



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Ewerton Santos

**Distribuição espacial de HPA em sedimentos do estuário Piauí-
Real**

**Spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in
sediments of Piauí-Real estuary**





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Ewerton Santos

**DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE HPA EM SEDIMENTOS DO
ESTUÁRIO PIAUÍ-REAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre

Coorientador: Prof. Dr. Adalberto Menezes Filho

***SPATIAL DISTRIBUTION OF POLYCYCLIC AROMATIC
HYDROCARBONS IN SEDIMENTS OF PIAUÍ-REAL ESTUARY***

Master dissertation presented to the Graduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA
CENTRALUNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Santos, Ewerton

S237d Distribuição espacial de HPA em sedimentos do estuário Piauí-Real =
Spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Piauí-
Real estuary / Ewerton Santos ; orientador Marcelo da Rosa Alexandre. –
São Cristóvão, 2015.

148 f. : il.

Dissertação (mestrado Química) – Universidade Federal de Sergipe,
2015.

1. Hidrocarbonetos. 2. Cromatografia a gás. 3. Sedimentos fluviais. 4. Real,
Rio (SE e BA). 5. Piauí, Rio (SE). I. Alexandre, Marcelo da Rosa, orient. II.
Título.

CDU 54:556.54(813.7)



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SERGIPE
Programa de Pós-graduação em
Química - PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Ewerton Santos apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 23/07/2015.

Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre
DQI-UFS

Prof.ª Dr.ª Elisangela de Andrade Passos
DQI, UFS

Dr. Fabricio Augusto Hansel - EMBRAPA Florestas

RESUMO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são compostos orgânicos presentes no meio ambiente e considerados potencialmente poluidores, além de apresentarem características carcinogênicas e mutagênicas. Estes compostos estão presentes nos vários compartimentos ambientais. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi validar um método para a determinação de 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) considerados prioritários pela Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) em matrizes sedimentares. As amostras foram coletadas no estuário Piauí – Real região sul do Estado de Sergipe. O método validado baseia-se na extração por ultrassom e análise por cromatografia gasosa com detector de massas. Foram avaliados setes parâmetros para a validação do método: seletividade, linearidade, limite de detecção e quantificação, precisão, exatidão e robustez. O método apresentou resolução adequada para grande parte dos compostos analisados, tanto em amostras preparadas em n-hexano quanto para extratos da amostra. A linearidade foi estimada através do coeficiente de correlação, onde apresentou valores acima de 0,99 para todos os HPA, enquanto que os limites de detecção e quantificação variaram entre 0,1 a 1,0 ng mL⁻¹ e 0,3 a 3,0 ng mL⁻¹, respectivamente. Os teores de recuperação dos analitos variaram entre 72 a 115%. A avaliação dos desvios-padrão foram realizadas para estimar exatidão, foram obtidos valores que variaram entre 2 e 15%. Para avaliação da robustez, foi realizado através de gráficos de Pareto, nestes foi possível observar que o método não apresenta robustez adequada para todos os compostos. Nas análises das amostras, a distribuição dos HPA apresentou variação entre 4,9 – 301 ng g⁻¹ de sedimento seco. A utilização de razões diagnósticas permitiu avaliar possíveis fontes de contaminação, sendo que grande parte das amostras foi considerada não contaminada e depositada no meio a partir de mistura de fontes.

Palavras-chave: Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Validação. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Piauí – Real. Sedimento.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons are organic compounds present in the environment and considered potentially pollutants, in addition to have carcinogenic and mutagenic properties. These compounds are widespread in the different environment compartments, thus, the aim of this study is to validate a method for determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) prioritized by the United States Environmental Protection Agency (USEPA) in sediments. The samples were collected in the Piauí-Real estuarine system, located in the state of Sergipe. The validated method is based in the use of ultrasound extraction and gas chromatography with mass spectrometry detector analysis. We evaluated seven parameters for the validation: selectivity, linearity, detection and quantification limit, precision, accuracy and robustness. The results are considered satisfactory when compared to guidelines of specialized agencies, such as INMETRO, which enables the method application with reliability and safety requirements. In the samples analysis, the distribution of HPA is in the range of 4.9 and 301 ng g⁻¹ of dry sediment. The use of diagnostic reasons made the evaluation of sources contamination possible, where most of the samples was considered uncontaminated and inputted from mixing sources.

Keywords: *Gas chromatography. Validation. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Piauí- Real. Sediment.*

Sumário

ABREVIACÕES.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Contaminações ambientais - poluentes orgânicos persistentes (POP) em sedimento	4
1.2. Influência das propriedades físico-químicas dos HPA na contaminação de sedimento	8
1.3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e toxicidade em seres vivos.	10
1.4. Fontes e razão diagnóstica de HPA	14
1.5. Métodos de extração, <i>clean-up</i> , fracionamento e análise de HPA em sedimento	17
1.5.1. Método de extração	17
1.5.2. Clean-up e fracionamento	20
1.5.3. Metodologia para determinação de HPA	22
1.6. Validação Do Método Analítico.....	25
1.6.1. Seletividade	25
1.6.2. Linearidade.....	27
1.6.3. Limite de detecção (LD).....	28
1.6.4. Limite de quantificação (LQ).....	28
1.6.5. Exatidão.....	29
1.6.6. Precisão.....	30
1.6.7. Robustez	31
2. OBJETIVOS	31
2.1. Geral.....	31
2.2. Específicos	32
3. PARTE EXPERIMENTAL	32
3.1. Área de estudo	32
3.2. Materiais e reagentes	34
3.3. Equipamentos.....	35
3.4. Limpeza de materiais.....	35
3.5. Coleta das amostras de sedimentos.....	36
3.6. Avaliação granulométrica	38
3.7. Avaliação do teor de matéria orgânica	39

3.8.	Avaliação do teor de carbono orgânico e nitrogênio total.....	39
3.9.	Extração e clean-up de sedimento	39
3.10.	Tratamento de dados.....	43
3.10.1	Avaliação de recuperação	43
3.10.2	Avaliação de robustez	43
3.10.3	Construção da curva de calibração	44
3.10.4	Avaliação de correlações.....	44
3.11.	Procedimento de ativação cobre	44
3.12.	Condições cromatográficas de análise	45
3.13.	Validação de método	47
3.13.1.	Seletividade	47
3.13.2.	Linearidade.....	48
3.13.3.	Limite de detecção e quantificação.....	49
3.13.4.	Precisão e exatidão	49
3.13.5.	Robustez	50
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.1.	Seletividade	52
4.2.	Linearidade.....	56
4.3.	Limite de detecção e quantificação.....	59
4.4.	Precisão e exatidão	64
4.5.	Robustez	68
4.6.	Avaliação de salinidade, granulometria, teor de matéria orgânica e carbono e nitrogênio orgânico	73
4.6.1.	Salinidade.....	73
4.6.2.	Granulometria.....	74
4.6.3.	Matéria orgânica.....	75
4.6.4.	Carbono orgânico e nitrogênio total.....	77
4.7.	Determinação quantitativa de HPA em sedimento e avaliação de fonte contaminação	79
4.8.	Utilização de matriz de correlação entre parâmetros físico-químicos do estuário e distribuição de HPA	82
4.9.	Estimativa de fonte de contaminação	83
4.10.	Utilização de razão diagnóstica para determinação de fonte de contaminação	90

5.	CONCLUSÃO	94
6.	REFERÊNCIAS	96
7.	APÊNDICES	118
	APÊNDICE A: GRÁFICOS DE PARETO: RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE ROBUSTEZ	119
	APÊNDICE B: CURVAS DE CALIBRAÇÃO	123
	APÊNDICE C: CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DO ESTUÁRIO PIAUI – REAL	127
	APÊNDICE D: DISTRIBUIÇÃO DOS HPA NO ESTUÁRIO PIAUI – REAL	130

*Dedico aos meus pais Edvaldo Santos e Ana
Maria dos Santos, a minha querida esposa
Maria Regina Santos e sua mãe Néa Santos.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu bom Deus, por todas as boas amizades e felicidades.

Agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

Agradeço minha querida esposa Maria Regina, por me entender nos momentos de dificuldades, com o apoio e todo incentivo necessários.

Agradeço a minha sogra Néa Santos, por sempre me fornecer sábios conselhos.

À minha família, pelo apoio, carinho e formação. Meus pais Ana Maria e Edvaldo, meus irmãos Fábio e Clóvis.

Aos meus grandes amigos Danilo e Otoniel, a quem Deus usou e tem usado para abençoar a minha vida.

Agradeço aos meus colegas e amigos do LCP Fabrício, Nicaellen, Bruno Araújo, Josué, Tarciane, Dayara, Ruyane, Ingrid, Shnaider, Jany Hellen, Valéria, Carlos, Brenda, Edica, Graci, Laiane, Anne, Antônio, Dergival, Flaviane, Marília, Mércia, Rafael, Camila, Tayssa, Manuella, Thigna, Rhaisa, Mônica e em especial a Prof. MSc. Michel, por toda a ajuda. Da mesma forma que, aos meus amigos Erivaldo, Msc. Fátima, Prof. MSc. Renan Lira de Farias.

Agradeço ao Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho, pela oportunidade de aprendizado e cooperação na Universidade Estadual de Maringá. Assim como, aos seus orientandos MSc. Jéssica de Carvalho, Dr. Leandro F. Pinto e Dr. Willyan M. Giufrida.

Agradeço aos professores Dr. Sandro Navickiene, Dr^a. Lisiane dos Santos Freitas, Dr^a. Elisângela de Andrade Passos e Dr. Fabrício Augusto Hansel, por toda contribuição proporcionada ao desenvolvimento e concretização deste trabalho.

Agradecimentos em especial ao grande orientador e amigo Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre, que indiscutivelmente faz parte desta jornada de forma positiva, a quem devo grande admiração e respeito.

Agradecimento ao meu coorientador e amigo Adalberto Menezes Filho, por ter me concedido a oportunidade de iniciar em projetos de pesquisa, sempre com apoio e valiosos ensinamentos. Agradeço a Universidade Federal de Sergipe e ao Programa de Pós-graduação em Química. Bem como, a Universidade Estadual de Maringá pela infraestrutura disponibilizada.

ABREVIações

- Ace – Acenaftileno
- Acf – Acenafteno
- AMM – Alta Massa Molecular
- Ant – Antraceno
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- AOAC – Associação das Comunidades Analíticas, do inglês *Association Of Analytical Communities*
- ASE – Extração por Solvente Acelerado, do inglês *Accelerated Solvent Extraction*
- B[g,h,i]P – Benzo[g,h,i]Perileno
- BaA – Benzo[a]antraceno
- Bap – Benzo[a]Pireno
- Bbf – Benzo[b]Fluoranteno
- Bkf – Benzo[b]Fluoranteno
- BMM – Baixo Massa Molecular
- BTEX – Benzeno, Tolueno, Etil-Benzeno e Xileno
- CA – Corrente Alternada
- CC – Corrente Contínua
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- Cri – Criseno
- D[a,h]A – Dibenzo[a,h]Antraceno

- DNA – Ácido Desoxirribonucleico, do inglês *Deoxyribonucleic Acid*
- IE – Ionização por impacto de Elétrons
- EM – Espectrometria de Massas
- AEM – Agência Europeia de Medicamentos, do inglês *European Medicines Agency*
- ADC – Administração de Droga e Comida, do inglês *Food And Drug Administration*
- DPAF – Departamento de Proteção Ambiental da Flórida, do inglês *Florida Department Of Environmental Protection*
- Fen – Fenantreno
- Flt – Fluoranteno
- Flu – Fluoreno
- GC1 – Grupo de Bacias Costeiras 1
- GC2 – Grupo de Bacias Costeiras 2
- CG/EM – Cromatografia Gasosa/ Espectrometria de Massas
- HA – Hidrocarbonetos Alifáticos
- HCl – Ácido Clorídrico
- HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- CIH – Conferência Internacional Sobre Harmonização, do inglês *International Conference On Harmonization*
- CIAL – Cooperação Internacional de Acreditação de Laboratórios, do inglês *International Laboratory Accreditation Cooperation*
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade

Industrial

Inp – Indeno[1,2,3-c,d]Perileno

TAI – Técnica de Amostragem Isocinética, do inglês *Isokinetic Sampling Technique*

UIQPA – União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês *International Union Of Pure And Applied Chemistry*

K_{ow} – Coeficiente de Partição octanol/ água

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

MAE – Extração Assistida por Microondas, do inglês *Microwave-Assisted Extraction*

MM – Massa Molecular

MRC – Material de Referência Certificado

Naf – Naftaleno

SNV – Sistema Nórdico de Validação, do inglês *Nordic System Validation*

P.I. – Padrão Interno

Pel – Nível de Efeito Provável, do inglês *Probable Effect Level*

Pir – Pireno

ELP – Extração por Líquido Pressurizado, do inglês *Pressurized Liquid Extraction*

PV – Pressão de Vapor

RF – Radiofrequência

R_s – Resolução Cromatográfica

S – Solubilidade

SEMARH – Secretária de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos

EFS – Extração por Fluido Supercrítico, do inglês *Supercritical Fluid Extraction*

MIS – Monitoramento de Íons Seleccionados, do inglês *Single Ion Monitoring*

NEI – Nível de Efeito Inicial, do inglês *Threshold Effect Level*

T_r – Tempo de Retenção

APAEU – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês *United States Environmental Protection Agency*

1. INTRODUÇÃO

Na literatura têm-se uma grande quantidade de estudos para a determinação de contaminantes orgânicos em meio aquático, podendo citar como exemplos bifenilas policloradas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), hidrocarbonetos alifáticos (HA), benzeno, tolueno, etil-benzeno e os xilenos (BTEX). Este interesse é potencializado pelas características nocivas a saúde humana e aos efeitos danosos ao meio ambiente que estes contaminantes podem provocar com sua presença [1-2]. Dos contaminantes citados, neste trabalho os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos receberão destaque.

Estes compostos merecem ênfase por possuírem potencial carcinogênico, mutagênico e teratogênico [3-4]. Além destas características, pode-se ressaltar a importância na análise e determinação de HPA pela possibilidade de utilizá-los como marcadores moleculares para identificação da fonte de poluição em que os mesmos foram produzidos, pois as estruturas dos marcadores moleculares estão ligadas a fonte de sua origem e a identificação do agente poluente pode ser estimada pela presença do marcador [5].

A inserção destes compostos ao meio ambiente pode ocorrer de forma natural (biogênica ou petrogênica), por meio de incêndios florestais, quando ocorrem naturalmente, ou pela maturação lenta de matéria orgânica e diagênese [5]. Outra fonte de contaminação está na entrada destes marcadores de forma antrópica. Das três classes existentes para classificação dos marcadores moleculares, sendo elas os marcadores biogênicos contemporâneos, biomarcadores de fósseis e marcadores antropogênicos, os HPA se enquadram na subclasse dos marcadores antropogênicos, o qual é caracterizado por compostos contaminantes de elevada toxicidade e por ter como uma principal fonte os processos indústrias, tráfego de veículos, queima de combustíveis fósseis, combustão de matéria orgânica, derramamento de óleo, resíduos indústrias, aquecimento doméstico e produção de carvão, que são fontes do tipo pirogênica ou petrogênica [5-8]. Devido abrangência de formas de contaminação, podem ocorrer no ar, água, alimentos, solo e

sedimento, alguns destes contaminantes são listados como prioritários para o monitoramento de poluentes por parte da Agência de Proteção dos Estados Unidos [9-10]. Além disso, estes marcadores moleculares apresentam resistência a degradação biológica, mineralização devido as suas características físico-químicas, o que facilita sua identificação temporal [5].

Ao passo em que os contaminantes são introduzidos no meio aquático, estes são adsorvidos por partículas presentes em águas superficiais, que em seguida, em sua grande parte, são acumulados no sedimento de fundo [11]. O sedimento apresenta importância biológica, servindo como filtro natural para o ecossistema aquático, além de ser o habitat para plantas e animais que vivem nesta região, além de ser fonte de alimento para organismos aquosos [12]. A adsorção dos HPA pelo sedimento está favoravelmente relacionada com o teor de matéria orgânica presente no sedimento, concentração do contaminante, pressão e temperatura [13].

O Estado de Sergipe possui oito Bacias Hidrográficas, sendo elas as bacias do Rio São Francisco, Rio Vaza Barris, Rio Real, Rio Japarutuba, Rio Sergipe, Rio Piauí, Grupo de bacias Costeiras 1 (GC1) e o Grupo de bacias Costeiras 2 (GC2). Os rios Japarutuba, Sergipe e Piauí são rios considerados estaduais, pois suas bacias estão dentro do Estado de Sergipe, exceto por uma pequena área dos rios Sergipe e Piauí, que recobre terras baianas.

A bacia do Rio Piauí possui a segunda maior vazão dentre as oito destacadas anteriormente, a qual possui uma área geográfica de 4.150 km², equivalente a 19% do território estadual e abrange 15 municípios, com uma população de 432.000 habitantes aproximadamente. A bacia está localizada na região sul do estado de Sergipe e a sua maior demanda está direcionada para as cidades de Lagarto e Estância, o uso de suas águas está ligada diretamente a irrigação, mineração, indústrias, consumo humano e animal, pesca, turismo e lazer [14].

Com a importância que esta bacia representa para a população, torna-se evidente a necessidade de avaliação da qualidade de suas águas, já que seu uso está ligado diretamente ao consumo humano e animal, com isso, é imprescindível a determinação dos possíveis contaminantes presentes nesta

que é a fonte de sobrevivência de grande parte da população da região sul do Estado de Sergipe. Para isso diversas técnicas para a determinação destes contaminantes podem ser utilizadas [15], desde que as metodologias de extração, limpeza e fracionamento (*clean-up*) possibilitem obter o máximo do analito contido na amostra com o menor número de interferentes promovendo a melhoria da seletividade e aumento na robustez [16]. A cromatografia em coluna aberta é uma das técnicas mais utilizadas para o *clean-up*, tendo como principais adsorventes sílica-gel e alumina, podendo ser utilizados isoladamente ou em combinação, além da possibilidade de utilizar diferentes níveis de desativação dos seus sítios ativos [17-18].

Uma vez que a amostra esteja “limpa” e em condições de análise, deve-se utilizar uma ou mais técnicas de análise para a determinação qualitativa ou quantitativa, neste quesito destaca-se o método cromatográfico, que tanto pode ser a cromatografia líquida com a utilização do detector ultravioleta (UV), fluorescência e/ou massas, quanto à cromatografia gasosa com o mais comumente utilizado espectrômetro de massas (EM).

Para garantir a confiabilidade dos resultados apresentados e demonstrar que o método proposto satisfaz as necessidades para seu uso, tem-se como necessidade a validação de método analítico, visando atender as exigências de órgãos nacionais e/ou internacionais. Dentre os órgãos que regulamentam o processo de validação de método analítico, temos no Brasil a ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária e o INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial [19]. Internacionalmente, alguns dos órgãos que publicam diretrizes para técnicas de validação de método são ISO - Isokinetic Sampling technique, ILAC - International Laboratory Accreditation Cooperation, AOAC - *Association of Analytical Communities* and IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry [20].

Igualmente importante a revalidação deve ser realizada após um período de tempo em que o método tenha sido validado, seguido de modificações no próprio método analítico, modificações no equipamento, devido seu uso, troca de componentes ou alterações no fornecedor de reagentes [19]. Portanto,

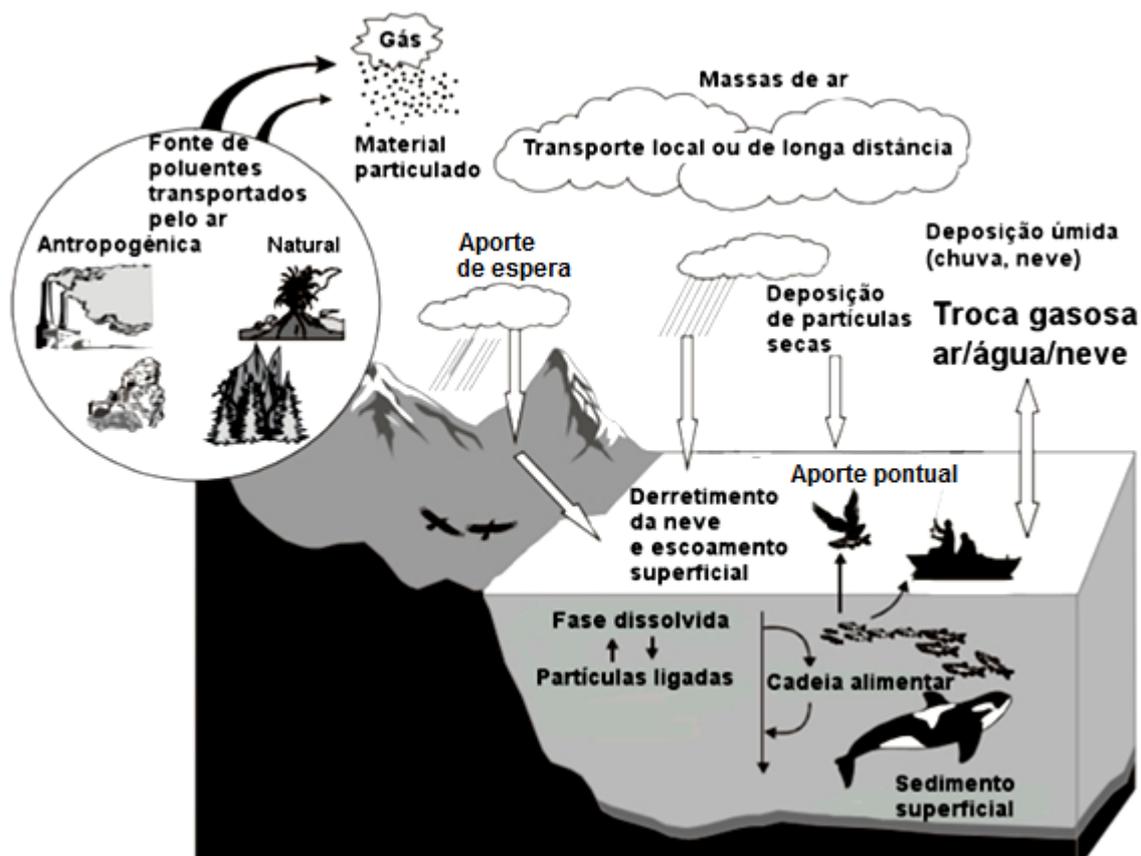
neste estudo, foram determinados 16 HPA prioritários naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-c,d]perileno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo [g,h,i]perileno em amostras de sedimento, utilizando a técnica de extração por agitação por ultrassom, fracionamento com coluna aberta e determinação por cromatografia gasosa/espectrometria de massas (CG/EM), o qual foi baseado no método validado por Santos (2011) [21].

1.1. Contaminações ambientais - poluentes orgânicos persistentes (pop) em sedimento

Devido a demanda e conseqüente oferta de novos produtos químicos industrializados após a Segunda Guerra Mundial, uma grande diversidade de compostos químicos utilizados nas indústrias, agricultura e no controle de doenças ocasionou a entrada e acúmulo de poluentes que trazem risco a saúde humana e ao meio ambiente [22]. O aporte em ambientes aquáticos destes contaminantes pode ocorrer por precipitação atmosférica, escoamento urbano, efluentes municipais e industriais, além de derramamento ou vazamento de óleo. Grande parte destes contaminantes é enviada diretamente ao ambiente aquático, onde podem encontrar um ambiente estável e propício para acumulação.

Alguns processos de deposição de contaminantes em ambientes aquáticos, como o aporte pontual, que pode ser caracterizado pela introdução acidental ou proposital de poluentes no meio, e aporte de espera, como o processo de lixiviação de contaminantes a partir de locais contaminados, tem grande influência para o ambiente e seu entorno. A deposição de poluentes pode ocorrer de duas formas, via úmida ou seca. A via úmida pode ser exemplificada pela precipitação atmosférica na forma de chuva ou neve, enquanto que a via seca pode ser ocasionada pelo aporte de material particulado sólido diretamente ao meio (Figura 1) [23].

Figura 1 - Processos de deposição de poluentes. **Fonte:** Ross e Birnbaum (2001) [24].



Dentre os poluentes, os contaminantes orgânicos são de grande preocupação. Estes compostos apresentam resistência à degradação biológica [22], além de características que os tornam nocivos, tais como hidrofobicidade, baixa reatividade no meio ambiente e bioacumulação nos tecidos dos organismos vivos [25].

Para alguns dos contaminantes orgânicos, após o aporte no ambiente aquático, pode ocorrer a acumulação destes através da interação destas moléculas hidrofóbicas com o material orgânico. Desta forma, o sedimento apresenta-se como principal destino dos poluentes orgânicos em sistemas aquáticos [26-27]. Esta propensão para acumulação de certos poluentes orgânicos pode ser evidenciada desde o processo de síntese do sedimento. Este pode ocorrer através do material particulado presente no meio aquático ou gasoso, ou através da decomposição de matéria orgânica, que são adsorvidas

por partículas sólidas (por exemplo, frústulas diatomáceas e carbonato de cálcio), formando um material de superfície de composição orgânica e estrutura química complexa. Em sedimento, a matéria orgânica é formada principalmente, por produção biológica [27-29].

Torna-se necessário salientar que este processo de formação sofre influência do fluxo da água e efeito da maré, o que proporciona a diferenciação entre sedimento de uma mesma região [30]. Estes efeitos também são responsáveis por influenciar a adsorção de contaminantes orgânicos no sedimento, uma vez que alteram as características físico-químicas, tal como a salinidade, que pode ser aumentada ou diminuída de acordo com o fluxo da água ou por efeitos climáticos [31-32]. Em estudo realizado por Oh *et al.* [33], a solubilidade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água foi diminuída com o aumento da salinidade do meio aquoso de forma linear.

Outro fator importante em análises de poluentes em sedimento é a avaliação do tamanho das partículas. Em estudo realizado por Benlahcen *et al.* [34], sedimentos com características mais lamosas apresentaram maiores concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, enquanto que o aumento do tamanho da partícula proporciona uma diminuição da área superficial disponível para adsorção destes contaminates. A avaliação do tamanho das partículas do sedimento pode ser feita de acordo com a escala granulométrica de Wentworth apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Escala de classificação granulométrica para sedimentos. **Fonte:** CONAMA (2004) [35].

Classificação	Diâmetro	
	Phi (φ) ^a	(mm)
Areia muito grossa	-1 a 0	2 a 1
Areia grossa	0 a 1	1 a 0,5
Areia media	1 a 2	0,5 a 0,25

Areia fina	2 a 3	0,25 a 0,125
Areia muito fina	3 a 4	0,125 a 0,062
Silte	4 a 8	0,062 a 0,00394
Argila	8 a 12	0,00394 a 0,0002

^a Phi (ϕ) corresponde a unidade de medida do diâmetro da partícula do sedimento, cuja equivalência em milímetros (mm) é apresentada na terceira coluna exposta acima.

A contaminação dos sedimentos ocorre principalmente no transporte do material particulado contaminado rio abaixo em direção à saída da bacia hidrográfica, onde é acumulado. Essa formação sedimentar também pode ocorrer em áreas de baixa energia, bem como em zonas de baixa corrente e baixa velocidade das águas, possibilitando taxas de acumulação de sedimentos relativamente contínua. Isso decorre ao baixo nível de perturbação do meio a estas condições, geralmente o alargamento da bacia hidrográfica pode ocasionar estes resultados [30].

Com isso, os efeitos comentados anteriormente são mais intensos nas zonas estuarinas, pois se referem a zonas de mistura das massas ribeirinhas e das águas costeiras do oceano, que apresentam gradientes espaciais e temporais de temperatura, salinidade e concentração de matéria orgânica dissolvida [31].

Por se tratar de uma matriz presente no meio de subsistência de grande parte da população que reside na região estudada, apresentando uma grande diversidade de compostos que possuem capacidade nociva ao meio ambiente e ao ser humano, o estudo de contaminantes apresenta grande importância social e econômica à região estudada, estes dados devem ser usados para avaliar o efeito da presença destes contaminantes de forma espacial e temporal ao meio [27,30, 36-37].

Dentre os poluentes orgânicos persistentes, os HPA apresentam grande interesse em estudo, por possuírem as características nocivas destacadas anteriormente [38-44]. Além de fazer parte de uma lista adicional de quatro

classes de compostos no acordo da Convenção de Estocolmo, um acordo internacional juridicamente vinculativo no ano de 2001 [22].

1.2. Influência das propriedades físico-químicas dos HPA na contaminação de sedimento

Assim como as propriedades do adsorvente, as propriedades físicas e químicas do sorbato (HPA) são determinantes no processo de bioacumulação [45]. Após o aporte destes contaminantes no ambiente aquático ocorrerá a distribuição nas diferentes fases existentes, tais como materiais dissolvidos, colóides, partículas em suspensão, sedimentos superficiais e biota. Esta distribuição será regida pelas diferentes características físico-químicas apresentadas por estes compostos, características tais como polaridade, solubilidade em água, pressão de vapor e coeficiente octanol/ água (K_{OW}) [46] (Tabela 2) .

Como podem ser observados na Tabela 2, estes compostos apresentam-se com baixa polaridade, pois suas estruturas são formadas unicamente por carbono e hidrogênio. Dessa forma, sua solubilidade em água varia entre altamente insolúveis para os compostos de maior massa molecular (Dibenzo[a,h]antraceno - MM 278), a pouco solúveis para os compostos de menor massa molecular (Naftaleno - MM 128), o que indica uma maior tendência de adsorção dos compostos de maior peso molecular em uma matriz com maior teor de matéria orgânica [47].

Estes compostos são caracterizados como semivoláteis evidenciado pela pressão de vapor. A volatilidade é inversa à massa molecular. Os compostos de maior peso molecular apresentam-se como pouco voláteis [46].

Além disso, de acordo com seus valores de K_{OW} , estes compostos podem ser classificados como lipossolúveis [46], o que concede a natureza hidrofóbica, principalmente com o aumento da massa molecular, aumentando a tendência destes compostos serem adsorvidos em material orgânico sólido em água e conseqüentemente precipitado no fundo de rios, lagos e mares e incorporados ao sedimento [48].

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos HPA. **Fontes:** Tobiszewski e Namieśnik (2012) [49]; Beasy e Ellison (2013) [50].

HPAs	Número de anéis	MM (g mol ⁻¹)	S (mg L ⁻¹)	PV (P _a)	K _{ow}
Naftaleno	2	128	31	10,4	3,37
Acenaftileno	3	150	16,1	0,9	4,10
Acenafteno	3	154	3,8	0,3	4,00
Fluoreno	3	166	1,9	0,09	4,18
Fenantreno	3	178	1,1	0,02	4,57
Antraceno	3	178	4,5.10 ⁻²	0,001	4,54
Fluoranteno	4	202	0,26	0,00123	5,22
Pireno	4	202	0,132	0,0006	5,18
Benzo[a]Antraceno	4	228	1,10.10 ⁻²	2,80.10 ⁻⁵	5,91
Criseno	4	228	nd	5,70.10 ⁻⁷	5,75
Benzo[b]Fluoranteno	5	252	1,50.10 ⁻³	nd	6,60
Benzo[k]Fluoranteno	5	252	8,00.10 ⁻⁴	5,20.10 ⁻⁸	6,80
Benzo[a]Pireno	5	252	3,80.10 ⁻³	7,00.10 ⁻⁷	6,06
Indeno[1,2,3-c,d]Perileno	6	278	nd	nd	6,60
Dibenzo[a,h]Antraceno	5	276	6,00.10 ⁻⁴	3,70.10 ⁻¹⁰	6,75
Benzo [g,h,i] Perileno	6	278	2,60.10 ⁻⁴	nd	7,04

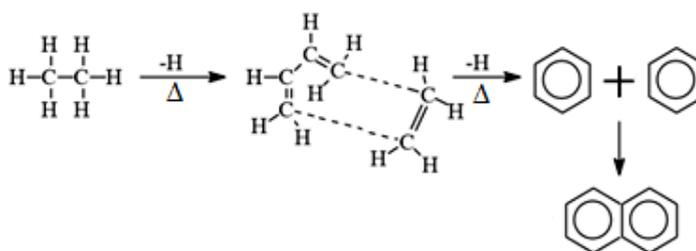
MM – massa molecular; S- solubilidade; PV- pressão de vapor; Kow- coeficiente octanol-água; nd – não determinado.

1.3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e toxicidade em seres vivos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos apresentam-se como poluentes orgânicos persistentes ubíquos e xenobióticos no ambiente, formados por dois ou mais anéis de benzeno fundidos e/ou moléculas pentacíclicas organizadas de diversas formas [32,51-52].

Estes contaminantes têm como principal fonte de formação a síntese pirolítica. Os HPA de menor massa molecular podem ser formados a partir de compostos com estrutura simples, como o metano, em um sistema com deficiência de oxigênio e temperaturas excedendo 500°C, onde ocorre a quebra das ligações carbono-hidrogênio e carbono-carbono para a formação de radicais livres. Com a formação destes radicais ocorre o processo de desidrogenação, que logo se recombina formando estruturas de anéis de arila resistentes a degradação. Este processo apresenta preferência na formação de HPA, que segue a seguinte ordem de prioridade: Aromáticos> Ciclo olefinas> olefinas> parafinas [53]. O processo descrito anteriormente está representado na Figura 2.

Figura 2 - Processo básico para formação de anéis aromáticos a partir do etano. **Fonte:** Adaptado de Ravindra *et al.* (2008) [54].



A formação de HPA mais pesados ocorre em temperaturas mais elevadas, onde os compostos orgânicos são “quebrados” formando compostos mais estáveis no processo de pirosíntese. Estes HPA são menos alquilados e suas moléculas contêm mais anéis aromáticos do que HPA de origem petrogênica

[49]. Outra possível síntese de HPA pode ocorrer pela queima de matéria orgânica que possibilita o “craqueamento” dos alcanos superiores presentes nos materiais vegetais. Este procedimento de pirólise promove a formação de moléculas menores e de radicais menos estáveis [55].

Os HPA não se apresentam cancerígenos e/ou mutagênicos, contudo apresentam reações para a formação de produtos metabólicos que ao serem absorvidos pelo organismo os tornam aptos para assim conduzirem o aparecimento de determinados tipos de células cancerígenas ou provocarem mutações [56].

Os efeitos que estes metabólitos ocasionam promovem aumento ou diminuição na formação de adutos do DNA com os HPA provocando danos ao DNA, sejam eles produzidos por reações unitárias entre HPA e DNA, reações entre misturas binárias de HPA com DNA ou misturas complexas de HPA com o DNA [57].

Chen e White [28] consideraram que os HPA que apresentam dois ou três anéis apresentam baixa toxicidade, enquanto que os HPA com mais anéis apresentam maior potencial carcinogênico e mutagênico, quando ocorre a exposição crônica. As agências: Agência Internacional de Pesquisas sobre Câncer (IARC) e Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA) classificam os HPA de acordo com evidências experimentais observadas em humanos e animais para determinação do grau de periculosidade apresentado por estes compostos. Na Tabela 3 são apresentadas as classificações para alguns compostos.

Tabela 3 - Classificação para alguns HPA de acordo com o agrupamento realizado pela IARC e USEPA, para compostos avaliados para carcinogenicidade. **FONTE:** Netto *et al.* (2007) [47]; IARC (2010) [3].

