



Universidade Federal do Ceará  
Centro de Ciências  
Departamento de Química Orgânica e Inorgânica

**Otimização de metodologias de extração e análise de HPAs para  
determinação da distribuição ambiental e estimativa de fontes na  
cidade de Fortaleza**

**Rivelino Martins Cavalcante**

Tese de Doutorado submetida à coordenação do Curso de Pós-graduação em Química  
Orgânica, como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Química Orgânica

Fortaleza – Ce, 2007

Este trabalho foi realizado sob a orientação do Prof. Edilberto Rocha Silveira do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, no Laboratório de Análise Traço sob a orientação do Prof. Ronaldo Ferreira do Nascimento do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará.

Este trabalho é dedicado a algumas pessoas importantes na minha vida, mas que já não encontram-se na terra para dividir comigo as alegrias deste momento:

João Ayrton Cavalcante (pai)

Tereza Cavalcante (tia)

Juraci Oliveira (tio)

Paulo Martins (avô)

## Agradecimentos

A Deus que nos momentos difíceis mostrou-me a paciência e calma.

Durante a realização deste trabalho pudemos contar com a valiosa contribuição de pessoas imprescindíveis que, de alguma forma, participaram da concretização de um sonho. A elas os meus sinceros agradecimentos:

Ao Prof. Dr. Edilberto Rocha Silveira, pela orientação e total apoio durante a execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento pela co-orientação, apoio e companheirismo nos momentos de dificuldades.

Ao Prof. Dr. George Satander (Departamento de Geologia-UFC) pelo apoio na amostragem de sedimentos.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação em Química Orgânica que contribuíram para o meu aperfeiçoamento e qualificação profissionais.

Aos amigos do Laboratório de Análise Traço – LAT pelo ótimo ambiente de trabalho e convivência, que ajudou a superar as dificuldades surgidas: Wagner, Isadora, Sarah, Ionete, Daniele, Aparecida, André, Nilton, Jefferson, Leandro, Rudy, Paulo, Rommel e Isabelle.

Aos colegas do Laboratório de Biogeoquímica Costeira – LBC, Louise, Breno, Edivar, Roseline, Moises, Tiago, Talita, Marcelo e Heloisa pelos momentos descontraídos, em especial aos professores Rozane Marins e Luiz Drude pela oportunidade do trabalho em conjunto.

Aos colegas do Curso de Pós-Graduação, pela ótima convivência: João Carlos, Luciana, Bartolo, Jackson, Jefferson, Renata, Antonia, Kirley, Artur, Marinalva, Rosa, Gisele, Mozarina, Sami, Ayla, Aluizio.

À todos os funcionários do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica e Departamento de Química Analítica e Físico-Química, a Mundinha, Lana e Célia pelo apoio.

Em especial à minha companheira e esposa, Jéssica, dedicação e apoio incondicional, necessários para superação dos obstáculos.

Aos órgãos de fomento à pesquisa neste País, CAPES, CNPq, FINEP e FUNCAP pela concessão de bolsas e suporte financeiro para a execução deste trabalho e de outros desenvolvidos neste centro de pesquisa.

"Ser obrigado a trabalhar, e obrigado a fazer o melhor possível, cria em você moderação e autocontrole, diligência e força de vontade, ânimo e satisfação, e cem outras virtudes que o preguiçoso nunca conhecerá." (Charles Kingsley).

## Sumário

Lista de Siglas e Abreviaturas .....	IX
Índice de Figuras .....	XII
Índice de Tabelas .....	XIV
Resumo .....	XV
Abstract .....	XVI
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....</b>	<b>3</b>
2.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) .....	3
2.1.1 Propriedades físico-químicas dos HPAs e distribuição no meio ambiente.....	3
2.1.2 Toxicidade e exposição por HPAs .....	5
2.1.3 Principais fontes de HPAs para o meio ambiente .....	6
2.1.4 Determinação de fontes antrópicas utilizando os 16 HPAs prioritários.....	9
2.1.4.1 Índice molecular .....	9
2.1.4.2 Modelo de balanço de massa químico (BMQ).....	10
2.1.5 Distribuição e remoção de HPAs da atmosfera.....	10
2.1.6 A poluição por HPAs em sedimento .....	12
2.1.7 Porque estudar as regiões estuarinas e de manguezais? .....	13
2.1.8 Métodos de extração e análise de HPAs em matrizes ambientais.....	15
2.1.8.1 Matriz sólida.....	15
2.1.8.2 Matriz líquida .....	16
2.1.8.3 Análise de HPAs .....	16
2.1.9 Estudos de HPAs no Brasil .....	17
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>20</b>
3.1 CARACTERÍSTICAS E ASPECTOS DA ÁREA DO MUNICÍPIO DE FORTALEZA .....	20
3.1.1 Localização e aspectos econômicos .....	20
3.1.2 Hidrologia.....	22
3.1.2.1 Rio Cocó e seus impactos.....	22
3.1.2.2 Rio Ceará e seus impactos.....	23
3.1.3 Aspectos climáticos.....	25

