

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS

DANIEL GONÇALVES SANTOS
GLEICEANE LIBERO

**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
(HPAs) EM SEDIMENTOS DA BAÍA DA BABITONGA SÃO FRANCISCO DO SUL
SANTA CATARINA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

CURITIBA

2016

DANIEL GONÇALVES SANTOS

GLEICEANE LIBERO

**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
(HPAs) EM SEDIMENTOS DA BAÍA DA BABITONGA SÃO FRANCISCO DO SUL
SANTA CATARINA**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia - DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, *Campus* Curitiba, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Ambientais.

Orientador: Prof^ª: Dr^ª Danielle Caroline Schnitzler

CURITIBA

2016

DANIEL GONÇALVES SANTOS

GLEICEANE LIBERO

**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
(HPAs) EM SEDIMENTOS DA BAÍA DA BABITONGA SÃO FRANCISCO DO SUL
SANTA CATARINA**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF^a. DR^a. ERIKA PEREIRA FELIX

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Membro 2 – DR^a. JOSSY KARLA BRASIL BERNARDELLI

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Orientador – PROF^a. DR^a. DANIELLE CAROLINE SCHNITZLER

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Coordenador de Curso – PROF. Me ALESSANDRO FEITOSA MACHADO

Curitiba, 20 de dezembro de 2016.

RESUMO

SANTOS, Daniel Gonçalves; Libero, Gleiceane. Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em sedimentos da Baía da Babitonga – São Francisco do Sul – Santa Catarina. 2015. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso 2. Tecnologia em Processos Ambientais. Departamento Acadêmico de Química e Biologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

Os hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são compostos mutagênicos e carcinogênicos aos humanos e aos animais, quando introduzidos no ambiente em grandes quantidades. Sua origem pode ser biológica, através da síntese por algumas espécies de organismos vivos; petrogênicas, as quais ocorrem naturalmente no petróleo e seus derivados e pirogênicas, onde os compostos são formados a partir da combustão incompleta de matéria orgânica. Tendo em vista a preocupação ambiental, o objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade do sedimento em ambientes representativos da Baía da Babitonga, São Francisco do Sul – Santa Catarina (SC), em relação à presença e concentração dos 16 principais hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, prioritários segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*USEPA*). Também obter as prováveis fontes, pirogênica e petrogênica destes. O processo de extração de HPAs do sedimento foi realizado através do método de *soxhlet* e a determinação cromatográfica foi realizada por cromatografia Gasosa e detector de espectrometria de Massas (CG-EM/EM). Dos 16 HPAs analisados o que apresentou maior concentração foi o Antraceno 2514,67 µg/kg seguido do Naftaleno 2149,56 µg/kg. As fontes pirogênicas e petrogênicas das razões calculadas, apresentaram predominância de fonte pirogênica. As origens prováveis desses contaminantes são as emissões de combustíveis fósseis.

Palavras-Chave: Sedimento. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Fonte de HPAs. Baía da Babitonga.

ABSTRACT

SANTOS, Daniel Gonçalves; Libero, Gleiceane. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (HPAs) in Sediments at Babitonga Bay - San Francisco - Santa Catarina. 2015. 48 f. Final paper. Technology in Environmental Chemistry. Academic Department of Chemistry and Biology. Federal Technological University of Paraná. Curitiba, 2016.

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) were investigated based on measurements of US Environmental Protection Agency (USEPA) 16 priority pollutant compounds on sediments in Babitonga Bay, São Francisco do Sul - Santa Catarina (SC), and get probable sources, pyrogenic and petrogenic. For the PAHs extraction was used a method by Soxhlet. GC-MS/MS performed the chromatographic determination. The highest concentration of PAHs found was 2514.67 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for Anthracene and 2149.56 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for Naphthalene. The predominantly source found was pyrogenic. It may be because of the fossil fuel emissions in sampling local.

Keywords: Sediment, Hidrocarbonetos Polycyclic Aromatics Hydrocarbons, PAHs sources. Babitonga Bay.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo de transferência de espécies químicas dos sedimentos para as cadeias alimentares aquáticas	13
Figura 2: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) considerados como poluentes orgânicos prioritários pela USEPA e seus efeitos a saúde.	17
Figura 3: Localização da Baía da Babitonga – Santa Catarina.....	22
Figura 4: Localização dos pontos de coleta selecionados na Baía da Babitonga	25
Figura 5 - Peneira granulométrica automática.....	29
Figura 6 - Frações granulométricas em (%) obtidas em cada amostra da coleta 1.....	34
Figura 7 - Frações granulométricas em (%) obtidas em cada amostra na coleta 2.....	34
Figura 8 - Frações granulométricas em (%) obtidas em cada amostra na coleta 3.....	35
Figura 10 - Resultados obtidos na extração de HPAs.	35
Figura 11 – Gráfico representando a concentração em $\mu\text{g}/\text{kg}$ dos HPAs determinados em 9 amostras avaliadas no sedimento da baía da Babitonga.	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características físico-químicas dos HPAs	14
Tabela 2 – Classificação dos HPAs quanto sua carcinogenicidade.....	16
Tabela 3 - Principais íons dos compostos detectados no Detector de Massas.	28
Tabela 4 - Alíquota da solução estoque de 20,0 µg/mL, volume de DCM e concentração dos padrões para construção da curva de calibração.....	31
Tabela 5 - Representação das Razões de Massas Molares para HPAs e suas prováveis fontes.	32
Tabela 6 - Concentração total de HPAs (µg kg ⁻¹) em diversos locais.....	36
Tabela 7 – Concentrações de HPAs (µg/kg) no sedimento da Baía da Babitonga.....	38
Tabela 9 – Frações de compostos de mesma massa molar utilizados para determinação de prováveis fontes de HPAs.....	40

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
IARC	International Agency for Research on Cancer
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
USEPA	United States Environmental Protection Agency
CL	Cromatografia Líquida
CG	Cromatografia Gasosa
DIC	Detecção por ionização em chama
EM	Espectrometria de massas
Kow	Coefficiente de partição octanol/água
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HPLC	High-performance liquid chromatography
DMC	Diclorometano
SEDNET	Rede Européia de Pesquisa em Sedimento
EFS	Extração Fase Sólida
ELL	Extração líquido-líquido
MERCOSUL	Mercado Comum do Sul

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	11
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
3.1	POLUENTES ORGÂNICOS EM SEDIMENTOS	12
3.2	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS).....	14
3.2.1	Fontes de Hidrocarboneto Policíclico Aromático (HPAs).....	17
3.2.2	Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Sedimentos	18
3.2.3	Extração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)	19
3.2.4	Determinação Cromatográfica de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) .	20
3.3	DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO: BAÍA DA BABITONGA.....	20
4	METODOLOGIA	24
4.1	DETERMINAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA	24
4.2	AMOSTRAGEM DO SEDIMENTO	25
4.3	PROCEDIMENTO DE LIMPEZA DOS MATERIAIS.....	26
4.4	REAGENTES E SOLUÇÕES	26
4.5	EQUIPAMENTOS E MATERIAIS	27
4.5.1	Equipamentos e Vidrarias	27
4.5.2	Cromatografia Gasosa com Detector de Massas (CG/EM/EM)	28
4.6	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DE UMIDADE E DIVISÃO EM FRAÇÕES GRANULOMETRICAS.....	29
4.7	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DE HPAS	30
4.7.1	Extração de HPAs em Amostras Sólidas via Soxhlet.....	30
4.7.2	Teste de Recuperação	30
4.7.3	Preparo da Curva de Calibração	31
4.8	CÁLCULOS	31
4.8.1	Cálculo para Amostras Sólidas	32
4.9	FONTES DE HPAS NOS SEDIMENTOS.....	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
5.1	SEPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS POR FRAÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	34
5.2	RECUPERAÇÃO DE EXTRAÇÃO	35
5.3	DETERMINAÇÃO DOS HPAS	36
5.3.1	Fontes de HPAs nos Sedimentos Avaliados	39
6	CONCLUSÕES	42
6.1	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	42
	REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

A determinação de poluentes orgânicos em matrizes ambientais tem atraído atenção de vários órgãos de proteção ambiental em todo mundo. Muitos profissionais da área da Química, entre eles Mazzuco, 2004; Junior, 2006; Leite, 2008; Mizukawa, 2012, vêm estudando estes poluentes e sua interação nos compartimentos ambientais. Um grupo destes poluentes são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), que fazem parte de uma família de compostos orgânicos com dois ou mais anéis aromáticos e merecem atenção especial devido aos seus efeitos tóxicos estabelecidos.

Amplamente encontrados em matrizes ambientais, alguns destes HPAs foram classificados como carcinogênicos a humanos pela Agência Internacional de Investigação do Câncer (IARC, 2004). HPAs são persistentes, tóxicos, podem bio-acumular em espécies aquáticas e têm potencial para o transporte de longo alcance (Villa et al., 2016; Froehner et al., 2009).

Existem diferentes fontes de HPAs. Essas fontes são de origem natural e antrópica, tais como: a queima de combustíveis fósseis e o vazamento de petróleo bruto e produtos petrolíferos (Simpson et al., 1996). Conseqüentemente, HPAs são comuns dentro do ambiente (Mari et al., 2010). No entanto, fontes naturais desempenham um papel menor na acumulação de HPAs em comparação com atividades antrópicas (Zakaria et al., 2002; Hussein & Mansour, 2016).

Muitos dos estudos envolvem a determinação da concentração de HPAs em solo e sedimentos, uma vez que estes são os principais destinos destes compostos no ambiente. Nos corpos de água, os HPAs são geralmente adsorvidos pelas partículas em suspensão e rapidamente conduzidos para o sedimento de fundo. Características como, baixa solubilidade em água e baixa pressão de vapor fazem com que as perdas dos compostos por degradação microbológica e fotólise ocorram em menor proporção, contribuindo com o armazenamento dos HPAs (Froehner et al, 2008). Neste contexto, os sedimentos têm uma grande importância no estudo da contaminação ambiental, por serem reconhecidos como reservatórios, transportadores, fontes de nutrientes e contaminantes (PIRES, 2012).

A presença de contaminantes em sedimentos, tais como os HPAs, deve ser monitorada, pois poderão causar problemas sérios à população, bem como, futuros prejuízos a indústria, no que diz respeito a sua imagem, na falta do uso de tecnologias limpas e a falta de cuidado com o ambiente (JUNIOR, 2006).