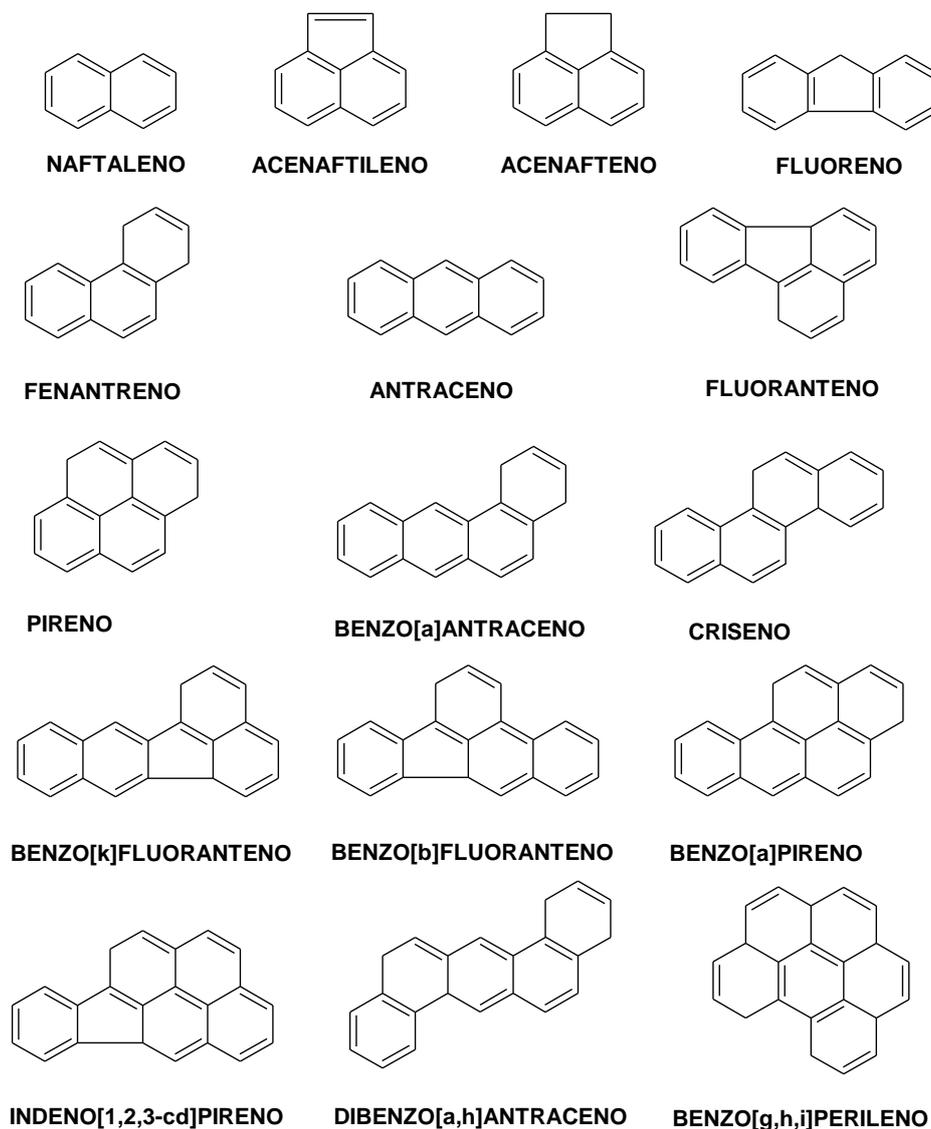
Composto	IARC	Potencial Carcinogênico	Potencial Mutagênico	Potencial Genotóxico
Antantreno	Grupo 3	I	+	I
Antraceno	Grupo 3	N	-	N
Benzo[a]antraceno	Grupo 2A	S	+	S
Benzo[a]pireno	Grupo 2A	/	/	/
Benzo[b]fluoranteno	Grupo 2B	/	/	/
Benzo[g,h,i]perileno	Grupo 3	L	+	I
Benzo[k]fluoranteno	Grupo 2B	/	/	/
Coroneno	Grupo 3	L	+	I
Criseno	Grupo 3	L	+	L
Dibenzo[a,h]antraceno	Grupo 2A	/	/	/
Fenantreno	Grupo 3	I	+	L
Fluoranteno	Grupo 3	N	+	L
Fluoreno	Grupo 3	I	-	L
Indeno[1,2,3-cd]pireno	Grupo 2B	S	+	I
Pireno	Grupo 3	N	+	L
Trifenileno	Grupo 3	I	+	I

Grupo 2A – Apresenta evidência limitada de carcinogênese em humanos e provas suficientes de carcinogenicidade em animais experimentais; Grupo 2B – Apresenta evidência limitada de carcinogênese em humanos, menos de provas suficientes de carcinogenicidade em animais experimentais; Grupo 3 – Apresenta evidência de carcinogenicidade inadequada em seres humanos e inadequados ou limitados em animais experimentais; S – Suficientes; I – Insuficiente; L – Limitado; N – Não carcinogênico; (-) – negativo; (+) – positivo; (/) – Não há registro.

Apesar da periculosidade apresentada pela exposição destes contaminantes ao meio ambiente e conseqüentemente ao homem, como observado pelo composto Benzo[a]antraceno que possui características altamente nocivas à saúde e ao meio ambiente, é recorrente a diversidade de áreas contaminadas por HPA em quantidade superior àquele estabelecido por agências de controle ambiental para as diversas matrizes ambientais afetadas, se destacando o ar atmosférico, solo, água (lagos, rios e mar) e sedimento [17,58-59].

Em virtude de seu potencial poluente aos diversos compartimentos ambientais, estes compostos estão incluídos na lista de poluente prioritários pela Agência de Proteção Ambiental Norte Americana [22] e pela comissão Europeia (Regulamento CE n ° 166/ 2006). Estes compostos são apresentados na Figura 3 com suas respectivas estruturas e nomenclatura.

Figura 3 - Estrutura e nomenclatura dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) prioritários. **Fonte:** Do autor.



1.4. Fontes e razão diagnóstica de HPA

Como destacado anteriormente, os HPA possuem duas principais fontes de origem, as fontes naturais e as fontes antrópicas [60].

As fontes naturais se apresentam com menor diversidade que as fontes antropogênicas. Elas normalmente ocasionam a entrada dos HPA no meio ambiente de modo espontâneo e natural, através de betumes, carvão, restos de plantas, queimadas naturais de florestas e pradarias, erupções vulcânicas, entre outras [61]. Em contrapartida, as fontes antropogênicas têm apresentado

na fonte de contaminação petrogênicas não naturais, ou seja, contaminações caracterizadas na exploração e consequentes derrames de óleo bruto ou combustíveis fósseis e nas fontes pirolíticas antrópicas como grande gerador de contaminação por estes compostos. Esta última fonte de contaminação são constituídas pela combustão de matéria orgânica e de combustíveis fósseis [61-62].

Em zonas urbanas este tipo de contaminação pode passar de forma desatenta no processo de lixiviação do asfalto contaminado com vazamento e derramamento de produtos de petróleo, desgastes de pneus e betume de asfalto. Este processo é denominado *runoff* urbano [63]. Zheng *et al.* [64], através de modelagem matemática apontaram este processo de contaminação como uma fonte de difícil determinação, pois apresenta as condições meteorológicas como um fator não pontual que impossibilita o estudo mais apurado, embora a fonte de contaminação apresentar impacto significativo sobre o nível de poluição dos ambientes aquáticos.

Van Metre *et al.* [65], avaliaram o aumento de contaminação em sedimentos de água doce em regiões urbanizadas na América do Norte de forma temporal, concluindo que o aumento da circulação de veículos e o desgaste do asfalto contribuem para a contaminação de HPA, além da associação ao aumento das indústrias e a urbanização.

Para a fonte pirogênica tem-se a combustão incompleta de matéria orgânica como grande fornecedora de HPA para o meio. Na zona rural destacam-se queimadas de florestas, de forma não natural no setor da agricultura, como a queima da palha de cana-de-açúcar. Na zona urbana, o processo de pirólise ocorridos em atividades industriais, utilização de combustíveis fósseis, entre muitas outras é mais evidenciado [8-66].

As fontes de contaminação por HPA são passíveis de determinação, como por exemplo, as de origem petrogênica que são caracterizados por uma elevada predominância de espécies alquiladas, enquanto que HPA com quatro e cinco anéis não substituídos são formados pela queima de combustíveis fósseis [48]. Com isso, é possível observar que o perfil de distribuição do contaminante no meio depende do processo de sua formação.

Em temperaturas menos elevadas, os HPA de menor massa molecular são gerados, enquanto em maiores temperaturas tem como síntese principal os compostos de maior massa molecular [48].

Além da distribuição dos HPA no meio, podemos fazer uso de razões entre eles, que associados a métodos estatísticos multivariados, ajudam na interpretação de suas fontes [49].

Esta técnica apresenta-se bastante difundida na literatura, sendo fundamentada na razão entre compostos mais estáveis e menos estáveis termodinamicamente [8,18, 49, 58]. A diferença entre o calor de formação de isômeros é crucial na diferenciação da fonte de origem de formação de um composto. Como exemplo, podemos citar as razões entre compostos de baixa e alta massa molecular, assim como as razões de compostos específicos como antraceno/fenantreno (ant/fen) que indicam contaminação petrogênica através da existência de uma maior quantidade de fenantreno (composto mais estável), algumas razões utilizadas estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Razões diagnósticas e fontes de contaminação.

Razões de HPA	Faixa de valores	Fonte	Referência
$\Sigma\text{BMM} / \Sigma\text{AMM}$	<1	Pirolítica	[67]
	>1	Petrogênica	
$\Sigma\text{COMB} / \Sigma\text{HPA}$	~1	Pirolítico	[49]
Flt/ (Flt + Pir)	<0,4	Petrogênica	[67]
	0,4 – 0,5	Queima de combustíveis fósseis	
	>0,5	Combustão de carvão, madeira e grama	

BMM – Baixo Massa Molecular; AMM – Alto Massa Molecular; COMB – Combinação entre Flu (Fluoreno); Flt (Fluoranteno), Pir (Pireno), BaA (Benzo[a]antraceno), Cri (Criseno).

1.5. Métodos de extração, *clean-up*, fracionamento e análise de HPA em sedimento

O procedimento para determinação de HPA em sedimento geralmente é constituído por duas etapas. A primeira está relacionada com o preparo e a aplicação do método analítico na amostra, sendo realizados os processos de armazenagem, extração, remoção de interferentes e concentração da amostra para sua devida análise, e a segunda etapa está relacionada com a análise instrumental, em sua grande parte realizada por separação cromatográfica, sendo avaliadas as respostas e quantificadas por padronização interna ou externa [68].

1.5.1. Método de extração

Uma técnica de extração eficiente deve produzir bons resultados dentro de um curto período de tempo com o mínimo de envolvimento do operador. Também deve ser uma técnica de baixo custo e segura tanto para o analista quanto para o ambiente [69]. Deve apresentar eficiência para as várias matrizes, principalmente aquelas que apresentam complexidade como as amostras de sedimento e biota por conter possíveis interferentes como lipídios, que por sua vez reduzem o desempenho de técnicas de análise como CG/EM, devido sua acumulação no injetor, coluna e fonte de ionização [70].

Diferentes técnicas podem ser utilizadas para extração de HPA em sedimento, desde a técnica clássica de extração como a Soxhlet, agitação mecânica, ultrasonicação, até as mais modernas, como extração com fluido supercrítico (SFE), Soxtec (automatização da Soxhlet), extração assistida por microondas (MAE), extração por líquido pressurizado (PLE), ou extração com solvente acelerada (ASE) [71-75].

O preparo do extrato para análise pode ser um processo extensivo, principalmente devido à complexidade da matriz [76]. Como mencionado anteriormente, as matrizes sedimentares podem apresentar uma grande diversidade de componentes que interferem na qualificação e quantificação dos analitos no extrato, que pode fornecer resultados divergentes do real.

Cada método possui suas vantagens e desvantagens, a exemplo do Soxhlet, técnica apresentada como método preferível para a extração de compostos orgânicos semi-voláteis e não-voláteis a partir de matrizes sólidas. Este método também é um método recomendado pela Agência de Proteção Ambiental (USEPA), pois é uma técnica de fácil padronização e com altos valores de recuperação. No entanto, esta técnica possui uma grande desvantagem, pois se opõe a ideia de Química Verde, posto que esta metodologia de extração apresenta elevado consumo de solvente orgânico tóxico (de 100 – 400 mL) e apresenta lentidão na obtenção de seus extratos (em torno de 4 – 48 horas), além de necessitar de um passo para subsequente pré-concentração e limpeza, para análise instrumental. Sendo comumente utilizado para pré-concentração a secagem por rotaevaporação ou secagem em fluxo de nitrogênio e para limpeza da amostra a cromatografia líquida aberta apresenta-se com grande uso [69, 77-78].

A extração por ultrassom apresenta-se como uma técnica eficaz para extração de não voláteis e semivoláteis em matrizes sólidas, contudo seu maior atributo está na redução drástica no tempo de extração, reduzindo-o a 10-30 minutos, além de permitir a redução do volume de solvente na extração quando comparada à técnica de Soxhlet [79].

O ultrassom compreende ondas mecânicas que podem ser transmitidas por quaisquer meios elásticos e causar uma oscilação nas partículas. Quando partículas de oscilação ocorrem em um meio, um distúrbio é causado. Se o distúrbio é repetido periodicamente, ciclos de expansão e compressão viajam através do meio. O movimento de um corpo de vibração é transferido às moléculas do meio, cada uma das quais transmite o movimento a uma molécula adjacente antes de retornar à sua posição original [80-82]. Ciclos de compressão pressionam as moléculas, aproximando-as, enquanto que os

ciclos de expansão as separam. Este efeito é realizado através da criação de ondas longitudinais no encontro de ondas sonoras no meio [80-82]. Em um líquido, o ciclo de expansão é produzido por uma pressão negativa que puxa moléculas distante umas das outras [82].

Se a intensidade do ultrassom é suficientemente elevada, o ciclo de expansão pode criar bolhas ou cavidades no líquido que varia conforme a natureza e pureza do líquido. Como exemplo a água, impurezas altamente solúveis, como o sulfato de sódio e zinco, aumenta a tensão superficial por causa da distribuição de forças de atração de moléculas do soluto. Por outro lado, se as impurezas adicionadas à água são muito menos solúveis, a força intermolecular diminui de forma concomitante da tensão superficial [82-83].

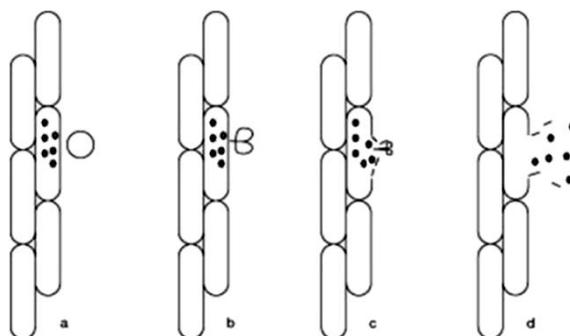
O processo pelo qual as bolhas se formam, crescem e passam por colapso implosivos é conhecido como "cavitação". Este ponto crítico é alcançado durante o ciclo de compressão em que a energia ultrassônica fornecida não é suficiente para reter a fase de vapor na bolha. Como consequência, ocorre a condensação rápida e grandes quantidades de energia são liberadas [80,82].

Uma bolha oscilante pode acumular energia a partir da compressão na forma de calor. Continuando a entrada de energia, a bolha cresce até atingir um tamanho (tipicamente dezenas de μm) em que a estrutura vazia não seja mais estável [83]. Quando a compressão das cavidades ocorre em líquidos irradiados, o colapso é mais rápido do que o transporte térmico. Assim é gerado um "ponto quente" de curta duração localizada no líquido. Se o processo de compressão progredir adiabaticamente no momento em que uma bolha se torna menor são gerados temperaturas e pressão que podem chegar a 5000 K e 2000 atm, respectivamente [82, 84]. Este efeito promove o aumento da reatividade química no meio, causando a extração do analito da matriz para o solvente [80, 85].

Resumidamente, as etapas de extração por ultrassom ocorrem na superfície do material (a), em seguida, durante um ciclo de compressão, esta bolha entra em colapso (b) e um microjacto voltado para a matriz do material é criado (c). A alta temperatura e pressão envolvidas neste processo destroem as paredes da matriz, e o seu conteúdo pode ser extraído para o meio (d), com isso ocorre um

aumento da exposição devido uma maior superfície de contato do solvente com a matriz sólida. Este esquema é representado na Figura 4 [77, 80].

Figura 4 - Esquema do efeito obtido no processo de extração através de cavitação. **Fonte:** Picó (2013) [80].



Segundo Chemat *et al.* [86], a utilização do ultrassom no procedimento de extração tem como consequência o aumento da transferência de massa, a maior penetração do solvente na matriz, a possibilidade de realizar extrações em temperaturas mais baixas e a execução de procedimentos de extração mais rápidos e com maiores rendimentos do extrato.

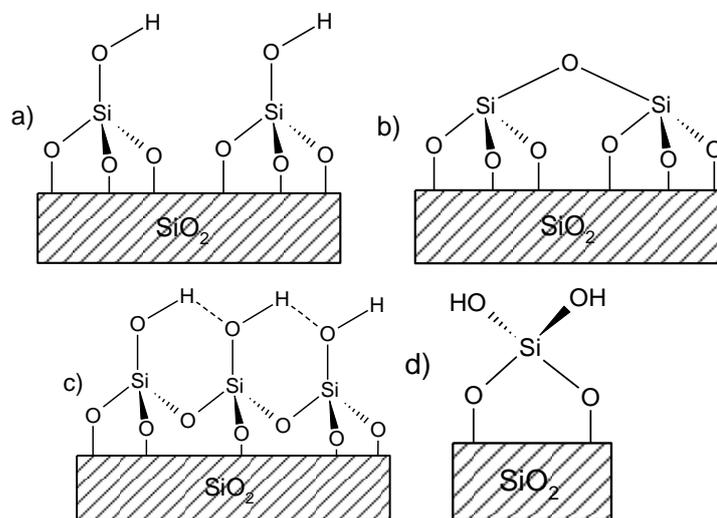
1.5.2. *Clean-up e fracionamento*

A etapa de *clean-up* ou limpeza e fracionamento tem como função a eliminação do máximo possível de interferentes presentes na matriz de análise, além de possibilitar a separação de componentes dos constituintes tais como hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, esteróis, ácidos graxos entre outros que apresentem interações diferentes com o adsorvente [87].

Matrizes sedimentares apresentam muitos interferentes, como por exemplo, o enxofre, pigmentos e lipídios, que podem ser eliminados com técnicas de adsorção em fase sólida, utilizando como adsorventes sílica, alumina e Florisil®.

A sílica, também chamada de sílica gel ou de ácido silícico, possui grupos siloxanos interligados (Si-O-Si) com grupos hidroxilas o que atribui uma superfície ligeiramente ácida e que permite a retenção de compostos básicos. Estas estruturas ácidas podem apresentar diversas conformações estruturais em sua superfície sendo denominadas isoladas, vicinais ou geminais. Estas estruturas são apresentadas na Figura 5 [88-90].

Figura 5 - Estrutura da sílica gel com a representatividade dos grupos silanol livre ou isolada (a); grupo siloxano (b); silanóis vicinais: ligações de hidrogênio (c) e silanol geminal (d). **Fonte:** Adaptado Faria e Airoidi (2000) [91].



A alumina apresenta-se como material cerâmico em diversas formas alotrópicas (estruturais). Sua superfície básica é apropriada para a adsorção de compostos de caráter ácido, tais como ácidos orgânicos, além de possuir estabilidade em pH mais elevado [88].

A utilização destes adsorventes pode ocorrer de forma isolada ou combinada, isto é sílica, alumina e combinação de sílica-alumina. Geralmente, este processo é realizado com a adição de uma pequena quantidade de água no adsorvente. Este procedimento é realizado devido a presença de sítios ativos que apresentam diferentes energias de ativação com uma determinada espécie de soluto, para obtenção de um processo de fracionamento eficiente,

este sítio deve ser ocupado com uma espécie molecular que não possua forte interação com o solvente de eluição [91-92].

Neste sentido, a água e etilenoglicol são as substâncias mais utilizadas para ocuparem estes locais mais ativos. O grau de desativação é avaliado de acordo com a massa de adsorvente utilizado. A eluição deve ser realizada apenas com solventes incapazes de remover espécies fortemente adsorvidas a partir do leito de adsorvente [91].

Além destes adsorventes, o cobre é utilizado para remoção de enxofre presente em sedimentos provenientes de sistemas aquáticos. Alguns autores utilizam na forma de grãos ou de pequenos fios introduzidos na etapa de limpeza ou extração. A eliminação deste interferente apresenta grande importância, pois muitas vezes ele apresenta características redutoras além de interferir na análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massas [76].

1.5.3. Metodologia para determinação de HPA

Das técnicas cromatográficas que utilizam detectores universais convencionais a CG/EM (cromatografia a gás acoplada a espectrômetria de massas) é uma técnica de cromatografia em fase gasosa precisa, rápida e seletiva para a determinação de HPA [93]. O acoplamento da espectrometria de massas com a cromatografia gasosa permite a obtenção de um instrumento de elevada seletividade e eficiência na separação, além de possibilitar a obtenção de informações estruturais [94].

A técnica de CG/EM apresenta-se ideal para análise de HPA. Esta técnica foi utilizada inicialmente com colunas capilares no início de 1960, sendo amplamente aplicada no método de monitoramento de íons selecionados (SIM) para a identificação de compostos voláteis através da comparação de espectros obtidos com espectros armazenados na biblioteca do equipamento [95-96].

A cromatografia gasosa é uma técnica fundamentada na separação de analitos na fase gasosa presentes em uma amostra em consequência de sua

partição entre a fase móvel gasosa e uma fase estacionária líquida ou sólida dentro da coluna [97].

Esta separação física pode envolver processos de absorção, adsorção, eletromigração ou exclusão por tamanho, além de ser determinada pelo equilíbrio, a cinética e as propriedades de transporte do revestimento do filme da coluna [98].

É necessário observar que, especialmente, as propriedades de equilíbrio estão relacionadas à distribuição de um soluto entre a fase móvel e a fase estacionária em qualquer caso. Estas forças intermoleculares ou físicas governam os fenômenos de separação. Forças intermoleculares típicas em cromatografia são: a) a interação iônica, b) forças de Van der Waals, e c) ligação de hidrogênio [98].

A separação de compostos não polares por cromatografia gasosa é proporcionado por forças de van der Waals. Desta forma esta indução de um dipolo depende da capacidade de polarização de uma molécula não polar [98].

Uma diversidade de fases estacionárias é disponibilizada por diferentes fornecedores. Contudo, para análises de compostos de baixa polaridade as colunas com fases estacionárias de polaridade média ou baixa são utilizadas e indicadas, tais como metil-polisiloxano ou fenil-metilpolisiloxano. Estas fases permitem maior retenção de compostos com menor polaridade para assim separá-los com maior eficiência, de acordo com a sua composição na estrutura da coluna [96].

A qualidade de uma separação cromatográfica é regida não apenas pela retenção seletiva dos compostos presentes na mistura, mas também pela capacidade de distinguir os analitos individuais e compostos interferentes [100].

O processo de vaporização da amostra para realização das análises com esta técnica instrumental é possibilitada através do emprego de temperaturas adequadas no sistema de injeção [97].

A amostra vaporizada é carregada para a coluna com auxílio da impulsão de um gás inerte. Segundo Van Leewen e Boer [101] o modo de injeção mais utilizado para determinação contaminantes orgânicos poluentes em nível de

traço é realizado por injeção *splitless*, pois esse modo permite maior transferência de material para a coluna de separação.

Após a devida separação dos analitos na coluna cromatográfica, estes podem ser detectados por diversas técnicas. A cromatografia gasosa/espectrometria de massas apresenta-se como uma das técnicas mais atraentes para as análises de rotina de poluentes orgânicos voláteis. Dentre a grande diversidade de técnicas na análise por espectrometrias de massas, a técnica que utiliza a ionização por elétrons e quadrupolo é a mais popular, pois produz íons moleculares e fragmentos. Isto permite a identificação dos compostos com maior precisão, além de combinar baixo limite de detecção, ampla aplicabilidade e especificidade [102-103].

Esta técnica de detecção é denominada por alguns autores como um filtro de massas, visto que moléculas do analito no estado gasoso são bombardeadas por elétrons energizados (tipicamente 70 eV), através do uso de filamentos aquecidos, conduzindo à geração de íons radicais molecular (M^+) que podem, subsequentemente, gerar fragmentos ionizados [102]. Estes íons são conduzidos por um acelerador de íons para o que alguns autores consideram o coração desta técnica, o quadrupolo, que consiste de quatro hastes metálicas cilíndricas hiperbólicas dispostas paralelamente e alinhadas ajustando a distância de cada haste do eixo central. Um par destas hastes está ligada ao polo positivo de uma fonte variável de corrente contínua (CC) e outro lado a uma corrente negativa. Além disso, de potenciais de corrente alternada (CA) de radiofrequência (RF) variáveis, são aplicadas em cada par de hastes [104].

Como os íons produzidos por esta técnica apresentam baixa energia cinética, estes acabam se tornando sensíveis as mudanças no campo elétrico. Então, as voltagens das correntes contínuas e não contínuas são aumentadas simultaneamente, de acordo com que o processo de transferência de íons ocorre. Por fim, os íons de certo intervalo de razão massa/carga (m/z) alcançam o transdutor e são registrados, como os íons de maior massa molar apresentam menor velocidade de locomoção, esta técnica permite a obtenção de espectros com diferenciação de compostos em até uma unidade [101].

1.6. Validação Do Método Analítico

O processo de validação é utilizado para demonstrar que qualquer procedimento, processo, equipamento, material, atividade ou sistema seja executado como esperado, sob determinado conjunto de condições que permite a precisão necessária, sensibilidade, robustez, além de outros parâmetros que são avaliados de acordo com a necessidade, seguindo orientações da legislação [104]. A validação do método analítico apresenta grande importância, pois agrega grau de confiança não só ao laboratorista, mas também para o usuário, além de produzir resultados confiáveis nos laboratórios [105-106].

No Brasil existem dois órgãos que apresentam orientações para execução do processo de validação voltado para ensaios em laboratório para amostras ambientais, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO).

1.6.1. Seletividade

Este parâmetro está relacionado diretamente com o método de determinação do analito. Um método seletivo produz respostas para vários analitos, distinguindo-os uns dos outros além de quantificá-los [106]. Ele deve possuir a capacidade de separar cada impureza e produto de degradação conhecido ao nível de quantificação e se for o caso em nível de branco (matriz isenta do composto de interesse), separando o pico de interesse e o de impureza [106].

Segundo Vessman *et al.* [108], o uso do termo "seletividade" em Química Analítica evoluiu de forma simultânea ao desenvolvimento de métodos mais sensíveis e exigentes que têm uma capacidade de identificar e quantificar os analitos com um número menor de interferentes que os métodos anteriores foram capazes de fazer.

Alguns autores utilizam o termo especificidade como sinônimo para seletividade. Esta regra é adotada por alguns órgãos que emitem normas para validação de metodologias, tais como ICH (*International Conference on Harmonization*) e NordVal (*Nordic system Validation*), enquanto que a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), AOAC (*Association of Analytical Communities*) e FDA (*Food and Drug Administration*) utilizam o termo seletividade para determinar se um método possui capacidade de analisar determinado(s) analito(s) em uma mistura complexa, sem interferência de outros componentes da mistura [108].

Segundo Skoog *et al.* [97], uma técnica específica é aplicável a para um único analito, enquanto que uma técnica seletiva pode ser executada para uma diversidade de analitos em uma amostra.

Neste trabalho será utilizado o termo seletividade, uma vez que entendido pelo autor como adequado para representação deste parâmetro, utilizando-se do conceito proposto pela IUPAC, podendo ele ser traduzido da seguinte forma:

Seletividade se refere a uma parte do método que pode ser aplicada para determinar uma espécie em particular, na mistura, ou matrizes, sem sofrer interferência de outras espécies de comportamento similar [109]. Enquanto que, o termo especificidade refere-se a métodos ou reagentes que respondam ou reagem com um único analito [97].

A avaliação do parâmetro seletividade deve demonstrar que é possível a identificar uma substância de interesse, mesmo na presença de uma grande quantidade de compostos que possuem propriedades semelhantes ao analito de interesse [108].

Leite (2009) [110] propõe que métodos cromatográficos acoplados ou não podem ser realizada a avaliação da seletividade por acréscimo de padrões ou avaliação de tempo de retenção.

Segundo Leite (2009), [110] a seletividade pode ser avaliada através da resolução cromatográfica (R_S). Este parâmetro reflete o grau com que dois picos são separados [97]. Por não existir um método capaz de eluir

perfeitamente algumas substâncias, o fator de resolução pode ser adotado, caso ocorra a eluição completa ou parcial entre compostos [110].

A determinação de seletividade apresenta grande importância no processo de validação, se a seletividade não for assegurada outros parâmetros como a linearidade, a recuperação e a precisão estarão seriamente comprometidas [111].

1.6.2. Linearidade

Linearidade é a capacidade de um método analítico em produzir resultados que sejam linearmente proporcionais à concentração do analito nas amostras, em uma dada faixa de concentração [111].

Este parâmetro geralmente é expresso em termos da variação em torno do declive da linha de regressão, calculados de acordo com uma relação matemática estabelecida a partir de resultados de testes obtidos por análise de amostras em diferentes concentrações da substância em análise. Os métodos utilizados para observar a variação da concentração podem ser realizados por padronização interna ou externa [105, 111].

Por se tratar de um método para uso científico, recomenda-se que o cálculo seja feito com no mínimo de 5 valores de concentração, que estes estejam dentro de um intervalo definido, em geral do analito a ser determinado no conjunto de amostras [111].

A equação da reta que relaciona as duas variáveis é representada pela Equação 1:

$$y = ax + b \tag{1}$$

Onde:

y = resposta medida (área do pico, etc.);

x = concentração;

a = coeficiente angular = sensibilidade;

b = interseção com o eixo y , quando $x = 0$.

A adequação da curva de calibração é demonstrada pelo coeficiente de correlação linear (R), o valor deste coeficiente não deve ser estatisticamente diferente de 1, observando-se que a inclinação da reta seja diferente de zero [111].

1.6.3. Limite de detecção (LD)

O limite de detecção (LD) de um procedimento analítico é a menor quantidade de um analito em uma amostra que pode ser detectada com um nível aceitável de exatidão e precisão, mas não necessariamente quantificada [105, 111]. Contudo, o *National Committee for Clinical Laboratory Standards* (NCCLS), define o limite de detecção como sendo a menor concentração ou quantidade de um analito que pode ser mostrado de forma confiável para estar presente ou medida sob condições definidas, ou seja, a menor concentração distinguível do ruído ou da amostra que não contenha o analito, também conhecida como branco [112].

O limite de detecção pode ser determinado pela análise de amostras com concentrações conhecidas do analito e estabelecendo o nível mínimo em que o analito pode ser detectado de forma visualmente [20].

1.6.4. Limite de quantificação (LQ)

O Limite de Quantificação (LQ) é a menor quantidade de um analito numa amostra que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão adequada [106]. O método de determinação deste parâmetro, quando considerado o limite de quantificação superior ao limite de detecção e multiplicando o valor do limite de detecção por um fator de 3 a 10 vezes [106, 110].

1.6.5. Exatidão

Este parâmetro analítico, quando aplicada a uma série de resultados de ensaio, implica numa combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos, que podem avaliar o grau de concordância entre o valor medido e o valor verdadeiro. Segundo Krueve *et al.* [113], os erros que ocasionam a disparidade entre os valores reais e os encontrados são causados por uma variedade de imperfeições durante o preparo da amostra, supressão da ionização do analito, instabilidade do analito e outros.

A avaliação deste parâmetro pode ser utilizada para propor uma ferramenta útil para mapear a dependência da precisão sobre o conteúdo do analito na amostra [113].

A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras adicionadas com quantidades conhecidas do analito (*spike*). O composto de interesse pode ser adicionado às amostras em pelo menos três diferentes concentrações, por exemplo, próximo ao limite de detecção, próximo à concentração máxima permissível e em uma concentração próxima à média da faixa de uso do método. A limitação deste procedimento é a de que o analito adicionado não está necessariamente na mesma forma que o presente na amostra, com isso os resultados obtidos quando aplicado o método em uma amostra sem adição do analito sofre alterações positivas ou negativas do seu valor avaliado pela exatidão [107].

A quantidade recuperada pode ser expressa em termos percentuais, obtidos através da Equação 6:

$$\text{Recuperação}(\%) = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (6)$$

Sendo:

C_1 = concentração do analito na amostra fortificada;

C_2 = concentração do analito na amostra não fortificada;

C_3 = concentração do analito adicionada à amostra fortificada [107, 111].

Outra forma de determinação da exatidão está na utilização de material de referência certificado (MRC). Este material apresenta um valor conhecido de concentração, ou uma grandeza qualquer associada ao tipo de material avaliado. Esses valores estabelecidos para este material de referência é determinado por laboratório certificado e seu uso pode ser realizado através da comparação entre os valores estabelecidos com os valores encontrados [107].

1.6.6. Precisão

A precisão de um método analítico é o parâmetro que avalia a proximidade entre as medidas experimentais na mesma amostra. Para a determinação da precisão através repetitividade deve-se observar concordância entre os resultados dentro de um curto período de tempo com o mesmo analista e mesma instrumentação. A repetitividade do método é verificada por, no mínimo, 9 (nove) determinações, contemplando o intervalo linear do método, ou seja, 3 (três) concentrações, baixa, média e alta, com 3 (três) réplicas cada ou mínimo de 6 determinações a 100 % da concentração do teste [111].

Com isso, a precisão do método analítico geralmente é expressa com desvio-padrão relativo, variância ou coeficiente de variação (CV) de diferentes medidas [107, 111].

Especificações de valores estabelecidos para aceitação de um valor de precisão não apresenta unanimidade entre órgãos que oferecem guias laboratoriais para o processo de validação. Enquanto que, *International Conference on Harmonisation (ICH)*, *EURACHEM* e *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* não especificam os critérios de aceitação para a precisão. A *Food and Drug Administration (FDA)* e *European Medicines Agency (EMA)* consideram um valor aceitável para o coeficiente de variação de até no máximo de 15 %. A ANVISA (Agência Nacional De Vigilância Sanitária) SANCO e a diretiva da EU 2002/ 657 estabelecem um valor inferior a 20 % do coeficiente de variação [113]. O coeficiente de variação (C.V., usualmente expresso em %), também conhecido como desvio padrão relativo (DPR), é calculado da seguinte forma (Equação 7):

$$C.V. = DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100$$

(7)

Sendo:

DP = desvio-padrão;

CMD = concentração média determinada.

1.6.7. Robustez

A robustez de um método analítico é a medida da capacidade em permanecer inalterado com pequenas, mas deliberadas alterações dos parâmetros do método, fornecendo uma indicação de sua confiabilidade durante seu uso normal [105]. A robustez do método pode ser avaliada no decorrer de sua validação. Contudo, sua avaliação é realizada quando os demais parâmetros são avaliados, e assim estabelecidos as melhores condições da metodologia.