3.2 MATERIAIS .....	26
3.3 DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE DE HPAS .....	27
3.3.1 Condições cromatográficas para a determinação de HPAs.....	27
3.3.2 Validação do método de análise de HPAs por CG-DIC .....	27
3.4 EXTRAÇÃO DE HPAS PROVENIENTES DE MATRIZES SÓLIDAS (SEDIMENTOS).....	28
3.4.1 Comparação das técnicas de extração e procedimentos de <i>clean-up</i> .....	28
3.4.1.1 Preparação da amostra de sedimento dopada com HPAs .....	28
3.4.1.2 Técnicas de extração .....	29
3.4.1.3 Procedimentos de <i>clean-up</i> .....	29
3.5 EXTRAÇÃO DE HPAS PROVENIENTES DE MATRIZES LÍQUIDAS .....	30
3.5.1 Otimização da extração em fase sólida (SPE) na análise de HPAs em água .....	30
3.5.1.1 Preparo da amostra dopada com HPAs e parâmetros de otimização .....	31
3.5.1.2 Condicionamento dos cartuchos de SPE e extração de amostras dopadas com HPAs .....	31
3.5.1.3 Avaliação do efeito matriz promovido pelas matrizes ambientais estudadas ..	31
3.5.1.3.1 Procedimento otimizado para a extração de HPAs utilizando a SPE .....	32
3.5.1.3.2 Extração de amostras dopadas com HPAs utilizando extração líquido-líquido (ELL).....	32
3.6 AMOSTRAGEM DE SEDIMENTOS .....	32
3.6.1 Coleta e pré-tratamento das amostras de sedimentos.....	32
3.7 AMOSTRAGEM DO MATERIAL ATMOSFÉRICO .....	35
3.7.1 Coleta da precipitação líquida atmosférica (PLA) .....	35
3.7.2 Estimativa do fluxo deposicional de HPAs.....	37
3.8 CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICO (RECUPERAÇÃO DOS PADRÕES SURROGATES).....	38
3.8.1 Controle de qualidade na análise do material atmosférico.....	38
3.8.2 Controle de qualidade na análise de sedimento .....	38
3.9 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).....	39
3.10 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE C <sub>ORG</sub> .....	40
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>41</b>
4.1 DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE DE HPAS .....	41
4.1.1 Programa de temperatura e resolução dos picos cromatográficos .....	41
4.1.1.1 Identificação dos HPAs e confirmação dos tempos de retenção.....	42
4.1.2 Validação do método de análise de HPAs por CG-DIC .....	42

4.1.2.1 Escolha do método de quantificação baseado na precisão.....	42
4.1.2.2 Fidelidade.....	44
4.1.2.3 Linearidade e curva de calibração.....	46
4.1.2.4 Seletividade.....	46
4.1.2.5 Limite de detecção (LOD) e Limite de quantificação (LOQ).....	47
4.2 EXTRAÇÃO DE HPAS PROVENIENTES DE MATRIZES SÓLIDAS (SEDIMENTOS).....	48
4.2.1 Efeito do solvente sobre a extração de HPAs utilizando soxhlet e ultra-som.....	48
4.2.2 Comparação entre as técnicas de extração.....	50
4.2.3 Comparação entre os procedimentos de clean-up.....	51
4.3 EXTRAÇÃO DE HPAS PROVENIENTES DE MATRIZ LÍQUIDA.....	52
4.3.1 Adição de modificante orgânico (co-solvente) na amostra.....	52
4.3.2 Efeito da razão da vazão na percolação de HPAs nos cartuchos de SPE.....	54
4.3.3 Eluição dos HPAs nos cartuchos de SPE.....	55
4.3.4 Efeito matriz na recuperação de HPAs proveniente de matrizes ambientais.....	56
4.3.5 Comparação entre a ELL e SPE.....	57
4.4 DISTRIBUIÇÃO DE HPAS EM SEDIMENTOS DOS RIOS DE FORTALEZA.....	59
4.4.1 Concentração, classificação e significância toxicológica dos níveis de HPAs em sedimentos.....	59
4.4.2 Distinção entre aportes naturais de aportes antrópicos.....	64
4.4.3 Fonte petrogênica versus pirolítica.....	70
4.4.4 Caracterização granulométrica e correlação entre $C_{org}$ e HPAs.....	76
4.5 AVALIAÇÃO DE HPAS NA ATMOSFERA DE FORTALEZA.....	76
4.5.1 Concentração e fluxo deposicional de HPAs na PLA.....	76
4.5.2 Distribuição espacial.....	78
4.5.3 Estimativa de fontes de HPAs para a atmosfera.....	80
<b>5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>83</b>
5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	85
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>86</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>100</b>