2 OBJETIVOS

Este trabalho visa avaliar a qualidade de sedimentos em ambientes representativos da Baía da Babitonga, São Francisco do Sul – Santa Catarina (SC) em relação à presença e concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Para tanto, foram necessários os seguintes objetivos específicos:

- Determinar a concentração dos 16 principais HPAs, considerados poluentes orgânicos de máxima prioridade pela USEPA, em amostras de sedimento;
- Obter prováveis fontes (pirogênica e petrogênica) de HPAs.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Poluentes Orgânicos em Sedimentos

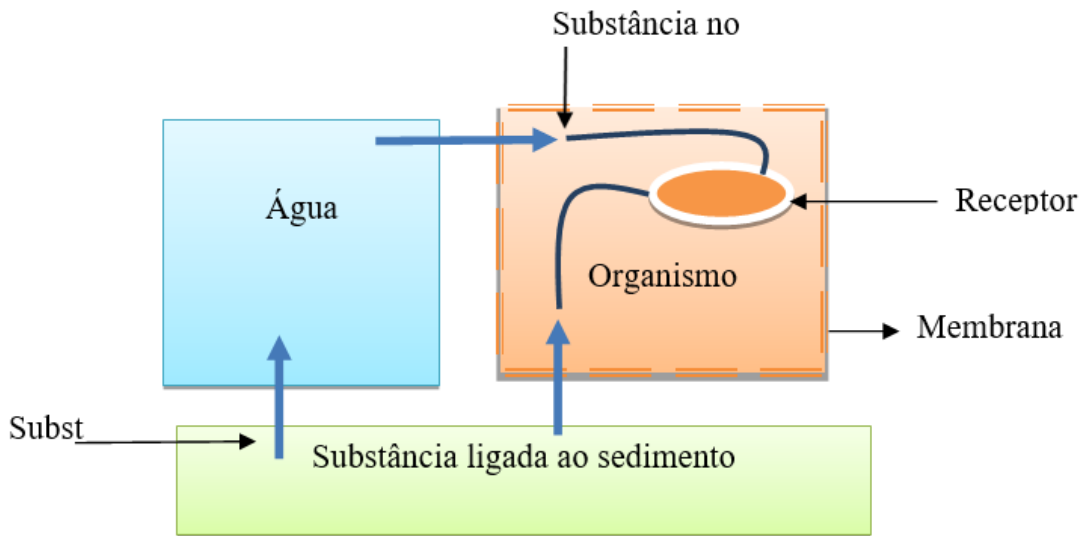
Segundo a Rede Européia de Pesquisa em Sedimento (*Sednet*), sedimento é uma parte essencial, integral e dinâmica de bacias hidrográficas. É derivado do intemperismo e erosão de minerais e matéria orgânica. É um material composto por partículas sólidas que compreende compostos orgânicos em diversos estágios de decomposição, fragmentos de rocha, carbonatos e compostos precipitados de ferro, manganês, alumínio, metais e misturas de minerais particulados finos, médios e grossos, como argila, silte e areia.

São reservatórios de uma variedade de resíduos biológicos, químicos e poluentes em corpos hídricos, acumulando compostos inorgânicos e orgânicos de características tóxicas. Assim sendo, a grande preocupação na determinação de poluentes orgânicos em sedimentos está associada aos processos de transferência de espécies químicas dos sedimentos para as cadeias alimentares aquáticas, que são mediadas por organismos que passam expressiva parte de seus ciclos de vida em contato com sedimentos ou vivendo neles (MANAHAN, 2013).

A fração das substâncias mais prontamente disponível para os organismos é aquela contida na água intersticial, existente nos poros microscópicos da massa sedimentar (MANAHAN, 2013). Desta forma, os organismos aquáticos de espécies bênticas e epibênticas são mais expostos aos contaminantes tanto de origem sedimentar, quanto aos adsorvidos nas partículas sedimentares, assim como aqueles dissolvidos na água intersticial (FRONZA, 2006).

Um fator importante quanto à presença de contaminantes em sedimentos é a biodisponibilidade, que segundo MANAHAN (2013) pode ser definida como o grau em que uma substância pode ser absorvida pelo organismo. A Figura 1 descreve os processos de transferências de espécies químicas dos sedimentos. De forma geral, uma substância ligada em um sedimento pode ser liberada na água, introduzindo-se em um microrganismo depois de atravessar sua membrana celular, ou essa substância pode ser transferida diretamente do sedimento para o microrganismo. Uma vez em seu interior, uma substância potencialmente tóxica pode migrar para um receptor bioquímico no organismo e exercer efeito tóxico.

Figura 1: Processo de transferência de espécies químicas dos sedimentos para as cadeias alimentares aquáticas.



Fonte: MANAHAN (2013), adaptado.

Analisando este processo de armazenamento e transferência de substâncias dos sedimentos para as cadeias alimentares em ambientes estuarinos e marinhos, a presença de partículas recobertas por material orgânico, sulfetos e hidróxido de ferro destes ambientes mantêm os contaminantes orgânicos associados à sua superfície, conseqüentemente os sedimentos atuam como fonte contínua de contaminação para as comunidades bióticas (FRONZA, 2006).

Dentre os poluentes orgânicos que tem chamado a atenção de diversos pesquisadores em estudos com sedimentos, estão os HPAs, devido a características como, número de anéis, solubilidade e volatilidade. É interessante observar o comportamento destas substâncias em sedimentos estuarinos e marinhos. Cavalcante et al (2008) afirmam que a salinidade destes ambientes aumenta a adsorção dos poluentes ao sedimento estuarino, fazendo com que os poluentes hidrofóbicos se concentrem na região estuarina. Além disso, o aumento na força iônica promove um acréscimo de até 22% na adsorção de HPAs em sedimentos.

3.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS)

A maioria das características físico-químicas dos HPAs está associada com o número de anéis aromáticos presentes na molécula. Fatores como solubilidade, coeficientes de partição octanol/água (K_{ow}), afinidade lipofílica, volatilidade variam de uma espécie para outra, conseqüentemente, há uma ampla distribuição destes compostos nos mais diversos compartimentos ambientais (MAZZUCO, 2004; LEITE, 2008; SOUZA, 2011; MIZUKAWA, 2012; PIRES, 2012).

Ao analisar a Tabela 1 sobre as características físico-químicas dos HPAs, percebe-se que a solubilidade destes compostos diminui à medida que o número de anéis e a massa molar aumentam. Isso reflete em ambientes aquáticos com baixas concentrações de HPAs na água, e uma maior preferência por associação a materiais particulados e deposição nos sedimentos (MAZZUCO, 2004; LEITE, 2008; SOUZA, 2011; MIZUKAWA, 2012; PIRES, 2012).

Tabela 1 – Características físico-químicas dos HPAs

Substância	Nº de Anéis	Massa Molar	Solubilidade em Água (mg L ⁻¹)	Coeficiente de partição octanol/água Log K _{ow}	de Pressão Vapor (Pa, 25°C)
Naftaleno	2	128	31	3,37	10,4
Acenaftileno	3	152	16,1	4,07	0,89
Flureno	3	166	1,9	4,18	9,0 x 10 ⁻²
Fenantreno	3	178	1,1	4,57	1,6 x 10 ⁻²
Antraceno	3	178	0,045	4,54	8,0 x 10 ⁻⁴
Pireno	4	202	0,132	5,18	6,0 x 10 ⁻⁴
Benzo[a]pireno	5	252	0,0038	6,04	7,3 x 10 ⁻⁷
Benzo[g,h,i]perileno	6	276	0,00026	6,5	1,4 x 10 ⁻⁸

Fonte: LEITE (2008); MIZUKAWA (2012) adaptado

Em seu estudo BREHM e RICHTER, (2013), ao avaliarem a contaminação de HPAs em sedimentos do rio Iguaçu e Barigui, verificaram que as concentrações destes compostos não são significativas na fase aquosa, e sim no sedimento. Isso ocorre em função das características desses compostos orgânicos, que possuem maior tendência de se acumularem na matéria

orgânica, não ficando na fase aquosa, mas sim aderidos nos sedimentos, solo e material húmico das margens e leito dos rios.

Outra informação que pode se obter da Tabela 1 é em relação a pressão de vapor destes compostos, que diminuem a medida que a massa molar aumenta. Como consequência tem-se que HPAs de 2 a 3 anéis aromáticos (naftaleno, acenaftileno, fluoreno e fenantreno) são mais voláteis em comparação aos demais. Silva et al. (2006), em seu estudo de HPAs em solos realizou a determinação por cromatografia gasosa. Os resultados obtidos para os HPAs com menores tempos de retenção são referentes aos que possuem menor massa molecular, caracterizados também por serem os mais voláteis e de maior solubilidade em água.

Além disso, pode-se observar que a medida que o número de anéis na molécula aumenta, o coeficiente de partição octanol/água aumenta, justificando uma característica lipofílica destes compostos. Netto et al. (2000) citam que devido este caráter lipofílico, os HPAs apresentam riscos de contaminação humana.

Ao analisar a concentração de HPAs de grande massa molar na coluna da água e a encontrada em organismos aquáticos, Fronza et al. (2006) relatam que a concentração decorrente da bioacumulação em organismos é maior do que a concentração encontrada na água.

Quanto mais anéis aromáticos a molécula de HPA possuir, maior é o seu efeito prejudicial à saúde humana (NETTO et al., 2000). Conforme Silva et al (2006), as capacidades carcinogênicas e mutagênicas dos diferentes HPAs são significativas para aqueles que possuem mais de quatro anéis aromáticos, e maior para os que têm cinco ou seis anéis.

Algumas agências e associações envolvidas com as questões de proteção ambiental elaboraram uma classificação de HPAs quanto sua carcinogenicidade, que são apresentadas na Tabela 2.

Percebe-se que no Brasil, segundo a classificação referente a carcinogenicidade, adotada pela ABNT, (Associação Brasileira de Normas Técnicas) compostos de 2, 3 anéis aromáticos (mais voláteis) não são mencionados. O mesmo parece ocorrer na classificação adotada pela IARC (Agencia Internacional de Pesquisa sobre o Câncer), que os define como não carcinogênicos para humanos. Já nos Estados Unidos, segundo a classificação adotada pela USEPA (Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), os mesmos compostos possuem controle prioritário.

Tabela 2 – Classificação dos HPAs quanto sua carcinogenicidade

HPA	IARC*	USEPA**	ABNT***
Flureno	3	P	NM
Fenantreno	3	P	NM
Antraceno	3	P	NM
Metilfenantrenos + Metilantracenos	3	P	NM
Pireno	3	P	NM
Fluoranteno	3	P	CP
Benzo[a]antraceno	2A	P	CP
Criseno	3	P	CP
Benzo[b]fluoranteno	2B	P	CP
Benzo[k]fluoranteno	2B	P	NM
Benzo[e]pireno	3	P	NM
Benzo[a]pireno	2A	P	CP
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	2B	P	CP
Dibenzo[a,h]antraceno	2A	P	CP
Benzo[g,h,i]perileno	3	P	NM
Coroneno	3	P	NM

* *International Agency for Research on Cancer*: 2A = Provável carcinogênico para humanos - limitada evidência em humanos e suficiente em animais; 2B = Possível carcinogênico para humanos - limitada evidência em humanos e insuficiente em animais; 3 = Não é classificado como carcinogênico para humanos.


