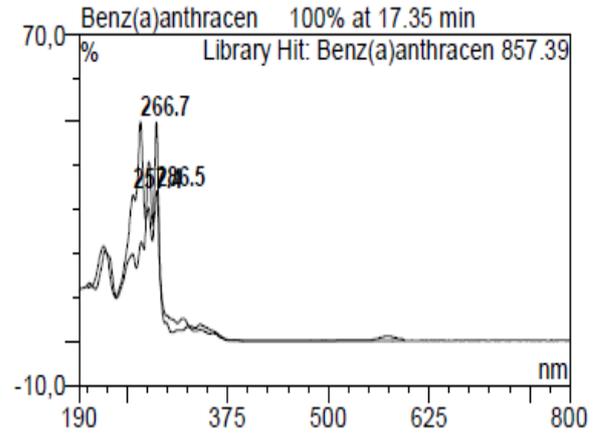
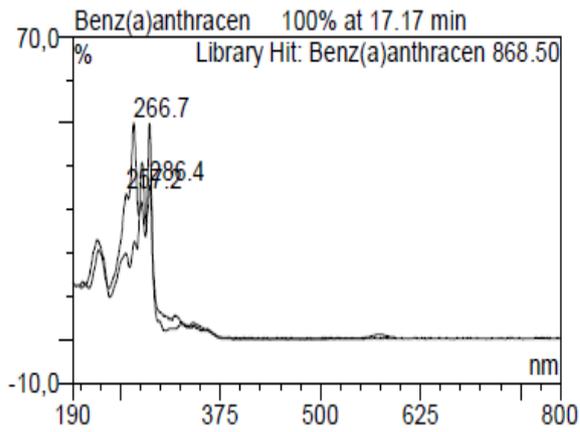
- SISINNO, C. L. S.; NETTO, A. D. P.; REGO, E. C. P.; LIMA, G.S.V. 2003. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. *Caderno de Saúde Pública*. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/csp/v19n2/15434.pdf>>. Acessado em: 02/08/2012.
- SOCLO, H. H.; GARRIDES, P. H.; EWALD, M. 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin*, **40**(5): 387-396.
- STIGLIANI, W.M. 1988. Changes in valued 'capacities' of soils and sediments as indicators of nonlinear and time-delayed environmental effects. *Environmental Monitoring and Assessment* **10**: 245-307.
- TARGA, M. S.; TEIXEIRA, G. B.; DINIZ, H. N.; DIAS, N. W.; MATOS, F. C. 2012. Urbanização e escoamento superficial na bacia hidrográfica do Igarapé Tucunduba, Belém, PA, Brasil. *Revista Ambiente e Água*. **7**: 120-142.
- THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. 2002. HARMONIZED GUIDELINES FOR SINGLE LABORATORY VALIDATION OF METHODS OF ANALYSIS. *Pure Appl. Chem.* **74**(5): 835-855.
- TORRES, J. P. M.; MALM, O.; VIEIRA, E. D. R.; JAPENGA, J.; KOOPMANS, G. F. 2002. Organic micropollutants on river sediments from Rio de Janeiro, Southeast Brazil. *Caderno de Saúde Pública*. **18**(2): 477-488.
- WAKEHAM, S. 1996. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. *Marine Chemistry*. **53**, p. 187-205.
- WILCKE, W., AMELUNG W., MARTIUS C., GARCIA M. V. B. and ZECH W. 2000. Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian rain forest. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **163**: 27-30.
- WILCKE, W.; LILIENFEIN, J.; LIMA, S. D. C.; ZECK, W. 1999. Contamination of highly weathered urban soils in Uberlândia, Brazil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. **162**: 539-548.
- WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. 1983. 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. 477p.
- WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. 1998. IPCS Environmental Health Criteria 202. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. Geneva: World Health Organization.
- YAMADA, T. M. 2006. Determinação de fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos de ambientes aquáticos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 86 p.