A avaliação da robustez apresenta complexidade, isto por conta do grande número de parâmetros analíticos que devem e ou podem ser considerados como primordiais para teste. Como forma de auxiliar este parâmetro, devem-se considerar os parâmetros que apresentem maior representatividade na resposta do método. Estas pequenas modificações dependem do método a ser estudado. Convém salientar que quanto maior for a robustez de um método, maior será a confiança desse relacionamento à sua precisão [111].

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimento superficial do complexo estuarino Piauí/Real.

2.2. Específicos

- Validar o método analítico para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimento, com extração por agitação em ultra-som;
- Determinar teor de salinidade, granulometria, matéria orgânica e carbono orgânico e nitrogênio total presente no sedimento do estuário Piauí/Real;
- Aplicar metodologia validada em amostras do complexo estuarino Piauí/Real para a determinação e quantificação de hidrocarbonetos;
- Utilizar de razões diagnósticas entre os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos para estimar as fontes de contaminação do sedimento em estudo.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Área de estudo

O estuário Piauí/Real está localizado na Plataforma de Estância, região do litoral sul do Estado de Sergipe, possuindo 132 km de extensão, com nascente na Serra de Palmares, entre os municípios de Riachão do Dantas e Simão Dias, e desembocando no estuário de Mangue Seco. Suas coordenadas geográficas centrais são: 11°26'S e 37°23'W. Compreende as áreas do Agreste do município de Lagarto e do litoral sul sergipano, abrangendo áreas de cinco municípios sergipanos, sendo eles Itaporanga d'Ajuda, Estância, Santa Luzia do Itanhy, Indiaroba e Jandaíra, possuindo área geográfica de 4.150 km² [114-116].

Este estuário apresenta-se como um complexo formado pelos rios Piauí, Fundo e Real. Sua principal fonte de águas está no rio Piauí, contudo apresenta diversos afluentes com destaque para os de maior porte pela margem direita, os rios Arauá e Pagão, e, pela margem esquerda, os rios Jacaré, Piauítinga, Real e Fundo [114-116].

Esta região apresenta grande importância pela sua diversidade em termos de aspectos físicos, biológicos e socioeconômico, dado que a população residente na localidade margeada pelo complexo estuarino compreende aproximadamente 454.171 habitantes em todo seu percurso [114].

O sistema estuarino apresenta 75,53 km² de ecossistema manguezal com grande parte concentrada na estruturação geográfica Pauí/Fundo. Neste ecossistema são encontradas espécies halofíticas *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* e *Avicennia germanis* por se tratar de um sistema mixohalino (sistema que apresenta águas com salinidade dominada por sais de cloreto de sódio com valores entre 0,5 e 30,0 g/L). Outra característica física da região está na granulometria do sedimento, que é constituído de depósitos de areias litorâneas regressivas, de 8 a 10 m de altitude, representada por três componentes: areia média, fina e muito fina [116].

A região que compreende o estuário Piauí/Real tem recebido uma quantidade crescente de materiais provenientes de indústrias e construção civil. No último levantamento realizado pela Secretária de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos (SEMARH) a região teve um aumento no número de postos de trabalho, chegando a 28 % no ano de 2008 em comparação a 1996. São observadas importantes participações da indústria de produtos minerais não metálicos, produtos alimentícios, bebidas, têxtil e álcool etílico [115].

Devido os exemplos supracitados, esta região tem apresentado crescente desenvolvimento populacional e urbano, o que pode influenciar no aporte de poluentes resultante de efluentes domésticos. De acordo com dados do instituto brasileiro de geografia e estatística (IBGE), em algumas cidades margeadas pelo complexo estuarino, como Santa Luzia do Itanhhy, foram observados aumento populacional de aproximadamente 39 % entre os anos de 1991 e 2014 juntamente com o aumento na frota de veículos movidos a combustível fóssil, sendo observado aumento de 75 % entre os anos de 2005 à 2013 [117]. Contudo, dois municípios apresentam grande taxa de urbanização, sendo eles superiores a 50 % da totalidade de seu território, tal como o município de Estância que apresenta 85 % de sua região urbanizada e

Pedrinhas com 73 % de urbanização [117]. Outros tensores a que esta região está exposta, pode-se destacar o desmatamento dos bosques de mangue para conversão em sistemas de agricultura, aquicultura e estradas [116].

Este complexo apresenta três regiões climáticas nas áreas de abrangência, sendo uma região Subúmida, que pode ser caracterizada como região onde a temperatura varia de 32°C na máxima a 19°C na mínima. Possui também características tais como a evapotranspiração, ou seja, a perda de água do solo por evaporação e plantas por transpiração com média anual de 1300-1400 mm e pluviometria média anual de 1500 mm. A segunda região é considerada de Agreste: com a temperatura variando de 32°C na máxima a 18°C na mínima, evapotranspiração anual de 1200-1300 mm e pluviometria média anual de 900-850 mm e a terceira denominada de região Semiárida: que apresenta variação de temperatura de 36°C na máxima a 16°C na mínima, evapotranspiração anual de 1200 mm e pluviometria média anual de 750 mm. O regime climático desta região é caracterizado por estações chuvosas definidas entre os meses de abril e agosto [114-115].

Este sistema apresenta um valor ecológico enorme por apresentar uma diversidade de flora e fauna, além de ser um gerador de emprego e renda para os moradores desta região, por possibilitar o desenvolvimento de pesca, agregando importância paisagística, cultural, histórica e turística.

3.2. Materiais e reagentes

Para o procedimento de *clean-up* foram utilizados os solventes diclorometano e hexano grau HPLC (Panreac, Espanha), além de micropipeta 10-100µL (Katal), balão de fundo chato (50 mL), sulfato de sódio anidro (VETEC, Brasil), sílica-gel 60 (70–230 mesh; Êxodo científica, Brasil), alumina neutra (70-270 mesh; Sorbtech, sorbent technologies, EUA).

Para o procedimento de limpeza das vidrarias foram utilizados os reagentes acetona grau PA (Êxodo científica, Brasil), hexano grau PA (Proquímicos, Brasil). Para o procedimento de validação que compreendem a etapa de adição

do analito na amostra e preparo de soluções foram utilizados padrões contendo 16 HPA (Naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno [1,2,3-c,d] perileno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo [g,h,i] perileno) (AccuStandard, EUA) em concentração de $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ dissolvido em acetonitrila.

Para a quantificação dos HPA foi utilizada uma solução de padrões internos contendo os compostos Naftaleno- d_8 , Acenafteno- d_{10} , Fenantreno- d_{10} , Criseno- d_{12} e Perileno- d_{12} (AccuStandard, EUA) na concentração de $4000 \mu\text{g mL}^{-1}$ dissolvidos em hexano e como padrão para avaliação de eficiência de recuperação foi utilizado uma solução de compostos denominada *surrogate* contendo p –Terfenil d_{14} (AccuStandard, EUA) na concentração de $2000 \mu\text{g mL}^{-1}$ dissolvido em hexano.

3.3. Equipamentos

Para as determinações cromatográficas foi utilizado um cromatógrafo a gás com detector de massas da marca Shimadzu (Quioto, Japão), modelo GCMS-QP2010 plus, com coluna capilar NST05ms (5 % fenil-95 % polidimetilsiloxano; 30 m x 0,25 mm ID, 0,25 μm de espessura de filme; NST, Brasil). Os demais equipamentos utilizados no preparo das amostras foram balança analítica (Shimadzu, AY220), banho ultrassônico modelo ultracleaner 1400 (Unique), estufa TE-393/1 (Tecnal), liofilizador L101(Liotop), ultra-freezer UFR30 (Liotop), centrífuga (Edutec EEQ – 9904/B), evaporador rotatório (Fisaton – 801) e analisador elementar (CHN-S).

3.4. Limpeza de materiais

A análise de hidrocarbonetos exige cuidado quanto ao procedimento de limpeza e materiais utilizados. Se não for realizado de forma correta, com os

solventes apropriados, podem ocasionar de problemas na interpretação dos resultados finais, principalmente os materiais que entram em contato com o extrato e que são usados nas etapas de concentração [118].

O procedimento de limpeza de materiais foi realizado de acordo com procedimento padrão utilizado pelo Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes.

Toda a vidraria e materiais utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho foram lavados duas vezes com água corrente, em seguida imersos em solução 5 % v/v de detergente concentrado por 24 horas, em seguida enxaguados abundantemente em água, logo após com água destilada. Depois de enxaguados com água destilada os materiais foram lavados com acetona. Após secagem da acetona os materiais foram também lavados com hexano. O material descontaminado foi, então, acondicionado em local adequado com suas extremidades envolvidas com papel alumínio.

Os resíduos de solventes obtidos no processo laboratorial foram armazenados em recipientes adequados e estocados no almoxarifado da universidade.

3.5. Coleta das amostras de sedimentos

Foram coletadas 15 amostras de sedimentos superficiais no estuário do Rio Piauí-Real no Estado de Sergipe, no dia 26 de maio de 2014. Para as coletas foi utilizada uma draga do tipo Petersen para amostragem de sedimento superficial com auxílio de uma embarcação a motor de pequeno porte. A localização dos pontos (Figura 6) foi obtida com o uso de GPS marca Garmin, modelo eTrex 10. O plano amostral envolveu 4 rios da região de forma a estabelecer uma maior representatividade da área de estudo. Os pontos foram distribuídos ao longo do Rio Piauí (Pontos 1-5), Rio Paripueira (Pontos 6-8), Rio Piauítinga (Pontos 9-13) e Rio Real (Pontos 14 e 15). Regiões que compreendem os municípios de Estância e Santa Luzia do Itanhy (Tabela 5).

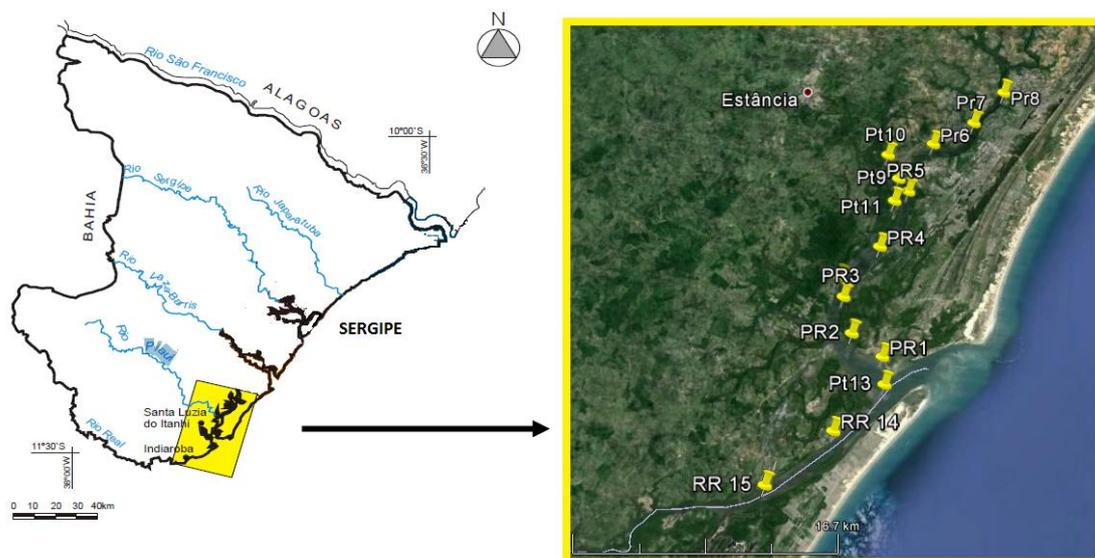
Tabela 5 - Pontos de amostragem e localizações.

Pontos	Localização	Coordenadas Geográficas	
		Latitude S	Longitude O
P1	Foz do Rio Piauí-Real	11°26.562`	37°22.813`
P2	Estrada Porto do Mato	11°25.714`	37°23.986`
P3	Rio Piauí-Jacaré	11°24.376`	37°24.394`
P4	Rio Piauí-Jacaré	11°22.503`	37°23.204`
P5	Encontro Rio Piauí e Rio Fundo	11°20.391`	37°22.294`
P6	Rio Fundo	11°18.542`	37°21.477`
P7	Rio Fundo	11°17.709`	37°19.990`
P8	Rio Fundo	11°16.487`	37°18.914`
P9	Encontro Rio Piauí e Rio Fundo	11°19.906`	37°22.688`
P10	Encontro Rio Piauí e Rio Jacaré	11°18.979`	37°23.153`
P11	Rio Jacaré	11°20.758`	37°22.786`
P12	Trapiche do Castro	11°23.678`	37°24.578`
P13	Entrada Rio Real	11°27.556`	37°22.666`
P14	Travessia Pontal- Mangue Seco	11°29.196`	37°24.368`
P15	Rio Real	11°31.070`	37°26.621`

Aproximadamente 100 g das amostras coletadas foram acondicionadas em recipientes de alumínio previamente limpos e adicionadas de alguns mililitros de diclorometano objetivando prevenir a ação de micro-organismo que sejam capazes de provocar a degradação do material de amostragem. Juntamente com a coleta foram avaliadas turbidez da água com auxílio de um disco de Secchi, profundidade do ponto de coleta e salinidade com auxílio de um

salinômetro de campo nas localizações representadas na Figura 6. Após a coleta, as amostras foram guardadas em caixa térmicas até o armazenamento no laboratório em refrigerador a aproximadamente 4° C.

Figura 6 - Localização da região de estudo e dos locais de amostragem no estuário do rio Piauí – Real. **Fonte:** Carvalho e Fontes [116].



Aproximadamente 100 gramas de cada amostra foram secas por liofilização por um período de 48 horas em um recipiente de alumínio. Em seguida foram armazenadas em um refrigerador a aproximadamente 4°C.

3.6. Avaliação granulométrica

Foram pesados aproximadamente 10 g de sedimento da amostra liofilizada, macerada com auxílio de um grau e pistilo de porcelana. A amostra foi transferida para peneira com malhas de 0,063 mm e peneirada. A amostra foi separada entre fração fina e grossa, sendo a fração fina coletada corresponde a silte+argila e a fração grossa referente a areia.

3.7. Avaliação do teor de matéria orgânica

A avaliação do teor de matéria orgânica foi efetuado seguindo o método descrito por Uncles *et al.* [119] com pequena alteração, sendo realizado a partir da calcinação de aproximadamente 5 g de sedimento a uma temperatura de 500°C por um período de 4 horas. Em seguida, as amostras foram mantidas acondicionadas em dessecador com subsequente pesagem e avaliação de massa perdida. Este procedimento foi realizado em triplicata e avaliado a diferença de massas seguindo a Equação 8.

$$\% M_{\text{ORG.}} = \frac{P_{\text{F}}}{P_{\text{I}}} \times 100 \quad (8)$$

Sendo,

$\%M_{\text{ORG.}}$ – Percentual de matéria orgânica;

P_{F} – Peso final do cadinho após calcinação com a massa de sedimento;

P_{I} – Peso inicial do cadinho com a massa de sedimento.

3.8. Avaliação do teor de carbono orgânico e nitrogênio total

A determinação de carbono orgânico e nitrogênio total foram realizados através de analisador elementar LECO CHN628. Os resultados foram tratados através do Software CHN628 versão 1.30. O equipamento foi operado com o gás hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%) com forno a 950 °C de temperatura.

3.9. Extração e *clean-up* de sedimento

O procedimento de extração e *clean-up* foram executados segundo o protocolo descrito por Santos [21]. Para o procedimento de validação foram pesados aproximadamente 5,0 gramas do sedimento previamente liofilizados

em um tubo de ensaio de tampa rosqueável. Em seguida foram adicionados 100 µL de padrão surrogate de HPA (p-terfenil-d₁₄), além de 0,8 mL de diclorometano para promover a contaminação de todo o sedimento uniformemente. Enquanto que, para o procedimento de análise de amostras coletadas no estuário Piauí-Real foram adicionados a amostra 100 µL de solução de padrão surrogate de HPA e um volume adequado de diclorometano que possibilitasse condicionar toda a amostra de sedimento. A amostra, então foi agitada e deixada em repouso por aproximadamente 15 h para obtenção de matriz seca.

Após a secagem do solvente, foram adicionados 6,0 mL de diclorometano ao tubo de ensaio. Feito isso a extremidade superior do tubo foi coberta com papel alumínio, tampada e em seguida a amostra foi agitada manualmente para homogeneizar o sedimento com o solvente de extração.

A amostra foi levada ao ultrassom para extração dos HPA por um período de 30 minutos. Após este período as amostras foram centrifugadas a 1000 rpm por 1 minuto, e o sobrenadante foi transferido para um balão de fundo redondo com boca esmerilhada. O procedimento de extração foi repetido por mais duas vezes.

Nos extratos recolhidos foi adicionada uma pequena quantidade de cobre previamente ativado para remoção de resíduos de enxofre da amostra. O volume da amostra foi concentrado a aproximadamente 2,0 mL, utilizando um evaporador rotativo (80 rpm a 40°C). Ao extrato foram adicionados 8,0 mL de n-hexano e novamente concentrado a 2,0 mL, a fim de manter o extrato com o mesmo solvente aplicado ao processo de *clean-up* para a obtenção da primeira fração.

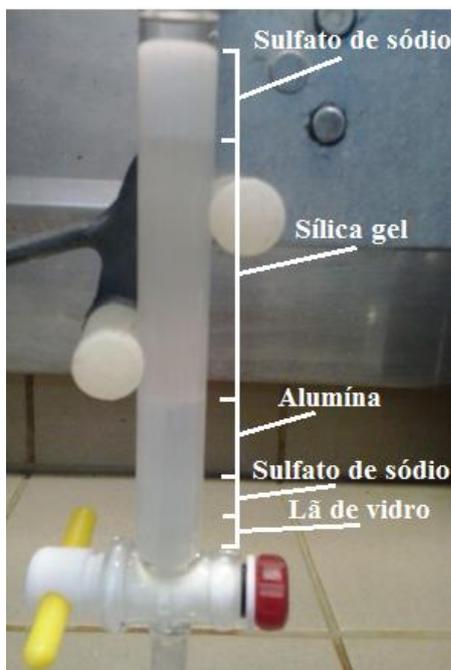
Para o processo de *clean-up*, foram empacotadas colunas contendo em sua base lã de vidro, sulfato de sódio (0,5 g), alumina (1,0 g), sílica-gel (2,0 g) e novamente sulfato de sódio (0,5 g) para impedir que ao adicionar a amostra na coluna de *clean-up* ocorra a deformação da superfície plana da sílica (Figura 7). Os adsorventes sílica-gel e alumina neutra foram previamente calcinados a 400°C por um período de 4 horas e desativados (2 % para a alumina e 5 % para a sílica-gel) com água ultra-pura por um processo de agitação durante 10

minutos em um evaporador rotativo, enquanto que o sulfato de sódio foi realizado o processo de remoção de matéria orgânica nas mesmas condições que os demais adsorventes.

O procedimento para obtenção de coluna empacotada (Figura 7) foi realizado como descrito abaixo:

1. Lavar a coluna de vidro com diclorometano;
2. Adicionar lã de vidro na base da coluna e lavar com diclorometano, deixando a torneira aberta;
3. Adicionar sulfato de sódio para nivelar a base da coluna;
4. Adicionar diclorometano em aproximadamente 5 cm da base da coluna, deixando a torneira fechada;
5. Adicionar lentamente 1,0 g de alumina neutra desativada a 2 % na coluna com a torneira fechada, de maneira que não haja formação de bolhas ou rachaduras, após a limpeza das paredes da coluna foi aberta a torneira;
6. Homogeneizar 2,0 g de sílica-gel desativada a 5 % com diclorometano em um béquer para a formação de gel e lentamente adicionar na coluna com a torneira aberta para auxiliar na compactação;
7. Adicionar sulfato de sódio anidro, e escoado o excesso de solvente, sendo cessado ao atingir o nível do sulfato de sódio.

Figura 7 - Coluna para clean-up empacotada.



Após a eluição de todo o diclorometano, foram adicionados mais 10,0 mL de n-hexano com o intuito de preparar a coluna para receber o extrato da amostra.

À coluna foi então adicionada cuidadosamente 2,0 mL do extrato com auxílio de pipeta *Pasteur*, em seguida foi lavado o recipiente que continha a amostra e transferido para a coluna de *clean-up*. Após isso, foi realizada a eluição do extrato através da coluna com 8,0 mL de n-hexano para a obtenção da fração denominada F1 referente aos hidrocarbonetos alifáticos, em seguida 20 mL de diclorometano/ hexano (1:1, v/ v) para eluição da fração F2 referente aos HPA.

Estas frações foram então concentradas a aproximadamente 1,0 mL e adicionado a fração F2 volume de 50 μ L da solução de padrões internos de HPA. Após isso, foram armazenados em frascos de 1,5 mL para análise por cromatografia gasosa/espectrometria de massas.

3.10. Tratamento de dados

3.10.1 Avaliação de recuperação

Para realizar o cálculo de eficiência da recuperação, foi utilizada a equação descrita por Santos [21] (Equação 9). No numerador desta equação está a razão entre a área do analito com fortificação antes do processo de extração dividida pela área do respectivo padrão interno, enquanto que no denominador está a área do analito com fortificação da amostra após o processo de extração dividida pela área do respectivo padrão interno. Desta forma, é possível evitar a quantificação influenciada pelo efeito de matriz presente na amostra, uma vez que a razão que se encontra no denominador será considerada cem por cento, pois sua concentração não sofrerá alteração até o momento de análise no cromatógrafo.

$$\%R = \frac{\frac{\text{Área do analito (fortificação pré-extração)}}{\text{Área do Padrão Interno}}}{\frac{\text{Área do analito (fortificação após extração)}}{\text{Área do Padrão Interno}}} \times 100 \quad (9)$$

3.10.2 Avaliação de robustez

Para a construção dos gráficos de Pareto foi utilizado software de estatística STATISTICA 8.0 (*StatSoft, Inc. USA, 2004*). Este gráfico foi obtido através da plotagem dos valores obtidos para os efeitos da variação de cada fator, onde apresenta um efeito crítico representado verticalmente, possibilitando observar que fator apresenta efeito significativo para os resultados obtidos para razão área do HPA por área do padrão interno.

3.10.3 Construção da curva de calibração

A construção das curvas de calibração foi realizada através do método de mínimos quadrados, com auxílio do software Software Microsoft Excel ®. A relação entre a razão área do analito pela área do padrão interno e a concentração de HPA foi utilizada para estimar os coeficientes de correlação linear, coeficiente angular e linear.

3.10.4 Avaliação de correlações

A avaliação das correlações de Pearson foi realizada através da utilização do Software Microsoft Excel ®. Foram avaliadas as variáveis físico-químicas do estuário Piauí-Real salinidade, matéria orgânica, Σ HPA, carbono orgânico e granulometria.

3.11. Procedimento de ativação cobre

No procedimento de extração, outros compostos podem ser extraídos juntamente com os poluentes de interesse, tais como pigmentos, macromoléculas biogênicas, lipídios ou enxofre. O procedimento de adição direta de cobre em pó ou pequenas quantidades de limalhas de cobre ativado no solvente de extração removerá o enxofre da solução [120-121].

O procedimento realizado para ativação do cobre metálico foi realizado como descrito abaixo:

1. Transferir pequenos pedaços de cobre para a um béquer contendo uma solução de ácido clorídrico (HCl) 10 % e agitar em ultrassom por 10 minutos;
2. Retirar o metal do recipiente e lavar com água destilada por três vezes, enquanto que a solução de HCl foi descartada em recipiente adequado;
3. Enxaguar o cobre com acetona P.A. e hexano P.A. separadamente por mais três vezes;
4. Transferir o cobre para frasco de vidro contendo hexano grau HPLC.

3.12. Condições cromatográficas de análise

As condições cromatográficas foram otimizadas para obtenção de um método com boa resolução e com tempo reduzido de análise.

As análises dos HPA foram realizadas em um cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas da marca Shimadzu, modelo GC-MS-QP 2010 plus com a programação de temperatura e condições cromatográficas apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições cromatográficas utilizadas nas análises da fração de HPA.

Parâmetro	Condição
Temperatura do injetor	300 °C
Temperatura da interface	300 °C
Fonte de íons	280 °C
Gás de arraste	Hélio (99,995 %)
Vazão do gás de arraste	0,69 mL min ⁻¹
Injeção	Modo Splitless por 1,0 min.
Volume de injeção	1,0 µL
Modo de operação do espectro de massas	Modo SIM, com ionização por elétrons (70 eV)

Foi utilizada a seguinte programação de temperatura: 40°C por 2 min de isoterma, 40 – 100°C a 35°Cmin⁻¹, 100 – 260°C a 8°C, com isoterma de 1 min, 260 – 320°C a 9°C min⁻¹, com isoterma de 3 min.

Os compostos de interesse (HPA, padrões internos e surrogate) foram identificados pelos seus íons de determinação e quantificação além do tempo de retenção (t_R) de soluções padrão certificadas no CG/EM. Os HPA foram divididos em cinco grupos de acordo com seu respectivo padrão internos (Tabela 7).

Tabela 7 - HPA, padrão interno e surrogate, tempo de retenção, m/z para quantificação e identificação.

Composto	t_R (min)	Íon de quantificação (m/z)	Íon de identificação (m/z)	Padrão interno
Naftaleno	8,92	128	129, 127	Naftaleno-d ₈
Naftaleno-d ₈	8,92	---	136	
Acenaftileno	12,93	152	151, 153	Acenafteno-d ₁₀
Acenafteno	13,42	154	153, 152	Acenafteno-d ₁₀
Fluoreno	14,92	166	165, 167	Acenafteno-d ₁₀
Acenafteno-d ₁₀	13,32	---	164	
Fenantreno	17,72	178	179, 176	Fenantreno-d ₁₀
Antraceno	17,88	178	176, 179	Fenantreno-d ₁₀
Fluoranteno	21,27	202	101, 203	Fenantreno-d ₁₀
Fenantreno-d ₁₀	17,64	---	188	
P-Terfenil-d ₁₄	22,53	---	244	Criseno-d ₁₂
Pireno	21,92	202	200, 203	Criseno-d ₁₂
Benzo[a]Antraceno	25,73	228	229, 226	Criseno-d ₁₂
Criseno	25,84	228	226, 229	Criseno-d ₁₂

Criseno-d ₁₂	25,73	---	240	
Benzo[b]Fluoranteno	28,95	252	253, 125	Perileno-d ₁₂
Benzo[k]Fluoranteno	29,02	252	253, 125	Perileno-d ₁₂
Benzo[a]Pireno	29,80	252	253, 125	Perileno-d ₁₂
Indeno[1,2,3-c,d]Perileno	32,44	276	138, 277	Perileno-d ₁₂
Dibenzo[a,h]Antraceno	32,51	278	139, 279	Perileno-d ₁₂
Benzo [g,h,i] Perileno	33,07	276	138, 277	Perileno-d ₁₂
Perileno-d ₁₂	29,92	---	264	

3.13. Validação de método

A validação do método consistiu na avaliação dos seguintes parâmetros analíticos: seletividade, linearidade, limites de detecção e quantificação, recuperação, precisão e robustez.

3.13.1. Seletividade

A seletividade foi avaliada através de observações da separação dos HPA presentes nas amostras preparadas em solvente n-hexano e extrato da matriz, além de comparação dos tempos de retenção dos compostos nos cromatogramas. Foi analisada duas soluções injetadas em triplicata de concentração de 250 ng mL⁻¹ preparadas em solventes n-hexano e extratos da matriz no modo de monitoramento de íons selecionados (SIM).

Em seguida foi avaliado a resolução (R_s) para os picos do cromatograma obtido a partir da análise de uma solução padrão de HPA de concentração 250 ng mL⁻¹ em n-hexano e na matriz sedimentar, utilizando a Equação 9 [110]:

$$R_S = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{(Wb1 + Wb2)} \quad (9)$$

Onde:

t_{R1} = Tempo de retenção do composto 1,

t_{R2} = Tempo de retenção do composto adjacente ao composto 1,

$Wb1$ = Largura da base do composto 1,

$Wb2$ = Largura da base do composto adjacente ao composto 1.

3.13.2. Linearidade

A linearidade foi estabelecida através de diluições de uma solução com concentração igual a $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ contendo os 16 HPA avaliados em concentrações diferentes. Foi então, construída uma curva de calibração para cada composto com auxílio do software Microsoft Excel®, comparando-se a razão entre a área do composto alvo e a área do respectivo surrogate *versus* as concentrações avaliadas. Assim, obtendo as equações da reta para cada composto. Para estas curvas de calibração foram preparadas soluções com intervalo de 5,0 a 1000 ng mL^{-1} , sendo utilizado o método de padronização interna, como apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 - Diluição das amostras de padrão para obtenção das curvas de calibração.

Pontos da Curva	Surrogate	Padrão HPA	P.I.
[A]	[A]	[A]	[A]
(ng mL^{-1})			
5	0,5	0,5	0,5
10	0,5	0,5	0,5

25	0,5	0,5	0,5
50	0,5	0,5	0,5
100	10,0	10,0	0,5
250	10,0	10,0	0,5
500	10,0	10,0	0,5
750	10,0	10,0	0,5
1000	10,0	10,0	0,5

[A] - Concentração; P.I. – Padrão interno.

3.13.3. Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção foi determinado pelo método visual realizando análises de diluições de soluções padrão em triplicata com concentrações conhecidas dos HPA. O valor do LD foi estabelecido quando não sendo possível a distinção entre a área do analito e o ruído. Enquanto que o limite de quantificação foi atribuído um fator 3 vezes superior ao limite de detecção para cada composto [110].

3.13.4. Precisão e exatidão

A precisão e a exatidão foram avaliadas por ensaios de recuperação por meio de extrações de sedimento em três níveis de fortificação (5, 50 e 150 ng g⁻¹) em dias alternados (Tabela 9). A avaliação da recuperação foi realizada através da equação utilizada por Santos [21] (Equação 10).

Tabela 9 - Ensaios para determinação de recuperação, precisão e exatidão.

Dia de análise	Massa de sedimento (g)	Fortificação (ng g ⁻¹)	Contaminação com Surrogate (ng g ⁻¹)	Concentração do P.I. (ng mL ⁻¹)
1	5,0	5,0	5,0	25,0
1	5,0	5,0	5,0	25,0
1	5,0	50,0	50,0	25,0
2	5,0	50,0	50,0	25,0
2	5,0	150,0	150,0	25,0
2	5,0	150,0	150,0	25,0
3	5,0	5,0	5,0	25,0
3	5,0	50,0	50,0	25,0
3	5,0	150,0	150,0	25,0

3.13.5. Robustez

Para determinação da robustez foi utilizado um teste com planejamento fatorial de duas variáveis com dois pontos centrais, totalizando seis experimentos. Foram avaliados duas variáveis, teor de matéria orgânica da amostra e nível de desativação da sílica-gel (Tabela 10).

Tabela 10 - Variáveis e condições das variáveis avaliadas.

Variáveis	Limites		
	Limite inferior	Limite Central	Limite superior
	(-)	(0)	(+)
Teor de matéria orgânica da amostra	2,62 %	9,37 %	16,26 %
Nível de desativação da sílica	4,5 %	5,0 %	5,5 %

A robustez do método foi determinada pela análise de amostras de sedimento extraídas por ultrassom com fortificação de uma solução contendo os 16 HPA na concentração de 50 ng g^{-1} . O planejamento dos experimentos foi seguido de acordo como apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 - Planejamento dos experimentos para avaliação da robustez do método.

Número de Experimentos	Teor de MO	Nível de desativação da sílica
1	-	+
2	-	-
3	+	-
4	+	+
5	0	0
6	0	0

M. O. – Matéria orgânica.

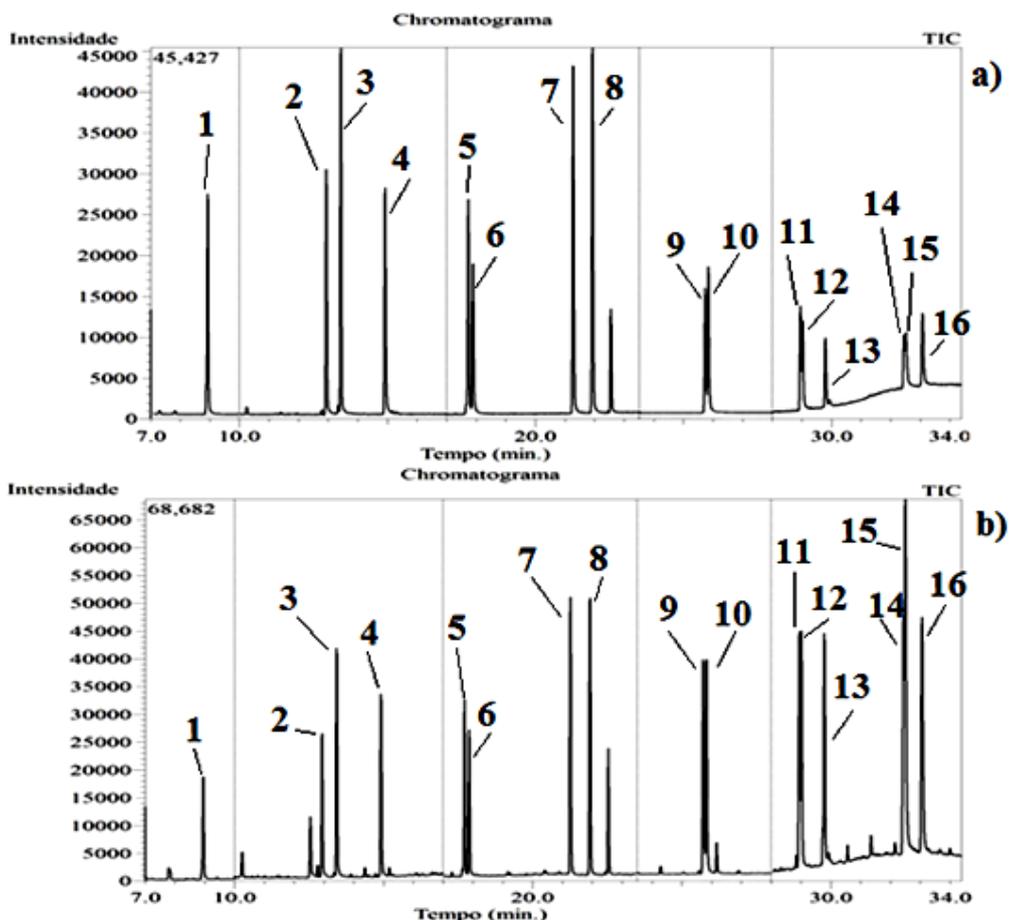
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Seletividade

Foram realizadas a identificação e a separação de cada HPA, além da observação de seus respectivos tempos de retenção (t_R) durante a corrida cromatográfica. Foram também comparados os tempos de retenção obtidos em um extrato da matriz e outro no solvente e seus respectivos valores de resolução cromatográfica.

Na Figura 8 são apresentados dois cromatogramas utilizados para comparação da resolução e dos tempos de retenção.