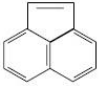

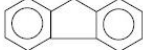
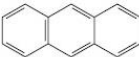
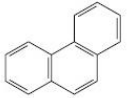
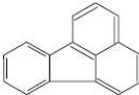

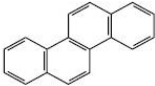
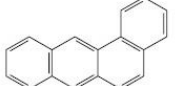
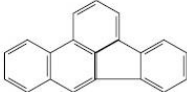
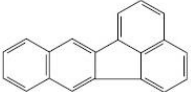

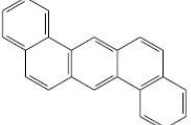

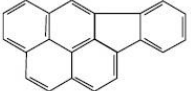
** *United States Environmental Protection Agency*: P = HPA de controle prioritário.

*** Associação Brasileira de Normas Técnicas: CP = Confere periculosidade; NM = Não mencionado.

FONTE: JUNIOR (2006).

Ainda sobre a visão da *USEPA*, 16 HPAs são considerados poluentes orgânicos de máxima prioridade, devido suas características carcinogênicas e mutagênicas. Na Figura 2 observa-se estes HPAs e seus efeitos à saúde humana.

Figura 2: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) considerados como poluentes orgânicos prioritários pela USEPA e seus efeitos a saúde.

Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Efeito	Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Efeito
Naftaleno		tóxico	Acenaftileno		mutagênico
Acenafteno		mutagênico	Fluoreno		mutagênico
Antraceno		mutagênico	Fenantreno		tóxico e mutagênico
Fluoranteno		carcinogênico e mutagênico	Pireno		carcinogênico e mutagênico
Criseno		carcinogênico e mutagênico	Benzo (a) antraceno		carcinogênico e mutagênico
Benzo (b) fluoranteno		carcinogênico e mutagênico	Benzo (k) fluoranteno		carcinogênico e mutagênico
Benzo (a) pireno		carcinogênico e mutagênico	Dibenzo (a,h) antraceno		carcinogênico e mutagênico
Benzo (g,h,i) perileno		carcinogênico	Indeno (1,2,3-cd) pireno		carcinogênico

Fonte: FRONZA (2006).

3.2.1 Fontes de Hidrocarboneto Policíclico Aromático (HPAs)

Os HPAs provem de diversas fontes, podendo ser de origens distintas: (1) biológica, através da síntese por algumas espécies de organismos vivos; (2) petrogênicas, as quais ocorrem naturalmente no petróleo e derivados; (3) pirogênicas, onde os compostos são formados a partir da combustão incompleta de matéria orgânica (LEITE, 2008).

Os HPAs de origem petrogênica possuem dois ou três anéis aromáticos em sua estrutura, enquanto os pirogênicos apresentam mais de três e baixo grau de alquilação, geralmente apresentando homólogos alquilados e heteroátomos. A introdução dos HPAs de origem petrogênica nos ambientes aquáticos se dá principalmente através da presença de efluentes industriais e derramamento acidental de petróleo e derivados em regiões industrializadas

(STEFENS, 2006). Ainda segundo Stefens (2006), para diferenciar os HPAs de fontes pirogênicas e petrogênicas, existem técnicas que utilizam a determinação da quantidade relativa da massa molecular desses compostos, sendo que HPAs de fontes petrogênicas tem a presença de massas moleculares predominantemente menores que as fontes pirogênicas e grande quantidade de compostos alquilados.

Na identificação de fontes de HPAs no local avaliado não se deve levar em conta somente evidencia de aporte de uma ou outra substancia. Razões moleculares ajudam na identificação de fontes petrogênica ou pirolítica. Leite 2008, cita em seu trabalho estudos realizados, onde relatam que a hidrólise da matéria orgânica de esgotos domésticos em estações de tratamento contribui para a dessorção de seu conteúdo de HPAs de estruturas simples, com 2 a 4 anéis aromáticos, que são liberados para o meio sobrenadante. Os mais complexos permanecem preferencialmente adsorvidos nas partículas que formam o lodo. Entre esses, estão o fenantreno, fluoranteno, naftaleno e pireno. A predominância destes compostos no sedimento demonstra que o esgoto doméstico é uma fonte significativa de aporte de HPAs.

Ainda segundo Leite, 2008, os compostos de massa molar 252 (benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno e benzo[a]pireno) estão entre os predominantes nas emissões por combustão, tanto de madeira, carvão e vegetação, como de combustíveis fósseis em automóveis, principalmente diesel. No entanto, suas concentrações tendem a decair rapidamente, principalmente na atmosfera, devido a degradação catalisada pela luz solar.

3.2.2 Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Sedimentos

A determinação de HPAs em sedimentos envolve: preparação, extração, limpeza da amostra para ser submetida a um equipamento analítico, que geralmente envolve técnicas cromatográficas (LEITE, 2008).

De modo geral, a extração e limpeza (*clean-up*) da amostra são pontos essenciais na análise de compostos orgânicos provenientes de matrizes sólidas (Cavalcante et al, 2008). O preparo de amostra tem como objetivo, evitar que interferentes da matriz coeluem com os compostos de interesse e evita limpezas constantes no sistema de injeção. (JARDIM, 2010).

Em relação às técnicas cromatográficas, os melhores métodos disponíveis para determinar HPAs são: cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com detecção por

fluorescência e ultravioleta e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (COTTA, 2009).

3.2.3 Extração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Existem diversas técnicas de extração, para cada método, uma etapa de extração e concentração é requerida, e o principal problema para análise de traços de poluentes orgânicos vem da complexidade das várias matrizes, que depende de sua origem. A extração do analito em amostras sólidas é um passo crítico na análise de contaminantes. Deve-se avaliar o método de extração sempre levando em conta os seguintes aspectos: seletividade para os componentes de interesse, recuperação do analito, volume do solvente orgânico, toxicidade do solvente, tempo de extração e número de passos de *clean-up* requeridos após a extração. (CAVALCANTE et al., 2008). Os métodos mais utilizados na extração de HPAs de solo e sedimento são *Soxhlet*, *ultrassom* e agitação mecânica.

Em seu estudo de comparação das técnicas de extração de HPAs em sedimentos, CAVALCANTE et al., (2008) analisaram os métodos de *Soxhlet*, *ultrassom* e agitação mecânica, ambos com dois sistemas de solventes (acetona/hexano e acetona/diclorometano (DCM)). Os autores concluíram que não houve uma diferença significativa na eficiência de extração de HPAs na escolha entre os dois sistemas de solventes estudados, entretanto, em virtude da menor toxicidade e risco ocupacional, o sistema hexano/acetona apresentou mais vantagens frente ao DCM/acetona. Além disso, os autores afirmam que a técnica de extração por *ultrassom* e *Soxhlet* apresentaram eficiência satisfatória e semelhante na recuperação de HPAs, utilizando ambos os solventes testados.

No estudo de comparação entre metodologias de extração de HPAs em amostras de solo seco, JUNIOR (2006) identificou que o método de extração por *ultrassom*, quando comparado com os métodos de agitação mecânica e *Soxhlet*, apresentou-se eficiente, mais econômico e menos laborioso. O autor levou em consideração para a escolha do método os seguintes itens: recuperação do contaminante deuterado d-10 fluoranteno; volume de solvente utilizado; tempo de extração e quantidade de HPAs identificados.

Outro estudo de comparação entre métodos de extração é a pesquisa de Cotta et al (2009). Segundo os autores, a extração em *Soxhlet*, cuja eficiência é alta, tem sido por muitos anos o método padrão para preparar um extrato em solvente de matrizes sólidas contendo HPAs.

Estudos de Lau et al (2010) mostram que o método de Agitação Mecânica é simples, de baixo custo e utiliza a agitação de mistura para extrair as amostras de HPAs. Embora seja um método de fácil manuseio e menor volume de solvente de extração, este método não tem sido tão amplamente utilizado como o *Soxhlet* e o Ultrassom devido à menor eficiência de extração.

3.2.4 Determinação Cromatográfica de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

A quantificação de analitos presentes em amostras de sedimentos só é possível através de análises cromatográficas ou espectroscópicas. A cromatografia gasosa e a cromatografia líquida de alta eficiência são as principais técnicas empregadas na quantificação de HPAs, associadas a diversos tipos de detectores (Luz, 2010).

Além do modo de funcionamento, o que muda geralmente nas análises utilizando cromatógrafos como instrumentos analíticos para separação de compostos traço, é o detector, que varia desde fluorescência (COSTA, 2001), espectrometria de massa (LEITE, 2008), UV-VIS (BRITO, 2009); ionização em chama (SOUZA, 2011; MIZUKAWA, 2012), arranjo de diodos (KUMAR et al, 2012), entre outros.

Atualmente a cromatografia a gás/espectroscopia de massas (CG/EM) consiste na técnica mais atraente para a determinação de poluentes orgânicos voláteis (SANTOS, 2015).

Leite, (2008) utiliza em seu estudo cromatografia gasosa com detecção de espectrometria de Massas (CG-EM) na determinação de HPAs em matrizes ambientais e conclui que o método apresenta boa precisão devido à natureza seletiva do espectrômetro de massas, sendo desta forma ideal para determinação de HPAs.

3.3 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO: BAÍA DA BABITONGA

Localizada na costa do estado de Santa Catarina, a Baía da Babitonga representa a mais importante formação de águas marinhas interiores do litoral catarinense, além de ser a maior baía navegável, situando-se numa região com uma alta vocação portuária. Sua bacia hidrográfica possui uma área de 1.567 km², que drena terrenos de cinco municípios que circundam a baía: Garuva, Joinville, São Francisco do Sul, Araquari e Balneário Barra do Sul. Em consequência da sua localização, a sua área de contribuição hidrográfica sofre influência