## Lista de Siglas e Abreviaturas

Ace - Acenafteno

Ace-D - Acenafteno deuterado

ACN - Acetonitrila

Acy - Acenaftileno

AMM - HPAs de alta massa molecular

Ant – Antraceno

Ant/ $\Sigma_{\text{HPAs}}$  178 - razão entre o antraceno e a soma dos isômeros de massa molecular 178 (fenantreno e antraceno)

BaA - Benzo[a]antraceno

BaA/ $\Sigma_{\text{HPAs}}$  228 – razão entre o benzo[a]antraceno com a soma das concentrações dos isômeros de massa molecular 228 (benzo[a]antraceno e criseno)

BaP - Benzo[a]pireno

BbF - Benzo[b]fluoranteno

BghiP - Benzo[ghi]perileno

BkF - Benzo[k]fluoranteno

BMM - HPAs de baixa massa molecular

mm - Milímetro

BMQ - Balanço de massa químico

CG - Cromatografia gasosa

CG-DIC - Cromatografia gasosa interfaciada com detector de ionização por chama

Chry - Criseno

Chry-D - Criseno deuterado

CLAE - Cromatografia líquida de alta eficiência

CV - Coeficiente de variação

°C – Graus Celsius

DCM - Dicloro-metano

DhaA - Dibenzo[a,h]antraceno

DIC - Detector de ionização por chama

e° - Valores eluotrópicos sobre a sílica

EIV-TF - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

ELL - Extração líquido-líquido

EM - Espectrometria de massas

EUA - Estados Unidos da América

$F_d$  - Fluxo deposicional

$F_d$  seco - Fluxo deposicional seco

$F_d$  úmido - Fluxo deposicional úmido

Fl - Fluoreno

Flr - Fluoranteno

Flr/ $\Sigma_{\text{HPAs}}$  202 - razão entre o fluoranteno e a soma dos isômeros de massa molecular 202  
(fluoranteno e pireno)

FMIL - Fluorescência molecular induzido a laser

$F_{\text{PLA}}$  - Fluxo de HPAs na PLA

$F_{\text{PSA}}$  - Fluxo de HPAs na PSA

HPAs - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

hab.km<sup>-2</sup> – Habitante por quilometro quadrado

IARC - *International Agency for Research on Cancer*

IncdP - Indeno[1,2,3-cd]pireno

IncdP/ $\Sigma_{\text{HPAs}}$  276 - razão entre o indeno[1,2,3-c,d]pireno e a soma dos isômeros de massa molecular 276 (indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo[g,h,i]perileno)

kHz – Quilohertz

km<sup>2</sup> – Quilometro quadrado

$K_{\text{oc}}$  - Coeficiente de partição com carbono

$K_{\text{ow}}$  - Coeficiente de partição octanol-água

LAT - Laboratório de análise traço

Ld - Limite de detecção

MeOH - Metanol

MPA - Material particulado atmosférico

m.s<sup>-1</sup> – Metros por segundos

m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> – Metro cúbico por minuto

m<sup>3</sup>.ano<sup>-1</sup> – Metro cúbico por ano

mm - Milímetro

ng.m<sup>-3</sup> - Nanograma por metro cúbico

ng.L<sup>-1</sup> - Nanograma por litro

Nap - Naftaleno

Nd - Não detectado

NEP - Níveis de efeitos prováveis

NIOSH - *National Institute for Occupational Safety and Health*

p' - Índice de polaridade

Per – Perileno

Per-D – Perileno deuterado

Phen - Fenantreno

Phen-D - Fenantreno deuterado

PI - Padrão interno

PLA - Precipitação líquida atmosférica

POPs - Poluentes orgânicos persistentes

PQT - Padrão de qualidade temporário

Pyr - Pireno

R - Eficiência de recuperação

S - Desvio padrão

SPE - Extração em fase sólida

THF - Tetra-hidrofurano

US-EPA (*US Environmental Protection Agency*)– Agência de proteção ambiental americana