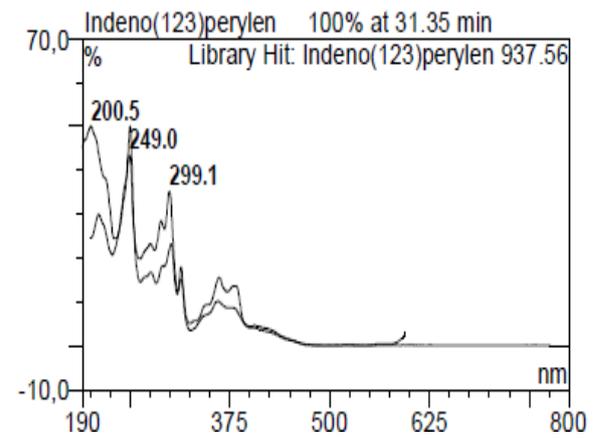
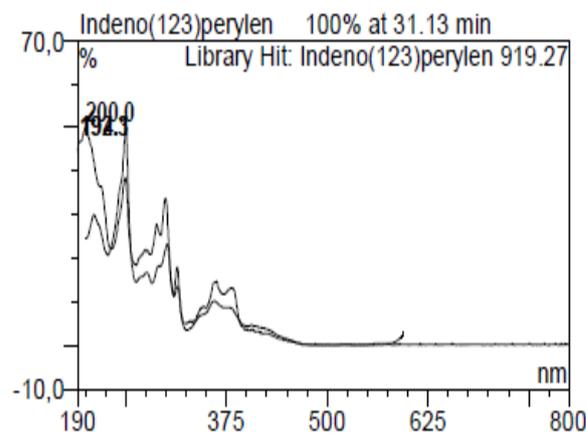
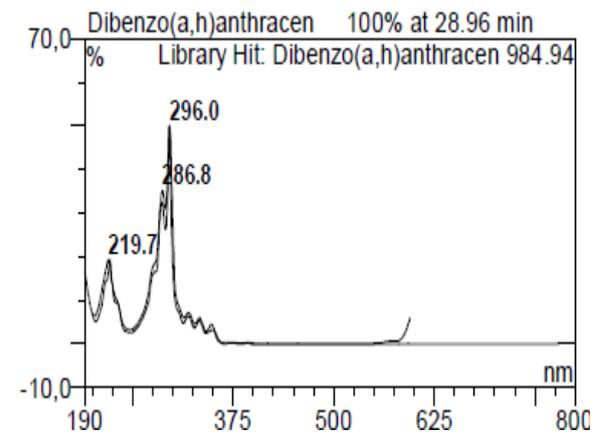
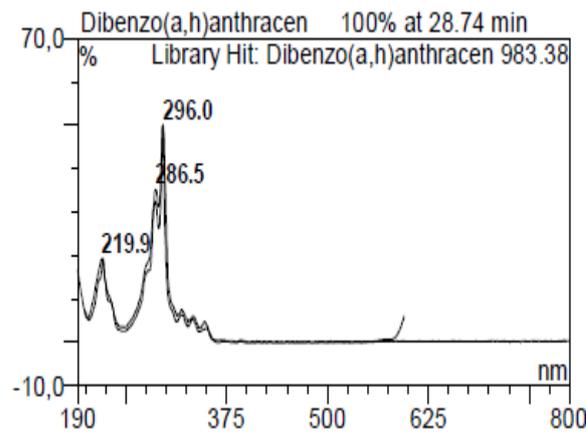
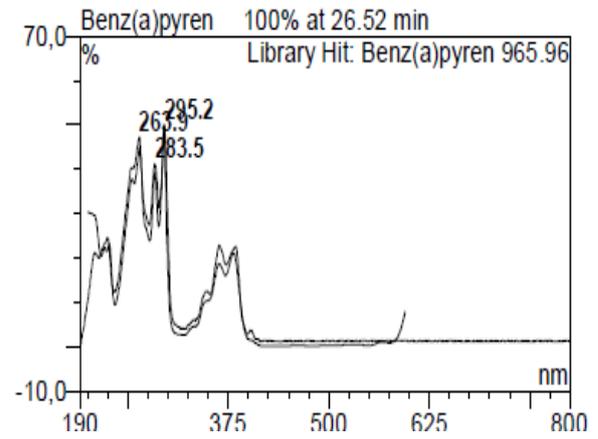
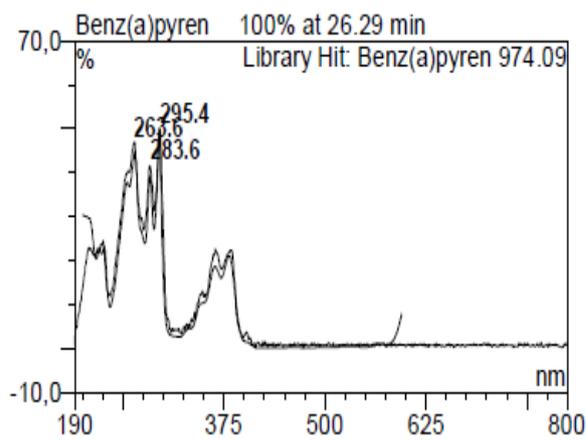
YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, H.; GOYETTE, D. & SYLVESTRE, S. 2002. PAHs in the Fraser river basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*. **33**: 489-515.