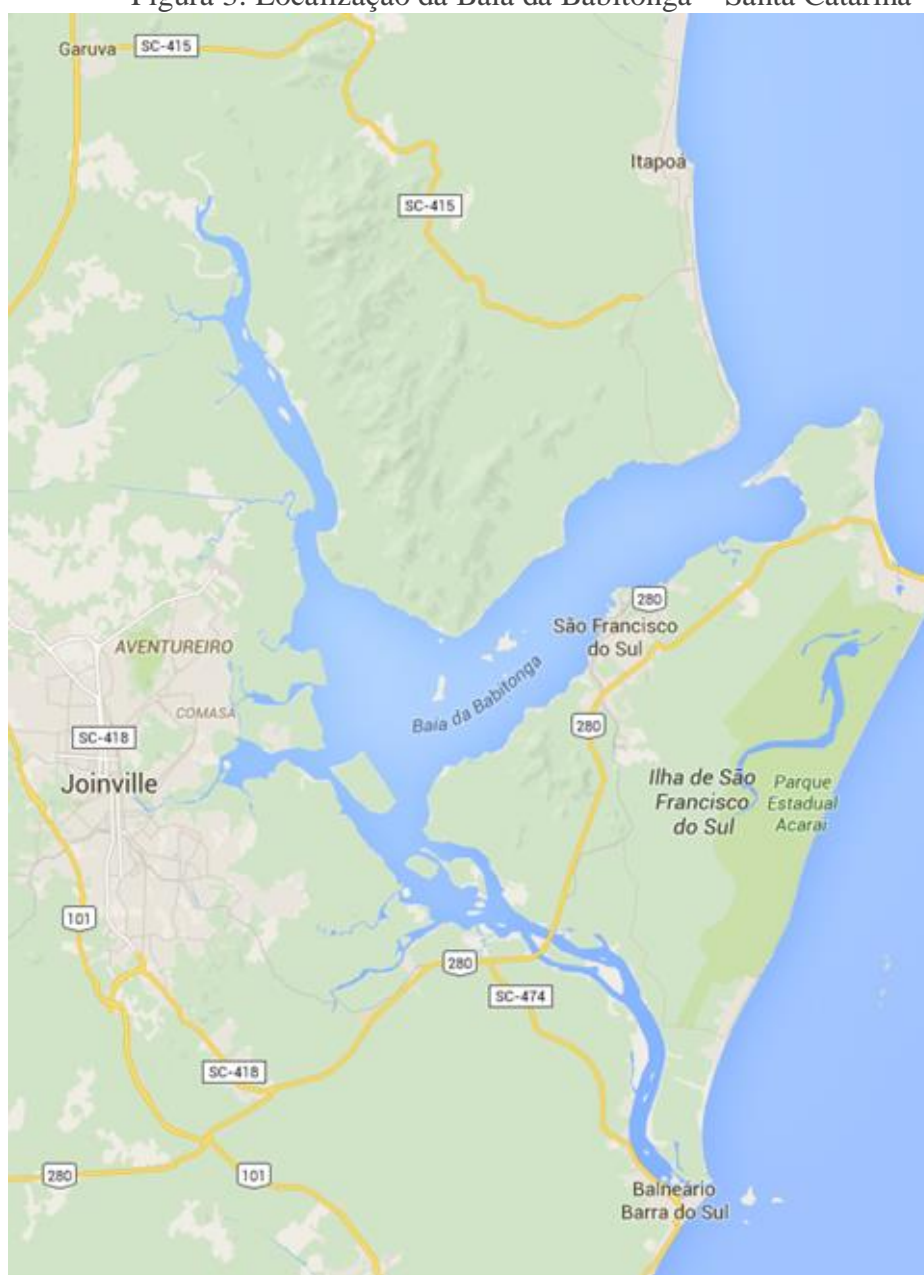
por grande parte do maior centro urbano-industrial do estado, no qual as atividades econômicas predominantes são industriais e agrícolas (OLIVEIRA, 2006; VIERA et al., 2008).

A Baía da Babitonga possui forma alongada, com cerca de 24 km de comprimento no sentido norte-sul e largura média de 5 km. Em sua porção sudoeste a baía é um pouco mais ampla, com largura média de 11 km, e apresenta continuidade na forma de dois braços, um no sentido norte, conhecido como canal do Palmital, com cerca de 25 km, sendo responsável por levar sedimentos para o interior da baía, e outro no sentido sul, conhecido como canal do Linguado, com cerca de 21 km, e devido ao seu fechamento em 1937 para a construção da rodovia (BR-280) de acesso à ilha de São Francisco do Sul, houve uma mudança na circulação hidrológica da região, e conseqüentemente este canal promove a intensificação de sedimentos para o interior da baía (OLIVEIRA, 2006; VIERA et al., 2008). Além disso, o fechamento do canal do Linguado promoveu diversos impactos sociais para a população de pescadores da região costeira à baía da Babitonga, entre os municípios de Joinville, Araquari, São Francisco do Sul e Barra do Sul. Com a profundidade em alguns locais abaixo de seis metros, as quantidades de peixes e camarão na região diminuíram, afetando o principal meio de subsistência dos pescadores (A NOTÍCIA, 1999). Na Figura 3 pode-se observar os principais municípios que circunviziam a baía, juntamente com as principais rodovias de acesso.

Entre as atividades econômicas sustentadas por este sistema costeiro, destacam-se as atividades portuárias, a pesca e o cultivo de organismos marinhos, principalmente a ostreicultura (VIERA et al., 2008).

Os ventos predominantes são de nordeste e de leste. A precipitação média anual é de 2.300 mm. As marés oscilam entre 80 cm e 1,90 m de altura. Os principais rios que desaguam na Baía da Babitonga são Cubatão, Cachoeira, Palmital e Parati, que juntos representam praticamente toda a vazão de águas doces que desaguam na baía. O rio Cubatão e Cachoeira são responsáveis pelo recebimento de grandes quantidades de efluentes domésticos e industriais, bem como de pesticidas e fertilizantes utilizados na agricultura (FATMA, 2011).

Figura 3: Localização da Baía da Babitonga – Santa Catarina



Fonte: Google Earth.

Ao analisar a influência dos rios Cubatão e Cachoeira, e seus impactos ao estuário, URBAN (2015) destaca que estes mananciais atravessam a região industrial de Joinville, onde há a presença de diversas indústrias dos setores metal-mecânico e têxtil, as quais geram quantidades significativas de efluentes que contém diversos metais associados. Na sua pesquisa o autor identificou a presença significativa de contaminantes metálicos nos sedimentos e chama atenção para a necessidade de avaliações ambientais permanentes na Baía da Babitonga.

Outro estudo que destaca a influência do município de Joinville em impactos ambientais para a região da baía é dos autores ALEXANDRE, HUANG; MADUEIRA (2006), que avaliaram a concentração de compostos orgânicos em sedimentos superficiais, e identificaram que em dois locais (mais próximos à cidade de Joinville) existe um aporte de hidrocarbonetos cuja distribuição não é característica de plantas terrestres, sendo possivelmente derivados de petróleo.

Na região leste da baía está situado o Porto de São Francisco do Sul, sendo um dos principais pontos de entrada e saída de mercadorias do Sul do Brasil e MERCOSUL. No estudo de OLIVEIRA (2010), que determina e compara às concentrações de compostos orgânicos em três regiões portuárias (Portos de São Francisco do Sul, Itajaí-Navegantes e Imbituba), identificou que os maiores índices de contaminação por derivados de petróleo foram encontrados pontualmente nas áreas portuárias para a região da Baía da Babitonga. Ainda assim, o autor frisa que o estudo das regiões portuárias é de fundamental importância, pois são considerados locais de entrada de substâncias químicas tóxicas podendo afetar os ecossistemas marinhos.

4 METODOLOGIA

A parte experimental deste trabalho foi executada no Laboratório de cromatografia do laboratório de Meio Ambiente, no Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI) Paraná.

4.1 DETERMINAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA

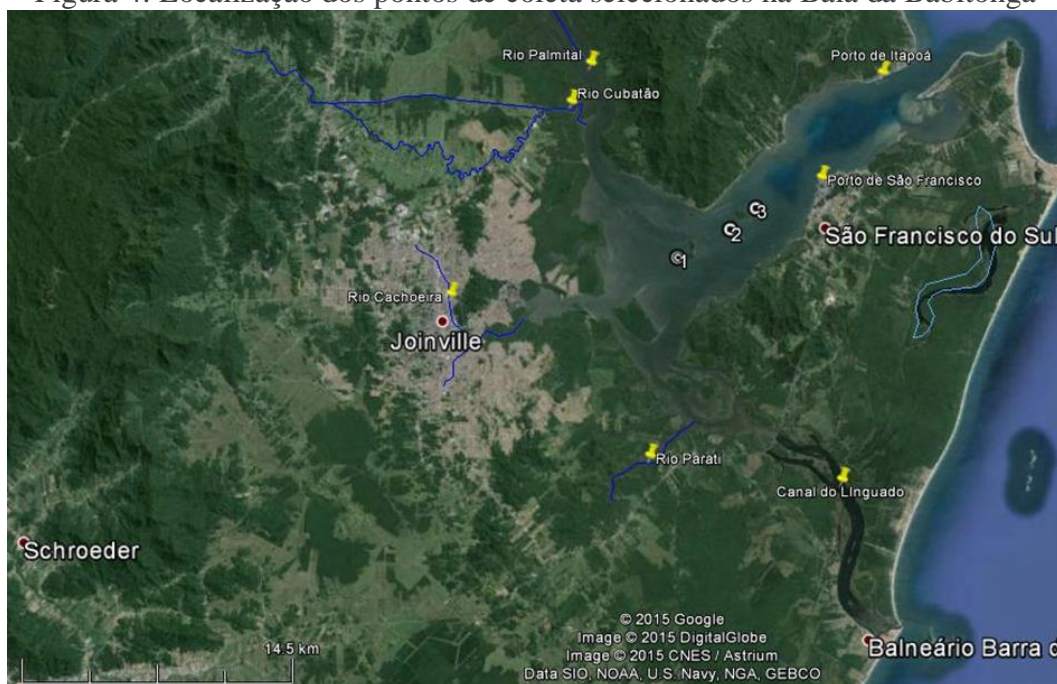
Na realização deste trabalho, foram determinados três pontos de coleta dentro da área delimitada pela Baía de Babitonga, em cada ponto foram coletadas 3 amostras, sendo a primeira no mês de janeiro, a segunda em fevereiro e a terceira em março de 2014. Os locais em que as coletas foram realizadas encontram-se apresentados na Figura 4.

O primeiro ponto de coleta, denominado de “ponto 1” ($26^{\circ}16'21.35''S$, $48^{\circ}42'57.73''O$), foi selecionado nas proximidades da Ilha Redonda, a qual se encontra próxima a desembocadura do Canal do Linguado, o qual recebe volume hídrico dos Rios Cubatão e Palmital (FATMA, 2003).

O segundo ponto de coleta ($26^{\circ}15'30.82''S$, $48^{\circ}41'12.47''O$), denominado de “ponto 2”, localiza-se a nordeste do ponto 1, a uma distância aproximada de 4,5 km deste e nas proximidades da Ilha das Flores.

O terceiro ponto de coleta, “ponto 3”, ($26^{\circ}14'53.04''S$, $48^{\circ}40'21.24''O$) foi escolhido por localizar-se próximo ao Porto de São Francisco e a nordeste dos pontos 1 e 2, a uma distância de 2,6 km do ponto 2.

Figura 4: Localização dos pontos de coleta selecionados na Baía da Babitonga



Fonte: URBAN (2015).

4.2 AMOSTRAGEM DO SEDIMENTO

As amostras de sedimento foram coletadas com o auxílio de uma Draga de Petersen, a qual foi lançada duas vezes em cada ponto de coleta, realizando-se a lavagem com água da Baía de Babitonga entre cada lançamento. O conteúdo da draga foi transferido para uma bandeja de plástico, devidamente descontaminada, e, após, para sacos plásticos transparentes, utilizando luvas para não contaminar as amostras, totalizando-se cerca de 1 kg de sedimento de cada ponto amostral (CETESB, 2011).

Foram realizadas três coletas durante o ano de 2014, sendo a primeira no mês de janeiro, a segunda em fevereiro e a terceira em março. As amostras de sedimento foram mantidas em caixas térmicas e após cada coleta realizada, foram encaminhadas para o Laboratório de Química Analítica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, onde as amostras de sedimento foram congeladas até realização das análises (CETESB, 2011).