Figura 8 - Cromatogramas de solução padrão de HPA de concentração 250 ng mL^{-1} , na Figura a) cromatograma referente a amostra de solução padrão em solvente n-hexano, Figura b) cromatograma referente a amostra em extrato da matriz.



Naftaleno (1), Acenaftileno (2), Acenafteno (3), Fluoreno (4), Fenantreno (5), Antraceno (6), Fluoranteno (7), Pireno (8), Benzo[a]Antraceno (9), Criseno (10), Benzo[b]Fluoranteno (11), Benzo[k]Fluoranteno (12), Benzo[a]Pireno (13), Indeno[1,2,3-c,d]Perileno (14), Dibenzo[a,h]Antraceno (15) e Benzo [g,h,i] Perileno (16).

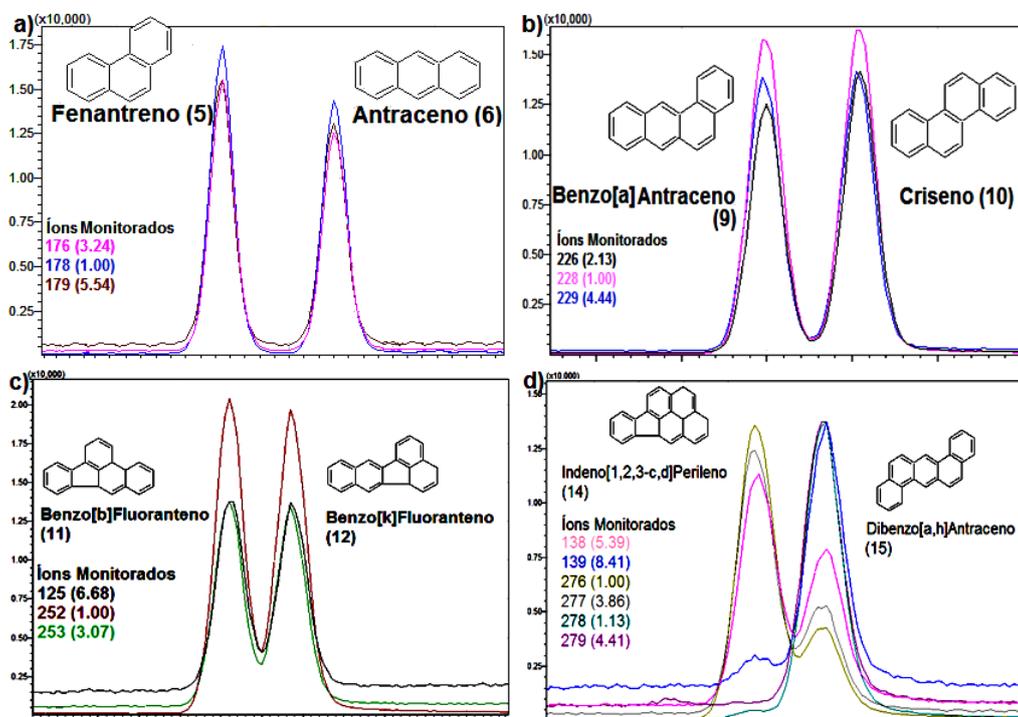
Os compostos antraceno, fenantreno, benzo[a]Antraceno, criseno, benzo[b]Fluoranteno e Benzo[k]Fluoranteno por apresentarem características físico-químicas semelhantes não apresentam boa separação. Efeito similar foi observado por Anklam *et al.* [122] para os compostos em análise utilizando CG/EM. Neste estudo, a quantificação para compostos que não obtiveram boa separação foi realizada através da subtração da área do composto co-eluído. Estes resultados de separação insatisfatória também foram evidenciados por outros autores, contudo não foi reportado o tratamento utilizado para o procedimento de quantificação para os compostos interseccionados [123-125].

Foram observadas intensidades distintas para cada composto quando comparadas as amostras preparadas na matriz e no solvente. Isto pode ter sido ocasionado pelo efeito de matriz, em razão da possível presença de compostos

orgânicos que constituem a maior parte da matéria orgânica presentes em sedimentos superficiais, tais como as substâncias húmicas e os ácidos fúlvicos, e da contaminação pelos mesmos poluentes no sedimento utilizado para avaliação deste parâmetro. Estes interferentes podem ocasionar efeitos prejudiciais a eficiência da análise dos analitos, uma vez que pode supressão ou potencialização do sinal do analito [123].

Na Figura 9 são exibidos cromatogramas do monitoramento de íons selecionados para compostos supracitados.

Figura 9 - Cromatograma de pares de compostos que apresentam resolução inadequada. Sendo, a) Separação dos compostos Fenantreno e Antraceno com respectivos íons utilizados para sua identificação; b) Separação entre Benzo[a]Antraceno com respectivos íons utilizados para sua identificação; c) Separação dos compostos Benzo[a]Fluoranteno e Benzo[k]Fluoranteno com respectivos íons utilizados para sua identificação; d) Separação dos compostos Indeno(1,2,3-c,d)Perileno e Dibenzo[a,h]Antraceno com respectivos íons utilizados para sua identificação.



Os tempos de retenção apresentaram variações mínimas quando comparados os compostos analisados na amostra preparada no solvente e na

matriz, demonstrando que os compostos podem ser avaliados com segurança ao serem observados em amostras sedimentares (Tabela 12).

Tabela 12 - Valores de t_R e resolução (R_s) para a separação de misturas de solução padrão em n-hexano e matriz.

Composto	Amostra Solvente		Amostra Matriz	
	t_R (min.)	R_s	t_R (min.)	R_s
Naftaleno (Naf)	8,92	14,44	8,93	33,35
Acenaftileno (Ace)	12,93	1,75	12,94	3,95
Acenafteno (Acf)	13,42	5,64	13,43	11,42
Fluoreno (Flu)	14,92	12,21	14,92	21,57
Fenantreno (Fen)	17,72	0,59	17,73	1,15
Antraceno (Ant)	17,88	9,96	17,88	23,80
Fluoranteno (Flt)	21,27	2,33	21,31	4,35
Pireno (Pir)	21,92	19,76	21,94	28,63
Benzo[a]Antraceno (BaA)	25,73	0,49	25,73	0,82
Criseno (Cri)	25,84	14,64	25,85	24,83
Benzo[b]Fluoranteno (BbF)	28,95	0,41	28,96	0,50
Benzo[k]Fluoranteno (BkF)	29,02	2,49	29,03	3,97
Benzo[a]Pireno (BaP)	29,80	10,82	29,80	10,52
Indeno[1,2,3-c,d]Perileno (InP)	32,44	0,28	32,44	0,25
Dibenzo[a,h]Antraceno (D[a,h]A)	32,51	1,60	32,51	2,04
Benzo [g,h,i] Perileno (B[g,h,i]P)	33,07		33,61	

Os baixos valores de resolução para os pares de compostos Fen e Ant, BaA e Cri, BbF e BkF foram proporcionados pela isomeria estrutural que estes compostos apresentam, enquanto que InP e D[a,h]A apresenta número de anéis semelhantes e conseqüentemente massa molecular próximas [96]. Os demais valores foram superiores a 1,5, indicando boa separação entre os compostos [126].

Foi observado que os analitos avaliados na matriz apresentaram maior resolução com exceção para InP - D[a,h]A. De acordo com Rahman *et al.* [127], esta alteração na resolução entre analitos avaliados em solvente e matriz é resultado do efeito matriz, ocasionado pela saturação do sistema cromatográfico com compostos pouco voláteis ou compostos presentes no extrato que não puderam ser retidos no procedimento de *clean-up*. Estes compostos são adsorvidos pelos sítios ativos presentes no sistema de injeção, mais especificamente no *liner*. Assim, quando uma amostra preparada em solvente puro é injetada em alta temperatura, o analito pode ser retido no sistema de injeção. No entanto, na injeção de extrato proveniente da matriz, o componente da matriz pode (parcialmente) desativar os sítios ativos ou competir com o analito para reagir com os sítios ativos, o que permitirá maior transferência de massa do analito para o detector. Estes co-extrativos podem modificar a resolução analítica, aumentando o nível de erro aleatório e ou efeitos sistemáticos [128].

4.2. Linearidade

Como citado no item 3.11.2, a linearidade foi determinada por intermédio de uma curva de calibração contendo 9 pontos. A curva analítica elaborada apresentou resposta linear em no intervalo de trabalho (5,0 – 1000 ng mL⁻¹). Na Tabela 13 são apresentadas as equações das retas e os coeficientes de correlação linear.

Tabela 13 - Parâmetros da curva de calibração.

Composto	Coefficiente angular	Coefficiente linear	R (Coeficiente de correlação)
Naftaleno	0,7762	-0,5444	0,9984
Acenaftileno	3,1635	-3,0064	0,9974
Acenafteno	1,8713	-1,9871	0,9969
Fluoreno	2,053	-2,5271	0,9951
Fenantreno	1,8885	-2,1531	0,9959
Antraceno	1,6174	-2,1629	0,9937
Fluoranteno	2,2973	-2,2903	0,9970
Pireno	1,7508	2,6081	0,9936
Benzo[a]Antraceno	1,1267	-0,3567	0,9995
Criseno	1,3432	-0,1857	0,9999
Benzo[b]Fluoranteno	1,8368	-1,7745	0,9959
Benzo[k]Fluoranteno	1,7487	-1,6109	0,9947
Benzo[a]Pireno	1,3423	-1,0721	0,9961
Indeno[1,2,3-c,d]Perileno	0,7880	-0,1776	0,9967
Dibenzo[a,h]Antraceno	0,6126	-0,1112	0,9978
Benzo [g,h,i] Perileno	1,1153	0,0844	0,9992

Os valores obtidos para coeficiente de correlação estão dentro da faixa aceitável quando comparados com critérios de aceitabilidade informados por

órgãos nacionais, como ANVISA e INMETRO (2003), sendo estes valores acima de 0,99 e 0,90, respectivamente.

Comparando os coeficientes de correlação encontrados neste trabalho com outros valores reportados na literatura, é possível notar que os dados encontrados possuem valores semelhantes (Tabela 14). Em alguns casos, como por exemplo, para dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno, a linearidade apresenta-se elevada, indicando uma boa resposta para estes compostos que apresentam intensidades inferiores aos demais compostos.

Tabela 14 - Comparação entre coeficientes de correlação.

Composto	Neste Trabalho	[123]	[129]	[130]	[21]
Naftaleno	0,9984	0,9940	0,9989	0,9960	0,9961
Acenaftileno	0,9974	0,9970	0,9990	0,9985	0,9967
Acenafteno	0,9969	0,9930	0,9999	0,9970	0,9981
Fluoreno	0,9951	0,9940	0,9989	0,9990	0,9975
Fenantreno	0,9959	0,9960	0,9951	0,9980	0,9957
Antraceno	0,9937	0,9960	0,9996	0,9960	0,9961
Fluoranteno	0,9970	0,9920	0,9986	0,9990	0,9950
Pireno	0,9936	0,9980	0,9989	0,9980	0,9953
Benzo[a]Antraceno	0,9995	0,9920	0,9973	0,9955	0,9956
Criseno	0,9999	0,9950	0,9902	0,9960	0,9950
Benzo[b]Fluoranteno	0,9959	0,9910	0,9947	0,9985	0,9952
Benzo[k]Fluoranteno	0,9947	0,9900	0,9979	0,9950	0,9963
Benzo[a]Pireno	0,9961	0,9900	0,9957	0,9960	0,9974

Indeno[1,2,3-c,d]Perileno	0,9967	0,9910	0,9941	0,9975	0,9987
Dibenzo[a,h]Antraceno	0,9978	0,9940	0,9488	0,9960	0,9959
Benzo [g,h,i] Perileno	0,9992	0,9910	0,9789	0,9975	0,9966

4.3. Limite de detecção e quantificação

Como mencionado no item 3.11.3, o limite de detecção (LD) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser detectada e diferenciada com segurança do ruído do sistema de análise. O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com fidelidade aceitável. Deste modo, o LD foi determinado através de sucessivas diluições de solução padrão de HPA com concentrações inferiores a $5,0 \text{ ng mL}^{-1}$ que foram cessadas ao não ser distinguível pelo laboratorista o sinal do composto do ruído.

Para a avaliação do LQ, foi atribuído a este um fator 3 vezes superior ao LD [111]. Na Tabela 15 estão os valores de LD e LQ obtidos para os HPA em estudo. Os LD variaram entre $0,1$ a $1,0 \text{ ng mL}^{-1}$ e os LQ entre $0,3$ a $3,0 \text{ ng mL}^{-1}$.

Tabela 15 - Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para os HPA estudados.

HPA	LD (ng mL ⁻¹)	LQ (ng mL ⁻¹)	HPA	LD (ng mL ⁻¹)	LQ (ng mL ⁻¹)
Naftaleno	0,1	0,3	Benzo[a]Antraceno	0,5	1,5
Acenaftileno	0,3	0,9	Criseno	0,5	1,5
Acenafteno	0,3	0,9	Benzo[b]Fluoranteno	0,7	2,1
Fluoreno	0,3	0,9	Benzo[k]Fluoranteno	0,7	2,1
Fenantreno	0,3	0,9	Benzo[a]Pireno	0,7	2,1
Antraceno	0,1	0,3	Indeno[1,2,3-c,d]Perileno	1,0	3,0
Fluoranteno	0,1	0,3	Dibenzo[a,h]Antraceno	1,0	3,0
Pireno	0,1	0,3	Benzo [g,h,i] Perileno	1,0	3,0

Comparando os dados encontrados para os limites de detecção e quantificação com a literatura, pode-se observar que estes valores são influenciados pelo método utilizado, por erros aleatórios e sistemáticos envolvendo o laboratorista e até mesmo a calibração do equipamento utilizado para determinação destes limites. Segundo Armbuster *et al.* [112] o método a ser utilizado para determinação dos limites de detecção e quantificação deve ser utilizado de forma adequada, considerando a concentração do analito alvo a ser quantificado. Na Tabela 16 são apresentados alguns dados de limites de detecção e quantificação encontrados na literatura.

A utilização de método visual conduz a maiores limites de detecção para HPA que apresentam de quatro a seis anéis aromáticos, enquanto que compostos de dois e três anéis apresentam menores valores de LD e LQ, quando comparados aos resultados obtidos por Ramos *et al.* [131]. Quando comparados os LD e LQ proposto neste trabalho aos resultados publicados por Yamada [132], o qual estimou o limite de detecção através do método visual, porém adotando o valor do maior limite encontrado para todos os compostos, esta forma de avaliação apresenta incoerência, uma vez que cada composto apresenta diferentes intensidades dos picos dos HPA, sendo assim, os limites detectáveis são distintos. Enquanto que, os dados apresentados por Tuncel e Topal [133], indicam que o método para determinação por amostra isenta da matriz apresenta menores limites para praticamente todos os compostos, sendo apenas o resultado apresentado para o naftaleno como comparável (Tabela 16).

Tabela 16 - Comparação entre limites de detecção e quantificação deste trabalho com a literatura.

HPA	Método A		Método B		Método A		Método B	
	Neste trabalho		[133]		[132]		[131]	
	LD (ng mL ⁻¹)	LQ (ng mL ⁻¹)	LD (ng mL ⁻¹)	LQ (ng mL ⁻¹)	LD (ng mL ⁻¹)	LQ (ng mL ⁻¹)	LD (ng mL ⁻¹)	LQ (ng mL ⁻¹)
Naftaleno	0,10	0,30	0,10	n. i.	1,00	3,00	0,50	n. i.
Acenaftileno	0,30	0,90	0,06	n. i.	1,00	3,00	0,40	n. i.
Acenafteno	0,30	0,90	0,03	n. i.	1,00	3,00	0,50	n. i.
Fluoreno	0,30	0,90	0,04	n. i.	1,00	3,00	0,30	n. i.
Fenantreno	0,30	0,90	0,04	n. i.	1,00	3,00	0,10	n. i.
Antraceno	0,10	0,30	0,03	n. i.	1,00	3,00	0,10	n. i.
Fluoranteno	0,10	0,30	0,02	n. i.	1,00	3,00	0,05	n. i.
Pireno	0,10	0,30	0,01	n. i.	1,00	3,00	0,06	n. i.
Benzo[a]Antraceno	0,50	1,50	0,05	n. i.	1,00	3,00	0,09	n. i.
Criseno	0,50	1,50	0,22	n. i.	1,00	3,00	0,07	n. i.
Benzo[b]Fluoranteno	0,70	2,10	0,12	n. i.	1,00	3,00	0,09	n. i.
Benzo[k]Fluoranteno	0,70	2,10	0,07	n. i.	1,00	3,00	0,04	n. i.

Benzo[a]Pireno	0,70	2,10	0,07	n. i.	1,00	3,00	0,10	n. i.
Indeno[1,2,3-c,d]Perileno	1,00	3,00	0,19	n. i.	1,00	3,00	0,20	n. i.
Dibenzo[a,h]Antraceno	1,00	3,00	0,39	n. i.	1,00	3,00	0,30	n. i.
Benzo [g,h,i] Perileno	1,00	3,00	0,02	n. i.	1,00	3,00	0,30	n. i.

n.i. – Não informada; Método A – Método Visual; Método B – Avaliação de amostra isenta da matriz.

4.4. Precisão e exatidão

Como citado no item 3.11.4, foram realizadas análises em triplicata de amostras de sedimento em três níveis de fortificação obedecendo a Tabela 9 do referido item. Para avaliação destes parâmetros, valores de recuperação entre 70 e 120 % devem ser alcançados para avaliação de exatidão. Valores de até 20 % para o coeficiente de variação são aceitáveis para a estimativa da precisão [19].

As recuperações apresentaram variação de 72 a 115 %, com valor médio de 79 % para o nível de contaminação do sedimento de 5 ng g⁻¹, 88 % para 50 ng g⁻¹ e 87 % para contaminação de 150 ng g⁻¹. Os coeficientes de variação ficaram entre 2 e 15 %, sendo os extratos no nível de contaminação de 150 ng g⁻¹ que apresentaram menor coeficiente de variação médio, com valor de 4 %. Enquanto que, os níveis de contaminação de 5 e 50 ng g⁻¹ apresentaram coeficiente de variação médio de 6 % (Tabela 17).

Contrariamente a maioria dos estudos encontrados na literatura de recuperação de naftaleno em amostras sólidas, em que existe dificuldade no manuseio para este composto por sua alta volatilidade em relação aos demais HPA prioritários, este trabalho apresentou bons resultados, podendo ser observados pelas recuperações entre 70 e 120 % e coeficientes de variação abaixo de 20 % [134-136]. Estes resultados podem ter sido ocasionados ao cuidado realizado no processo de concentração da amostra, optando por não permitir a secagem completa da amostra e conseqüente volatilização dos compostos de maior pressão de vapor. Estudos realizados por Ferreira *et al.*, [68] identificaram que a secagem por completo do extrato na etapa de concentração da amostra possui a capacidade de reduzir a recuperação tanto dos compostos de baixa como alguns compostos de alta massa molecular, obtendo recuperação que variaram entre 1,0 a 82 %, além de ser verificado a baixa recuperação para amostras que foram exposta a secagem por alto fluxo de nitrogênio, com recuperações que variaram entre 40 a 68 %.

Tabela 17 - Eficiência do estudo de recuperações para o nível de fortificação de 5, 50 e 150 ng g⁻¹.

Composto	Fortificação de 5,0 ng g ⁻¹		Fortificação de 50,0 ng g ⁻¹		Fortificação de 150,0 ng g ⁻¹	
	Rec. (%)	C. V. (%)	Rec. (%)	C. V. (%)	Rec. (%)	C. V. (%)
Naftaleno	88	2	77	5	73	4
Acenaftileno	72	15	74	6	78	3
Acenafteno	81	5	79	10	78	3
Fluoreno	70	10	83	4	85	4
Fenantreno	72	8	74	4	89	4
Antraceno	78	6	74	4	89	4
Fluoranteno	79	5	103	3	95	5
Pireno	77	4	115	8	97	4
Benzo[a]Antraceno	73	8	95	3	97	4
Criseno	75	3	93	5	93	4
Benzo[b]Fluoranteno	75	2	112	6	92	4
Benzo[k]Fluoranteno	77	2	92	3	92	6
Benzo[a]Pireno	75	11	98	6	89	5
Indeno[1,2,3-c,d]Perileno	76	6	89	6	88	4
Dibenzo[a,h]Antraceno	79	5	74	6	86	5
Benzo [g,h,i] Perileno	77	9	87	8	87	5

Rec. – Recuperação; C. V. – Coeficiente de variação.

Comparando os resultados do estudo da metodologia apresentada com os valores obtidos por outros autores utilizando a mesma técnica ou técnicas diferentes temos que os resultados são comparáveis ou até superiores que as demais técnicas (Tabela 18). Dado que, quando comparados aos resultados publicados por Peng *et al.* [137], Filipkowska *et al.* [138], os quais utilizaram a mesma técnica de extração, apresentaram deficiência na extração de compostos menos voláteis tais como naftaleno, acenafteno + fluoreno para os extratos de Peng *et al.* [137]. Da mesma forma para, fenantreno e antraceno para os extratos de Filipkowska *et al.* [138]. Outro fator importante a ser destacado para os dois autores supracitados, está no elevado coeficiente de variação que os métodos apresentaram, sendo detectável o elevado efeito dos erros aleatórios a que estes métodos estão expostos.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho a técnicas diferentes, tal como Soxhlet proposta por Ferreira *et al.* [68], foi observado baixa recuperação para compostos de baixa massa molecular, tais como naftaleno, acenafteno e acenaftileno e elevados coeficientes de variação, podendo ser ocasionados pelo elevado tempo de extração. Enquanto que, para o método de extração com solvente acelerado foi percebido um elevado efeito de matriz a que esta técnica está relacionada.

Para os demais métodos de extração utilizados para comparação, foi observada certa proporcionalidade nos resultados obtidos para o uso da mesma técnica ou técnicas diferentes.

Tabela 18 - Comparação com dados da literatura.

Método de extração	Níveis de Fortificação (ng g ⁻¹)	Rec. (%)	C. V. (%)	Referência
Ultrassom	5,0; 10,0 e 50,0	61,2 – 127	7,61 – 26,93	[137]
Ultrassom	Não informado	23,0 – 69,0	11,0 – 28,0	[138]
Ultrassom	5,0; 10,0, 50,0 e 100,0	82,0 – 106	3,34 – 11,0	[139]
Ultrassom	1,0; 2,0; 5,0 e 10,0	82,1 – 96,0	4,0 – 10,8	[70]
Soxhlet	Não informado	55,0 – 113	1,2 – 39,0	[68]
Soxhlet	Não informado	78,0 – 103	Não informado	[140]
ASE	Não informado	79,0 – 195	Não informado	[141]
MAE	100,0	70,0 – 110	0,9 – 8,6	[123]
Ultrassom	5,0; 50,0 e 150,0	70,0 – 115	2 – 15	Neste trabalho

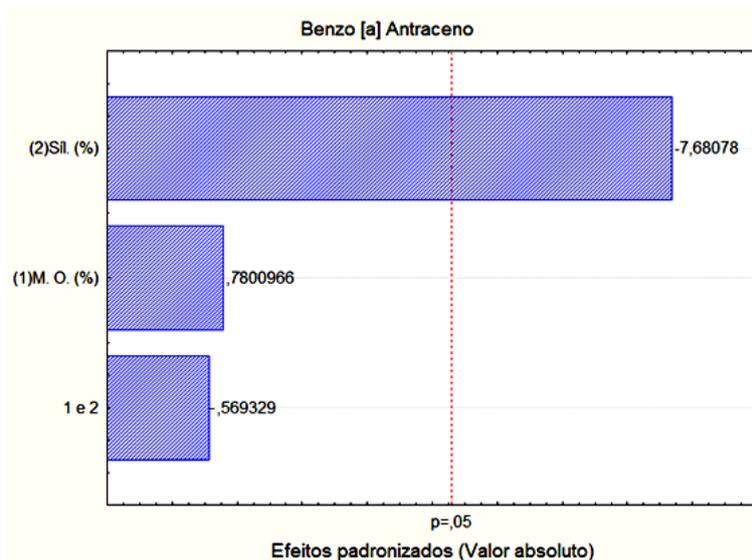
ASE – Extração com solvente acelerado; MAE – Extração assistida por micro-ondas; C. V. – Coeficiente de Variação; Rec. - Recuperação.

4.5. Robustez

Com o propósito de avaliar a sensibilidade do método analítico frente a pequenas variações dos parâmetros indicados no item 3.11.5, foram realizadas análises de robustez através do planejamento fatorial completo de duas variáveis com seis experimentos, com dois pontos centrais.

Para os compostos naftaleno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, indeno[1,2,3 - c,d]perileno, dibenzo[a, h]antraceno e benzo[g, h, i]perileno o método não se apresentou robusto, uma vez que o parâmetro ou o conjunto de parâmetros que apresentarem efeito significativo acima do ponto crítico demarcado por uma linha traçada verticalmente o gráfico, indica a necessidade de cuidados a serem tomados no procedimento de aplicação do método (Figura 10 e Apêndice A).

Figura 10 - Gráfico de Pareto correspondente ao composto benzo[a]antraceno.



Através destes resultados pode-se indicar que pequenas alterações quanto ao nível de ativação da sílica-gel pode afetar nos resultados de recuperação, uma vez que a razão área do analito e padrão interno apresentam diferenças significativas para as variáveis estudadas. Para os demais compostos foi

observado que alterações no teor de matéria orgânica presente na amostra, ou até mesmo uma interação entre o teor de matéria orgânica e o nível de ativação da sílica-gel utilizada tem como efeito mais significativo para os resultados de recuperação, porém sem provocar alterações relevantes na recuperação destes compostos (Apêndice A).

As variáveis podem afetar de forma positiva no fator resposta, como pode ser observado para os valores positivos nos diagramas de Pareto para os compostos Acenafteno e Pireno (Apêndice A). Desta forma, pode-se dizer que o aumento da variável resposta é proporcional ao aumento daquele fator, que para estes exemplos trata-se de maior teor de desativação dos sítios ativos da sílica-gel. Os demais fatores que apresentaram resposta com valores negativos podem ser ocasionados pela mudança no processo de fracionamento, influenciando em uma maior adsorção dos compostos pelo material adsorvente ou reduzindo sua capacidade de adsorção, ocasionando a perda de compostos retidos na coluna, eluídos na primeira fração ou ainda ser necessário um maior volume de solvente para a eluição dos HPA.

Além disso, foi observado que o aumento da razão carbono e hidrogênio a partir de 1,5 está ligado a resposta negativa quanto ao nível de ativação da sílica-gel com exceção do pireno que apresentou resposta positiva. Este efeito pode estar ligado a variação da interação entre os HPA e a sílica no procedimento de fracionamento, o que ocasionará a perda destes contaminantes como citado anteriormente. Estas observações estão apresentadas na Tabela 19.

Foi observado que para os compostos fenantreno e antraceno, serem os únicos que apresentaram como efeito mais significativo a interação entre a o nível de ativação da sílica gel e o teor de matéria orgânica, apesar do fenantreno não apresentar essa característica como mais intensa, contudo, a interação entre as variáveis apresenta valores semelhantes a variável matéria orgânica.

Por fim, foi observado um perfil que está relacionado a razão carbono e hidrogênio, sendo verificado que razões com valor de 1,2 caracterizam interações efeitos para o nível de ativação da sílica gel, porém não sendo

significativo para os compostos. Para razão C/H de valor 1,3 foi caracterizado por efeito para teor de matéria orgânica, para esta razão não foi observada significância. Razão de 1,4 indicou efeito para interação entre teor de matéria orgânica e nível de ativação da sílica gel. Enquanto que, razões superiores a 1,5 apresentaram a resposta com efeito para o nível de ativação da sílica gel, sendo para a maioria dos compostos de forma significativa, com exceção para o composto pireno, como mencionado anteriormente.

Tabela 19 - Variáveis que apresentam efeito mesmo sem apresentar significância para todos os compostos.

N° de anéis	MM	C/H	Composto	Resp.	Variáveis		
					(1) M.O. (%)	(2) Ativ. Sí. (%)	Interação entre 1 e 2
2	128	1,2	Naftaleno	+		X	
3	150	1,5	Acenaftileno	-		X	
3	154	1,2	Acenafteno	+		X	
3	166	1,3	Fluoreno	-	X		
3	178	1,4	Fenantreno	-			X*
3	178	1,4	Antraceno	-			X
4	202	1,6	Fluoranteno	-		X	
4	202	1,6	Pireno	+		X	
4	228	1,5	Benzo[a]Antraceno	-		X	
4	228	1,5	Criseno	-		X	

5	252	1,7	Benzo[b]Fluoranteno	-	X
5	252	1,7	Benzo[k]Fluoranteno	-	X
5	252	1,7	Benzo[a]Pireno	-	X
6	278	1,8	Indeno[1,2,3-c,d]Perileno	-	X
5	276	1,6	Dibenzo[a,h]Antraceno	-	X
6	278	1,8	Benzo [g,h,i] Perileno	-	X

MM: Massa molar; C/ H: Razão carbono e hidrogênio; Resp.: Efeito resposta; M.O.: Teor de matéria orgânica; Ativ. Síl. (%): Nível de ativação da sílica; Iⁿ: Isômero.

4.6. Avaliação de salinidade, granulometria, teor de matéria orgânica e carbono e nitrogênio orgânico

4.6.1. Salinidade

Avaliando os pontos de amostragem, os valores de salinidade do estuário variaram entre 0 e 32 ‰. Os pontos P1 e P13 apresentaram maior salinidade, tendo valores de 32‰ e 30‰., respectivamente. Tal valor se deve a proximidade destes pontos amostrais com a Foz do Rio Piauí - Real, que recebe diretamente a influência de águas marinhas no estuário.

Os pontos P9 e P10 apresentaram os menores valores de salinidade, (0‰. para os dois locais de amostragem). Esta baixa salinidade é também devida a localização destes pontos, sendo estes locais de encontro entre os Rios Piauí e Fundo no ponto P9 e Piauí e Jacaré, no ponto P10. Na Tabela 20 são apresentados os valores de salinidade para cada ponto de coleta.

Tabela 20 - Valores de salinidade nos pontos de amostragem.

Pontos	Salinidade (‰)	Pontos	Salinidade (‰)
P1	32	P9	0,0
P2	27	P10	0,0
P3	26	P11	11
P4	23	P12	22
P5	17	P13	30
P6	20	P14	25
P7	15	P15	24
P8	7,0	--	--

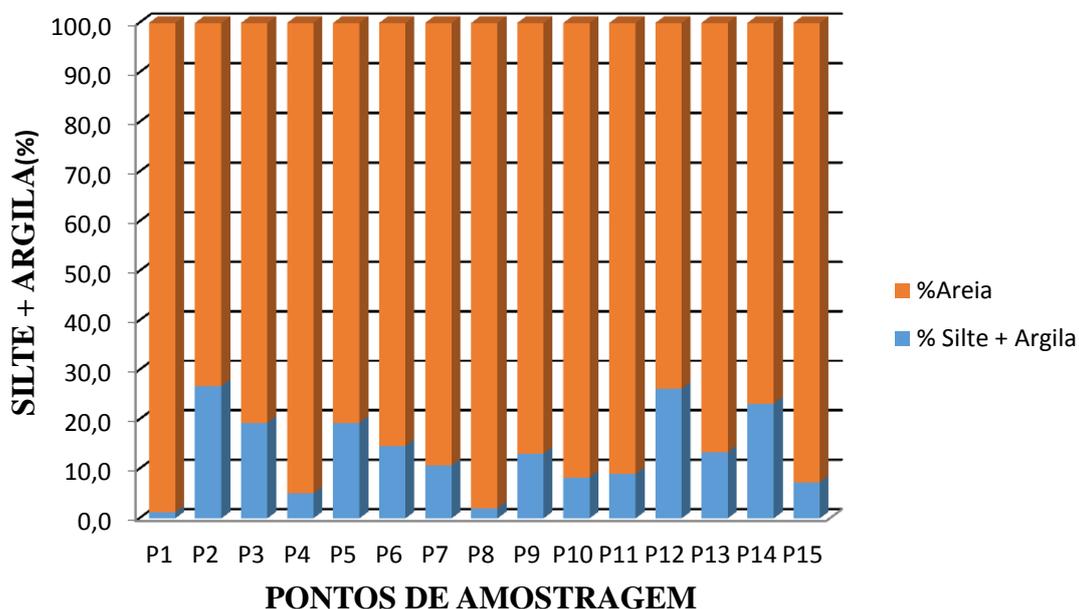
Foi observado que em pontos internos do complexo estuarino foram encontrados valores de salinidade consideráveis. A este fato, pode-se compreender a penetração da cunha salina nesta região [142]. Este parâmetro é de importante avaliação, uma vez que a concentração de sais em água estuarina é inversamente proporcional a solubilidade de HPA, causando transferência dos HPA da fase aquosa para a fase sólida, conseqüentemente, diminuindo a degradação dos HPA por micro-organismos presentes na coluna d'água [53].

4.6.2. *Granulometria*

Segundo Fronza [143] a granulometria do sedimento possui grande influência na avaliação dos demais parâmetros do sedimento, pois implica no teor de matéria orgânica presente na amostra e conseqüentemente no teor de carbono orgânico total. A avaliação granulométrica mostrou predominância de areia nas amostras avaliadas. Estas amostras apresentaram variação de 1,2 – 26,7 % de presença de silte e argila, com média de 13,3 %. Sendo as amostras P1 e P8 as que apresentaram menores porcentagens de silte-argila, 1,2 e 2,1 %, respectivamente. A presença de alto teor de areia no sedimento implica em um menor poder de adsorção de matéria orgânica e conseqüentemente dos contaminantes [29].

Na Figura 11 é apresentado os valores obtidos para a granulometria nas amostras de sedimento do estuário Piauí-Real.

Figura 11 - Distribuição granulométrica para amostras de sedimento do estuário Piauí-Real.



A amostra P1 foi a que apresentou maior teor de areia dentre as amostras avaliadas neste estuário. Este se localiza próximo à foz, que está sujeita às ações intensas de ondas e correntes da maré, aumentando consideravelmente o acúmulo de partículas mais grossas. O ponto P8 apresenta-se em uma região estreita e com bancos de areia com isso a velocidade das correntes é aumentada, acarretando na baixa deposição de sedimentos finos e consequentemente mais leves [26, 144].

Os maiores valores da fração silte-argila foram encontrados nos pontos P12 (26,2 %) e P2 (26,7 %), respectivamente. Estas duas regiões apresentam-se em localizações onde ocorre variação espacial do estuário (alargamento), ocasionando a diminuição da velocidade da corrente e consequente maior deposição de materiais finos de forma contínua [26, 30, 144].

4.6.3. *Matéria orgânica*

A matéria orgânica (MO) variou entre 2,62 e 16,26 %. Os pontos de amostragem com menor teor de MO foram P1, P8 e P11, com valores de 2,62,

2,45 e 2,84 %, respectivamente (Tabela 21). Os pontos P1 e P8 apresentaram baixo teor de MO, pois encontraram-se em regiões apresentarem com grande quantidade de areia, enquanto que o ponto P11 está na região de maior fluxo hidrodinâmico, ocasionado pelo estreitamento da bacia hidrográfica [30].