Anexo I Espectros dos HPAs



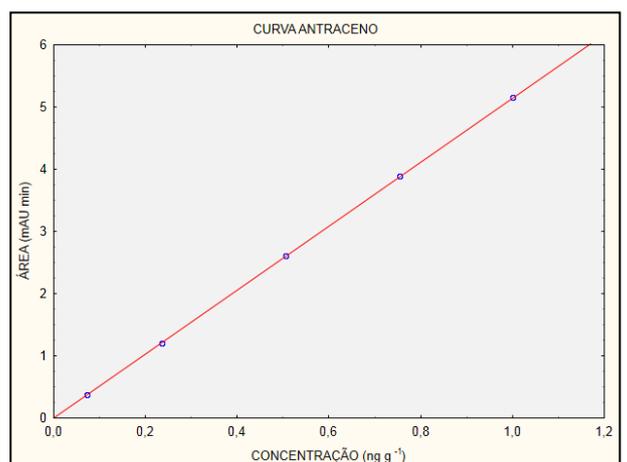
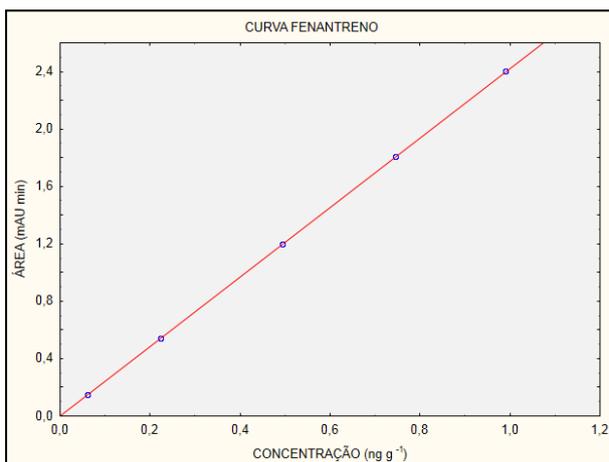
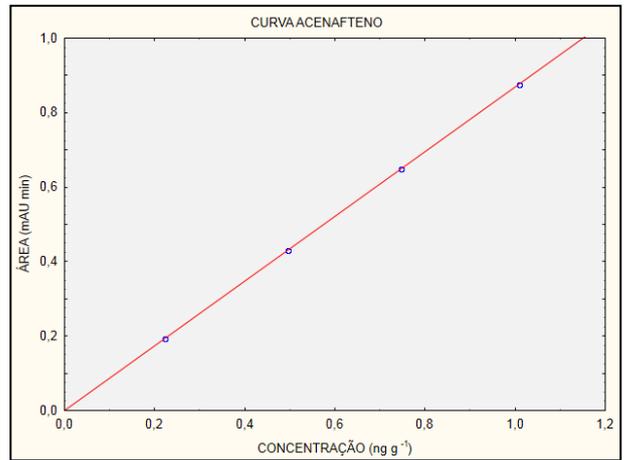
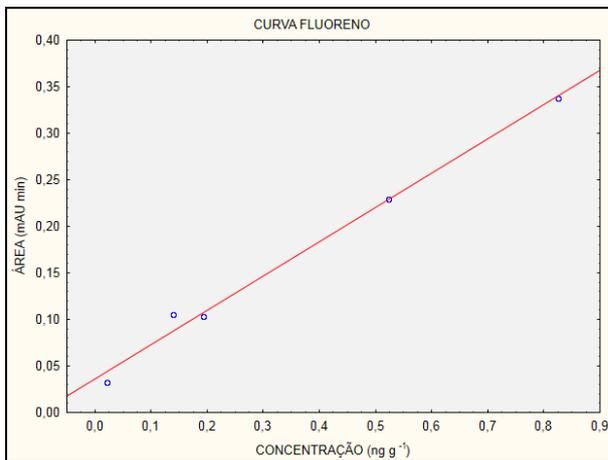
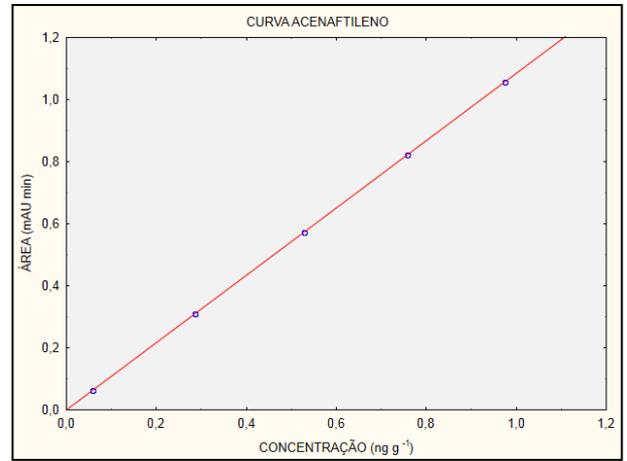
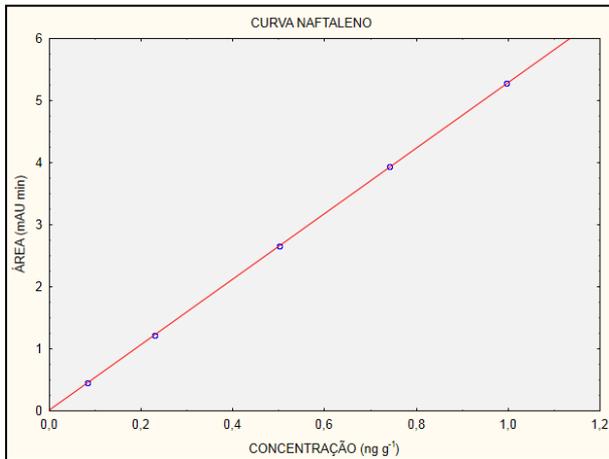