4.3 PROCEDIMENTO DE LIMPEZA DOS MATERIAIS

Com a finalidade de remover contaminantes e interferentes, todos os materiais de coleta e vidraria utilizados para as análises físicas e químicas foram previamente lavados para impedir a introdução de contaminantes nas amostras de interesse, (MIZUKAWA, 2012).

Toda a vidraria utilizada, permaneceu em banho de extran 2% por 24 horas, depois foi lavada com água corrente e ultrapura a fim de eliminar qualquer resíduo orgânico. Em seguida, o material foi lavado com acetona comercial, *n*-hexano e seco no forno muffla a temperatura de 400°C durante duas horas, exceto a vidraria volumétrica. O material volumétrico foi enxaguado com *n*-hexano e seco a temperatura ambiente, posteriormente, foi devidamente armazenado, este procedimento foi adaptado de Stefens, 2006.

4.4 REAGENTES E SOLUÇÕES

O grupo dos 16 HPAs estudados é constituído pelos seguintes compostos: Naftaleno; Acenafteno; Acenafetileno; Fluoreno; Antraceno; Fenantreno; Fluoranteno; Pireno; Benzo(a)Antraceno; Criseno; Benzo(b)Fluoranteno; Benzo(k)Fluoranteno; Benzo(a)Pireno; Indeno(1,2,3- cd)Pireno; Dibenzo(a,h)Antraceno; e Benzo(ghi)Perileno. O procedimento utilizado na determinação dos 16 HPAs, é aplicável para os seguintes tipos de matrizes: Solo, sedimento, água residual e água para consumo humano. O método utiliza como padrão interno HPAs deuterados com os seguintes compostos: Acenafteno-d10; Antraceno-d10; Criseno-d12 e Perileno-d12.

As soluções e os reagentes utilizados estão descritos a seguir:

- Solução padrão de HPA;
- Solução padrão interno de HPAs deuterados;
- Diclorometano grau HPLC;
- Acetona grau HPLC;
- Água ultrapura Milli-Q;
- Sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) grau HPLC.

4.5 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

4.5.1 Equipamentos e Vidrarias

O conjunto de equipamentos utilizados neste trabalho é apresentado a seguir:

- Cromatógrafo Gasoso Agilent com detector acoplado a um espectrômetro de massas Triplo Quadrupolo; modelo MS/MS.
- Gases Hélio e Nitrogênio;
- Evaporador Rotativo;
- Micropipeta;
- Manta de Aquecimento;
- Sistema Automático de Injeção CombiPAL;
- Balança analítica;
- Peneira Automática
- Extrator Soxhlet

Além dos equipamentos foi utilizado um conjunto de vidrarias listados abaixo:

- Funil de separação de 2000 mL;
- Funil simples;
- Proveta de 100 mL;
- Proveta de 1000 mL;
- Papel Filtro faixa branca;
- Balão de Fundo chato de 250 mL;
- Cápsula de Porcelana;
- Gral e pistilo

4.5.2 Cromatografia Gasosa com Detector de Massas (CG/EM/EM)

Para a quantificação dos HPAs foi utilizado o Cromatógrafo Gasoso marca Agilent, modelo (CG-EM/EM) com detector de Espectrometria de Massas Triplo Qua- drupolo.

A Coluna cromatográfica utilizada foi com fase estacionária 5% Fenil e 95% Dimetilpolisiloxano de 30 metros de comprimento, 0,25 milímetros de diâmetro e 0,25 micrômetro de espessura do filme. A temperatura da coluna era de 70°C, 0min, 220°C, 10°C/min, 1 min 300°C, 15°C/min, 6 min. A temperatura do Injetor era de 280°C. O modo de Injeção utilizado foi o *splitless*. Enquanto a temperatura do Transferline era de 290°C. O tempo de Corrida Cromatográfica foi de 27 minutos, o fluxo de gás de arraste na coluna: 1,2 mL/min e o volume de Injeção 2µL.

Nas condições do Detector de Massas o modo de detecção é o SIM (*selected ion monitoring*), cuja finalidade é de detectar apenas os íons principais de cada composto. Na Tabela 3 seguem os íons principais para cada composto:

Tabela 3 - Principais íons dos compostos detectados no Detector de Massas.

<i>Composto</i>	<i>Íon de Quantificação</i>
Naftaleno	128
Acenafetileno	152
Acenafteno	154
Fluoreno	166
Antraceno	178
Fenantreno	178
Fluoranteno	202
Pireno	202
Criseno	228
Benzo(a)antraceno	228
Benzo(b)fluoranteno	252
Benzo(k)fluoranteno	252
Benzo(a)pireno	252
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276
Dibenzo(a,h)antraceno	276
Benzo(ghi)perileno	278
Acenafteno-d10	162
Antraceno-d10	188
Criseno-d12	240
Perileno-d12	264

Fonte: Autor

4.6 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DE UMIDADE E DIVISÃO EM FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS

Em laboratório as amostras foram descongeladas e secas à temperatura ambiente, quarteadas, amostradas e em seguida trituradas, peneiradas em peneira granulométrica automática, representada na figura 5, foi trabalhado com a fração fina (argilosa). O teor de umidade foi determinado após as amostras serem descongeladas. O teor de umidade foi calculado por diferença entre a massa inicial do sedimento antes da secagem e a massa final do sedimento após a secagem. Este procedimento é descrito em Urban (2015) o qual contabilizou a umidade do sedimento das mesmas coletas provenientes na baía da babitonga.

Figura 5 - Peneira granulométrica automática



Fonte: (Autor)

A peneira representada na Figura 5, permite a separação do sedimento nas frações: 250 μm - Areia média, 150 μm - Areia Fina e 106 μm Areia muito fina. Em 53 μm , 45 μm e 38 μm correspondem a Silte Grosso e < 38 μm , Silte mais argila. O peneiramento foi realizado sob vibração por 20 minutos, nível 1. Terminado esse processo, as frações foram separadas, sendo que para o experimento foi utilizado somente as frações Silte Grosso e Silte mais argila, pois quanto menor a fração maior a possibilidade de obter compostos adicionados a estas partículas.

4.7 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DE HPAS

4.7.1 Extração de HPAs em Amostras Sólidas via Soxhlet.

Pesou-se 10g de amostra em uma cápsula de porcelana e foi adicionado sulfato de sódio anidro para retirar a umidade, a quantidade de Sulfato de Sódio Anidro dependeu da quantidade de umidade da amostra.

A mistura de amostra/sulfato de sódio foi colocada em um papel filtro, adicionada à amostra 25µL de uma solução de 20µg/mL de padrão interno de HPAs deuterados e colocada em um cartucho, o qual foi colocado no extrator Soxhlet.

Foi colocado no balão de fundo chato 150mL de diclorometano e encaixado o extrator Soxhlet. O sistema de refrigeração com água corrente foi ligado e a manta de aquecimento também. O sistema permaneceu em refluxo por 4 horas. Após este período de tempo, o aquecimento foi desligado e aguardou-se o resfriamento do sistema até à temperatura ambiente. O extrato orgânico foi concentrado até 1mL, em evaporador rotativo sob temperatura inferior a 50°C. Após foi transferido para um vial de 2mL com auxílio de micropipeta de 100-1000 µL.

4.7.2 Teste de Recuperação

Para os testes de recuperação preparou-se uma amostra enriquecida com uma quantidade conhecida de padrão de HPA.

Pesou-se 10g de amostra em papel filtro, na extração via Soxhlet. Foi adicionado à amostra 25µL da solução estoque de HPA de 20,0 µg/mL e 25 µL de uma solução de 20 µg/mL de padrão interno de HPAs deuterados. A extração das amostras foi realizada em duplicata, conforme o item 4.7.1.

4.7.3 Preparo da Curva de Calibração

A partir da solução estoque 20,0 µg/mL preparou-se soluções padrão de HPA com diclorometano (DCM) em vial de 2mL, conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Alíquota da solução estoque de 20,0 µg/mL, volume de DCM e concentração dos padrões para construção da curva de calibração.

<i>Alíquota da solução estoque de 20,0 µg/mL</i>	<i>Volume de DCM</i>	<i>Concentração dos padrões para construção da curva de calibração</i>
10 µL	990	0,2 µg/mL
25 µL	975	0,5 µg/mL
50 µL	950	1,0 µg/mL
75 µL	925	1,5 µg/mL
100 µL	900	2,0 µg/mL
125 µL	875	2,5 µg/mL
150 µL	850	3,0 µg/mL

Fonte: Autor

Adicionou-se 25µL de uma solução 20µg/mL do padrão interno dos HPAs deuterados, em seguida foi fechado e o vial foi posicionado no rack do cromatógrafo gasoso.

4.8 CÁLCULOS

Os resultados foram obtidos através do *software Mass Hunter Workstation Software Quantitative Analysis for QQQ* - CG-MS/MS Agilent Triplo Quadrupolo.

4.8.1 Cálculo para Amostras Sólidas

Para calcular a concentração final de HPAs nas amostras foi utilizado a equação (01):

$$C = \frac{(C_{Amostra} - C_{Branco})}{M} \quad (01)$$

Onde:

$C_{Amostra}$ = concentração da amostra fornecida pelo software do equipamento.

C_{Branco} = concentração do branco fornecida pelo software do equipamento.

M = massa em gramas da amostra.

A concentração final da amostra é obtida em mg/kg.

4.9 FONTES DE HPAS NOS SEDIMENTOS

Existe certa complexidade na identificação positiva de fontes dos HPAs que ocorrem no ambiente, devido à diversidade de fontes emissoras e da dinâmica destas substâncias no ambiente (VENTURINI e TOMMASI, 2004). Sendo assim, diversos autores (STEFFENS, 2006; CAVALCANTE et al, 2008; LEITE, 2008) mostraram que a razão entre os coeficientes das concentrações de isômeros é um método eficiente para atribuir as prováveis fontes de HPAs que ocorrem em sedimentos. As possíveis relações estão representadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Representação das Razões de Massas Molares para HPAs e suas prováveis fontes.

Razões de HPAs	Avaliação das fontes	
$R_{178} = \frac{[Ant]}{([Ant] + [Fen])}$	< 0,1 para fontes pirogênicas Combustão incompleta da matéria orgânica	> 0,1 para predominância de combustão incompleta da matéria orgânica
$R_{202} = \frac{[Flu]}{([Flu] + [Pir])}$	< 0,5 para origem em combustão de gasolina, óleo diesel e óleos combustíveis < 0,4 indica aporte de óleos minerais	> 0,5 para origem de combustão de querosene, vegetação, carvão e madeira
$R_{228} = \frac{[BaA]}{([BaA] + [Cris])}$	< 0,2 para origem petrogênica	> 0,35 para origem pirogênica
$R_{276} = \frac{[IP]}{([IP] + [BghiP])}$	< 0,2 para origem petrogênica	< 0,5 para combustão de petróleo > 0,5 para combustão de outras fontes

Fonte: LEITE, 2008 Adaptada.