$V_d$  - Velocidade de deposição

$\Delta H_f$  - Calores de formação

$\mu\text{g.m}^{-3}$  - Micrograma por metro cúbico

$\mu\text{g.mL}^{-3}$  - Micrograma por mililitro

$\mu\text{g.mL}^{-2}.\text{mês}^{-1}$  - Micrograma por metro quadrado por mês

$\mu\text{g.kg}^{-1}$  - Micrograma por quilograma

$\epsilon$ - Constante dielétrica

$\Sigma_{\text{HPAs}}$  - Somatório da concentração de HPAs

$\Sigma_{\text{HPAs}}$  de 5 anéis - Somatório da concentração de HPAs de 5 anéis aromáticos

%Per - Porcentagem de perileno em relação ao somatório de HPAs

## Índice de Figuras

Figura 1. Mapa de localização da área da cidade de Fortaleza .....	21
Figura 2. Sistema de vácuo tipo <i>manifold</i> .....	27
Figura 3. Localização dos pontos coletados em ambos os rios da costa fortalezense.....	34
Figura 4. Fluxograma do procedimento global de análise de HPAs em sedimento (conforme item 3.4.1.3). .....	35
Figura 5. Localização dos pontos de coleta da PLA (PL1-PL7).....	36
Figura 6. Fluxograma do procedimento de extração de HPAs utilizando SPE (otimizado, item 3.5.1.3.1).....	37
Figura 7. Esquema do programa de temperatura de separação dos HPAs. ....	41
Figura 8- Cromatograma de separação dos HPAs utilizando CG-DIC.....	42
Figura 9. Cromatograma do branco de solvente e adsorvente (CG-DIC).....	47
Figura 10. Comparação da eficiência de recuperação de HPAs usando as técnicas de extração e solventes estudados .....	49
Figura 11. Recuperação de HPAs usando os procedimentos de <i>clean-up</i> estudados .....	51
Figura 12. Efeito na recuperação de HPAs utilizando metanol como co-solvente em 100 mL de amostra e 2 mL de acetona/THF como eluente. ....	53
Figura 13. Efeito na recuperação de HPAs utilizando acetona como co-solvente em 100 mL de amostra e 2 mL de acetona/THF como eluente. ....	53
Figura 14. Efeito da razão de vazão na recuperação de HPAs, utilizando 100 mL de amostra em 30% de acetona como co-solvente e 2 mL de acetona/THF como eluente.....	55
Figura 15. Efeito na recuperação de HPAs utilizando (a) 4 mL e (b) 2 mL como solvente de eluição em amostras em 30% de acetona como co-solvente.....	56
Figura 16. Recuperação de HPAs utilizando SPE para precipitação líquida atmosférica, água superficial de rio, água superficial marinha e água Milli-Q.....	57
Figura 17. Perfil de distribuição da concentração do $\Sigma_{\text{HPAs}}$ e perileno no rio Cocó.....	60
Figura 18. Perfil de distribuição da concentração do $\Sigma_{\text{HPAs}}$ e perileno no rio Ceará.....	61
Figura 19. Classificação da poluição por HPAs nas camadas dos rios estudados .....	62
Figura 20. Estimativa de fonte para o rio Ceará utilizando razão molecular .....	66
Figura 21. Estimativa de fonte para o rio Ceará utilizando razão molecular .....	67

Figura 22. Resultado da PCA de HPAs em sedimentos apresentados na forma de escores (a) e carga (b).....	69
Figura 23. Razão Phen/Ant versus Flr/Py encontrado nos sedimentos do rio Cocó.....	71
Figura 24. Razão Phen/Ant versus Flr/Py encontrado nos sedimentos do rio Ceará.....	71
Figura 25. Razão de HPAs e suas respectivas fontes em sedimentos do rio Cocó.....	74
Figura 26. Razão de HPAs e suas respectivas fontes em sedimentos do rio Ceará.....	75
Figura 27. Distribuição espacial da concentração de HPAs na PLA.....	78
Figura 28. Rosa dos ventos no período de amostragem.....	79