Os pontos que apresentaram maior teor de matéria orgânica foram P9 (16,26%) e P12 (15,67%). A constatação de alto teor de matéria orgânica pode estar relacionado a granulometria existentes nestas regiões, que comparativamente aos demais pontos de amostragem, apresentam uma quantidade maior de silte e argila [30].

Contudo, pode ser afirmado que as regiões estudadas apresentam-se ricas em matéria orgânica, posto que apresentam valores de matéria orgânica acima de 0,5 % [29].

Como forma de avaliar a qualidade ambiental com base no teor de matéria orgânica sedimentar proposta por Marin *et al.* [145], o sedimento do estuário Piauí - Real está incluído nos três níveis de classificação, sendo os níveis: bom (sedimentos que apresentem teor de matéria orgânica abaixo de 5 %), moderado ou de alerta (quando apresentar teor de matéria orgânica entre 5 e 10 %) e ruim ou de atenção (ao apresentar teores de matéria orgânica acima de 10 %).

Para as amostras de sedimentos coletadas e avaliadas neste trabalho, os pontos P1, P8 e P11 podem ser classificados com bom nível de qualidade ambiental. As amostras P3, P4, P6, P10 e P13 estão em nível de alerta e as amostras P2, P5, P7, P9, P12, P14 e P15 estão em estado de atenção.

Tabela 21 - Distribuição do teor de matéria orgânica nos pontos de amostragem do complexo estuarino Piauí - Real.

Pontos	MO %	Pontos	MO %
P1	2,62	P9	16,3
P2	10,3	P10	5,36
P3	6,09	P11	2,84
P4	6,64	P12	15,7
P5	13,1	P13	9,37
P6	7,90	P14	12,2
P7	10,6	P15	12,5
P8	2,45	--	--

4.6.4. Carbono orgânico e nitrogênio total

A avaliação elementar tem como característica a estimativa dos nutrientes encontrados em sedimento, uma vez que esta estrutura apresenta-se como um dos principais receptores e conseqüentemente reservatório para nutrientes de origem antrópica ou natural. Desta forma é possível avaliar a composição elementar da matéria orgânica pode ser utilizada para determinação da fonte de matéria orgânica, que pode ser de fonte aquática ou terrestre. A Esta avaliação é realizada através de razões entre o carbono orgânico e nitrogênio orgânico no sedimento (Tabela 22). Desta forma, pode-se apontar que a razão C/N indica a presença de MO oriunda de plantas superiores, quando encontradas razões superiores a 20. Enquanto que razões C/N entre 4 e 10 indicam a formação de matéria orgânica por fonte de plantas aquáticas e bactérias. Razões de C/N cerca de 3 indicam a presença de organismos ricos em proteínas [146-147].

Tabela 22 - COT %, NT % e razão COT/NT dos pontos de amostragem.

Ponto	COT %	NT %	COT/ NT
P1	0,61	0,08	7,49
P2	3,16	0,25	12,6
P3	1,13	0,11	10,5
P4	0,40	0,05	8,15
P5	2,39	0,21	11,6
P6	2,78	0,18	15,4
P7	2,18	0,18	12,0
P8	0,56	0,06	9,68
P9	4,65	0,15	31,4
P10	1,31	0,10	13,5
P11	0,38	0,04	9,42
P12	2,70	0,22	12,5
P13	1,82	0,15	12,5
P14	2,78	0,22	12,8
P15	3,26	0,20	16,1

As amostras do estuário Piauí – Real apresentaram variação de carbono orgânico total entre 0,38 e 4,65 %, com valor médio de 2,01 %. Estes valores estão de acordo com o que é exposto na literatura para amostras de sedimento superficiais [50, 148].

As regiões P1, P4, P8 e P11 possuem menor concentração de carbono orgânico. Nos pontos P1, P4 e P8 os baixos valores de MO devem-se a alta presença de areia conseqüentemente ocorre a formação de um material com maior granulometria e menor área superficial, o que inibe a adsorção de matéria orgânica. Por outro lado, o ponto P11 apresenta-se em uma região em que ocorre o estreitamento do estuário, ocasionando o aumento da velocidade marinhas, e conseqüente maior eficiência na remobilização do material sedimentar [30, 144].

A avaliação do teor de nitrogênio em sedimento apresenta grande importância, uma vez que no ecossistema aquático, o sedimento apresenta-se

como importante meio de informações de ciclagem de nutrientes [149]. Para o teor de nitrogênio total foi observado variação de 0,04 a 0,25 %, como pode ser observado na Tabela 22 . As regiões P1, P8 e P11 apresentaram menor teor de nitrogênio total. Este fator pode estar relacionado a posição em que estas amostras se encontram, sendo que o ponto P1 está localizado próximo a foz do estuário, região que apresenta elevado teor de areia, o que restringe a adsorção de matéria orgânica e conseqüentemente de nutrientes, uma vez que este tipo de material apresenta característica inertes [29]. Para os pontos P8 e P11, além do estreitamento da bacia hidrográfica apresentada nesta região, o baixo teor de silte e argila pode influenciar na baixa adsorção deste nutriente, além destas regiões estarem distantes de locais que possuam elevada ou até mesmo moderada atividade antrópica, sendo ela doméstica ou industrial [150].

A avaliação de razão entre C/N permitiu observar que de todas as amostras de sedimento avaliadas apenas o ponto P9 foi observado razão indicando como fonte prioritária de MO as plantas terrestres vasculares. Nos demais pontos estudados, as razões observadas variaram entre 7,49 e 16,11, indicando como mistura de fontes (Tabela 22) [146, 149].

4.7. Determinação quantitativa de HPA em sedimento e avaliação de fonte contaminação

O procedimento de quantificação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foi realizado com auxílio de uma curva analítica com coeficientes de correlação acima de 0,99. Foi constatada a predominância dos HPA de baixa massa molecular e conseqüente contribuição de compostos de origem de petrogênica ou ainda por contaminações recentes em cerca de 70 % da amostragem avaliada. Isto pode ser evidenciado pela presença de maior quantidade de compostos de menor massa molar nas amostras, tal como o naftaleno, que se apresenta como composto característico de petróleo bruto, podendo ainda apresentar fenantreno e antraceno como pode ser observado para algumas amostras avaliadas (Tabela 23) [151].

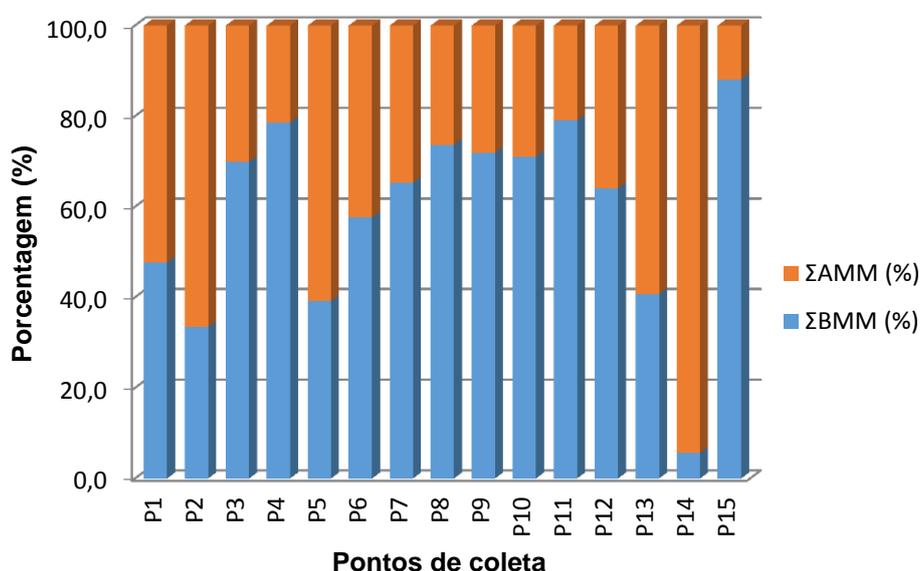
Tabela 23 - Teores de HPA determinados para amostras coletadas no estuário Piauí – Real.

HPA	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15
Naf	3,1	9,9	9,41	2,2	8,6	3,9	8,9	2,2	10,8	7,1	3,0	4,6	4,4	6,2	9,8
Ace	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	<LQ	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<LQ	<LQ	1,5	n.d.
Acf	n.d.	<LQ	<LQ	1,2	<LQ										
Flu	n.d.	1,4	<LQ	<LQ	1,0	<LQ	45,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Fen	1,0	2,3	1,8	1,7	1,7	1,2	1,2	1,4	1,3	1,3	1,3	1,1	1,6	5,9	1,6
Ant	<LQ	0,4	<LQ	<LQ	0,3	<LQ	0,4	<LQ	0,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,1	<LQ
Flt	1,5	3,7	1,2	0,6	2,1	1,6	2,2	0,8	1,8	1,1	0,7	1,0	2,0	58,7	0,8
Pir	1,4	3,9	1,3	0,4	1,3	0,3	<LQ	0,5	1,0	0,6	0,5	0,5	1,9	35,3	0,7
BaA	1,7	7,3	2,3	<LQ	8,7	1,9	17	<LQ	2,1	1,7	<LQ	1,7	2,4	27,4	<LQ
Cri	<LQ	2,3	<LQ	<LQ	<LQ	20,1	<LQ								
BbF	<LQ	4,0	<LQ	<LQ	2,7	<LQ	6,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,4	42,7	<LQ
BkF	<LQ	<LQ	<LQ	10,4	n.d.										
BaP	<LQ	<LQ	<LQ	30,5	<LQ										
InP	<LQ	3,7	<LQ	<LQ	3,4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	32,2	<LQ
D[a,h]A	<LQ	3,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4,9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	5,4	<LQ
B[g,h,i]P	<LQ	<LQ	<LQ	<LOQ	<LQ										
ΣHPA	8,7	42,0	16,1	5,0	30,0	9,0	86,2	4,9	17,3	11,8	5,5	9,0	14,6	301,0	8,7

n.d. – Não detectado; < LQ – Abaixo do limite de quantificação.

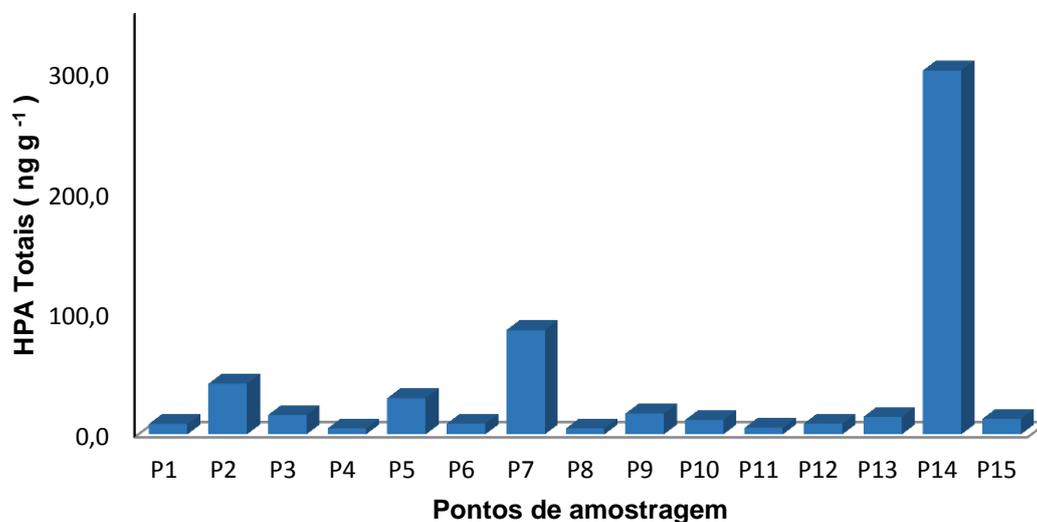
Os HPA de baixa massa molecular (BMM), ou seja, compostos que compreendem 2 e 3 anéis aromáticos representam até 88,1% do teor de HPA extraído do sedimento em algumas amostras com valor médio de distribuição de 59,1%. Os HPA prioritários de 4 a 6 são considerados de alta massa molecular (AMM) e correspondem a uma média de 40,9 % dos compostos encontrados nos sedimentos estudados. A distribuição por porcentagem dos grupos de alta e baixa massa molecular é apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Distribuição dos HPA, por grupos de alta e baixa massa molecular, para as amostras do estuário Piauí - Real.



Na Figura 13 são apresentados os teores dos 16 HPA prioritários para as amostras do estuário Piauí - Real, sendo observada a presença de HPA em todas as amostras de sedimento. Os somatórios dos 16 HPA analisados variaram entre 4,9 e 301 ng g⁻¹ com média de 40,1 ng g⁻¹. Os pontos que apresentaram maiores concentrações de HPA foram P2, P7 e P14 com concentrações de 42,0, 86,2 e 301,0 ng g⁻¹, respectivamente.

Figura 13 - Distribuição de HPA totais nas amostras de sedimento do estuário Piauí - Real.



4.8. Utilização de matriz de correlação entre parâmetros físico-químicos do estuário e distribuição de HPA

Como mencionado no início desse trabalho, os processos que controlam a acumulação e distribuição dos níveis de HPA em sedimento apresentam elevado alto grau de complexidade. A natureza da composição do meio aquático e do sedimento como a salinidade, granulometria, matéria orgânica e teor de carbono orgânico afetam de certa forma os níveis de HPA no sedimento (Tabela 24).

Tabela 24 – Matriz de correlação para avaliação de variáveis com potencial significativo para acumulação de sedimento.

Matriz de Correlação: Pearson					
	ΣHPA	Salinidade (‰)	% Silte + Argila	MO (%)	CO (%)
ΣHPA	1	0,17	0,39	0,28	0,24
Salinidade (‰)		1,00	0,25	0,00	-0,10
% Silte + Argila			1,00	0,63	0,54
MO (%)				1,00	0,87
CO (%)					1,00

Através do estudo de matriz de correlação pode ser observado baixo efeito das variáveis estudadas ao teor de HPA presente nas amostras, apresentando apenas como efeito mais relevante a granulometria para acumulação dos contaminantes ao sedimento.

Estes estudos sugerem que a distribuição e concentração dos HPA em sedimentos do estuário Piauí – Real é determinada pela influência antrópica que a região está exposta, como será mostrado nos itens 4.9 e 4.10.

Para estes mesmo estudos foi notável a correlação moderada positiva existente entre a % Silte + Argila *versus* teor de matéria orgânica e % Silte + Argila *versus* CO (%). Estes efeitos podem estar relacionados ao maior poder de adsorção que grãos mais finos possuem para reter matéria orgânica.

Uma correlação fortíssima foi observada para o teor de MO (%) *versus* CO (%), corroborando com o apontado por Silva (2011) [98] sobre a constituição predominante de carbono existente no sedimento, sendo aproximadamente 49% de seu peso.

4.9. Estimativa de fonte de contaminação

Com o intuito de avaliar as possíveis fontes de contaminação, foram realizadas relações entre a localização dos pontos de coleta, distribuição de HPA e propriedades físicas do sedimento. No ponto P2, a concentração

relativamente elevada destes poluentes pode estar relacionada a sua localização, uma vez que este ponto de amostragem está localizado próximo a Ponte Gilberto Amado, que atravessa transversalmente a região de coleta, situada entre os municípios de Estância e Indiaroba. Apesar de possuir pouca urbanização, esta região caracteriza-se como uma área de elevada mobilização de veículos que podem ocasionar a contaminação via *runoff*. Segundo Yunker *et al.* [60] a presença de compostos de peso molecular 228 e 276 (BaA, Cri, InP e D[a,h]A) corroboram esta afirmação. Esta amostra também apresenta elevado teor de matéria orgânica e silte e argila, com isso esta amostra apresenta perfil que possibilita maior adsorção de contaminantes orgânicos de caráter hidrofóbicos, ocasionado pela superfície lipofílica do sedimento e aumento da área superficial do sedimento [46].

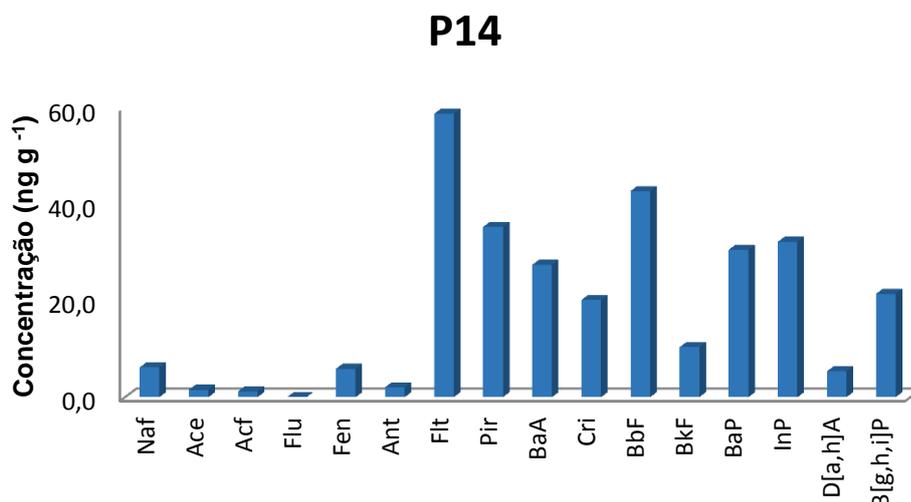
Outros estudos corroboram com a afirmação supracitada, uma vez que concentrações consideráveis de HPA foram encontradas em sedimentos avaliados em regiões próximas a pontes com predominância de HPA de maior massa molar, tal como encontrado para a amostra P2 [152-153].

Em relação ao ponto P7, o acúmulo de HPA nesta região pode ser caracterizado por fontes biogênicas, uma vez que esta amostra localiza-se em uma região onde ocorre a carcinicultura (cultura de camarão). Este tipo de cultura necessita de troca de água do viveiro com a bacia hidrográfica. Como efeito desta característica de cultura ocorre o fornecimento e redistribuição de uma grande quantidade de matéria orgânica no ecossistema e assim possível introdução de algas, plânctons, animais marinhos, o que permite sua síntese [151, 154].

O ponto P14 apresentou a maior concentração de HPA dentre as amostras analisadas. Neste ponto de amostragem pode ser notada a predominância de compostos de alta massa molecular, representando mais de 94 % de HPA encontrado nesta amostra. Isto pode estar relacionado às características físicas e químicas da região hídrica, além da localização do ponto de coleta. Esta amostra apresenta-se rica em matéria orgânica como descrito anteriormente, além de grande quantidade de silte e argila. Este sistema apresenta elevada

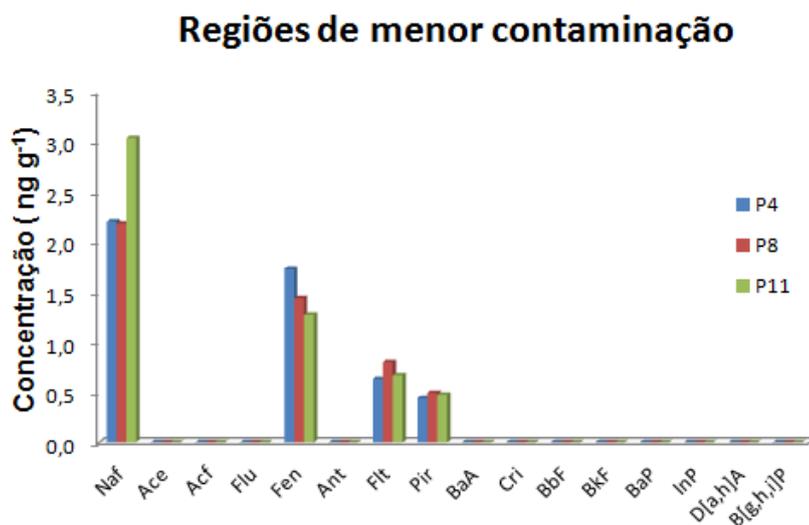
salinidade, o que proporciona o efeito *salting-out*, ocasionando o aumento da adsorção de compostos hidrofóbicos como os HPA ao sedimento. Em termos de localização, o ponto P14 está situado próximo ao Povoado Pontal, no município de Indiaroba, que possui um porto para pequenas embarcações. A elevada concentração de fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno e criseno apresenta como possível fonte de movimentação de veículos movidos a gasolina e diesel [155]. Devido a esta localização próxima a zona urbanizada pode existir o aporte e consequente contribuição a contaminação via resíduos domésticos. A distribuição de HPA no ponto P14 é apresentada na Figura 14.

Figura 14 - Distribuição dos HPA no ponto P14.



Nas regiões menos contaminadas, como os pontos P4, P8 e P11, foram observados a contribuição predominante dos HPA de menor massa molar, indicando fonte de contaminação petrogênica e/ou biogênica. Nestes pontos, as concentrações do HPA foram de 5,0 ng g⁻¹ (P4), 4,9 ng g⁻¹ (P8) e 5,5 ng g⁻¹ (P11). A distribuição de contaminação para estes pontos de coleta é apresentada na Figura 15. Nesta Figura estão contidas as concentrações dos HPA determinados para estas amostras, sendo observada a presença de quatro dos 16 HPA prioritários, com maior ocorrência de HPA de baixa massa molecular. Destes o naftaleno se destaca com a mais alta concentração nestas amostras.

Figura 15 - Distribuição dos HPA nos pontos P4, P8 e P11.



Estas regiões apresentam baixos teores de matéria orgânica se comparadas com as demais amostras e menor quantidade de silte e argila. Isto implica em uma menor adsorção de matéria orgânica e conseqüentemente uma menor disponibilidade de acumulação de HPA.

Segundo Baumard *et al.* [156], os níveis de contaminação encontrados neste trabalho pode ser classificado como baixo e moderado, onde: Baixo (0 – 100 ng g⁻¹), Moderado (100 – 1000 ng g⁻¹), alto (1000 – 5000) e muito alto (> 5000 ng g⁻¹). Com isso, apenas a região P14 pode ser caracterizada com maior risco de contaminação ambiental. Na Tabela 24 são apresentados alguns estudos de contaminação de sedimentos superficiais estuarinos. A contaminação observada neste trabalho está abaixo das demais regiões com exceção do ponto P14. Esta localização merece destaque, uma vez que a concentração de HPA se assemelha a regiões urbanizadas ([157-158]). Quando as contaminações encontradas nestes trabalho são comparadas a distribuições publicadas na literatura, torna-se evidente a necessidade de acompanhamento contínuo da disposição destes contaminantes nesta região, uma vez que se comparados a regiões como o Golfo Pérsico, região considerada uma dos ecossistemas marinhos mais contaminados do mundo por apresentar quase dois terços das reservas de petróleo do mundial, além de sofrer evolução nos setores de urbanização e industrialização, apresenta níveis de contaminação próximos ou superiores, como é destacado na Tabela 24.

Tabela 24 - HPA totais em diferentes localizações.

Local	HPA Total (ng g ⁻¹)	Referência	Contaminação
Baía de Quanzhou, China	9,48 – 108,35 (Σ16 HPA)	[157]	Baixo – Moderado
Porto de Kaohsiung, Taiwan	312 – 4743 (Σ15 HPA)	[159]	Moderado
Rio Kor, Irã	167,4 – 530,3 (Σ16 HPA)	[153]	Moderado
Golfo da Gela, Itália	2,4 – 434 (Σ16 HPA)	[160]	Baixo – Moderado
Litoral do Porto, Portugal	51,98 – 54,79	[123]	Baixo
Norte do Golfo Pérsico	24 – 1374 (Σ15 HPA)	[161]	Baixo - alto
Golfo Pérsico	42,29 – 228,19 (Σ16 HPA)	[158]	Baixo – Moderado
Golfo Pérsico	400 – 790 (Σ6 HPA)	[162]	Moderado
Estuário Piauí - Real, Brasil	4,9 – 301 (Σ16 HPA)	Presente estudo	Baixo – Moderado

Como mencionado no início deste trabalho, estes compostos apresentam risco à saúde de seres humanos e dos organismos aquáticos, com isso algumas orientações internacionais existentes para avaliação da qualidade de sedimento (SQG) e que foram utilizadas para qualificar o risco de contaminação existente no sistema estudado [163] (Tabela 25).

Tabela 25 - Níveis de contaminação de HPA em sedimento.

HPA	FDEP ^a		Este trabalho
	TEL ^b	PEL ^c	
Naftaleno	34,6	391	2,2 – 10,8
Acenaftileno	5,87	128	<LQ – 1,5
Acenafteno	6,00	88,9	<LQ – 1,2
Fluoreno	21,2	144	<LQ – 1,0
Fenantreno	86,7	544	1,0 – 5,9
Antraceno	46,9	245	<LQ – 2,1
Fluoranteno	113	149	0,7 – 58,7
Pireno	153	1398	0,3 – 35,3

Benzo[a]Antraceno	74,8	693	<LQ – 27,4
Criseno	108	846	<LQ – 20,1
Benzo[b]Fluoranteno	-	-	<LQ – 42,7
Benzo[k]Fluoranteno	-	-	<LQ – 10,4
Benzo[a]Pireno	88,8	763	<LQ – 30,5
Indeno[1,2,3-c,d]Perileno	-	-	<LQ – 32,2
Dibenzo[a,h]Antraceno	6,20	135	<LQ – 5,4
Benzo [g,h,i] Perileno	-	-	<LQ – 21,4
ΣHPA	1684	16770	4,9 – 301

^a Yi e Lee. [162]; *Florida Department of Environmental Protection*

^b nível de efeito inicial;

^c nível de efeito provável.

Baseando-se no menor valor probabilístico de efeito danoso ao sedimento *Threshold Effect Level* (TEL) e ao de efeito provável *Probable Effect Level* (PEL), é possível observar que os resultados obtidos para estes compostos indicam que os efeitos negativos para risco ecológico não ocorrem nas regiões avaliadas, tanto para HPA individuais quanto para sua totalidade.

Como resultado, o impacto de HPA na região estuarina Piauí - Real pode ser considerado baixo ou nulo para a maioria dos compostos e para as pontos amostrais estudados.

4.10. Utilização de razão diagnóstica para determinação de fonte de contaminação

De forma a complementar a identificação das fontes de contaminação dos HPA nas amostras de sedimento, foram utilizadas razões diagnósticas. Como apresentado anteriormente, trata-se da razão entre hidrocarbonetos baseado nas relações entre compostos de maior e menor estabilidade termodinâmica.

Como pode ser observado na Tabela 23, muitas das razões que podem ser utilizadas para determinação de fonte de poluição é impossibilitada. Contudo, apesar das limitações, algumas razões diagnósticas de HPA podem ser obtidas.

Segundo Yang [164], a razão fluoranteno/ pireno (Flt/Pir) é utilizada para avaliação de contaminação pirolítica ou petrogênica. Quando encontrados valores maiores que uma unidade o aporte pode ser caracterizado como pirolítico, de forma contrária, a qualificação é de origem petrogênica. Para as amostras avaliadas apenas os pontos P2 e P3 apresentaram características de contaminação petrogênica. Apenas a amostra P7 não pode ser analisada.

Para a razão Flt/(Flt + Pir) as amostras que apresentaram valores inferiores a 0,4 que estão relacionados a origem petrogênica, e valores entre 0,4 e 0,5 estão relacionados a combustão de materiais petrolíferos, enquanto que valores superiores a 0,5 indicam aporte por combustão de biomassa [165]. A maioria das amostras avaliadas não apresentaram razões inferiores a 0,4,

sendo apenas as amostras P2 e P3 indicaram como fonte de contaminação combustão de petróleo. As demais amostras avaliadas apresentaram contaminação por combustão de biomassa. Da mesma forma que a avaliação anterior a amostra P7 não pode ser realizada.

Geralmente, a razão $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$ é utilizada para diferenciar fontes de contaminação pirogênica e petrogênica. A obtenção de valores < 1 sugere poluição de origem pirogênica, enquanto que razões > 1 são um indicativo de contaminação por fonte petrogênica, uma vez que compostos de baixa massa molecular apresentam formação em maior quantidade quando comparados aos HPA de alta massa molecular durante a maturação da MO em baixas temperaturas [149, 166]. As razões para amostras P1, P2, P5, P13 e P14 foram inferiores a 1, indicando aporte pirogênico, enquanto que as demais amostras apresentaram razões superiores a 1. Esta avaliação foi realizada em todas as amostras.

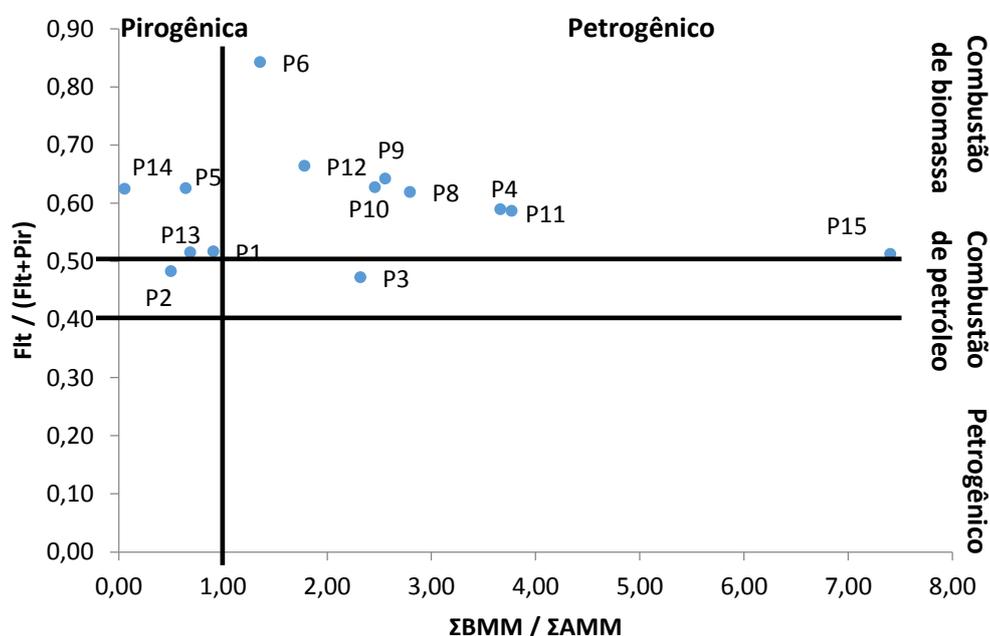
A razão $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{PAH}$ pode ser atribuída a fonte pirogênica. Esta razão tem como característica a avaliação da soma de diferentes HPA observados em combustões, sendo ΣCOMB a soma de Flt, Pir, BaA, Cri, BkF, BaP, BghiP e Ind e ΣPAH a soma dos 16 HPA prioritários. A medida que a concentração dos compostos característicos em combustão aumenta, esta razão também é intensificada, em certo ponto a contribuição dos HPA de menor massa molar não possuirá valor significativo para esta razão. Desta forma, valores próximos a uma unidade indicam forte tendência à fonte pirogênica [54, 167]. Foram obtidas razões que variaram entre 0,12 e 0,77, com média de 0,39. Das amostras avaliadas, apenas a P14 apresentou maior tendência de aporte pirolítico, enquanto que as demais amostras apresentaram razões abaixo de 0,6.

Como pode ser observado, algumas razões indicam fontes de contaminação diferentes para uma mesma amostra, tal como as amostras P2 e P3 que ora podem ser classificadas por origem petrogênica, ora como pirogênica. Com isso, outra forma de utilização de razões diagnósticas está na confecção de diagramas cruzados. Nestes diagramas, são avaliadas diferenciações entre misturas de aportes, o que permite melhor avaliação dos efeitos da fonte de contaminação.

Um diagrama de razão cruzada para $\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pir})$ versus $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$ foi empregado para verificar sua habilidade em distinguir entre aporte pirogênico e petrogênico (Figura 16).

A razão $\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pir})$ apresenta boa habilidade em distinguir aportes petrogênicos e fontes de combustão, além de permitir a caracterização de combustão de biomassa. Foi observado que as amostras P4, P6, P8, P9, P10, P11, P12 e P15 apresentaram características de mistura de fontes de contaminação, isto é, alto valor de razão $\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pir})$ e $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$. Os pontos P1, P5, P13 e P14 localizados no quadrante esquerdo superior indica forte tendência a contaminação pirogênica. As amostras P2 e P3 localizada na região correspondente a combustão de petróleo não possuem definição concreta quanto a fonte de contaminação, sendo considerada a partir deste diagrama como provável mistura de fontes.

Figura 16 - Diagrama cruzado de $\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pir})$ versus $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$ para sedimento do Estuário Piauí – Real.

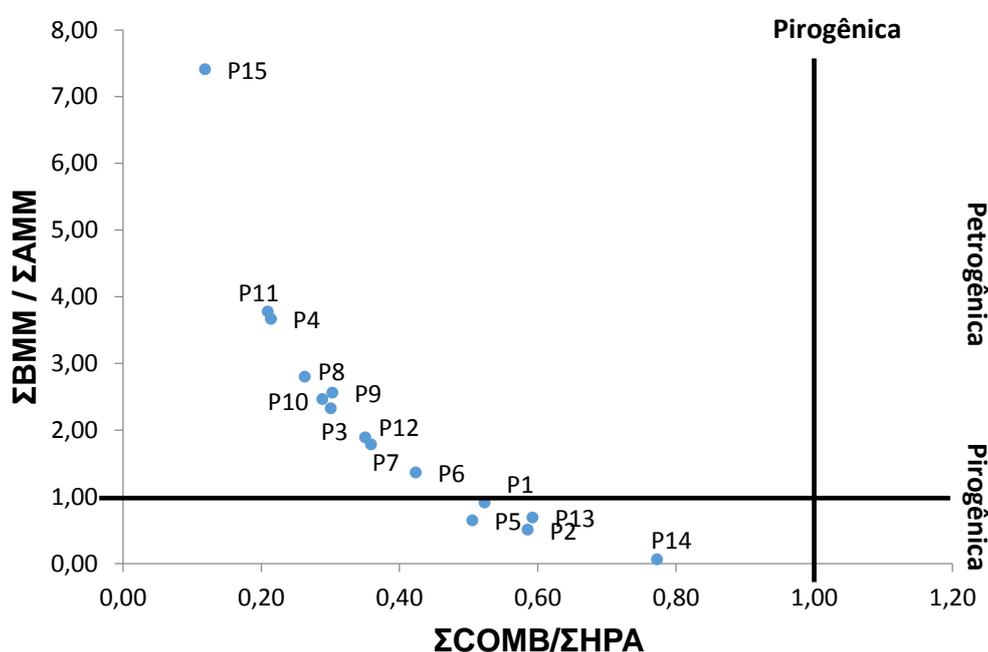


Outro diagrama proposto que permite avaliar as fontes de contaminação é o $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$ versus $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{PAH}$. Este diagrama permitiu avaliar a amostras P2 e P3 quanto ao aporte, uma vez que se torna evidente que a

amostra P3 é mais influenciada pela fonte petrogênica e a amostra P2 pela fonte pirogênica. Com o diagrama da Figura 17, é possível verificar que as amostras apresentam características predominantemente petrogênicas, ocorrendo esta fonte de contaminação em mais de 66 % das amostras.

Para o diagrama formado por $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$ versus $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{PAH}$ foram obtidos resultados que corroboram a tendência encontrada para fonte pirolítica para as amostras destacada no diagrama anterior P1, P5, P13 e P14, além de possibilitar avaliar maior intensidade para a amostra P14 como fonte pirolítica, evidenciado pela proximidade ao valor de uma unidade, destacada anteriormente como parâmetro de classificação para a razão $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$.