Cada proporção dada na Tabela 5 é expressa como a concentração do isômero instável em relação à soma da concentração do isômero instável com a do isômero estável (LEITE, 2008). Estas proporções estão representadas pelas equações (02) a (05), conforme:

$$R178 = \frac{[Ant]}{[Ant] + [Fen]} \quad (02)$$

onde, [Ant] e [Fen] são as concentrações dos isômeros, de massa molar 178 g/mol, Antraceno e Fenantraceno, respectivamente.

$$R202 = \frac{[Flu]}{[Flu] + [Pir]} \quad (03)$$

sendo, [Flu] e [Pir] as concentrações dos isômeros, de massa molar 202 g/mol, Fluoreno e Pireno, respectivamente.

$$R228 = \frac{[BaA]}{[BaA] + [Cris]} \quad (04)$$

onde, [BaA] e [Cris] são, respectivamente, as concentrações dos isômeros de massa molar 228 g/mol Benzo[a]Antraceno e Criseno.

$$R276 = \frac{[IP]}{[IP] + [BghiP]} \quad (05)$$

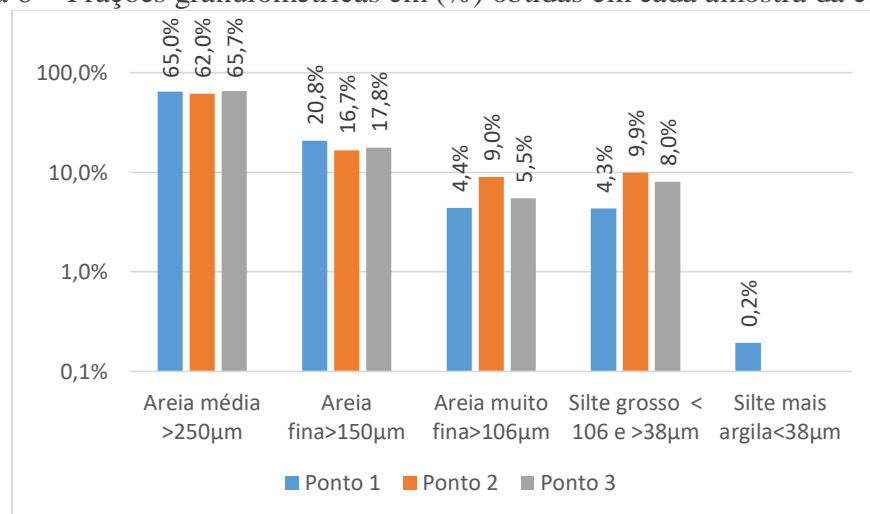
onde [IP] e [BghiP] são as concentrações dos isômeros de massa molar 276 g/mol Indeno[1,2,3-cd]Pireno (IP) e Benzo[g,h,i]Perileno respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SEPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS POR FRAÇÃO GRANULOMÉTRICA

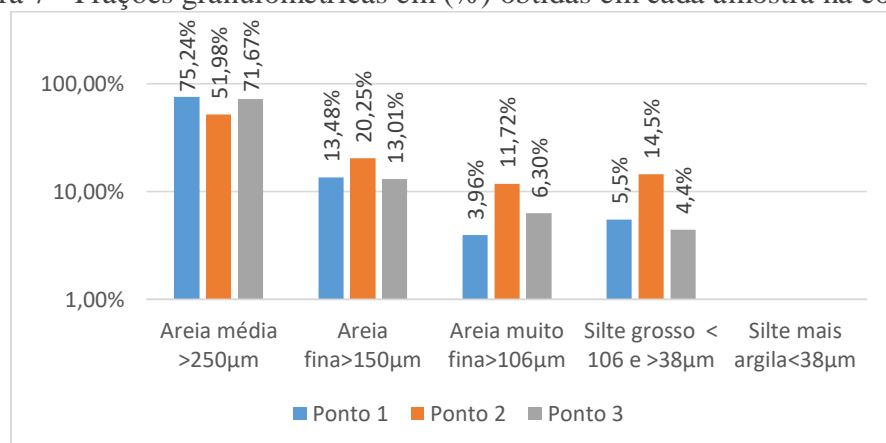
Na Figura 6, Figura 7 e Figura 8 , estão representadas as porcentagens (%) de cada fração granulométrica encontrada nas amostras de sedimento em cada ponto avaliado neste trabalho. Observa-se que a Areia média, fina e muito fina predomina em todas as coletas em mais de 50%.

Figura 6 - Frações granulométricas em (%) obtidas em cada amostra da coleta 1.



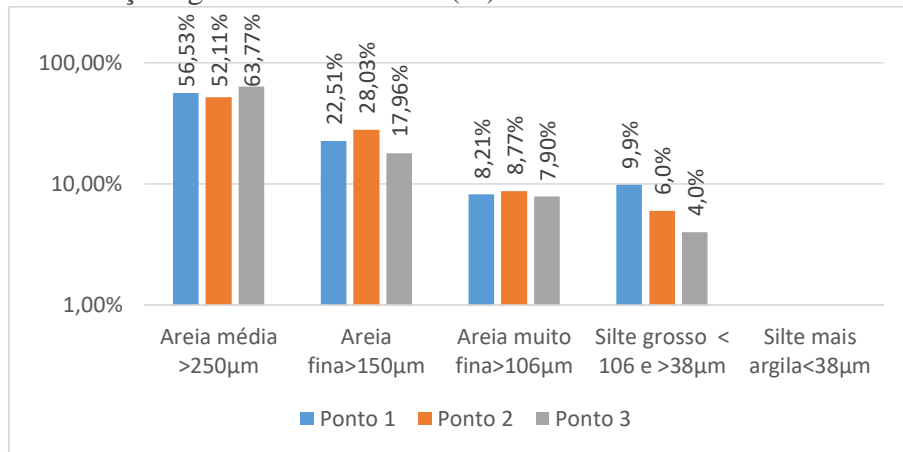
Fonte: (Autor)

Figura 7 - Frações granulométricas em (%) obtidas em cada amostra na coleta 2.



Fonte: (Autor)

Figura 8 - Frações granulométricas em (%) obtidas em cada amostra na coleta 3.

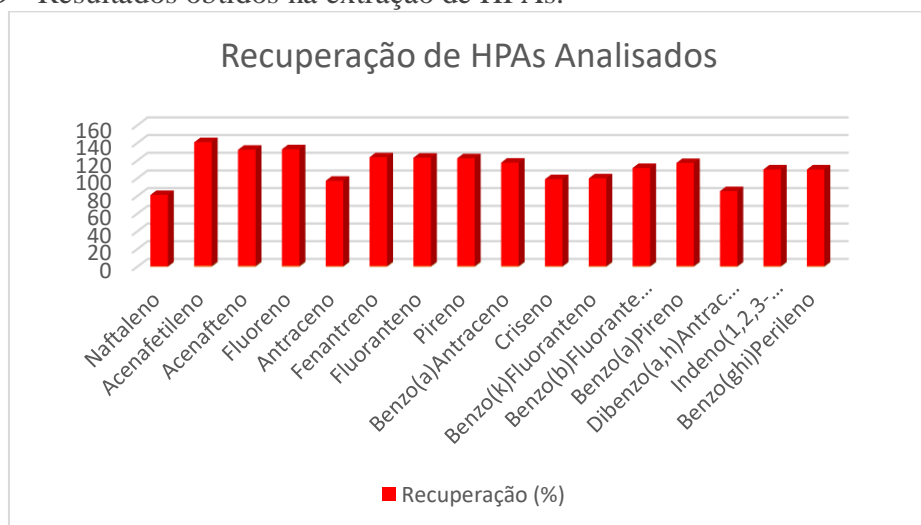


Fonte: (Autor)

5.2 RECUPERAÇÃO DE EXTRAÇÃO

Os resultados da extração, apresentaram uma recuperação entre 80% e 140% do valor esperado, conforme apresentado na Figura9. Segundo a USEPA A técnica de extração é considerada boa quando apresenta valores de recuperação entre 80 a 120%.

Figura9 - Resultados obtidos na extração de HPAs.



Fonte: Autor

5.3 DETERMINAÇÃO DOS HPAS

Os resultados das concentrações dos 16 HPAs determinados por Cromatografia Gasosa acoplado a Espectrometria de Massas (CG/EM) encontram-se representados na Tabela 7.

Analisando estes resultados observa-se que as concentrações de parte dos compostos estudados ficaram abaixo do limite de detecção, 20 ($\mu\text{g}/\text{kg}$). Destaca-se os compostos: Naftaleno, Fluoranteno, Benzo(K)Fluoranteno e o Benzo(A)Pireno, que apresentaram resultados acima do limite de detecção. Dentre os pontos de coleta, pode-se destacar o ponto 2 da coleta 3, que foi o único ponto onde todos os compostos foram detectados e apresentaram concentrações maiores, quando comparado aos outros pontos.

Silva et al (2007), determinaram a concentração de HPAs em 34 amostras de sedimentos em diferentes pontos na Baía da Guanabara. Seus resultados apresentaram valores de concentração de 77 $\mu\text{g kg}^{-1}$ a 7.751 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Estes valores ficaram abaixo dos encontrados neste estudo, os quais foram de 136 $\mu\text{g kg}^{-1}$ a 13.947 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Também apresentou uma relação de concentrações totais de HPAs em sedimentos, encontradas em diferentes Baías e regiões costeiras, apresentadas na Tabela 6Tabela 6.

Tabela 6 - Concentração total de HPAs ($\mu\text{g kg}^{-1}$) em diversos locais

Local	($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Baía da Babitonga	136 a 13.947
Baía da Guanabara	77 a 7.751
Baía da Guanabara	91 a 8.035
Santos (região portuária)	80 a 42.390
Santos (região portuária)	80 a 15.389
São Sebastião	nd a 257
São Sebastião	20 a 200
Baía de Todos os Santos	8 a 4.163
Lagoa dos Patos	39 a 11.780
Região Golfo (Kuwait)	1.300 a 17.500
Tampa Bay (Flórida)	200 a 4.300

*nd – significa concentrações abaixo do limite de detecção.

Fonte: Silva et al (2007).