## Índice de Tabelas

Tabela 1. Principais propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários pela US-EPA ..... 4 (equação 1) .....	28
Tabela 2. Parâmetros físico-químicos do sedimento utilizado.....	28
Tabela 3. Parâmetros e principais variáveis nas técnicas de extrações.....	29
Tabela 4. Parâmetros dos procedimentos de <i>clean-up</i> utilizados no estudo.....	30
Tabela 5. Dados e características dos testemunhos coletados.....	33
Tabela 6. Determinação da precisão utilizando o método do padrão externo.....	43
Tabela 7. Determinação da precisão utilizando o método do padrão interno .....	44
Tabela 8. Dados da estimativa da fidelidade através da repetibilidade do PI .....	45
Tabela 9. Estimativa da fidelidade intermediária quanto a mudanças de dia de análise.....	45
Tabela 10. Parâmetros utilizados na curva de calibração.....	46
Tabela 11. Limite de detecção e de quantificação referente a cada HPA estudado .....	48
Tabela 12. Valores eluotrópicos das misturas de eluições .....	51
Tabela 13. Média e desvio padrão da recuperação de HPAs utilizando SPE e ELL na precipitação líquida atmosférica, água superficial de rio e água superficial marinha.....	58
Tabela 14. Concentração ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) do $\Sigma_{\text{HPAs}}$ em sedimento superficial de diversos locais .....	63
Tabela 15. Níveis de PQT, NEP e incidência (%) de HPAs nos testemunhos dos rios Cocó e Ceará.....	64
Tabela 16. Fluxo de HPAs em Fortaleza e em outros locais ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{mês}^{-1}$ ).....	77
Tabela 17. Razões moleculares de HPAs atribuídas a fontes específicas .....	81
Tabela 18. Razões moleculares deste estudo e de outros locais.....	81

## Resumo

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são considerados poluentes orgânicos persistentes e apresentam propriedades mutagênica, carcinogênica e teratogênica, contudo existe uma grande carência em dados da distribuição de HPAs em centros urbanos e costeiros brasileiros. Assim o presente trabalho tem o intuito de gerar dados da situação de HPAs nos ecossistemas costeiros da cidade de Fortaleza. Os principais objetivos foram: validação da metodologia para a extração e análise de HPAs em água e sedimento; distribuição atmosférica de HPAs no período chuvoso; avaliação da poluição promovida por HPAs nos rios de Fortaleza e estimativa do tipo de fonte emissora de HPAs. O programa de temperatura elaborado para a separação e resolução dos picos foi eficiente para separar os HPAs em estudo, exceto acenafteno e acenaftileno. Para a determinação de HPAs em sedimento estuarino observou-se mais vantagens utilizando a técnica de ultra-som, hexano/acetona como solvente de extração, e *clean-up* com hexano/acetato de etila. A recuperação proveniente das matrizes aquosas ambientais fortificadas com HPAs variou de 63,7 a 93,1% para precipitação líquida atmosférica, de 38,3 a 95,1% para água superficial de rio e de 70,2 a 89,4% para água marinha. A distribuição espacial de HPAs mostrou que a pluma de maior concentração é mais intensa na zona com grande fluxo automobilístico e topografia favorável para a concentração de poluentes emitidos. A razão molecular de alguns HPAs na atmosfera, embora preliminar, mostrou emissão proveniente da exaustão de gasolina, diesel, madeira e carvão. Os somatórios da concentração de HPAs em sedimento ( $\Sigma_{\text{HPAs}}$ ) variaram de 3,04 a 2234,76  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  (rio Cocó) e de 3,34 a 1.859,21  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  (rio Ceará). Na maioria dos testemunhos de sedimentos coletados, os níveis do  $\Sigma_{\text{HPAs}}$  diminuem em direção ao fundo dos testemunhos, confirmando que a poluição é maior nos dias atuais. Os dados mostram que a cidade de Fortaleza apresenta níveis de HPAs nos sedimentos dos seus principais rios, próximos aos de cidades com grau de desenvolvimento industrial superior e que o produto da queima de combustíveis fósseis e outras fontes de energia são responsáveis pela poluição dos dois principais rios da cidade.