Figura 17 - Diagrama cruzado de $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$ versus $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{PAH}$ para sedimento do Estuário Piauí – Real.



5. CONCLUSÃO

O processo de validação permite assegurar a qualidade dos resultados obtidos, além de demonstrar que para os 16 HPA prioritários o método validado possui características essenciais para utilização, sendo seletivo para grande parte dos compostos, a técnica cromatográfica apresentou-se seletiva, tanto para amostras injetadas em solução padrão quanto em extratos de sedimento, uma vez que poucas separações não estiveram dentro do ideal.

Durante o processo de validação, foi possível observar que o método apresentou linearidade na faixa de trabalho estudada, desta forma, pode-se inferir que os valores de área dos picos nos cromatogramas são diretamente proporcionais à concentração dos analitos, comprovada pelo coeficiente de correlação acima de 0,99 para todos os compostos.

O processo de validação demonstrou que a metodologia apresenta-se com adequada exatidão e precisão, uma vez que obteve resultados dentro da faixa de 70 a 120 %, além de baixa dispersão dos ensaios de repetitividade.

Quanto à robustez, as pequenas variações de matéria orgânica aplicada para o método não apresentaram efeitos significativos para a razão da resposta do composto e do padrão interno, assim como para variação do nível de ativação da sílica para os compostos acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, fluoreno, antraceno, pireno e benzo[a]antraceno. Os demais compostos apresentaram variação na resposta de forma negativa com exceção para o naftaleno.

A avaliação das características salinidade, matéria orgânica, granulometria, carbono orgânico e nitrogênio total permitiu identificar a influência predominante da fonte de matéria orgânica de origem autóctone em apenas uma amostra de sedimento. A distribuição dos HPA indicou que em locais que apresentaram maior possibilidade de contato contínuo antrópico, tais como os pontos P2 e P14, apresentaram também maiores aportes de HPA. Nestas localidades, o aporte apresenta característica pirogênica caracterizado pela presença predominante de compostos de alta massa molecular com maior relevância para o ponto P14, que apresentou compostos de alta e baixa massa molecular.

Em sua maioria, as amostras apresentaram características de aporte petrogênico e/ou mistura de fontes, apenas cinco amostras puderam ser bem definidas por razões diagnósticas cruzadas $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$ versus $\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{PAH}$ e $\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pir})$ versus $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$ por fonte pirogênica. Os locais que apresentam maior índice de contribuição pirogênica foram os pontos P1, P2, P5, P13 e P14 que possuem características ligadas a possível contaminação por fonte de contaminação *runoff*, pois são localizados onde o tráfego de embarcações ocasiona grande influência na contaminação.

Em virtude das amostras coletadas na região estudada ter apresentado pequenas concentrações de HPA, quando comparados a outras regiões, é possível utilizar este parâmetro como um indicativo de qualidade e preservação da região, embora possam ser notados pequenos sinais de contaminação, com o merecido destaque a atividades antrópicas como a construção da ponte Gilberto Amado e o povoado Pontal no município de Indiaroba, além de atividades de carcinicultura. Com isso, deve-se continuar o monitoramento da região para observação que este risco de contaminação afeta pontualmente os pontos abordados neste trabalho ou trata-se de um indicativo de aumento progressivo de contaminação nesta região.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Freije, A.M. Heavy metal, trace element and petroleum hydrocarbon pollution in the Arabian Gulf: Review. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied S.* 2014, 17, 90–100.
- [2] Ré-Poppi, N.; Santiago-Silva, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande City, Brazil. *Atmospheric Environment.* 2005, 39, 2839–2850.
- [3] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 92 (2010).
- [4] Von Lau, E.; Gan, S.; Ng, H.K.; Poh, P.E. Extraction agents for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil in soil washing technologies. *Environmental Poll.* 2014, 184 640–649.
- [5] Eganhouse Robert, P. Molecular Markers and Environmental Organic Geochemistry: An Overview. *Molecular Markers in Environmental Geochem.* 1997, 671, 1–20.
- [6] Micić, V.; Kruge, M.A.; Köster, J.; Hofmann, T. Natural, anthropogenic and fossil organic matter in river sediments and suspended particulate matter: A multi-molecular marker approach. *Science of the Total Environment.* 2011, 409, 905–919.
- [7] Chen, C.W.; Chen, C.F. Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Marine Pollution B.* 2011, 63, 417–423.
- [8] He, X.; Pang, Y.; Song, X.; Chen, B.; Feng, Z.; Ma, Y. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Guan River Estuary, China. *Marine Pollution B.* 2014, 80, 52–58.

- [9] Essumang, D.K.; Dodoo, D.K.; Adjei, J.K. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in smoke-cured fish products, *J. of Food Composition and Anal.* 2012, 27, 128–138.
- [10] Li, J.; Shang, X.; Zhao, Z.; Tanguay, R.L.; Dong, Q.; Huang, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment, soil, and plants of the Aojiang River waterway in Wenzhou, China, *J. of Hazardous Mat.* 2010, 173, 75–81.
- [11] Wolska, L.; Galer, K.; Namie, J. Transport and Speciation of PAHs and PCBs in a River Ecosystem. *Polish Journal of Environmental Stud.* 2003, 12, 105–110.
- [12] Wolska, L. Miniaturised analytical procedure of determining polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bottom sediments. *J. Chromatogr. A.* 2002, 959, 173–180.
- [13] Bigus, P.; Tobiszewski, M.; Namieśnik, J. Historical records of organic pollutants in sediment cores. *Marine Pollution Bull.* 2014, 78, 26–42.
- [14] Fontes, A.L.; Costa, J.D.J. Condições climáticas e dinâmica evolutiva da paisagem geológico-geomorfológica do litoral sul do Estado de Sergipe – município de Estância. *Revista Geonorte.* 2012, 2, 320–333.
- [15] Krüger, O.; Christoph, G.; Kalbe, U.; Berger, W. Comparison of stir bar sorptive extraction (SBSE) and liquid-liquid extraction (LLE) for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in complex aqueous matrices. *Talanta.* 2011, 85, 1428–1434.
- [16] Reynolds, S. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed, 2014.
- [17] Ene, A.; Bogdevich, O.; Sion, A.; Spanos, T. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography-mass spectrometry in soils from Southeastern Romania. *Microchemical Journal.* 2012, 100, 36–41.

[18] Araghi, P.E.; Bastami, K.D.; Rahmanpoor, S. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of Gorgan Bay, Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*. 2014, 89, 8–12.

[19] Ribani, M.; Bottoli, C.B.G.; Collins, C.H.; Jardim, I.C.F.S.; Melo, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quím. Nova*. 2004, 27, 771–780.

[20] Araujo, P. Key aspects of analytical method validation and linearity evaluation. *Journal of Chromatography B*. 2009, 877, 2224–2234.

[21] Santos, A.S.O. Estudo comparativo entre extração soxhlet e ultra- som para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos do estuário do rio sergipe por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas. Master Dissertation, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, SE, 2011.

[22] U.S.E.P. Agency. *Reclaimed Petroleum Hydrocarbons: Naphtha Hydrocarbon Wastes from Petroleum Refining Category*. Hazard Charactezation Document. 2011.

[23] Aziz, F.; Syed, J.H.; Malik, R.N.; Katsoyiannis, A.; Mahmood, A.; Li, J.; Zhang, G.; Jones, K.C. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Soan River, Pakistan: Insights into distribution, composition, sources and ecological risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2014, 109, 77–84.

[24] Ross, P.S.; Birnbaum, L.S. Persistent Organic Pollutants (POPs) in humans and wildlife. 2001, 1-26. http://whqlibdoc.who.int/hq/2001/a76785_persistent.pdf.

- [25] Zhang, K.; Wei, Y.L.; Zeng, E.Y. A review of environmental and human exposure to persistent organic pollutants in the Pearl River Delta, South China. *Science of The Total Environment*. 2013, 463, 1093–1110.
- [26] Froehner, S.; Martins, F. Avaliação do destino e bioacumulação de Benzo(a)pireno através de simulação computacional. *Química Nova*. 2008, 31, 1089–1093.
- [27] Mechlińska, A.; Gdaniec-Pietryka, M.; Wolska, L.; Namieśnik, J. Evolution of models for sorption of PAHs and PCBs on geosorbents. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 2009, 28, 466–482.
- [28] Chen, G.; White, P. A. The mutagenic hazards of aquatic sediments: A review. *Mutation Research*. 2004, 567, 151–225.
- [29] Alexandre, M.R.; Huang, Y.; Madureira, L.A.S. Avaliação de compostos orgânicos em sedimentos superficiais da Baía de Babitonga. 2006, 20, 208–218.
- [30] Heim, S.; Schwarzbauer, J. Pollution history revealed by sedimentary records: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2013, 11, 255–270.
- [31] Tremblay, L.; Kohl, S.D.; Rice, J. A.; Gagné, J.-P. Effects of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles. *Marine Chemistry*. 2005, 96, 21–34.
- [32] Qin, N.; He, W.; Kong, X.-Z.; Liu, W.-X.; He, Q.-S.; Yang, B.; Wang, Q.-M.; Yang, C.; Jiang, Y.-J.; Jorgensen, S. E.; Xu, F.-L.; Zhao, X.-L. Distribution, partitioning and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water-SPM-sediment system of Lake Chaohu, China. *The Science of the Total Environment*. 2014, 496, 414–23.

[33] Oh, S.; Wang, Q.; Sik, W.; Song, D. Effect of salting out on the desorption-resistance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal sediment. *Chemical Engineering Journal*. 2013, 225, 84–92.

[34] Benlahcen, K.T.; Chaoui, A.; Budzinski, H.; Bellocq, J.; Garrigues, P. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*. 1997, 34, 298–305.

[35] Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 344/2004, Publicação DOU nº 087, de 07/05/2004. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=445> (acessado em 24 de Julho de 2015).

[36] Mora, S.J.; Tolosa, I.; Fowler, S.W.; Villeneuve, J.P.; Bartocci, J.; Cattini, C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from the Gulf and the Gulf of Oman. *Marine Pollution Bulletin*. 2005, 50, 1619–1633.

[37] Muijs, B.; Jonker, M.T.O. Evaluation of clean-up agents for total petroleum hydrocarbon analysis in biota and sediments. *Journal of Chromatography A*. 2009, 1216, 5182–5189.

[38] Readman, J.W.; Mantoura, R.F.C.; Rhead, M.M.; Brown, L. Aquatic distribution and heterotrophic degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in the Tamar Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 1982, 14, 369–389.

[39] Killops, S. D.; Readman, J. W. HPLC fractionation and GC-MS determination of aromatic hydrocarbons from oils and sediments. *Org. Geochemistry*. 1985, 8, 247–257.

- [40] Baumard, P.; Budzinski, H.; Michon, Q.; Garrigues, P.; Burgeot, T.; Bellocq, J. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 1998, 47, 77–90.
- [41] Cornelissen, G.; Van Zuilen, H.; Van Noort, P.C.M. Particle size dependence of slow desorption of in situ PAHs from sediments. *Chemosphere*. 1999, 38, 2369–2380.
- [42] Mitra, S.; Dickhut, R.M.; Kuehl, S. A.; Kimbrough, K.L. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) source, sediment deposition patterns, and particle geochemistry as factors influencing PAH distribution coefficients in sediments of the Elizabeth River, VA, USA. *Marine Chemistry*. 1999, 66, 113–127.
- [43] Mostafa, A.R.; Wade, T.L.; Sweet, S.T.; Al-Alimi, A.K.A.; Barakat, A.O. Distribution and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Hadhramout coastal area, Gulf of Aden, Yemen. *Journal of Marine Systems*. 2009, 78, 1–8.
- [44] Gao, J.; Shi, H.; Dai, Z.; Mei, X. Variations of sediment toxicity in a tidal Estuary: A case study of the South Passage, Changjiang (Yangtze) Estuary. *Chemosphere*. 2015, 128, 7–13.
- [45] Ruffino, B.; Zanetti, M. Adsorption Study of Several Hydrophobic Organic Contaminants on an Aquifer Material. *American Journal of Environmental Sciences*. 2009, 5, 508–516.
- [46] Meire, R.O.; Azeredo, A.; Torres, J.P.M. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. *Oecologia Brasiliensis*. 2007, 11, 188–201.
- [47] Netto, A. D. P.; Moreira, J. C.; Dias, A. E. X. O.; Arbilla, G.; Ferreira, L. F. V.; Oliveira, A. S.; Barek, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitrados (NHPAS): uma revisão metodológica. *Química Nova*. 2000, 23, 765 – 773.

[48] Maioli, O.L.G.; Rodrigues, K.C.; Knoppers, B. A.; Azevedo, D. A. Polycyclic aromatic and aliphatic hydrocarbons in *Mytella charruana*, a bivalve mollusk from Mundaú Lagoon, Brazil. *Microchemical Journal*. 2010, 96, 172–179.

[49] Tobiszewski, M.; Namieśnik, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources., *Environmental Pollution* (Barking, Essex : 1987). 2012, 162, 110–9.

[50] Beasy, K. M.; Ellison, J. C. Comparison of Three Methods for the Quantification of Sediment Organic Carbon in Salt Marshes of the Rubicon Estuary, Tasmania, Australia. *International Journal of Biology*, 2013, 5 (4), 1–13.

[51] Zhan, X.; Wu, W.; Zhou, L.; Liang, J.; Jiang, T. Interactive Effect of Dissolved Organic Matter and Phenanthrene on Soil Enzymatic Activities. *Journal of environmental sciences* (China). 2010, 22 (4), 607–614.

[52] Ma, J.; Xu, L.; Jia, L. Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by *Pseudomonas* Sp. JM2 Isolated from Active Sewage Sludge of Chemical Plant. *Journal of Environmental Sciences (China)*. 2012, 24 (12), 2141–2148.

[53] Marini, M.; Frapiccini, E. Do Lagoon Area Sediments Act as Traps for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons? *Chemosphere* 2014, 111, 80–88.

[54] Ravindra, K.; Sokhi, R.; Van Grieken, R. Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source Attribution, Emission Factors and Regulation. *Atmospheric Environment*. 2008, 42 (13), 2895–2921.

[55] Manahan, Stanley E. *Environmental Science, Technology, and Chemistry*. 8 ed, Crc Press Llc, 2009.

[56] Lopes, W. A.; de Andrade, J.B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. *Química Nova*. 1996, 19, 497-516.

[57] Jarvis, I. W.; Dreij, K.; Mattsson, A.; Jernstrom, B.; Stenius, U. Interactions between Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Complex Mixtures and Implications for Cancer Risk Assessment. *Toxicology*. 2014, 3 (321), 27–39.

[58] Rahmanpoor, S.; Ghafourian, H.; Hashtroudi, S. M.; Bastami, K. D. Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of the Hormuz Strait, Persian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*. 2014, 78 (1-2), 224–229.

[59] Nguyen, T. C.; Loganathan, P.; Nguyen, T. V.; Vigneswaran, S.; Kandasamy, J.; Slee, D.; Stevenson, G.; Naidu, R. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Road-Deposited Sediments, Water Sediments, and Soils in Sydney, Australia: Comparisons of Concentration Distribution, Sources and Potential Toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2014, 104 (1), 339–348.

[60] Yunker, M. B.; Macdonald, R. W.; Vingarzan, R.; Mitchell, R. H.; Goyette, D.; Sylvestre, S. PAHs in the Fraser River Basin: A Critical Appraisal of PAH Ratios as Indicators of PAH Source and Composition. *Organic Geochemistry*. 2002, 33 (4), 489–515.

[61] Varnosfaderany, M. N.; Bakhtiari, A. R.; Gu, Z.; Chu, G. Vertical Distribution and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Southwest of the Caspian Sea: Most Petrogenic Events during the Late Little Ice Age. *Marine Pollution Bulletin*. 2014, 87 (1-2), 152–163.

[62] Chen, H.; Teng, Y.; Wang, J. Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments of the Rizhao Coastal Area (China) Using Diagnostic Ratios and Factor Analysis with Nonnegative Constraints. *The Science of the total environment*. 2012, 414, 293–300.

[63] Meland, S.; Borgstrøm, R.; Heier, L. S.; Rosseland, B. O.; Lindholm, O.; Salbu, B. Chemical and Ecological Effects of Contaminated Tunnel Wash Water

Runoff to a Small Norwegian Stream. *Science of the Total Environment*. 2010, 408 (19), 4107–4117.

[64] Zheng, Y.; Lin, Z.; Li, H.; Ge, Y.; Zhang, W.; Ye, Y.; Wang, X. Assessing the polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution of urban stormwater runoff: A dynamic modeling approach. *Science of the Total Environment*. 2014, 481, 554–63.

[65] Van Metre, P. C.; Mahler, B. J.; Furlong, E. T. Urban Sprawl Leaves Its PAH Signature. *Environmental Science and Technology*. 2000, 34 (19), 4064–4070.

[66] Viñas, L.; Angeles Franco, M.; Antonio Soriano, J.; José González, J.; Pon, J.; Albaigés, J. Sources and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from the Spanish Northern Continental Shelf. Assessment of Spatial and Temporal Trends. *Environmental pollution*. 2010, 158 (5), 1551–1560.

[67] Magi, E.; Bianco, R.; Ianni, C.; Di Carro, M. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments of the Adriatic Sea. *Environmental Pollution* (Barking, Essex: 1987). 2002, 119 (1), 91–98.

[68] Ferreira, V. R.; Gouveia, C. D.; Silva, C. A.; Fernandes, A. N.; Grassi, M. T. Optimization of an Analytical Protocol for the Extraction, Fractionation and Determination of Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons in Sediments. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2012, 23 (8), 1460–1468.

[69] Oluseyi, T.; Olayinka, K.; Alo, B.; Smith, R. M. Comparison of Extraction and Clean-up Techniques for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Contaminated Soil Samples. *African Journal of Environmental Science and Technology*. 2011, 5 (7), 482–493.

[70] Wang, J.-H.; Guo, C. Ultrasonication Extraction and Gel Permeation Chromatography Clean-up for the Determination of Polycyclic Aromatic

Hydrocarbons in Edible Oil by an Isotope Dilution Gas Chromatography–mass Spectrometry. *Journal of chromatography A*. 2010, 1217 (28), 4732–4737.

[71] Lau, E. V.; Gan, S.; Ng, H. K. Extraction Techniques for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils. *International Journal of Analytical Chemistry*. 2010, 1 – 9.

[72] Dugay, J.; Hennion, M. C. Optimization, Validation and Comparison of Various Extraction Techniques for the Trace Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sewage Sludges by Liquid Chromatography Coupled to Diode-Array and Fluorescence Detection. *Journal of Chromatography A*. 2003, 995, 87–97.

[73] Zhao, L.; Hou, H.; Shanguan, Y.; Cheng, B.; Xu, Y.; Zhao, R.; Zhang, Y.; Hua, X.; Huo, X.; Zhao, X. Occurrence, Sources, and Potential Human Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agricultural Soils of the Coal Production Area Surrounding Xinzhou, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2014, 108, 120–128.

[74] Hawthorne, S. B.; Grabanski, C. B.; Martin, E.; Miller, D. J. Comparisons of Soxhlet Extraction, Pressurized Liquid Extraction, Supercritical Fluid Extraction and Subcritical Water Extraction for Environmental Solids: Recovery, Selectivity and Effects on Sample Matrix. *Journal of Chromatography A*. 2000, 892 (1-2), 421–433.

[75] Lutermann, C.; Willems, E.; Dott, W.; Hollender, J. Effects of Various Binary and Ternary Supercritical Phases on the Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Contaminated. *Journal of Chromatography A*. 1998, 816, 201–211.

[76] Choi, M.; Kim, Y.-J.; Lee, I.-S.; Choi, H.-G. Development of a One-Step Integrated Pressurized Liquid Extraction and Cleanup Method for Determining Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Marine Sediments. *Journal of chromatography A*. 2014, 1340, 8–14.

[77] Tang, H. P. Recent Development in Analysis of Persistent Organic Pollutants under the Stockholm Convention. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2013, 45, 48–66.

[78] Zuloaga, O.; Navarro, P.; Bizkarguenaga, E.; Iparraguirre, a.; Vallejo, a.; Olivares, M.; Prieto, a. Overview of Extraction, Clean-up and Detection Techniques for the Determination of Organic Pollutants in Sewage Sludge: A Review. *Analytica Chimica Acta*. 2012, 736, 7–29.

[79] Wang, L.; Wang, L.; Chen, J.; Du, W.; Fan, G.; Lu, X. Ultrasonic-Assisted Water Extraction and Solvent Bar Microextraction Followed by Gas Chromatography-Ion Trap Mass Spectrometry for Determination of Chlorobenzenes in Soil Samples. *Journal of chromatography A*. 2012, 1256, 9–14.

[80] Picó, Y. Ultrasound-Assisted Extraction for Food and Environmental Samples. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 2013, 43, 84–99.

[81] Priego Capote, F.; De Castro, M. D. L. Ultrasound in Analytical Chemistry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2007, 387 (1), 249–257.

[82] Seidi, S.; Yamini, Y. Analytical Sonochemistry; Developments, Applications, and Hyphenations of Ultrasound in Sample Preparation and Analytical Techniques. *Central European Journal of Chemistry*. 2012, 10 (4), 938–976.

[83] Karimi, M.; Jenkins, B.; Stroeve, P. Ultrasound Irradiation in the Production of Ethanol from Biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014, 40, 400–421.

[84] Suslick, K. S. Sonochemistry. *Science*. 1990, 247, 1439 – 1445.

[85] Bossio, J. P.; Harry, J.; Kinney, C. a. Application of Ultrasonic Assisted Extraction of Chemically Diverse Organic Compounds from Soils and Sediments. *Chemosphere*. 2008, 70 (5), 858–864.

[86] Chemat, F.; Zill-E-Huma; Khan, M. K. Applications of Ultrasound in Food Technology: Processing, Preservation and Extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2011, 18 (4), 813–835.

[87] Dąbrowska H.; Dąbrowski, Ł; Biziuk, M.; Gaca, J.; Namieśnik, J. Solid-Phase Extraction Clean-up of Soil and Sediment Extracts for the Determination of Various Types of Pollutants in a Single Run. *Journal of Chromatography A*. 2003, 1003, 29–42.

[88] Christy, A. A.; Egeberg, P. K. Quantitative Determination of Surface Silanol Groups in Silicagel by Deuterium Exchange Combined with Infrared Spectroscopy and Chemometrics. *The Analyst*. 2005, 130, 738–744.

[89] Maciel, A. P.; Leite, E. R.; Longo, E.; Varela, J. a. Método Sol-Gel Modificado para obtenção de alumina nanoencapsulada com Terras Raras (Sol-Gel Modified Method for Obtaining A-Alumina Nanocoated with Rare Earth). *Cerâmica*. 2005, 51, 52–57.

[90] Pesek, J. J.; Sandoval, J. E.; Su, M. New Alumina-Based Stationary Phases for Highperformance Liquid chromatographyNew Alumina-Based Stationary Phases for High- Performance Liquid Chromatography Synthesis by Olefin Hydrosilation on a Silicon Hydride-Modified Alumina Intermediate. *Journal of Chromatography*. 1993, 630, 95–103.

[91] Farias, R. F.; Airoidi, C. Síntese E Reatividade de Sílica Lamelar. *Quimica Nova*. 2000, 23 (1), 88–93.

[92] Kannan, C.; Sundaram, T.; Palvannan, T. Environmentally stable adsorbent of tetrahedral silica and non-tetrahedral alumina for removal and recovery of

malachite green dye from aqueous solution. *J. Hazardous Materials*. 2008, 157, 137–145.

[93] Hu, C.; He, M.; Chen, B.; Zhong, C.; Hu, B. Sorptive Extraction Using Polydimethylsiloxane/metal-Organic Framework Coated Stir Bars Coupled with High Performance Liquid Chromatography-Fluorescence Detection for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Water Samples. *Journal of chromatography A*. 2014, 1356, 45–53.

[94] Vékey, K. Mass Spectrometry and Mass-Selective Detection in Chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2001, 921 (2), 227–236.

[95] Babushok, V.I. Chromatographic retention indices in identification of chemical compounds. *Trends in Analytical Chemistry*. 2015, 69, 98 - 104.

[96] Galceran, M.; Santos, F. J. The Application of Gas Chromatography to Environmental Analysis. *Trends in Analytical Chemistry*. 2002, 21 (9-10), 672–685.

[97] Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A. Princípios de análise instrumental. 8 ed, Porto Alegre, Bookmam, 2009.

[98] Silva, L.A.O. Distribuição da Matéria Orgânica em Sedimentos da Planície Flúviomarinha do Delta do Parnaíba, PI., Universidade Federal do Piauí, Pi, 2011.

[99] Tovar, G. N. Diffusion and Adsorption Coefficients of Aromatic Hydrocarbons in Gas Chromatography Capillary Columns. Dissertation, The University of Western Ontario, 2014.

[100] Reid, V. R.; Synovec, R. E. High-Speed Gas Chromatography: The Importance of Instrumentation Optimization and the Elimination of Extra-Column Band Broadening. *Talanta*. 2008, 76 (4), 703–717.

- [101] Van Leeuwen, S. P. J.; de Boer, J. Advances in the Gas Chromatographic Determination of Persistent Organic Pollutants in the Aquatic Environment. *Journal of Chromatography A*. 2008, 1186 (1-2), 161–182.
- [102] Santos, F.J.; Galceran, M.T. Modern developments in gas chromatography-mass spectrometry-based environmental analysis. *Journal of Chromatography A*. 2003, 1000, 125–151.
- [103] Biemann, K. Mass Spectrometry in Trace Organic Analysis. *Pure & Appl. Chem.* 1991, 63, 1637–1646.
- [104] March, R. E.; Todd, J. F. J. Radio Frequency Quadrupole Technology: Evolution and Contributions to Mass Spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2014, 377, 316–328.
- [105] Ravichandran, V.; Shalini, S.; Sundram, K. M.; Rajak, H. Validation of analytical methods – strategies & importance. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2010, 2, 18 - 22.
- [106] Raja, M. G.; Kumar, B. V.; Raju, K. N. G.; Geetha, G. Analytical Method Validation: An Updated Review. *International Journal of Advances in Pharmacy, Biology and Chemistry*. 2012, 1, 64 – 71.
- [107] Forti, M. C.; Alcaide, R. L. M. Validação de métodos analíticos do laboratório de aerossóis, soluções aquosas e tecnologias – LAQUATEC; MTC; INPE: São José dos Campos, 2011.
- [108] Vessman, J.; Stefan, R.I.; Staden, J.F.V.; Danzer, K.; Lindner, W.; Burns, D.T.; Fajgelj, A.; Müller, H. Selectivity in analytical chemistry (IUPAC Recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry*. 2001, 73, 1381–1386.
- [109] Krueve, A.; Rebane, R.; Kipper, K.; Oldekop, M.-L.; Evard, H.; Herodes, K.; Ravio, P.; Leito, I. Tutorial Review on Validation of Liquid Chromatography–mass Spectrometry Methods: Part I. *Analytica Chimica Acta*. 2015, 870, 29–44.

[110] Leite, F. Validação em análise química, 5ª Ed.; Campinas, SP: Editora Átomo, 2008.

[111] INMETRO, Orientação sobre validação de Métodos analíticos. DOQ-CGCRE-008, Revisão 04, Julho de 2010.

[112] Armbruster, D. A.; Tillman, M. D.; Hubbs, L. M. Limit of Detection (LOD)/limit of Quantitation (LOQ): Comparison of the Empirical and the Statistical Methods Exemplified with GC-MS Assays of Abused Drugs. *Clinical Chemistry*. 1994, 40 (7 I), 1233–1238.

[113] Krueve, A.; Rebane, R.; Kipper, K.; Oldekop, M.-L.; Evard, H.; Herodes, K.; Ravio, P.; Leito, I. Tutorial Review on Validation of Liquid Chromatography–mass Spectrometry Methods: Part I. *Analytica Chimica Acta*. 2015, 870, 29–44.

[114] Sergipe. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos, 2014.
http://www.semarh.se.gov.br/comitesbacias/user.php?xoops_redirect=%2Fcomitesbacias%2Fmodules%2Fnews%2F (acessado em 15 de Dezembro, 2014).

[115] Plano estadual de recursos hídricos de Sergipe, 2005.
http://sirhse.semarh.se.gov.br/sirhse/resources/RE17_Relatorio_de_Divulgacao_PERH_SE_RDFinal_Sem_marcas.pdf (acessado em 13 de Outubro, 2014).

[116] Carvalho, M.E.S. *VI Simpósio Nacional de Geomorfologia, Caracterização geomorfológica da zona costeira do estado de Sergipe, Brasil, 6 a 10 de setembro, 2006*, Fontes, A.L. International Assoc. of Geomorphologists: Goiânia, 2006.

[117] Instituto brasileiro de geografia e estatística (IBGE).
<http://www.ibge.gov.br> (Acessado em 14, 2015).

[118] Ballschmiter, K. Sample Treatment Techniques for Organic Trace Analysis. *Pure & Applied Chemistry*. 1983, 55, 1943—1956.

[119] Uncles, R.J.; Stephens, J. A.; Harris, C. Estuaries of Southwest England: Salinity, suspended particulate matter, loss-on-ignition and morphology, *Progress in Oceanography*. (2015).

[120] Smedes, F.; De Boer, J. Determination of Chlorobiphenyls in Sediments - Analytical Methods. *Trends in Analytical Chemistry*. 1997, 16 (9), 503–517.

[121] Jaouen-Madoulet, A.; Abarnou, A.; Le Guellec, A.-M.; Loizeau, V.; Leboulenger, F. Validation of an Analytical Procedure for Polychlorinated Biphenyls, Coplanar Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples. *Journal of Chromatography A*. 2000, 886 (1-2), 153–173.

[122] Simon, R.; Palme, S.; Anklam, E. Single-laboratory validation of a gas chromatography-mass spectrometry method for quantitation of 15 European priority polycyclic aromatic hydrocarbons in spiked smoke flavourings. *Journal of Chromatography A*. 2006, 1103, 307–313.

[123] Rocha, M. J.; Rocha, E.; Cruzeiro, C.; Ferreira, P. C.; Reis, P. a. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coastal Sediments from the Porto Region (Portugal) by Microwave-Assisted Extraction, Followed by SPME and GC-MS. *Journal of Chromatographic Science*. 2011, 49 (October), 695–701, 2011.

[124] Lacorte, S.; Barceló, D.; Gros, M.; Martinez, E. Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels. *Journal of Chromatography A*. 2004, 1047, 181 – 188.

[125] Magi, E.; Tanwar, S.; Carro, M. Di. Microwave Assisted Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Determination by Gas Chromatography–Mass Spectrometry: Validation of the Method and Application to Marine Sediments. *Analytical Letters*. 2014, 47 (3), 531–542.

[126] Neto, A.J.S. Problemas com o formato dos picos em cromatografia líquida. *Scientia Chromatographica*. 2009, 1, 69–77.

[127] Rahman, M.M.; El-Aty, A.M.A.; Shim, J.H. Matrix enhancement effect: A blessing or a curse for gas chromatography?-A review. *Analytica Chimica Acta*. 2013, 801, 14–21.

[128] Menkissoglu-Spiroudi, U.; Fotopoulou, A. Matrix Effect in Gas Chromatographic Determination of Insecticides and Fungicides in Vegetables. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2004, 84 (1-3), 15–27.

[129] Qingling, L.; Xiaoqin, X.; Sen-Chun, L. F.; Xiaoru, W. Determination of Trace PAHs in Seawater and Sediment Pore-Water by Solid-Phase Microextraction (SPME) Coupled with GC/MS. *Science in China, Series B: Chemistry*. 2006, 49 (6), 481–491.

[130] González, V.; Afonso, A. M.; Ayala, J. H.; Pino, V. Micellar Microwave-Assisted Extraction Combined with Solid-Phase Microextraction for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Certified Marine Sediment. *Analytica Chimica Acta*. 2003, 477 (1), 81–91.

[131] Ramos, L.; Vreuls, J. J.; Brinkman, U. a. Miniaturised Pressurised Liquid Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soil and Sediment with Subsequent Large-Volume Injection-Gas Chromatography. *Journal of chromatography A*. 2000, 891 (2), 275–286.

[132] Yamada, T. M.; Souza, D. a; Morais, C. R.; Mozeto, A. a. Validation of a Method for the Analysis of PAHs in Bulk Lake Sediments Using GC-MS. *Journal of Chromatographic Science*. 2009, 47 (9), 794–799.

[133] Tuncel, S. G.; Topal, T. Multifactorial Optimization Approach for Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sea Sediments of

Turkish Mediterranean Coast. *American Journal of Analytical Chemistry*. 2011, 2, 783–794.

[134] Song, Y.; Jing, X.; Fleischmann, S.; Wilke, B.-M. Comparative Study of Extraction Methods for the Determination of PAHs from Contaminated Soils and Sediments. *Chemosphere*. 2002, 48 (9), 993–1001.

[135] Auer, W.; Malissa, H. Determination of Trace Amounts of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil. *Analytica Chimica Acta*. 1990, 237, 451–457.

[136] Sun, F.; Littlejohn, D.; David Gibson, M. Ultrasonication Extraction and Solid Phase Extraction Clean-up for Determination of US EPA 16 Priority Pollutant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils by Reversed-Phase Liquid Chromatography with Ultraviolet Absorption Detection. *Analytica Chimica Acta*. 1998, 364 (1-3), 1–11.

[137] Peng, X.; Yan, G.; Li, X.; Guo, X.; Zhou, X.; Wang, Y. Optimization of Ultrasonic Extraction and Clean-up Protocol for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Marine Sediments by High-Performance Liquid Chromatography Coupled with Fluorescence Detection. *Journal of Ocean University of China*. 2012, 11 (3), 331–338.

[138] Filipkowska, A.; Lubecki, L.; Kowalewska, G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Analysis in Different Matrices of the Marine Environment. *Analytica Chimica Acta*. 2005, 547 (2), 243–254.

[139] Kumar, B.; Verma, V.; Gaur, R. Validation of HPLC Method for Determination of Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHS) in Waste Water and Sediments. *Advances in Applied Science Research*. 2014, 5 (1), 201–209.

[140] Kucuksezgin, F.; Pazi, I.; Gonul, L. T. Marine Organic Pollutants of the Eastern Aegean: Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Candarli Gulf Surficial Sediments. *Marine Pollution Bulletin*. 2012, 64 (11), 2569–2575.