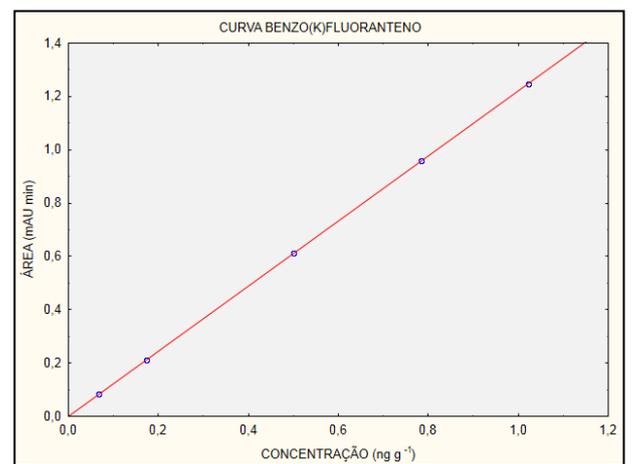
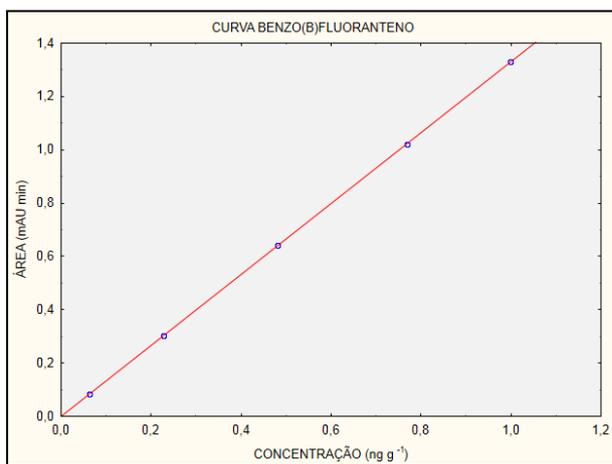
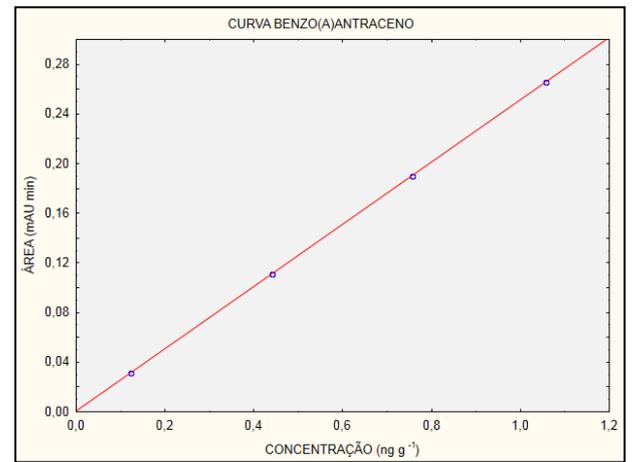
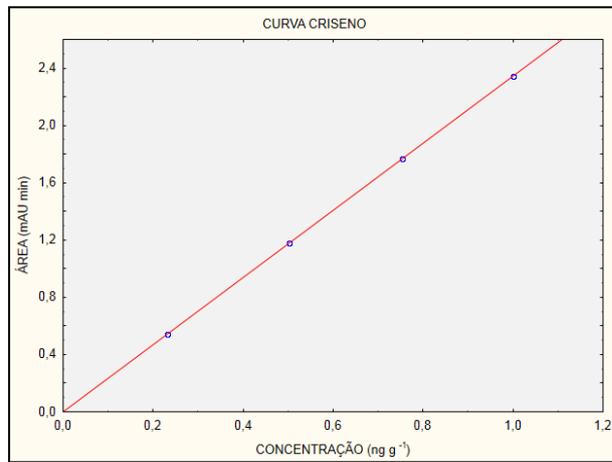
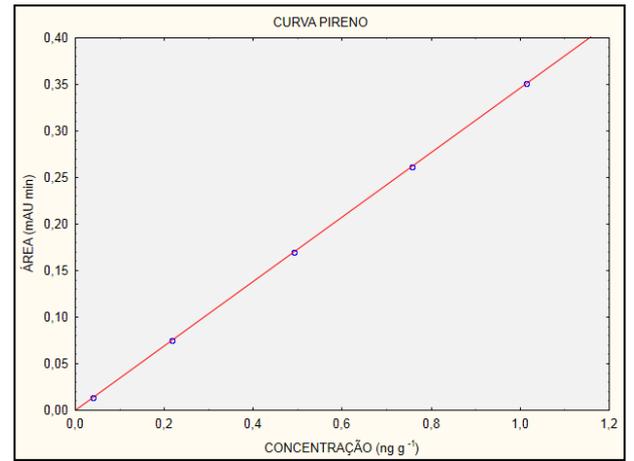
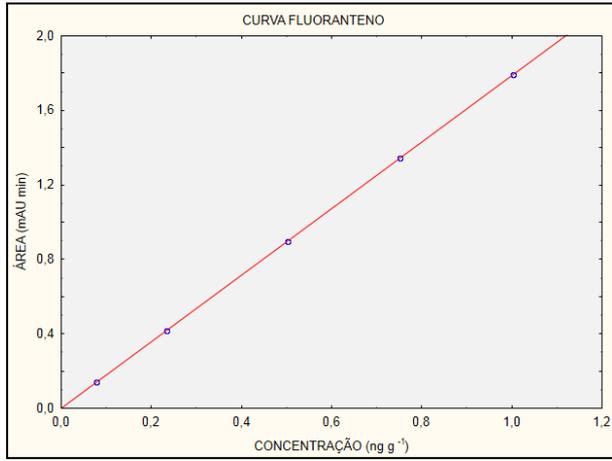