Silva et al (2007), cita ainda que amostras podem ser classificadas como altamente contaminadas se as concentrações totais de HPAs forem superiores a 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$, moderadamente contaminadas entre 250 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ total de HPAs e ligeiramente

contaminadas se os HPAs totais forem inferiores a $250 \mu\text{g kg}^{-1}$. Assim sendo para os resultados obtidos na Baía da Babitonga, uma das amostras pode ser considerada altamente contaminada, pois apresentou concentração total de $13.947 \mu\text{g kg}^{-1}$. Outras quatro amostras, podem ser consideradas moderadamente contaminadas pois apresentaram concentrações totais de $353,8 \mu\text{g kg}^{-1}$; $429,6 \mu\text{g kg}^{-1}$; $442,9 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $485,6 \mu\text{g kg}^{-1}$. As últimas quatro, podem ser consideradas ligeiramente contaminadas pois apresentam concentrações de $136 \mu\text{g kg}^{-1}$; $214,15 \mu\text{g kg}^{-1}$; $245,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $249,6 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Segundo a USEPA (1993), os critérios de qualidade dos sedimentos são definidos para três compostos. Para o Fluoranteno o limite é de $3.000 \mu\text{g kg}^{-1}$ de peso seco. Dentre as amostras analisadas o valor obtido para este composto foi de $1346,30 \mu\text{g kg}^{-1}$. Para o Acenaftileno e para o Fenantreno o limite é de $2.400 \mu\text{g kg}^{-1}$. O valor obtido para estes compostos foi de $158,80 \mu\text{g kg}^{-1}$, para o Acenaftileno e $463,41 \mu\text{g kg}^{-1}$, para o Fenantreno.

Tabela 7 – Concentrações de HPAs ($\mu\text{g}/\text{kg}$) no sedimento da Baía da Babitonga.

Concentração ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	P3 C1 PO	P3 C2 PO	P3 C3PO	P1 C1 IR	P1 C2 IR	P1 C3 IR	P2 C1 IF	P2 C2 IF	P2 C3 IF
Naftaleno	52,56	45,79	58,20	54,08	52,79	94,97	50,28	80,68	2149,56
Acenafetileno	< 20	72,94	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	158,80
Acenafteno	< 20	91,37	25,99	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	77,35
Fluoreno	< 20	71,17	21,69	< 20	< 20	25,59	< 20	25,91	231,28
Antraceno	< 20	67,62	20,32	27,53	< 20	< 20	< 20	< 20	2514,67
Fenantreno	< 20	42,03	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	463,41
Fluoranteno	31,71	25,23	23,81	32,02	23,80	46,94	27,47	37,06	1346,30
Pireno	< 20	< 20	< 20	24,85	< 20	22,60	< 20	< 20	1353,63
Benzo(a)Antraceno	< 20	< 20	< 20	20,80	< 20	28,31	< 20	23,56	247,18
Criseno	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	319,37
Benzo(k)Fluoranteno	60,15	47,23	52,65	68,92	37,42	82,67	57,80	75,51	984,23
Benzo(b)Fluoranteno	20,39	< 20	26,38	32,27	< 20	< 20	< 20	< 20	845,27
Benzo(a)Pireno	30,03	22,27	20,57	52,10	22,01	44,78	29,29	44,63	307,46
Dibenzo(a,h)Antraceno	< 20	< 20	< 20	29,87	< 20	< 20	< 20	< 20	1790,11
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	25,35	< 20	< 20	50,27	< 20	41,86	24,66	33,23	579,26
Benzo(ghi)Perileno	25,35	< 20	< 20	50,27	< 20	41,86	24,66	33,23	579,26
TOTAL	245,5	485,6	249,6	442,9	136,0	429,6	214,15	353,8	13.947

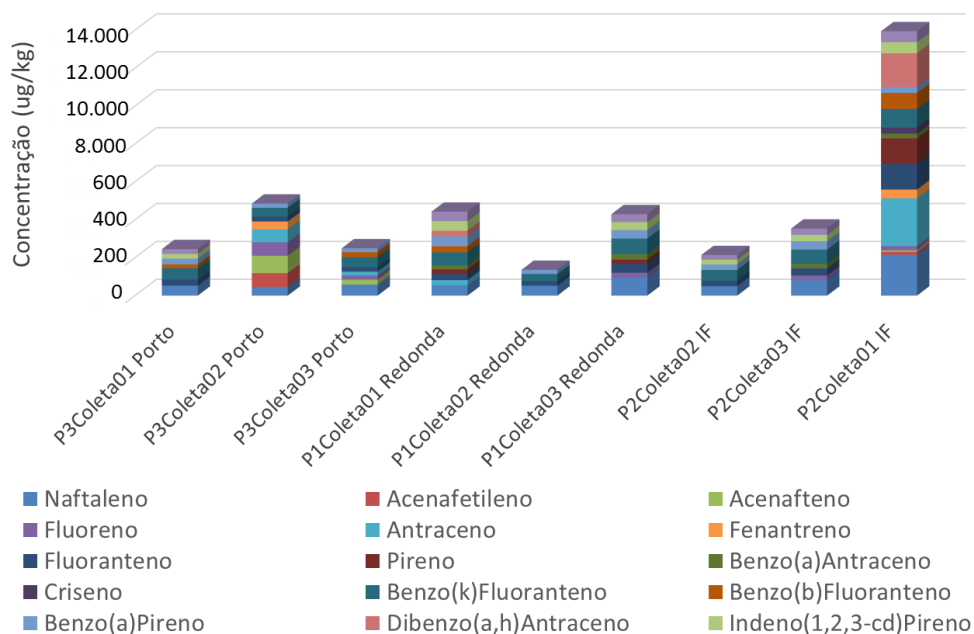
*(< 0,02) representa concentrações abaixo do limite de detecção.

A identificação das amostras segue o padrão Px Cy, onde x é 1 para o ponto Ilha Redonda, 2 para a Ilha das Flores e 3 para o Porto. Os valores de y são 1, 2 e 3 para a primeira, segunda e terceira coleta de amostragem respectivamente.

5.3.1 Fontes de HPAs nos Sedimentos Avaliados

Dentre os HPAs de origem pirolítica, o mais importante é o benzo[a]pireno devido ao seu potencial carcinogênico (LEITE, 2008). Sendo que este composto foi detectado em todos os pontos avaliados neste estudo. A distribuição dos HPAs por ponto amostrado pode ser verificada na Figura 10.

Figura 10 – Gráfico representando a concentração em $\mu\text{g}/\text{kg}$ dos HPAs determinados em 9 amostras avaliadas no sedimento da baía da Babitonga.



Fonte: Autor.

No gráfico representado na Figura 10, pode se observar o ponto 2 da coleta1 localizado na Ilha das Flores, este apresentou concentrações para todos os HPAs determinados, superiores a todos os outros pontos, entre $77,35 \mu\text{g}/\text{kg}$ e $2514,67 \mu\text{g}/\text{kg}$, onde os outros pontos determinados variaram entre $20 \mu\text{g}/\text{kg}$ e $94,97 \mu\text{g}/\text{kg}$.

As razões citadas pelas equações (02) a (05), apresentam de forma adequada as fontes pirogênicas e petrogênica de HPAs, devido à alta estabilidade destes isômeros em relação aos demais compostos e as suas maiores abundâncias no ambiente (LEITE, 2008).

Na Tabela 8 encontram-se descritas as frações dos compostos de mesma massa molar utilizados na determinação de prováveis fontes de HPAs. Os resultados obtidos destas razões no sedimento dos locais amostrados, apresentam predominância de fonte pirogênica. A razão R178, apresentou os valores 0,62 e 0,84. As amostras apresentaram R178 maior do que 0,1, indicando que, nestes ambientes, estes compostos são originários predominantemente das fontes de combustão de petróleo.

Tabela 8 – Frações de compostos de mesma massa molar utilizados para determinação de prováveis fontes de HPAs.

PONTOS ESTUDADOS	R178	R202	R228	R276
P3COLETA01 PORTO	nd	nd	nd	0,5
P3COLETA02 PORTO	0,62	nd	nd	nd
P3COLETA03 PORTO	nd	nd	nd	nd
P1COLETA01 I.R	nd	nd	nd	0,5
P1COLETA02 I.R	nd	nd	nd	nd
P1COLETA03 I.R	nd	0,53	nd	0,5
P2COLETA01 IF	0,84	0,15	0,44	0,5
P2COLETA02 IF	nd	nd	nd	0,5
P2COLETA03 IF	nd	nd	nd	0,5

*nd – significa concentrações abaixo do limite de detecção.

R178; R202; R228 e R276 representam a massa molar dos compostos utilizados nas razões para cálculo de fontes.

O valor para a razão R202, obtidos nas amostras de sedimento, ficou em 0,53 para o P1Coleta03 I.R, próximo à Ilha Redonda, local onde recebe o rio Palmital que passa pelo polo industrial de Joinville. Os valores obtidos para R202 indicam que o fluoranteno e o pireno são de origem pirogenica, pois valores de R202 menores que 0,40 indicam que os dois compostos são provavelmente oriundos da disposição de produtos originários de petróleo. Os sedimentos deste ponto apresentaram R202 igual a 0,53, que está um pouco acima da interface entre as fontes pirogênicas, mas demonstra a possibilidade da predominância de emissões devido à combustão de biomassa. As razões R228, apresentaram o valor 0,44 indicando a predominância de fonte pirogênica, conforme Tabela 5.

A razão R276 obtida para as amostras de sedimento na maioria dos pontos, foi de 0,5, este valor é de transição entre combustão de petróleo e combustão de outras fontes. Porém pode

se inferir a combustão de petróleo devido a características de maiores massas encontradas nos compostos do diesel.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho buscou analisar a presença de HPAs no sedimento e suas prováveis fontes na Baía da Babitonga em Santa Catarina.

Dos pontos amostrados o que apresentou maiores concentrações foi o ponto 2 da coleta 3 localizado na Ilha das Flores. Dos 16 HPAs analisados o que apresentou maior concentração foi o Antraceno 2514,67 $\mu\text{g}/\text{kg}$ seguido do Naftaleno 2149,56 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Baseados nos parâmetros descritos em USEPA as concentrações de HPAs nos sedimentos deste estudo, não causariam efeito significativo importante, já que os valores ficam abaixo para os três compostos, Fluoranteno o limite é de 3.000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de peso seco. Dentre as amostras analisadas o valor obtido para este composto foi de 1346,30 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Para o Acenaftileno e para o Fenantreno o limite é de 2.400 $\mu\text{g kg}^{-1}$. O valor obtido para estes compostos foi de 158,80 $\mu\text{g kg}^{-1}$, para o Acenaftileno e 463,41 $\mu\text{g kg}^{-1}$, para o Fenantreno.

Quanto as fontes pirogênicas e petrogênicas das razões calculadas no sedimento dos locais amostrados, apresentaram predominância de fonte pirogênica. As origens prováveis desses contaminantes são as emissões de combustíveis fósseis da combustão oriunda de operações dos portos e pelo tráfego intenso de navios presentes na região. A presença de um polo industrial na cidade de Joinville não exerceu influência quanto a fonte dos HPAs encontradas nos resultados deste trabalho, como havia se pensado inicialmente.

6.1 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudo de modelagem hidrodinâmica para identificar regiões mais suscetíveis a acumulação de HPAs.
- Utilizar testemunho para analisar os sedimentos da região.

REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, M.R; HUANG, Y; MADUEIRA, L. A. S. Avaliação de Compostos Orgânicos em Sedimentos Superficiais da Baía da Babitonga, Santa Catarina, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, v. 20, n.2, 208-218, 2006.