- [141] Net, S.; Dumoulin, D.; El-Osmani, R.; Delcourt, V.; Bigan, M.; Ouddane, B. Experimental Design Approach to the Optimisation of Hydrocarbons Extraction from the Sediment: Method Development and Application. *Applied Geochemistry*. 2014, 40, 126–134.
- [142] Jesus, H. C.; Costa, E. A.; Mendonça, A. S. F.; Zandonade, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. *Química Nova*. 27, 378-386, 2004.
- [143] Fronza, L. Dissertação de Mestrado, Fundação Universidade Federal de Rio Grande, 2006.
- [144] Neto, J.A.B.; Gingele, F.X.; Leipe, T.; Brehme, I. Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Geology*. 2006, 49, 1051–1063.
- [145] Marin, V.; Moreno, M.; Vassallo, P.; Vezzulli, L.; Fabiano, M. Development of a multistep indicator-based approach (MIBA) for the assessment of environmental quality of harbours. – ICES. *Journal of Marine Science*. 2008, 65, 1436–1441.
- [146] Neto, R. R.; Madureira, L. A. S. Caracterização de bioindicadores nos sedimentos da Lagoa do Peri, Ilha de Santa Catarina, SC, *Acta Limnol. Bras.* v. 2000, 12, 113-125.
- [147] Gupta, L. P. Nature of Sedimentary Organic Matter in the Lower Reaches of the Godavari River Basin, India. *Journal of Asian Earth Sciences*. 2001, 19 (6), 727–736.
- [148] Buruaem, L.M.; Castro, Í.B.; Hortellani, M.A.; Taniguchi, S.; Fillmann, G.; Sasaki, S.T.; Petti, M.A.V.; Sarkis, J.E.S.; Bicego, M.C.; Maranhão, L.A.; Davanzo, M.B.; Nonato, E.F.; Cesar, A.; Costa-Lotufo, L.V.; Abessa, D.M.S. Integrated quality assessment of sediments from harbour areas in Santos-São

Vicente Estuarine System, Southern Brazil, Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2013, 130, 179–189.

[149] Esteves, F. A. Fundamentos de Limnologia, 2^a Ed. – Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

[150] Silva, S.M.T.; Beretta, M.; Tavares, T.M. Diagnóstico da Contaminação por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos nos Sedimentos de Mesolitoral da Baía de Todos os Santos. *GESTA*. 2014, 2, 193–204.

[151] Laflamme, R. E. e Hites, R. A. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1978, 42, 289 – 303.

[152] Boonyatumanond, R.; Wattayakorn, G.; Togo, A.; Takada, H. Distribution and Origins of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Riverine, Estuarine, and Marine Sediments in Thailand. *Marine pollution bulletin*. 2006, 52 (8), 942–956.

[153] Kafilzadeh, F.; Shiva, A. H.; Malekpour, R. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water and Sediments of the Kor River, Iran. *Advances in Applied Science Research*. 2011, 10 (1), 1–7.

[154] Meireles, A.; Cassola, R.; Tupinambá, S.; Queiroz, L. Impactos Ambientais Decorrentes Das Atividades Da Carcinicultura Ao Longo Do Litoral Cearense, Nordeste Do Brasil. *Mercator*. 2007, 83–106.

[155] Vasconcellos, P.C.; Zacarias, D.; Pires, M.A.F.; Pool, C.S.; Carvalho, L.R.F. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment*. 2003, 37, 3009–3018.

- [156] Baumard, P.; Budzinski, H.; Garrigues, P. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments and Mussels of the Western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1998b, 17 (5), 765–776.
- [157] Yang, D.; Qi, S.; Zhang, Y.; Xing, X.; Liu, H.; Qu, C.; Liu, J.; Li, F. Levels, Sources and Potential Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Multimedia Environment along the Jinjiang River Mainstream to Quanzhou Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*. 2013, 76 (1-2), 298–306.
- [158] Araghi, P. E.; Bastami, K. D.; Rahmanpoor, S. Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Sediments of Gorgan Bay, Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*. 2014, 8–12.
- [159] Huang, Y-J.; Lee, C-L.; Fang, M-D. Distribution and source differentiation of PAHs and PCBs among size and density fractions in contaminated harbor sediment particles and their implications in toxicological assessment. *Marine Pollution Bulletin*. 2011, 62, 432–439.
- [160] Orecchio, S.; Cannata, S.; Culotta, L. How Building an Underwater Pipeline Connecting Libya to Sicilian Coast Is Affecting Environment: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments; Monitoring the Evolution of the Shore Approach Area of the Gulf of Gela (Italy). *Journal of Hazardous Materials*. 2010, 181 (1-3), 647–658.
- [161] Eghtesadi, P.; Riazi, G.; Taghikhani, M.; Siadat, S.O.R. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Northern Persian Gulf as indicated by kinetic and thermodynamic criteria. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2002, 69, 704–711.
- [162] Badawy, M.I.; Al-mujainyt, I.S.; Hernandez, M.D. Petroleum-Derived Hydrocarbons in Water, Sediment and Biota from the Mina al Fahal Coastal Waters. *Marine, Pollution Bulletin*. 1993, 26, 6–9.

[163] Yi, J; Lee, B. A Statistical Approach for Determining the Environmental Impact of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in an Oil Spill-Contaminated Coastal Area. Analysis. *Environmental Pollution*. 1999, 105, 391-396.

[164] Yang, G. P. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Sediments of the South China Sea. *Environmental Pollution* (Barking, Essex : 1987). 2000, 108 (2), 163–171.

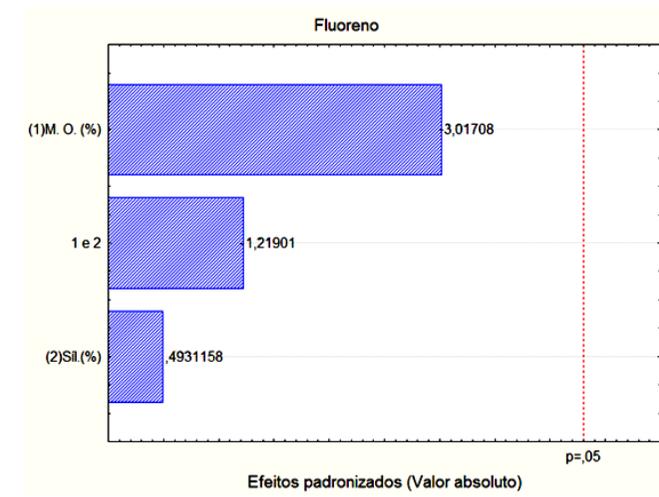
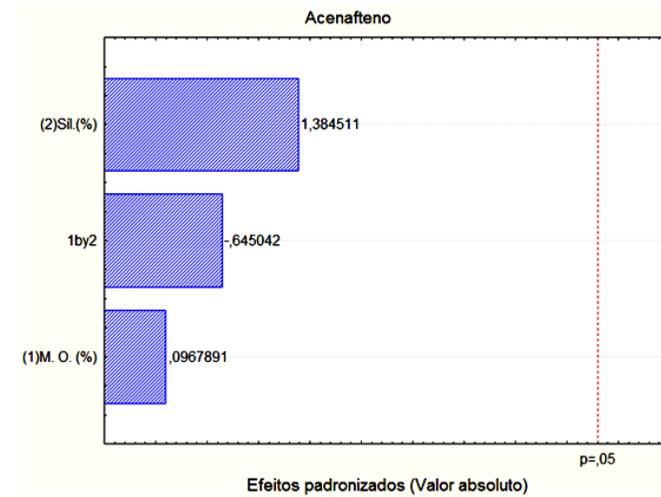
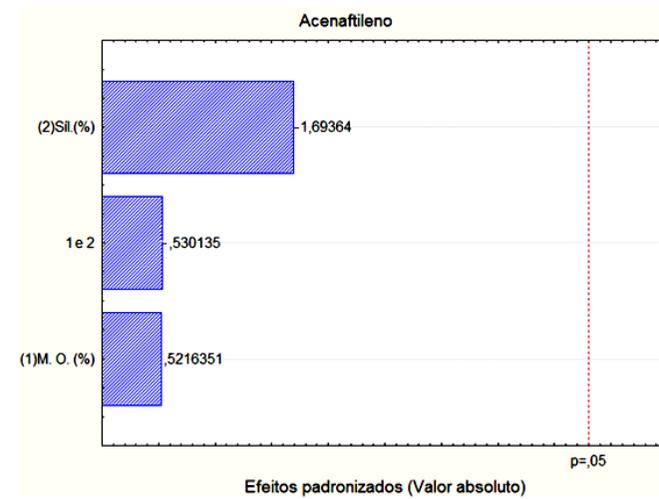
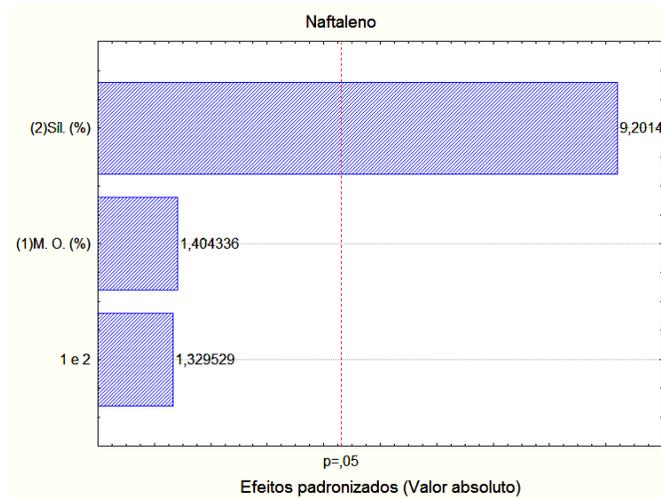
[165] Soliman, Y. S.; Al Ansari, E. M. S.; Wade, T. L. Concentration, Composition and Sources of PAHs in the Coastal Sediments of the Exclusive Economic Zone (EEZ) of Qatar, Arabian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*. 2014, 85 (2), 542–548.

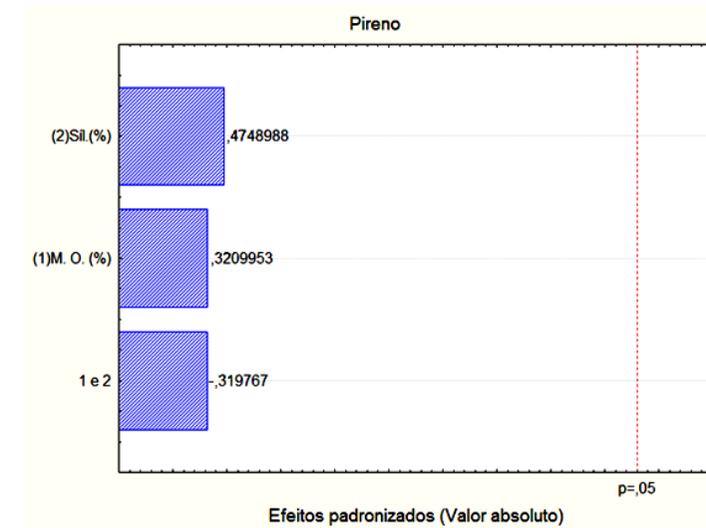
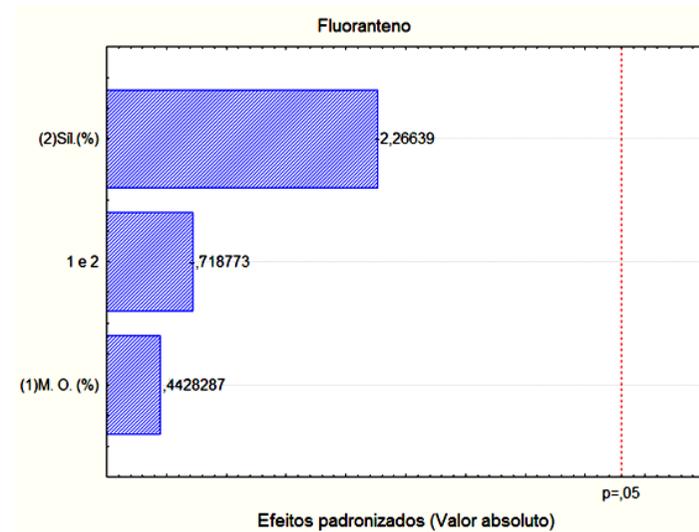
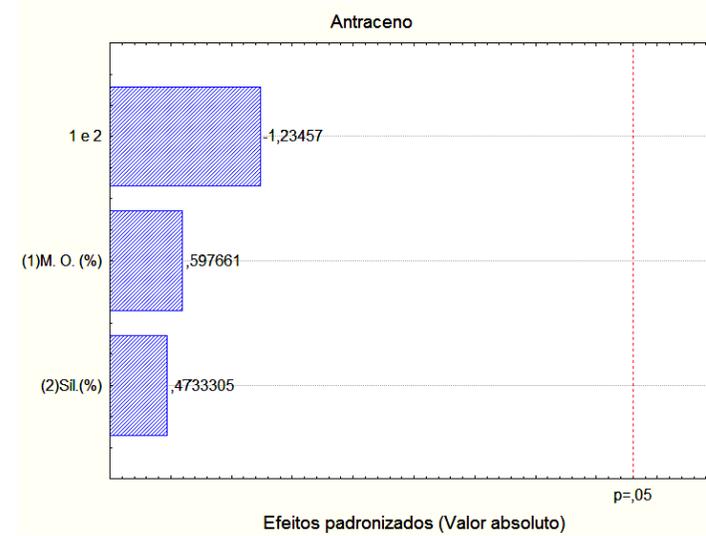
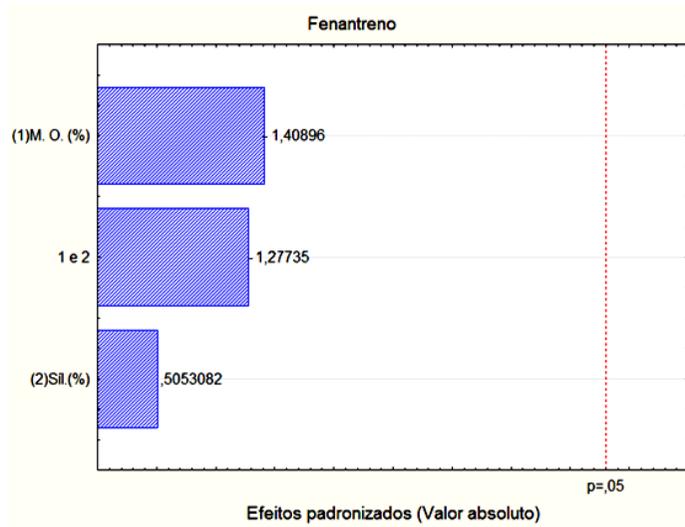
[166] Garrigues, P.; Narbonne, J. F.; Lafaurie, M.; Ribera, D.; Lemaire, P.; Raoux, C.; Michel, X.; Salaun, J. P.; Monod, J. L.; Romeo, M. Banking of Environmental Samples for Short-Term Biochemical and Chemical Monitoring of Organic Contamination in Coastal Marine Environments: The GICBEM Experience (1986-1990). *Science of the Total Environment*. 1993, 139-140, 225–236.

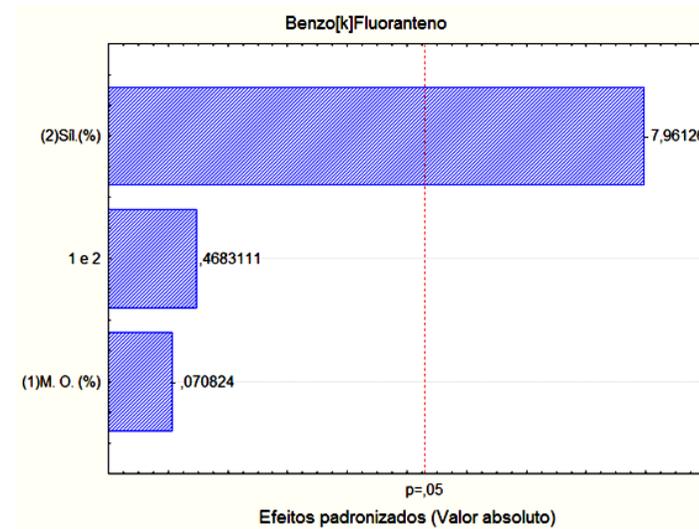
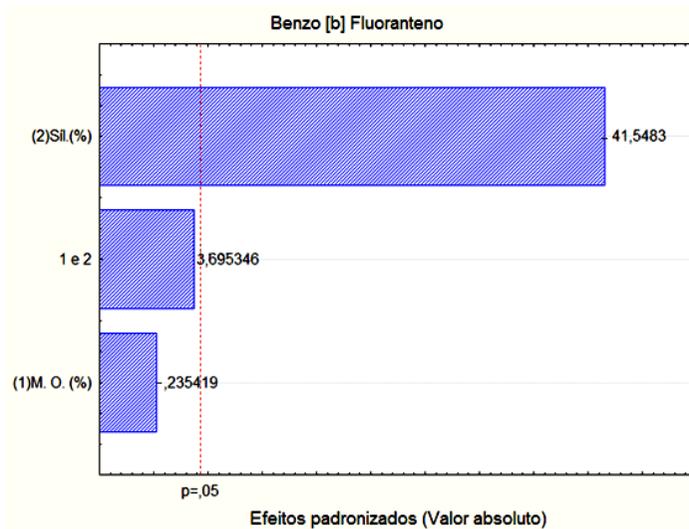
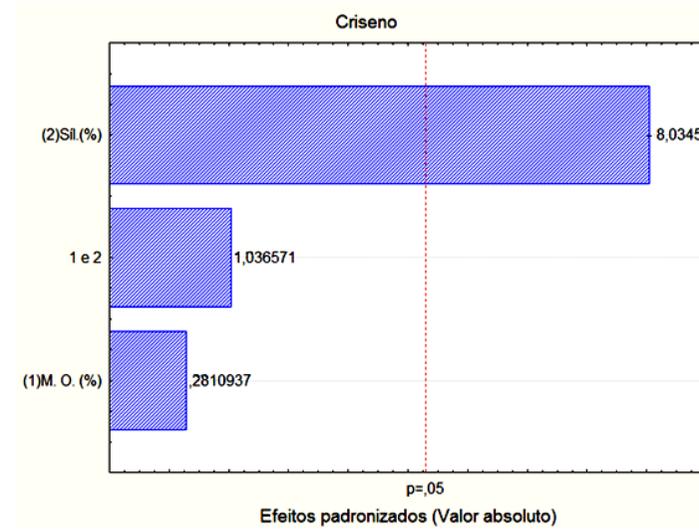
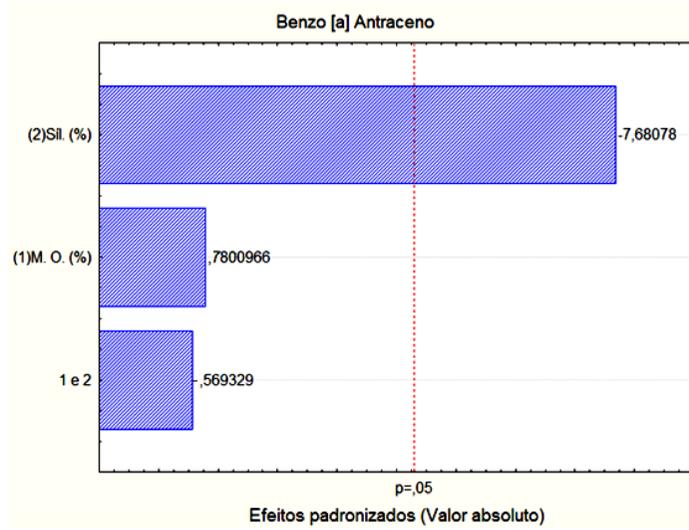
[167] Lee, B. K.; Dong, T. T. T. Toxicity and Source Assignment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Road Dust from Urban Residential and Industrial Areas in a Typical Industrial City in Korea. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2011, 13 (1), 34–42.

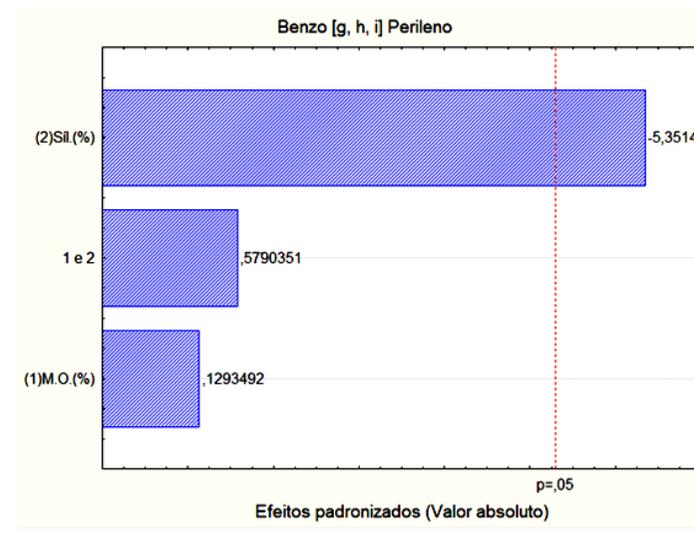
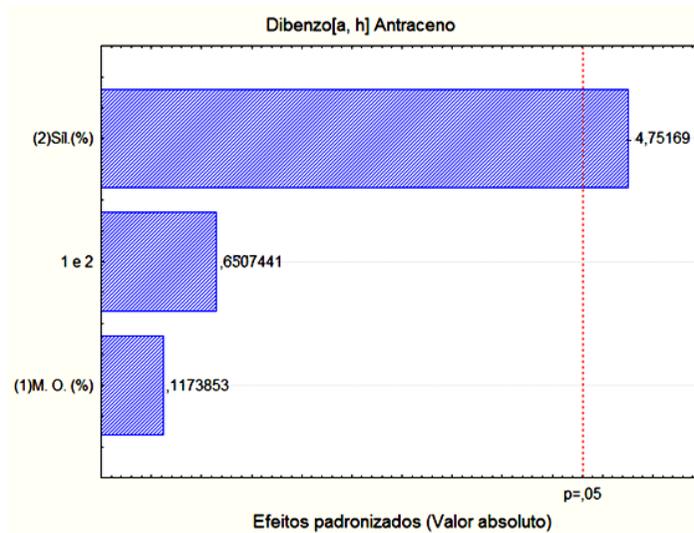
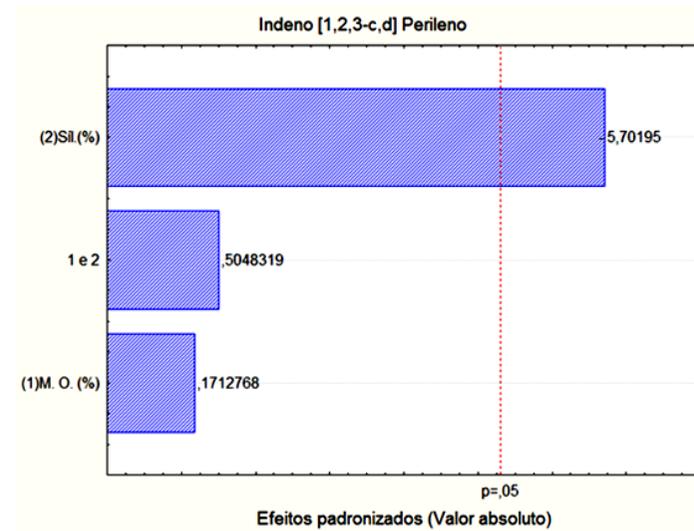
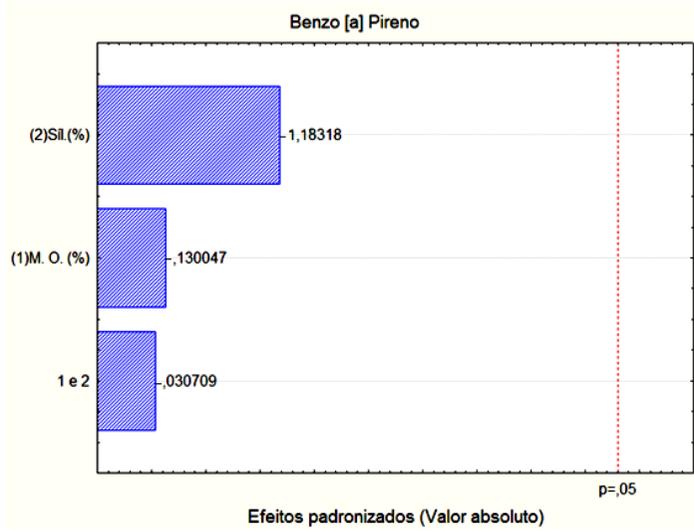
7. APÊNDICES

APÊNDICE A: GRÁFICOS DE PARETO: RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE ROBUSTEZ



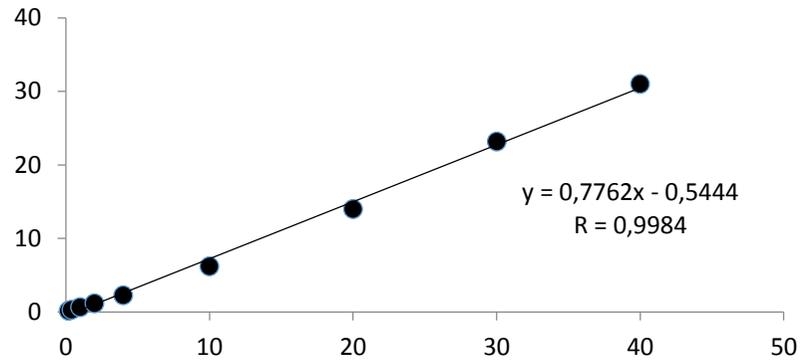




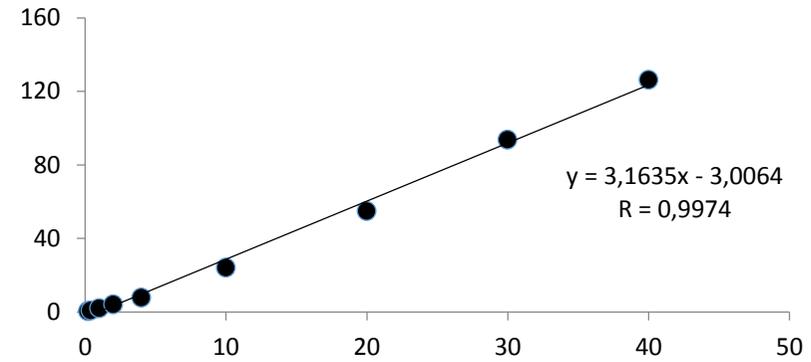


APÊNDICE B: CURVAS DE CALIBRAÇÃO

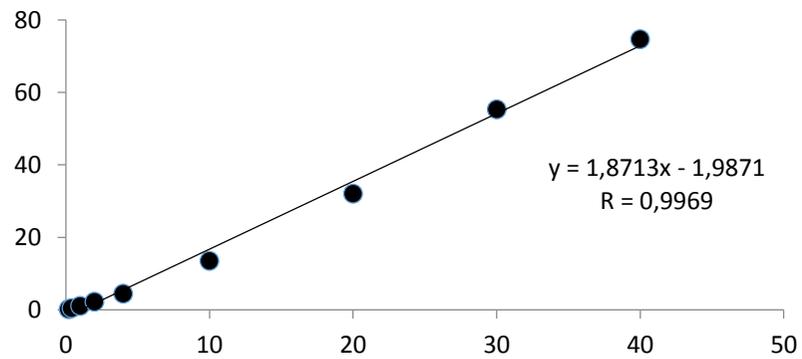
Naftaleno



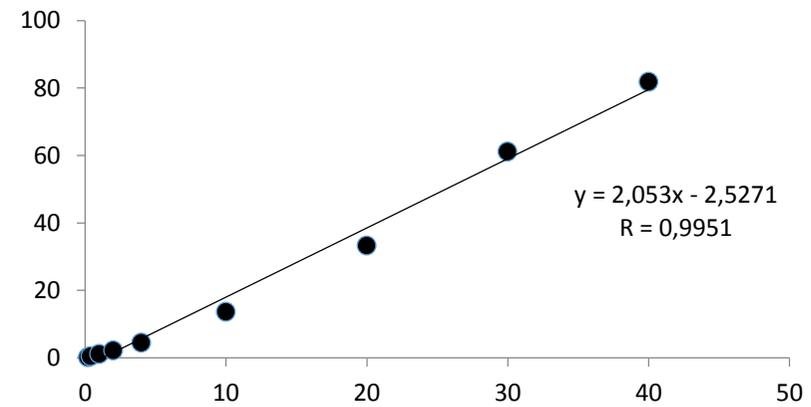
Acenaftileno

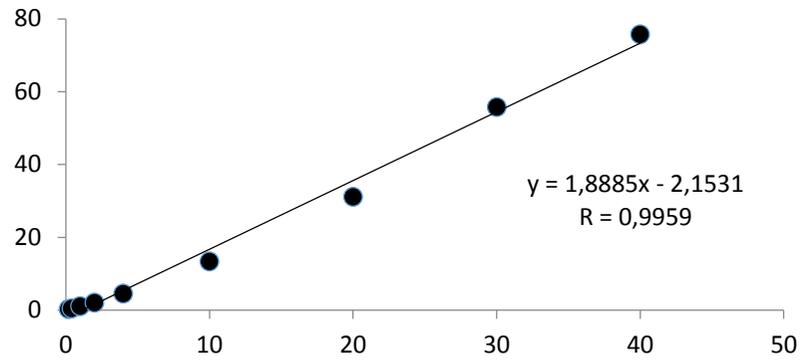
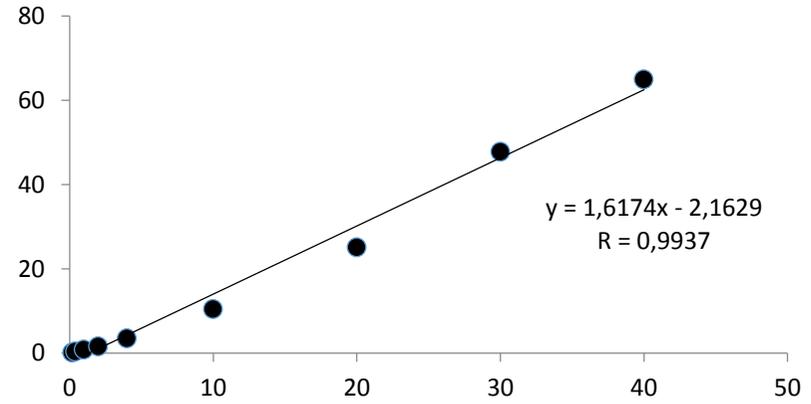
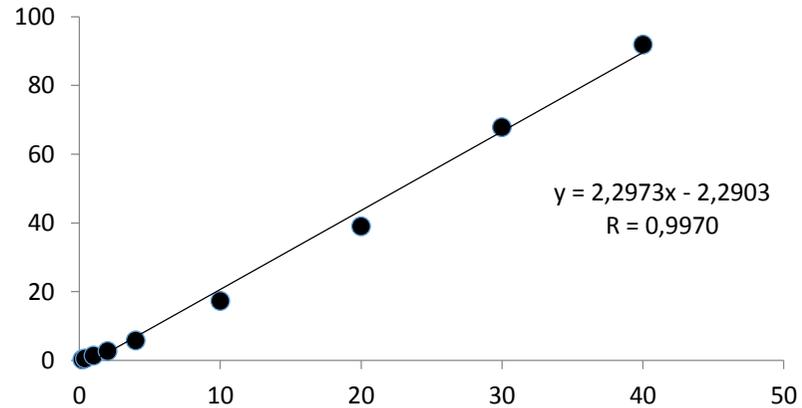
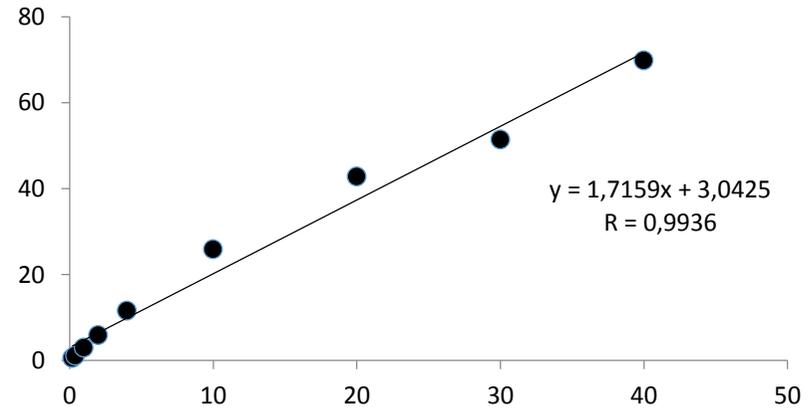


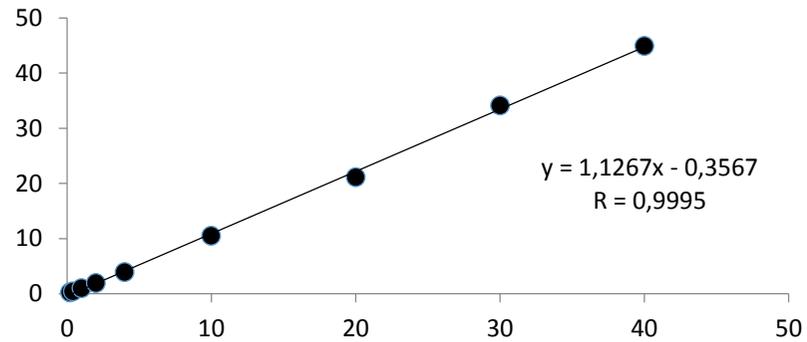
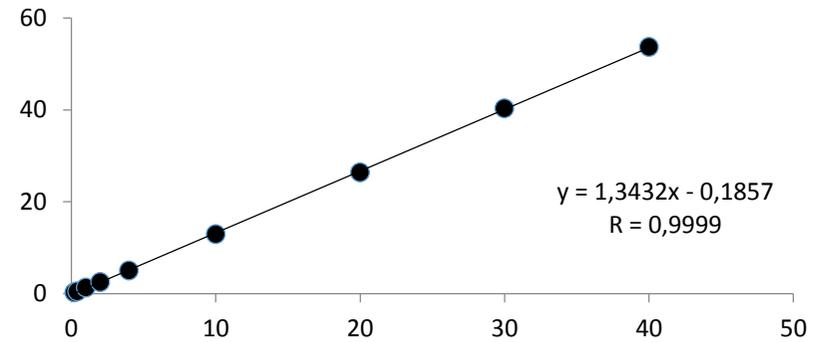
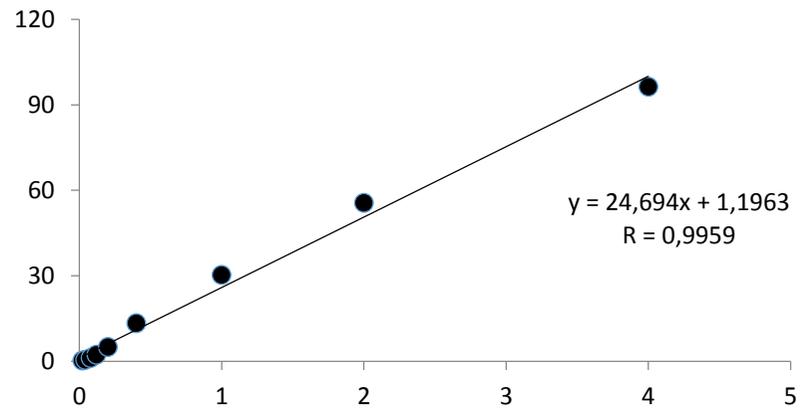
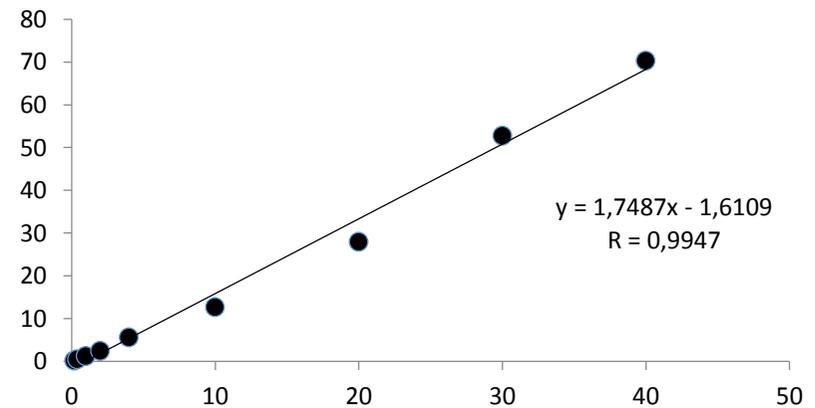
Acenafteno