Palavras chave: HPAs; técnicas de extração; sedimento; determinação de fonte; poluição ambiental

## Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are considered persistent organic pollutants possessing mutagenic, carcinogenic and teratogenic properties, but there is lack of data about PAHs distribution in Brazilian urban centers. The present work was performed to generate data about PAHs in coastal ecosystems of Fortaleza city. The main objectives were: validation of methodologies for extraction and analysis of PAHs in water and sediment; atmospheric distribution of PAHs in rainy period; evaluation of the pollution caused by PAHs in the rivers of Fortaleza city and estimation of PAHs sources. The temperature program elaborated for PAHs separation and resolution was efficient, except acenaphthene and acenaphthylene. The ultrasound technique was more advantages for the extraction of PAHs from sediments using hexane/acetone as extraction solvent and hexane/ethyl acetate for the clean-up. The recovery from environmental aqueous matrices fortified with PAHs varied from 63.7 to 93.1 % for atmospheric liquid precipitation, from 38.3 to 95.1 % for superficial river water, and from 70.2 to 89.4% for marine water. PAHs spatial distribution showed that the highest concentration plume is intense in the zone with larger automobile flow and favorable topography for the concentration of emitted pollutant. The molecular ratio of some PAHs in atmosphere (preliminary), showed emission from gasoline, diesel, wood and coal exhaustion. The total concentration of HPAHs in sediment ( $\Sigma_{\text{HPAHs}}$ ) ranged from 3.04 to 2234.76  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Cocó river) and from 3.34 to 1859.21  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Ceará river). To the sediments cores  $\Sigma_{\text{HPAHs}}$  decrease towards the sediment deep layer, confirming that the pollution now days is larger. The data show that the sediments of the principal rivers of Fortaleza city have PAHs levels similar to other cities with a superior industrial development. The data also show that the burning product of fossil fuels and other sources of energy are responsible by the pollution of both rivers.

Keywords: PAHs; extraction technique; sediment; font determination ; environmental pollution.

## 1. INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), fazem parte de um grupo de compostos denominados poluentes orgânicos persistentes (POPs), os quais têm impactado o meio ambiente e por isso são motivos de numerosas pesquisas (Macdonald *et al.*, 2005). Os HPAs são caracterizados como ambientalmente estáveis, resistentes à degradação, bioacumuláveis, hidrofílicos e tóxicos (Kennish, 1997; Sundt *et al.*, 1998; Baumard *et al.*, 1999; Witt, 2002; Adonis *et al.*, 2003), conseqüentemente, possuem alta capacidade de distribuição através do planeta, sendo identificados em áreas remotas distantes de fontes antrópicas (Macdonald *et al.*, 2005).

Os HPAs podem estar presentes nas formas gasosa, particulada e/ou dissolvida, desta forma são detectados na água, solo, sedimento, material particulado atmosférico, organismos aquáticos e alimentos (Kennish, 1997). Muitos HPAs são formados durante a combustão incompleta, a altas temperaturas e, deste modo, são essencialmente lançados por todo tipo de emissão (Lopes e de Andrade, 1996). Somente alguns HPAs são empregados comercialmente, nos quais estão incluídos o naftaleno (inseticida e repelente) e o fenantreno (intermediário nas sínteses de inseticidas e resinas) (US-EPA, 2006). A produção e emissão dos HPAs para o meio ambiente podem ocorrer a partir de uma fonte fóssil (natural ou antrópica), e a atmosfera constitui um meio importante de transporte e distribuição dos mesmos (Kennish, 1997).

A contaminação de rios, mares e florestas, bem como da atmosfera, pode alterar de forma irreparável o equilíbrio dos ecossistemas, colocando em risco a saúde humana. A ação maléfica dos HPAs sobre os organismos vivos pode ser exercida diretamente ou através de seus derivados, muitos deles ainda desconhecidos. Estudos comprovam a capacidade de alguns HPAs em atravessar a barreira placentária e induzir no embrião algumas reações adversas, conseqüentemente apresentando efeitos embriotóxicos. Muitos compostos aromáticos possuem testes carcinogênicos negativos, porém possuem características mutagênicas e/ou tóxicas confirmadas (Chen e White, 2004).