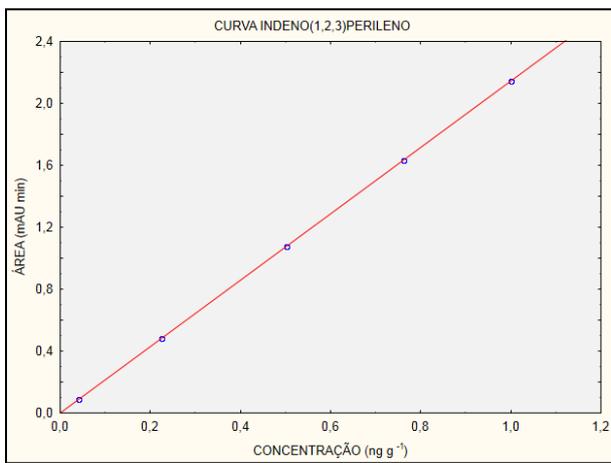
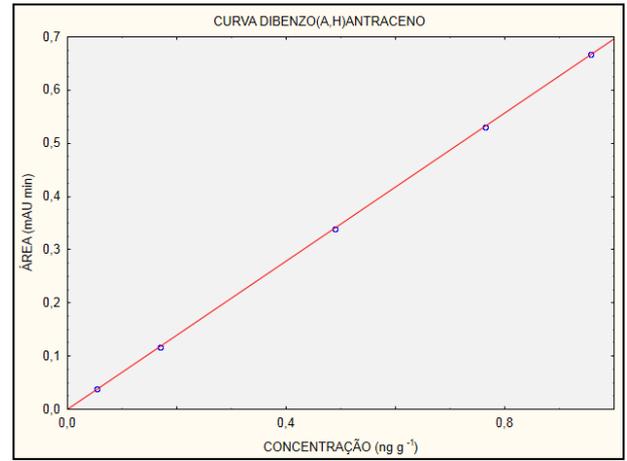
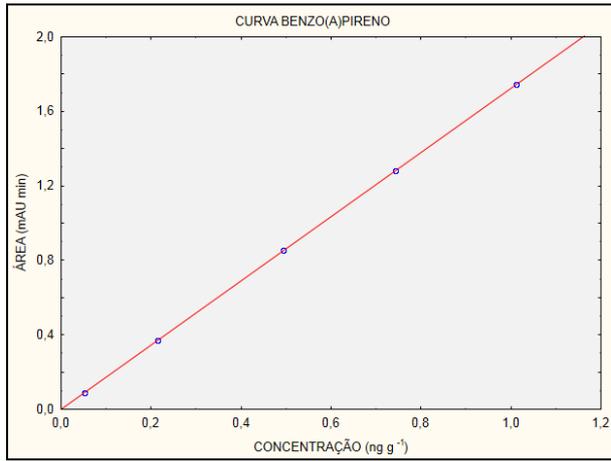