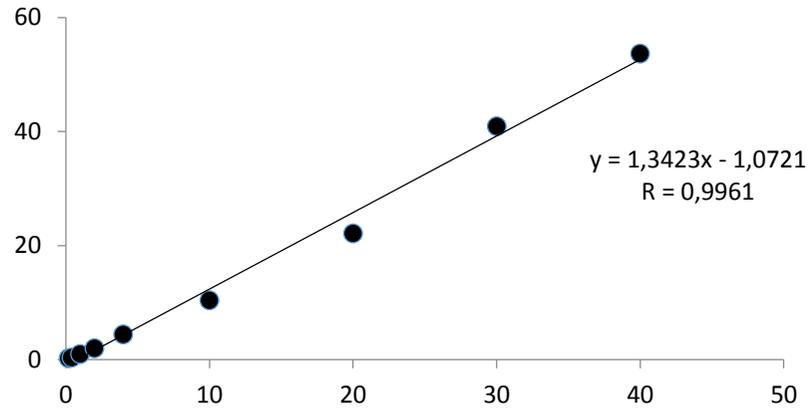
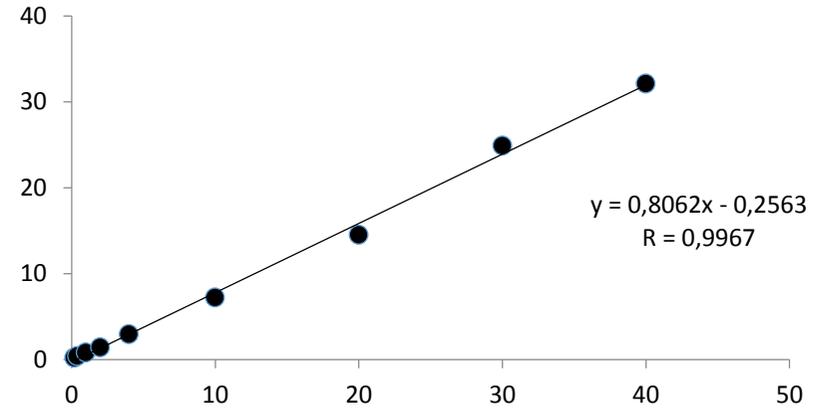
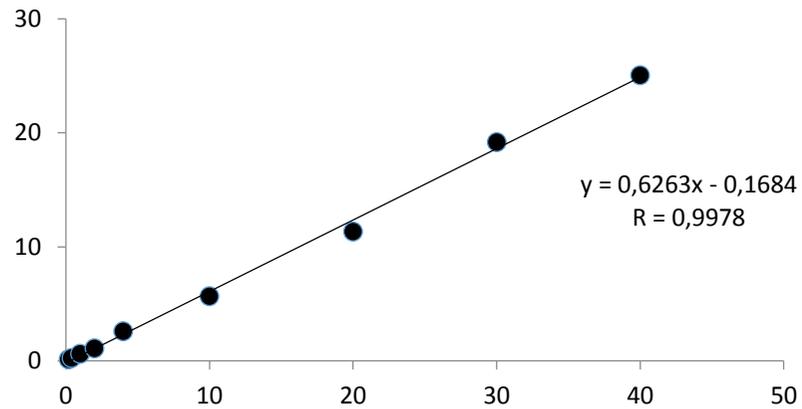
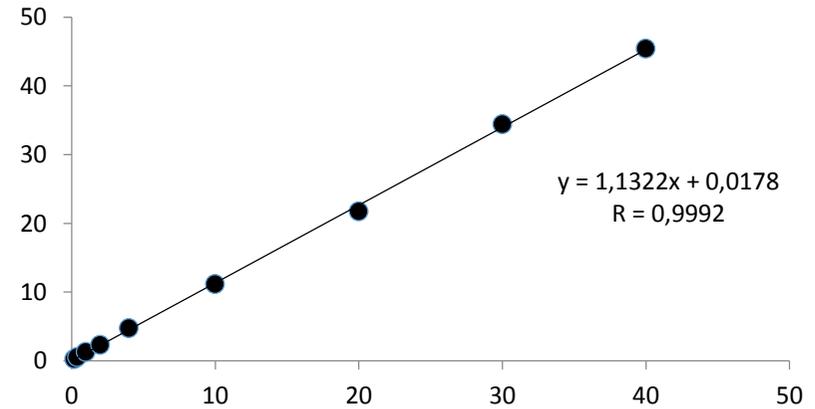


Fluoreno

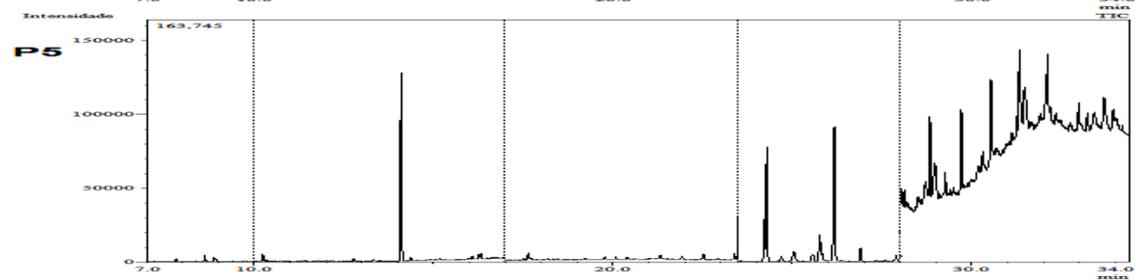
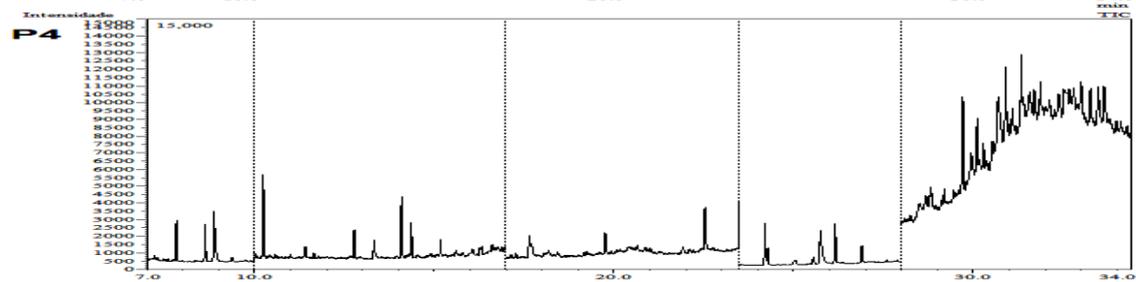
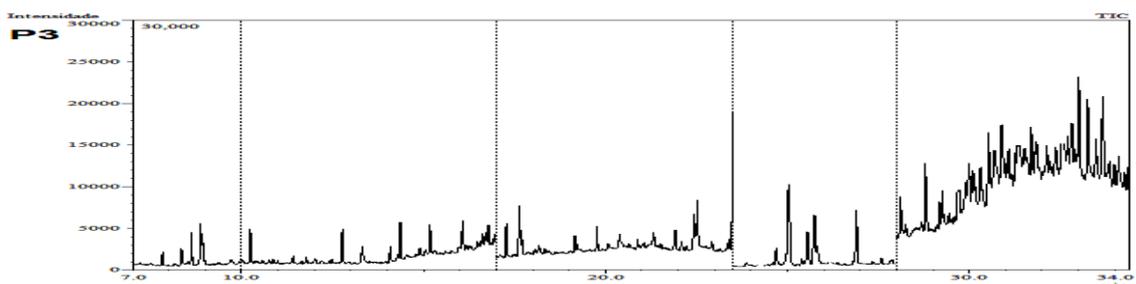
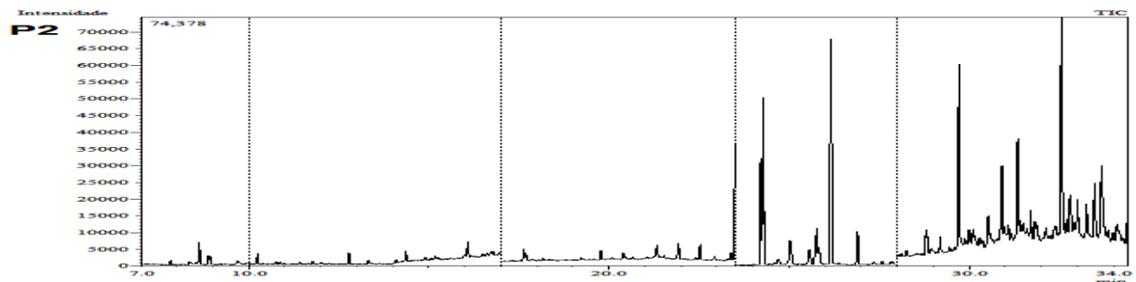
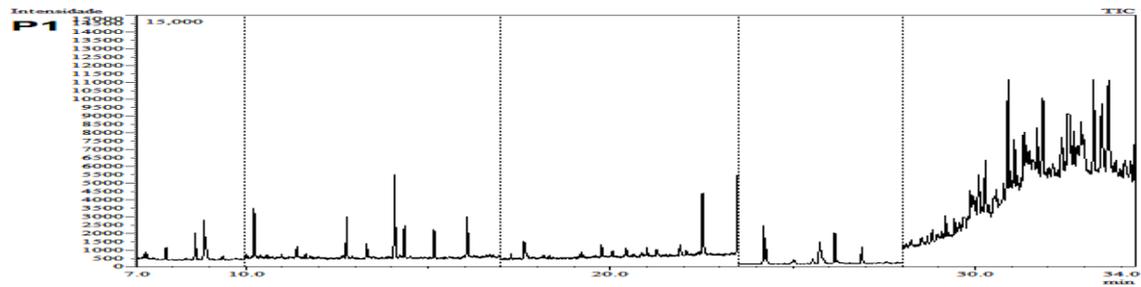


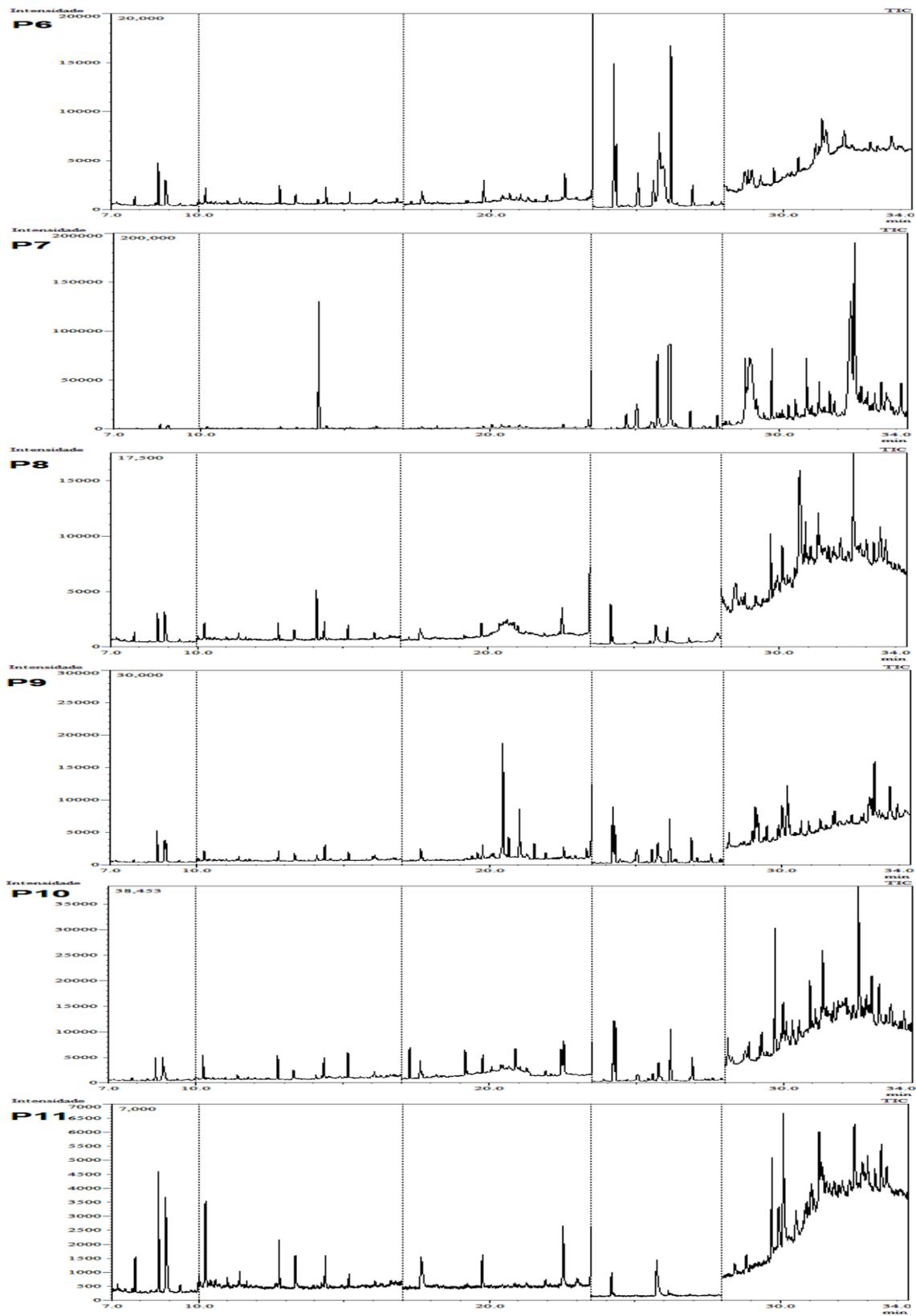
Fenantreno**Antraceno****Fluoranteno****Pireno**

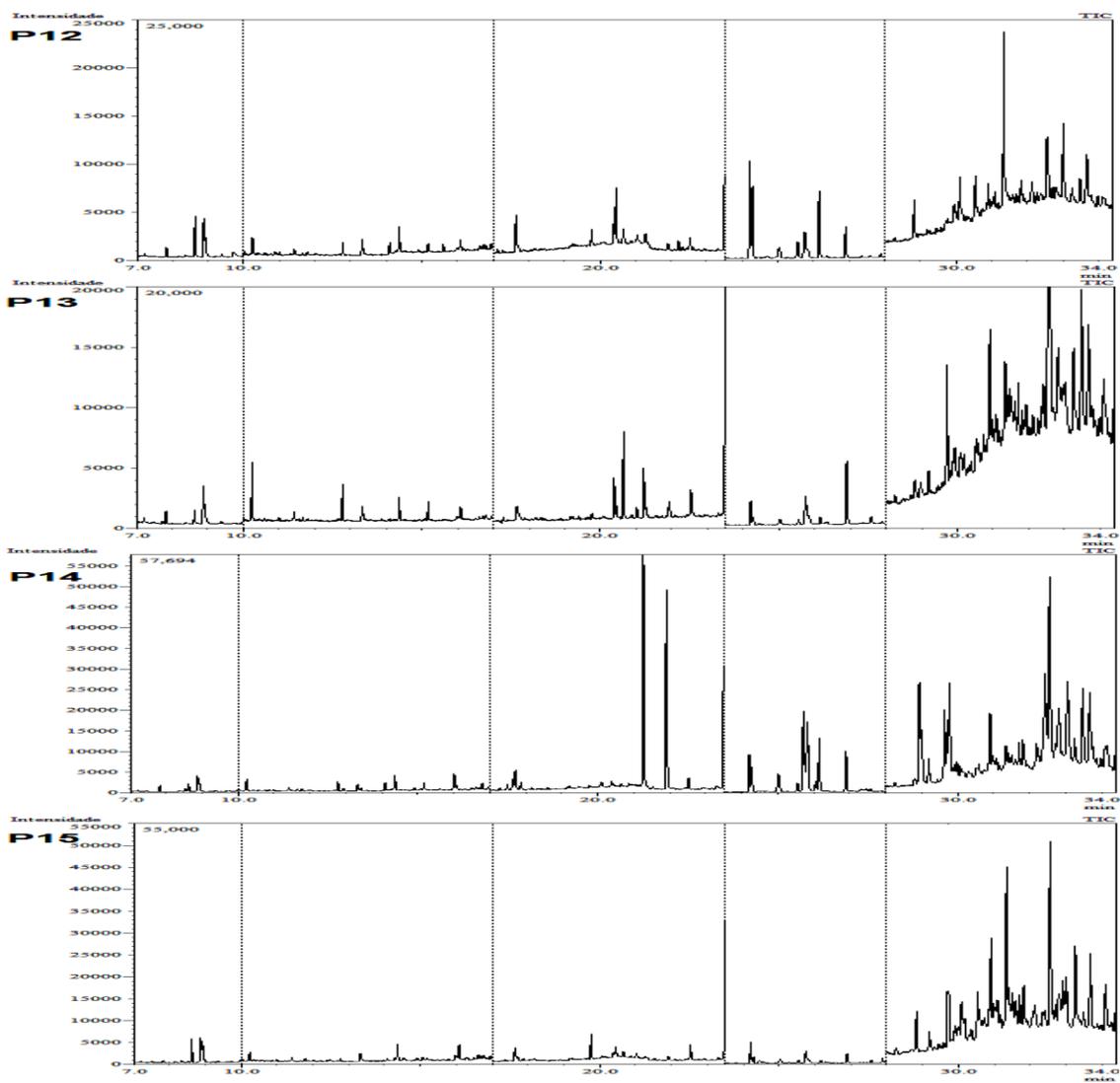
Benzo[a]Antraceno**Criseno****Benzo[b]Fluoranteno****Benzo[k]Fluoranteno**

Benzo[a]Pireno**Indeno[1,2,3-c,d]Perileno****Dibenzo[a,h]Antraceno****Benzo [g,h,i] Perileno**

APÊNDICE C: CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS DO ESTUÁRIO PIAUÍ – REAL

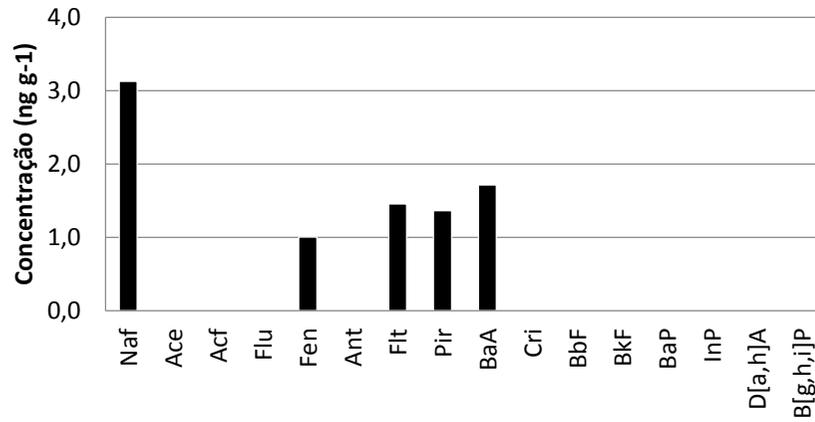




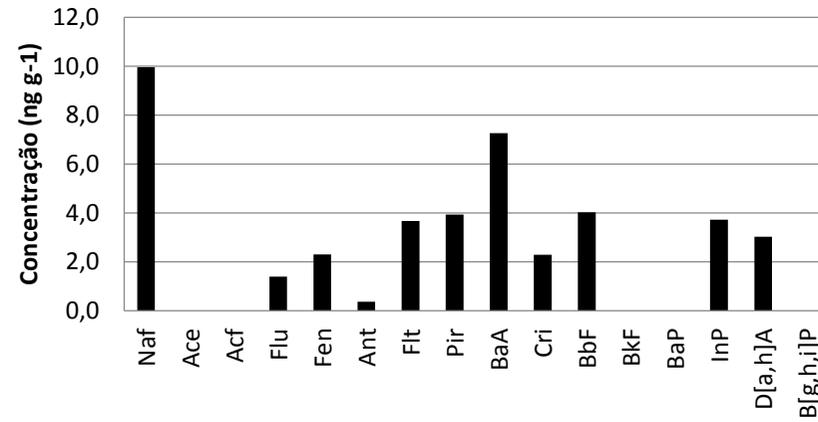


APÊNDICE D: DISTRIBUIÇÃO DOS HPA NO ESTUÁRIO PIAUÍ – REAL

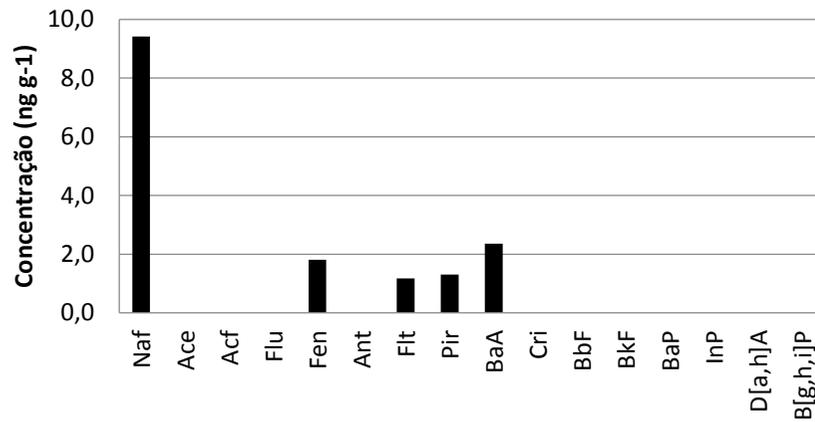
Ponto P1



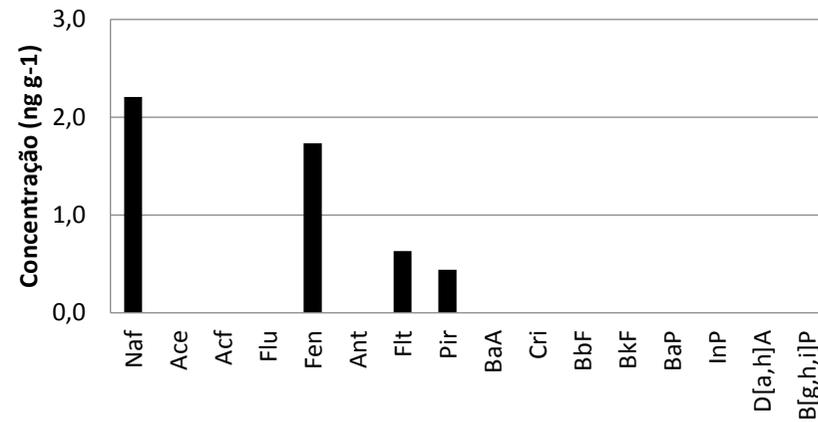
Ponto P2



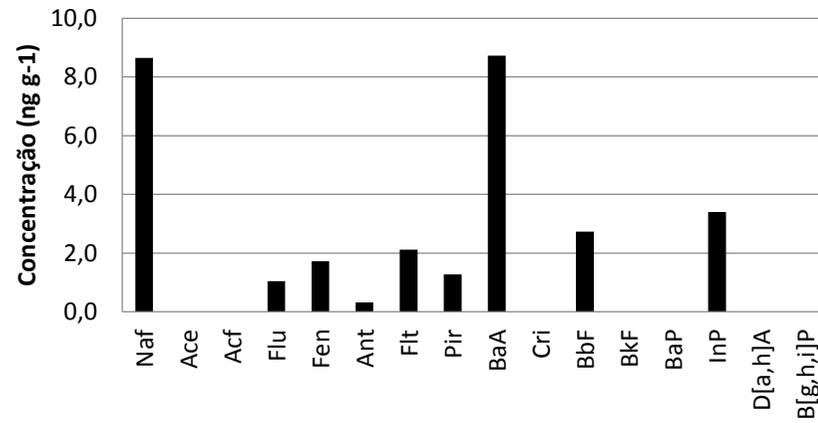
Ponto P3



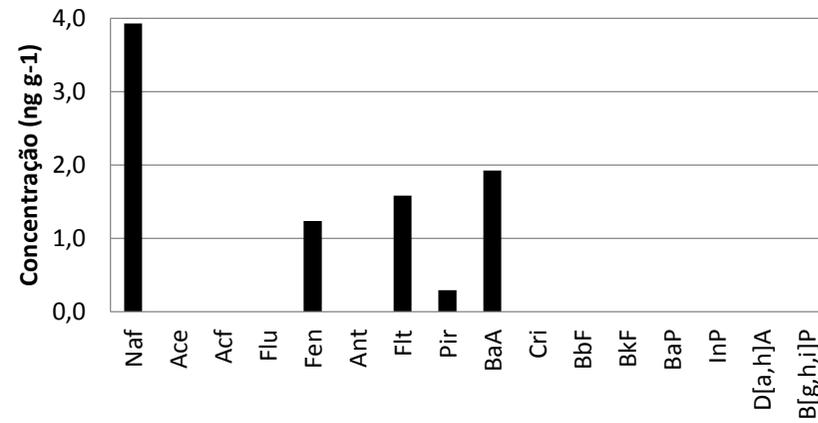
Ponto P4



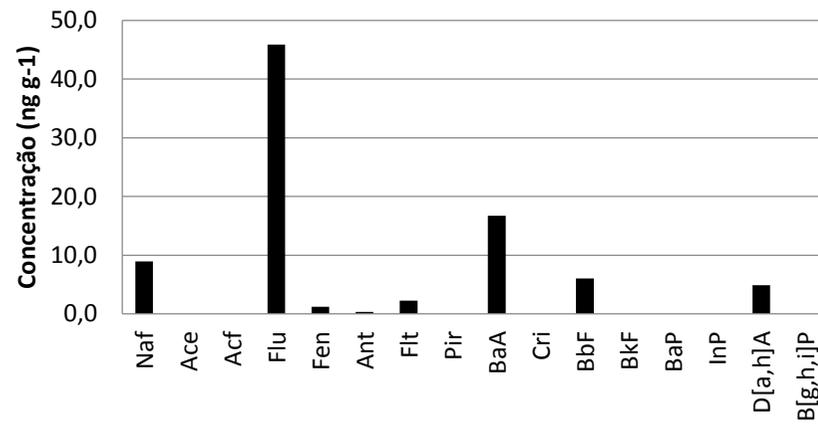
Ponto P5



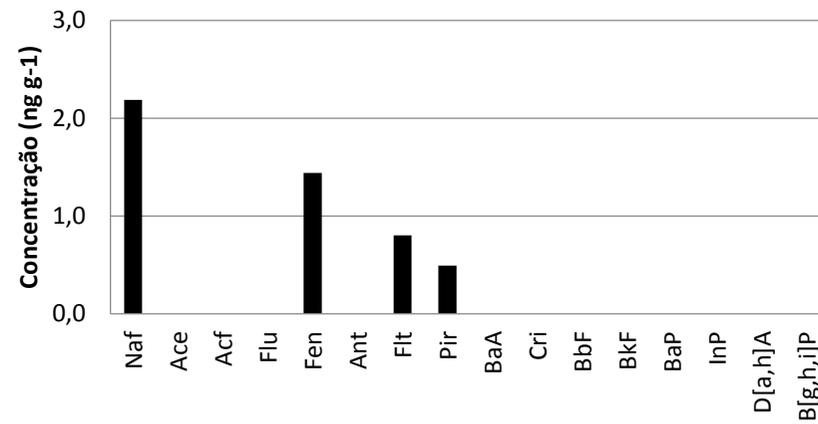
Ponto P6



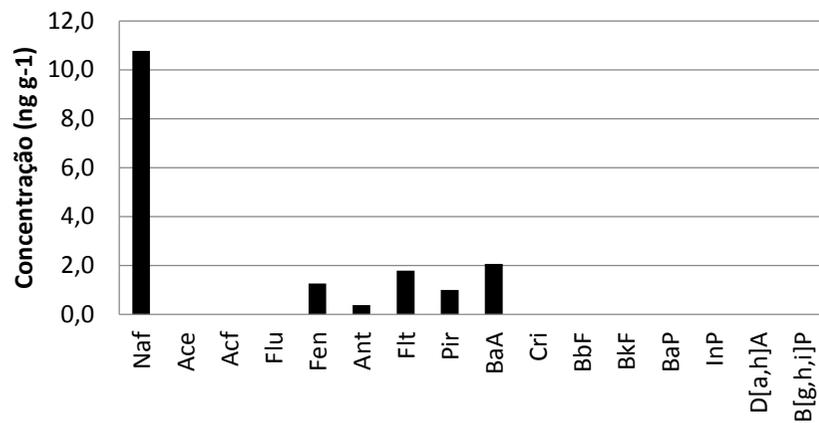
Ponto P7



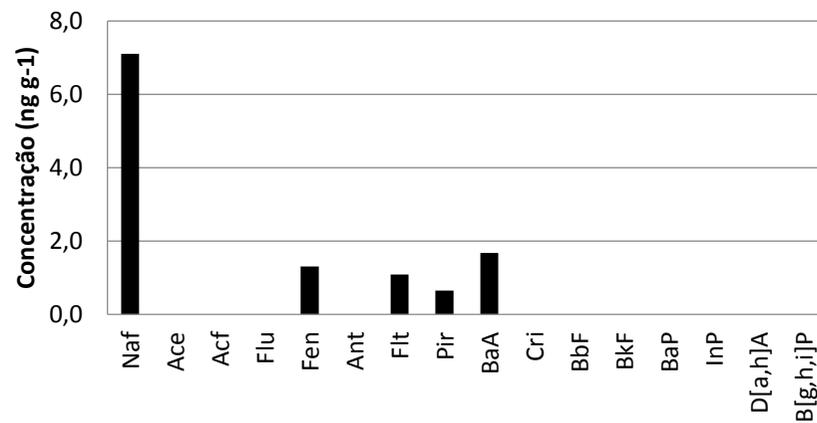
Ponto P8



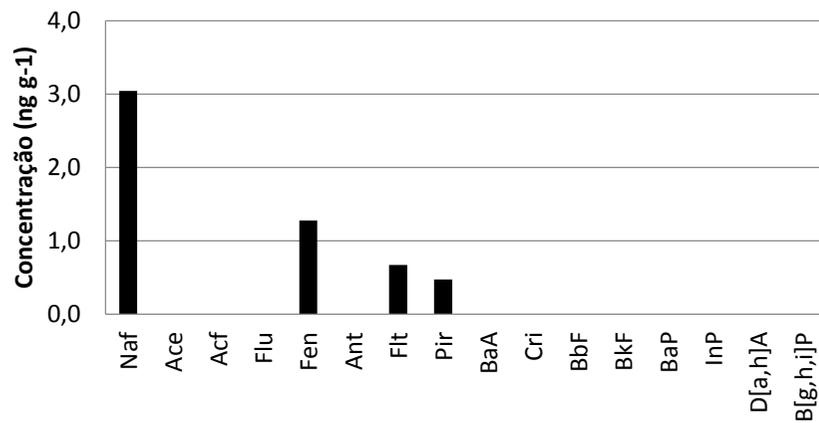
Ponto P9



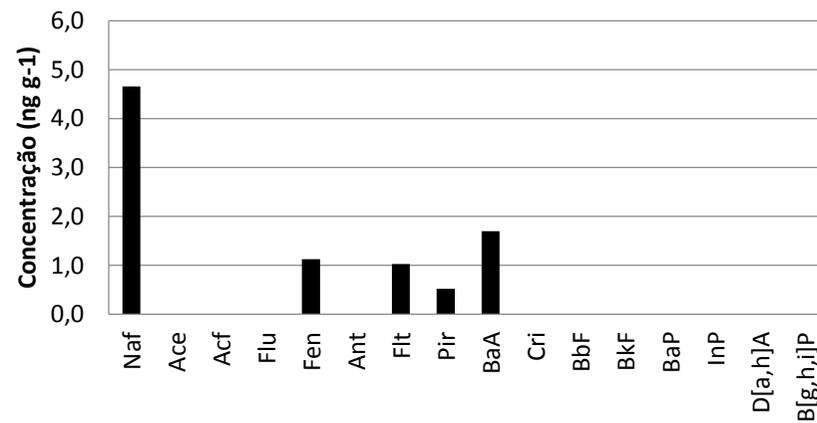
Ponto P10



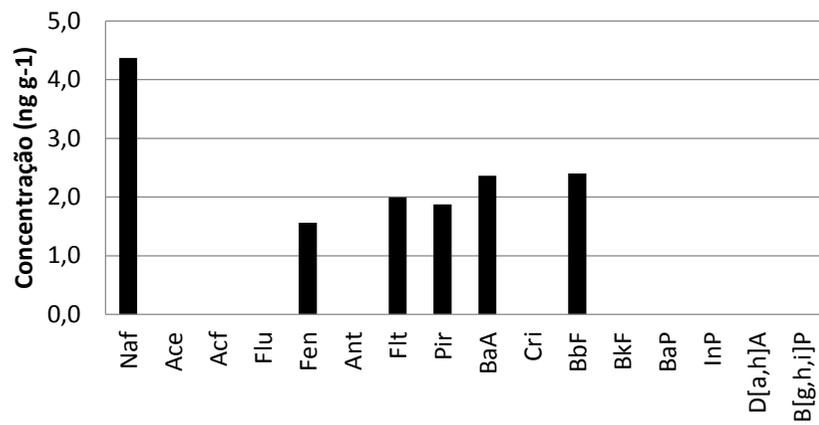
Ponto P11



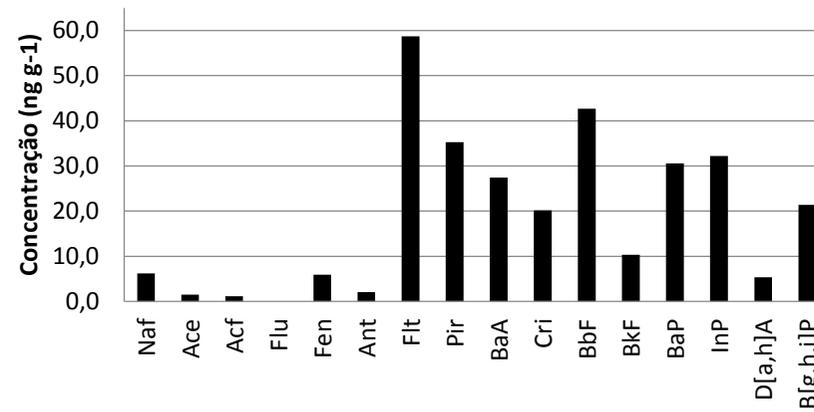
Ponto P12



Ponto P13



Ponto P14



Ponto P15