APSFS – ADMINISTRADORA DO PORTO DE SÃO FRANCISCO DO SUL. Disponível em < <http://www.apsfs.sc.gov.br/> > Acesso em 09 maio 2015.

A NOTÍCIA. Óleo mancha a baía da Babitonga em São Francisco do Sul. São Francisco do Sul, 26 maio 2011. Disponível em: <<http://anoticia.clicrbs.com.br/sc/noticia/2011/05/oleo-mancha-a-baia-da-babitonga-em-sao-francisco-do-sul-3324820.html>> Acesso em 09 maio 2015.

A NOTÍCIA. Empresa deve pagar R\$ 8,95 milhões de multa por dano à baía da Babitonga, em São Francisco do Sul. São Francisco do Sul, 15 fev. 2013. Disponível em: <<http://anoticia.clicrbs.com.br/sc/geral/noticia/2013/02/empresa-deve-pagar-r-8-95-milhoes-de-multa-por-dano-a-baia-da-babitonga-em-sao-francisco-do-sul-4045481.html>> Acesso em 09 maio 2015.

A NOTÍCIA. Pescadores querem reabrir Canal do Linguado. São Francisco do Sul, 1 maio 1999. Disponível em: < <http://www1.an.com.br/1999/mai/01/0cid.htm> > Acesso em 25 março 2016.

BREHM, F.; RICHTER, L. **Avaliação da Contaminação dos Sedimentos do Rio Iguaçu e Barigui por Derivados do Petróleo**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

BRITTO, C. F. **Desenvolvimento e Validação de Metodologia Analítica para Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAS) em Sedimentos. Avaliação da Represa do Parque Pedroso, Santo André, SP**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

CAVALCANTE, R. M.; LIMA, D. M.; CORREIA, L. M.; NASCIMENTO, R. F. Técnicas de Extrações e Procedimentos de Clean-Up para a Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) em Sedimentos da Costa do Ceará. *Química Nova*, v. 31, n.6, 1371-1377, 2008.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos. São Paulo, 2011.

COLLINS, C.H; BRAGA, G.L. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7.ed. Campinas: Universidade de Campinas, 1997.

COSTAS, A. F. **Avaliação da Contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHS): 1-Hidroxipireno Urinário**. Dissertação de Mestrado. Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, 2001.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; LANDGRAF, M. D. Avaliação de Solventes de Extração por Ultrassom Usando-se Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para a Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Solos Contaminados. *Química Nova*, v. 32, n.8, 2026-2033, 2009.

DIÁRIO CATARINENSE. Pessoas deixam suas casas em São Francisco do Sul por causa de fumaça. São Francisco do Sul set. 2013. Disponível em: <<http://diariocatarinense.clicrbs.com.br/sc/geral/noticia/2013/09/pessoas-deixam-suas-casas-em-sao-francisco-do-sul-por-causa-de-fumaca-4280531.html>> Acesso em: 09 maio 2015.

FATMA – FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE. Relatório de Impacto Ambiental da Implantação do Terminal Graneleiro da Babitonga – TGB em São Francisco do Sul, Santa Catarina. Santa Catarina, 2014. Disponível em < <http://www.fatma.sc.gov.br/conteudo/rimas>> Acesso em: 09 maio 2015.

FATMA – Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina. Atlas Ambiental da Região de Joinville: Complexo Hídrico da Baía da Babitonga. Coordenação de Joaquim L. W. Knie. 2. ed. Florianópolis – SC, 2003.

FROEHNER, S.; MACENO, M.; DA LUZ, E. C.; SOUZA, D. B.; MACHADO, K. S. 2009. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments and their potencial toxic effects. **Environmental Monitoring and Assesment** 168, 205-213.

FRONZA, L. **Capacidade de Liberação de Hidrocarbonetos dos Sedimentos de Áreas Contaminadas do Estuário da Lagoa dos Patos – RS**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2006.

GONÇALVES, F. F. **Estudo de Métodos Empregando HPLC-DAD e LC-MS/MS para a Determinação de Resíduos de Herbicidas em Água e Solo do Cultivo de Arroz Irrigado**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Maria. Rio Grande do Sul, 2007.

HOENICKE, Nilzete Farias. O Distrito Industrial de Joinville/SC (1975-2007): Análise crítica e Propositiva. São Paulo, 2007.

Hussein, I. Abdel-Shafy., Mansour, M. S. M., 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation, Egypt. Egyptian Journal of Petroleum, v25, p107–123, 2016.

JUNIOR, O. F. **Distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Solos na Região da Serra Catarinense: Comparação entre Metodologias de Extração e Avaliação do Impacto Ambiental.** Dissertação de Mestrado. Universidade Regional de Blumenau. Blumenau, 2006.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. Instituto Internacional de Cromatografia. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Scientia Chromatographica: Vol.2, nº 1, p 13-25, 2010.

KUMAR, B.; SHARMA, A. K.; TYAGI, A.; GAUR, R.; VERMA, V. K.; SINGH, S. K.; KUMAR, S.; SHARMA, S. C. Distribution of Polycycle Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls and their Source Identification in Urban Roadside Soils. Scholars Research Library. Archives of Applied Science Research, Vol. 4, nº 4, p 1906-1914, 2012.

LAU, E.V.; GAN, S.; NG, H.K. Extraction Techniques for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils. International Journal of Analytical Chemistry. Revista Produção On-aine. abr. 2010. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov.ez48.periodicos.capes.gov.br/pmc/articles/PMC2853853/#B18>> Acesso em: 26 abr. 2016.

LANÇAS, F. M. Validação de Métodos Cromatográficos de Análise. Rima. São Carlos, 2004.

LEITE, N. F. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e Bifenilas Policloradas (PCBs) em Sedimentos: Desenvolvimento Analítico e Diagnóstico Ambiental.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008.

LUZ, L. P. da. **Estudo da viabilidade de uso da Técnica de cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GCxGC) no estudo de Hidrocarbonetos Poliaromáticos (HPA) em sedimento.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

MAJORS, R. E. A review of EPA sample preparation techniques for organic compound analysis of liquid and solid samples. In: LCGC. Estados Unidos, 2001. Disponível em: <<http://www.chromatographyonline.com>>. Acesso em: 26 abr. 2016.

MAJORS, R. E. New designs and formats in solid-phase extraction sample preparation. In: LCGC. Europa, 2001b. Disponível em: <<http://www.lcgceurope.com>>. Acesso em: 26 abr. 2016.

MANAHAN, S. E. **Química Ambiental**. 9 ed. – Bookman. Porto Alegre, 2013.

Mari, M., Harrison, R.M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., Pongpiachan, S., 2010. Inferences over the sources and processes affecting polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere derived from measured data. *Sci. Total Environ.* 408, 2387–2393.

MAZZUCO, L. M. **Atenuação Natural de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquíferos Contaminados com óleo Diesel**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

MIZUKAWA, A. **Avaliação de Hidrocarbonetos no Litoral do Paraná, através de Análises de HPAs E n-Alcanos no Sedimento e de Alguns Parâmetros Abióticos na Água**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.

Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2004. Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain. *Environ. Pollut.* 132, 1–11.

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*, v. 23, n.6, 765-773, 2000.

NOORDKAMP, E.R.; GROTENHUIS, J.T.C.; RULKENS, W.H. Selection of an Efficient Extraction method for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in contaminated soil and sediment. Wageningen Agricultural University, Department of Environmental Technology., Switzerland, *Chemosphere*, Vol. 35, n. 9, p. 1907-1917, apr.1997.

OLIVEIRA, F. A. **Estudo do Aporte Sedimentar em Suspensão na Baía da Babitonga sob a Ótica da Geomorfologia**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.
OLIVEIRA, C. R. **Determinação de Biomarcadores e Compostos Organoestânicos em Amostras de Sedimentos Superficiais de três Regiões Portuárias do Estado de Santa Catarina, Brasil**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

PIRES, B. A. **Otimização de um Método Analítico para a Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em Sedimentos Estuarinos**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Porto, 2012.

PORTOITAPOÁ. Infraestrutura. Disponível em:
<<http://www.portoitapoa.com.br/institucional/68> > acesso em 06 de abril de 2016.

SEDNET. Rede Europeia de Pesquisa em Sedimentos.

<<http://sednet.org/work/contaminated-sediments-in-european-river-basins/>> acesso em 16 de abril de 2016.

SILVA, A. A. R.; LOBO, I.; GUEDES, C. L. B.; PINTO, J. P. Análise de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em solos utilizando agitação ultra-sônica, tubo aquecedor/minicondensador e cromatografia gasosa. Seminário: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 27, n. 2, p. 105-112, jul. /dez. 2006.

SILVA, T.F da.; AZEVEDO, D, A.; NETO, F. R. A. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 18, No. 3, 628-637, 2007.

Simpson, C.D., Mosi, A.A., Cullen, W.R., Reimer, K.J., 1996. Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbor, Canada. Colombia. Science of the Total Environment. 181, 265–278.

SOUZA, D. B. **Avaliação da Composição Geoquímica da Matéria Orgânica de Sedimentos Lacustres**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

SOUZA, E. Distribuição espacial de HPA em Sedimentos do estuário Piauí- Real. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe. Sergipe, 2015.

SONG, Y.; JING X.; FLEISCHMANN.; WILKE, B. M.; Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments. Chemosphere, v. 48 p. 993-1001, 2002.

STEFENS, J.L.; **Caracterização molecular de compostos orgânicos biogênicos e antropogênicos em sedimentos da lagoa Rodrigo de Freitas –Rio de Janeiro (RJ)** – Dissertação –Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

TGB S. A – TERMINAL GRANELEIRO DA BABITONGA. Disponível em <<http://www.tgbsa.com.br/>> Acesso em: 09 maio 2015.

U. S. EPA. (2005). Environmental Protection Agency; Office of Science and Technology. Screening Level Ecological Risk Assessment.

URBAN, F. **Determinação da Fração (Bio) disponível de Cádmio, Cobre, Ferro, Zinco, E Cromo em Sedimentos da Baía da Babitonga – São Francisco do Sul – Santa Catarina.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

Venturini, N.; Tommasi, L. R.; Polycyclic aromatic hydrocarbons and changes in the trophic structure of polychaete assemblages in sediments of Todos os Santos Bay, Northeastern, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 48, p. 97-107, 2004.

VIEIRA, Celso V.; FILHO, Norberto O. H.; HAAGEN, Carla V. D.; BONETTI, Custódio; BONETTI, Jarbas. Caracterização Morfo-sedimentar e setorização do Complexo Estuarino da Baía da Babitonga/SC. *Boletim Paranaense de Geociências*, n. 62-63, p. 85-105, ed. UFPR, 2008.

Villa-Sarria, R., Duque-Ocampo, W., Páez, M., Schuhmacher, M., 2016. Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment, Colombia. *Science of the Total Environment*. 540, 455–465.

Zakaria, M.P., Takada, H., Tsutsumi, S., Ohno, K., Yamada, J., Kouno, E., Kumata, H., 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1907–1918.