Anexo II

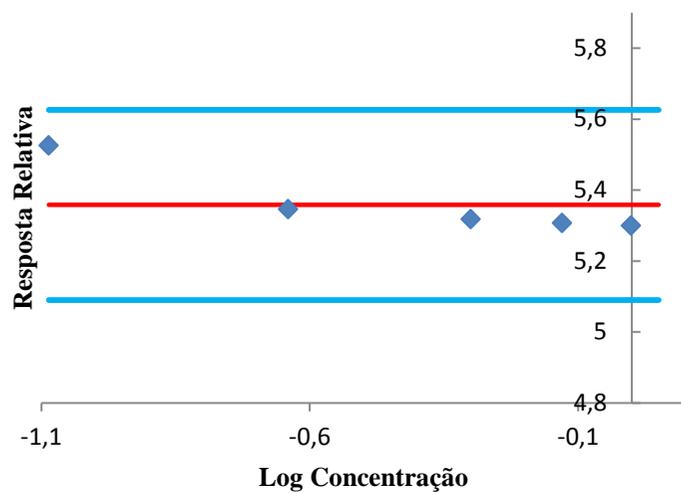
Curvas Analíticas e Faixa Linear



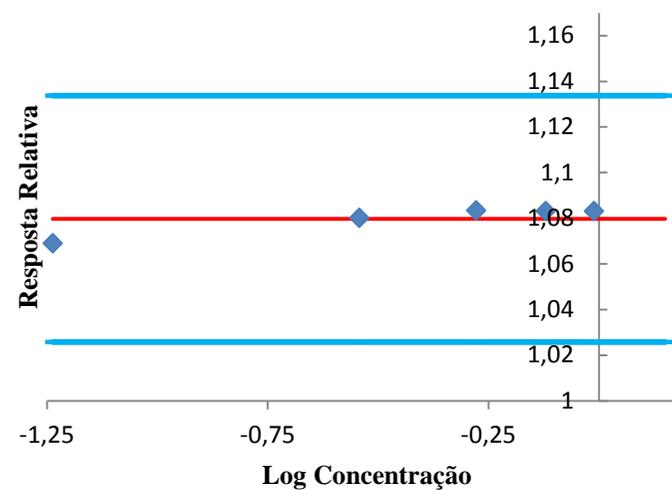




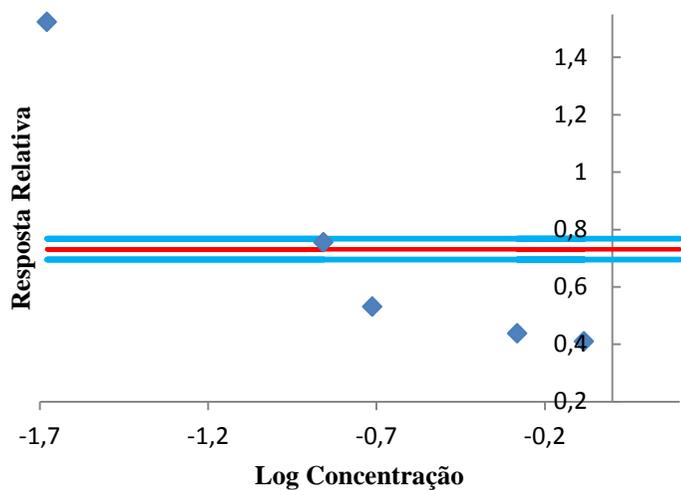
FAIXA LINEAR NAFTALENO



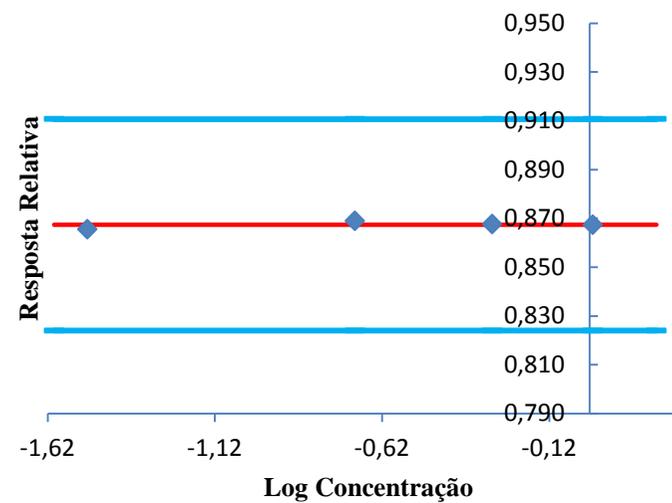
FAIXA LINEAR ACENAFTILENO



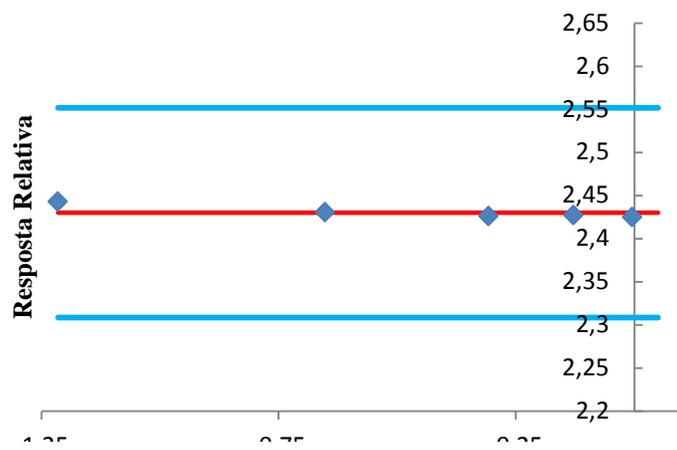
FAIXA LINEAR FLUORENO



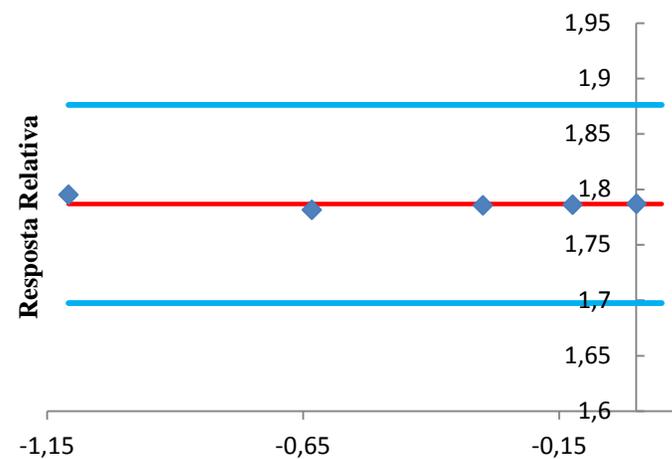
FAIXA LINEAR ACENAFTENO