Ultimamente, apesar de um apelo muito forte para a substituição de combustíveis fósseis por outros menos agressivos ao meio ambiente, o Brasil ainda é muito carente de dados a respeito do impacto de HPAs nos seus ecossistemas, e a região Nordeste não seria diferente. Fortaleza é a quinta maior área urbana do Brasil e um centro comercial importante e turístico, cujo setor industrial esta em ascensão (IBGE, 2007). Complementando, várias famílias sobrevivem de atividades extrativistas dos ecossistemas costeiros, seja por subsistência ou na indústria pesqueira. Apesar das atividades na linha da costa cearense

apresentar-se como uma fonte econômica e social importante, são poucos os dados existentes em relação ao impacto promovido pelas atividades urbanas e industriais no estado. Assim o presente trabalho tem o intuito de gerar dados da situação de HPAs na região da cidade de Fortaleza.

Este trabalho foi estruturado sob a ótica de quatro aspectos principais: desenvolver e validar as melhores condições para a extração e análise de HPAs em água e sedimento; determinar a distribuição de HPAs na atmosfera da cidade de Fortaleza; avaliar a poluição promovida por HPAs na costa fortalezense e estimar o tipo de fonte emissora de HPAs. Para se alcançar os objetivos principais do trabalho foram necessários atingir as seguintes metas:

- Determinação das condições cromatográficas; otimização do programa de temperatura para a separação dos HPAs e validação do método de análise.
- Comparação das técnicas tradicionais de extração (soxhlet, ultra-som e agitação mecânica), dos procedimentos de *clean-up* e purificação de HPAs proveniente de sedimento.
- Otimização e utilização da extração em fase sólida (SPE) na determinação de HPAs em matrizes aquosas ambientais.
- Determinação dos níveis de HPAs na precipitação líquida atmosférica (PLA).
- Determinação dos níveis de HPAs nos sedimentos dos rios Ceará e Cocó.
- Estimativa de fontes de HPAs para os sedimentos dos rios Ceará e Cocó.
- Classificação dos níveis de poluição nos sedimentos.

Desta forma, a tese encontra-se dividida em: Introdução; Considerações iniciais; Material e métodos; Resultados e discussão; Conclusões e Considerações finais e Referências Bibliográficas.

## 2. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

### 2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

#### 2.1.1 Propriedades físico-químicas dos HPAs e distribuição no meio ambiente

O comportamento ambiental e bioquímico dos HPAs está ligado diretamente às suas propriedades físico-químicas tais como solubilidade em água, pressão de vapor, constante de Henry, coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) e constante de partição com carbono ( $K_{oc}$ ) (Schwarzenbach *et al.*, 1993; Lopes e de Andrade, 1996; Netto *et al.*, 2000). Cada propriedade físico-química contribui particularmente no que se refere ao transporte, distribuição, disponibilidade, bioacumulação e toxicidade dos HPAs nos compartimentos ambientais e conseqüentemente na biota (Schwarzenbach *et al.*, 1993; Lopes e de Andrade, 1996; Netto *et al.*, 2000).

A volatilidade dos HPAs diminui com o aumento da massa molecular, desta forma aqueles de baixa massa molecular (BMM) além de mais voláteis, apresentam maiores pressões de vapor e constante de Henry, que os de alta massa molecular (AMM) (Tab. 1). Deste modo os compostos de BMM se distribuem através da atmosfera na fração gasosa enquanto os de AMM são adsorvidos ao material particulado atmosférico (Schwarzenbach *et al.*, 1993). Assim, a pressão de vapor e constante de Henry são as propriedades governantes no transporte e distribuição dos HPAs atmosfera, sendo considerados por diversos autores, as responsáveis pelo fato dos mesmos se encontrarem em níveis consideráveis em regiões remotas e distantes de centros urbanos e industriais (Page *et al.*, 1999; Fernández *et al.*, 2003; Macdonald *et al.*, 2005).

A constante de partição com carbono ( $K_{oc}$ ) consiste na razão entre a concentração da substância adsorvida ao carbono orgânico e a fase aquosa, indicando o potencial do composto para se ligar ao carbono orgânico em solos e sedimentos (Schwarzenbach *et al.*, 1993). Os HPAs com 2 ou 3 anéis aromáticos apresentam valores de  $K_{oc}$  variando de  $10^3$  a  $10^4$ , indicando um potencial moderado na adsorção ao carbono orgânico nos solos e sedimentos (Lopes e de Andrade, 1996; Netto *et al.*, 2000). Os compostos com 4 a 6 anéis aromáticos têm valores de  $K_{oc}$  entre  $10^4$  a  $10^6$ , indicando maior tendência à adsorção ao carbono orgânico no ambiente. Deste modo, diferentes ecossistemas podem adsorver HPAs em diferentes níveis em função do conteúdo de carbono orgânico.