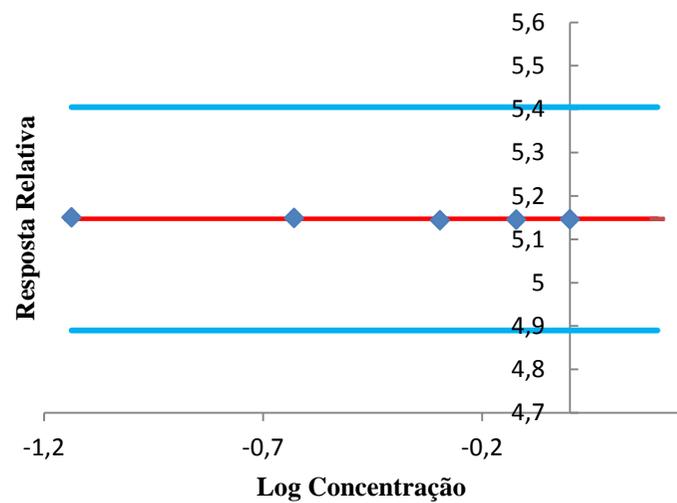
FAIXA LINEAR FENANTRENO



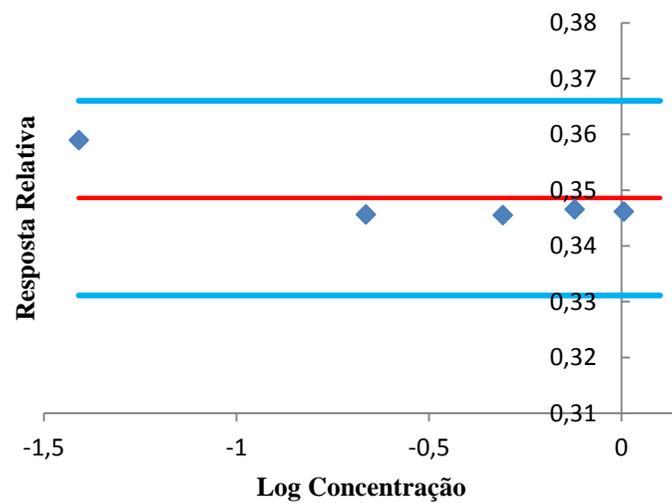
FAIXA LINEAR FLUORANTENO



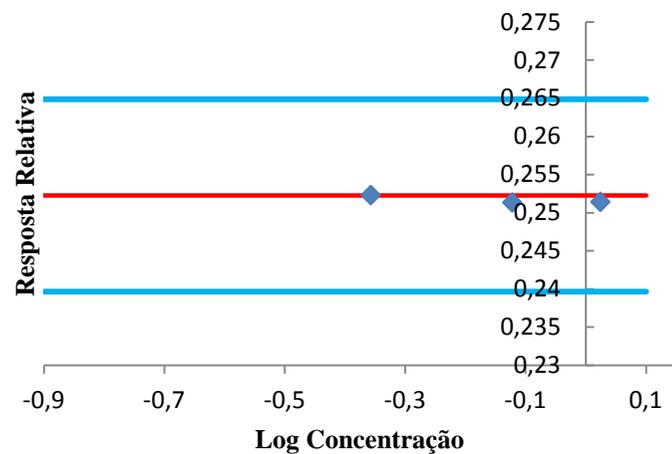
FAIXA LINEAR ANTRACENO



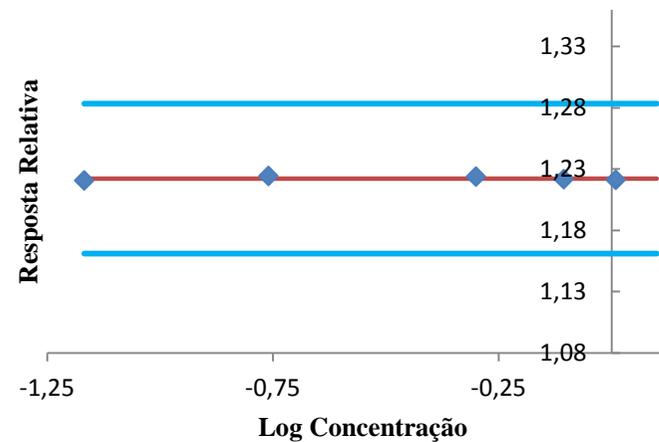
FAIXA LINEAR PIRENO



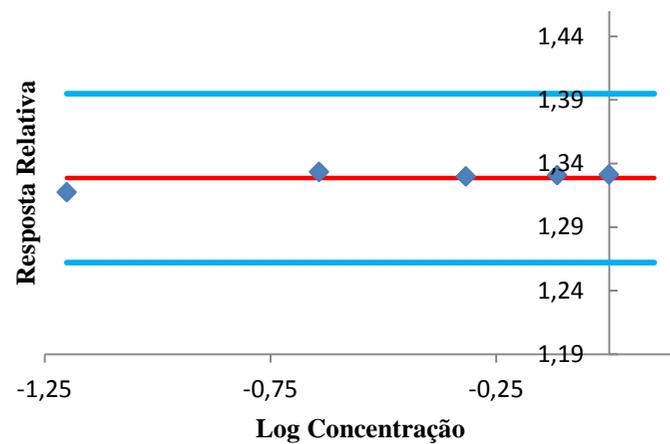
**FAIXA LINEAR
BENZO(A)ANTRACENO**



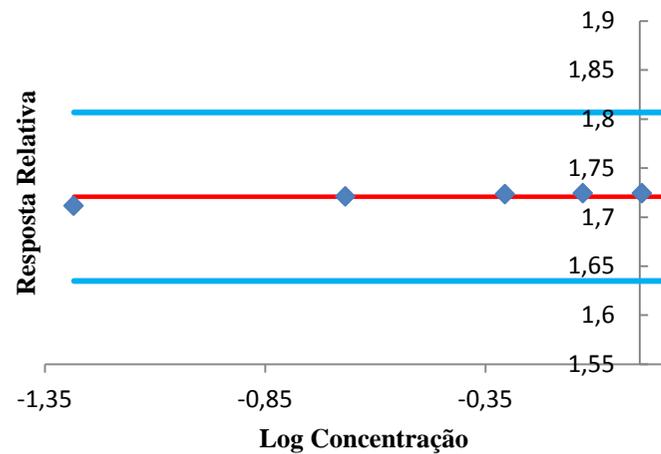
**FAIXA LINEAR
BENZO(K)FLUORANTENO**



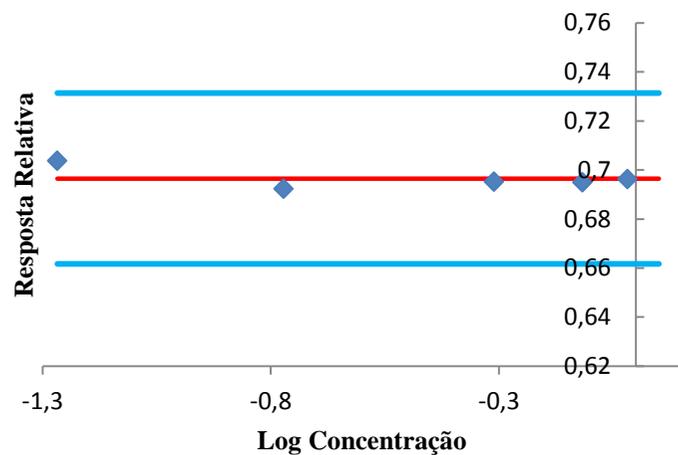
**FAIXA LINEAR
BENZO(B)FLUORANTENO**



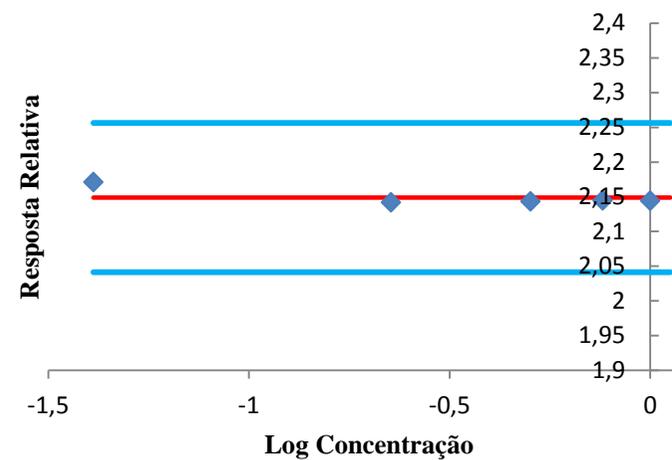
**FAIXA LINEAR
BENZO(A)PIRENO**



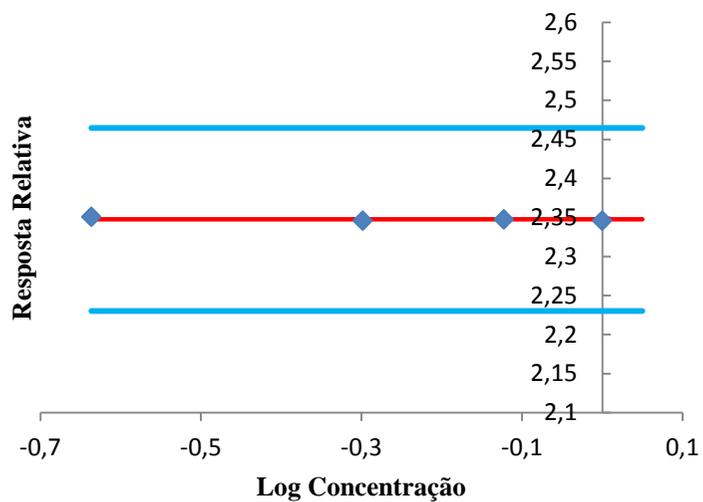
FAIXA LINEAR DIBENZO(A,H)ANTRACENO



FAIXA LINEAR INDENO(1,2,3)PERILENO



FAIXA LINEAR CRISENO



Anexo III

Concentrações de HPAs no Testemunho