Tabela 1. Principais propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários pela US-EPA

Composto	Estrutura	Fórmula molecular	Log K <sub>ow</sub>	Log K <sub>oc</sub>	Solubilidade (mmol/L)*	Pressão de Vapor	Constante de Henry
Naftaleno (Nap)		C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	3,36	3,11	2,4.10 <sup>-1</sup>	10,4	4,89.10 <sup>-2</sup>
Acenaftileno (Acy)		C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	3,98	1,40	-	8,9.10 <sup>-1</sup>	1,14.10 <sup>-3</sup>
Acenafteno (Ace)		C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	4,07	3,60	2,9.10 <sup>-2</sup>	2,9.10 <sup>-1</sup>	1,48.10 <sup>-2</sup>
Fluoreno (Fl)		C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	4,18	3,80	1,2.10 <sup>-2</sup>	8,0.10 <sup>-2</sup>	1,01.10 <sup>-2</sup>
Fenantreno (Phen)		C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	4,45	4,15	7,2.10 <sup>-3</sup>	1,6.10 <sup>-2</sup>	3,98.10 <sup>-3</sup>
Antraceno (Ant)		C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	4,45	4,15	3,7.10 <sup>-4</sup>	8,0.10 <sup>-4</sup>	7,3.10 <sup>-2</sup>
Fluoranteno (Flr)		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	4,90	4,58	1,3.10 <sup>-3</sup>	1,2.10 <sup>-3</sup>	6,5.10 <sup>-4</sup>
Pireno (Pyr)		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	4,88	4,58	7,2.10 <sup>-4</sup>	6,0.10 <sup>-4</sup>	1,1.10 <sup>-3</sup>
Benzo[a]antraceno (BaA)		C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	5,61	5,3	-	2,8.10 <sup>-5</sup>	1,0.10 <sup>-4</sup>
Criseno (Chry)		C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	5,16	5,3	5,7.10 <sup>-7</sup>	8,4.10 <sup>-5</sup>	1,1.10 <sup>-4</sup>
Benzo[b]fluoranteno (BbF)		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	6,04	5,7	-	2,0.10 <sup>-6</sup>	5,1. 10 <sup>-5</sup>
Benzo[k]fluoranteno (BkF)		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	6,06	5,7	-	1,3.10 <sup>-7</sup>	4,4.10 <sup>-5</sup>
Benzo[a]pireno (BaP)		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	6,06	6,74	8,4.10 <sup>-7</sup>	7,3.10 <sup>-7</sup>	3,4.10 <sup>-5</sup>
Indeno[1,2,3-cd]pireno (IncdP)		C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	6,58	6,2	-	1,3.10 <sup>-8</sup>	2,9.10 <sup>-5</sup>
Dibenzo[a,h]antraceno (DahA)		C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	6,50	6,52	3,7.10 <sup>-10</sup>	1,3.10 <sup>-8</sup>	7,0.10 <sup>-6</sup>
Benzo[g,h,i]perileno (BghiP)		C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	6,84	6,2	6,0.10 <sup>-8</sup>	1,4.10 <sup>-8</sup>	2,7.10 <sup>-5</sup>

\*solubilidade em água

O coeficiente de partição octanol-água (K<sub>ow</sub>) representa a razão entre as concentrações dos HPAs em octanol e água, sendo muito útil na avaliação da disponibilidade e bioacumulação dos compostos orgânicos entre a biota e sua respectiva fração aquosa (Schwarzenbach *et al.*, 1993; Lopes e de Andrade, 1996). Desta forma, quanto maior o K<sub>ow</sub>,

mais lipossolúveis serão os HPAs, sendo este fator o governante na disponibilidade para os organismos vivos (Schwarzenbach *et al.*, 1993).

As propriedades físico-químicas influenciam fortemente no caráter hidrofóbico desses compostos, sendo este um dos fatores preponderantes na acumulação dos HPAs em sedimentos (Baumard *et al.*, 1999). Deste modo Tam *et al.* (2001) relatam que alguns ecossistemas, como por exemplo, mangues, que se caracterizam por alta produtividade primária, abundância detritica, bem como os constituídos por sedimentos finos e ricos em carbono orgânico, apresentam condições favoráveis para a acumulação e posterior disponibilidade de HPAs para a fauna desses habitats (Schwarzenbach *et al.*, 1993).

Witt (2002) descreve que a facilidade de adsorção dos HPAs pela matéria orgânica presente no sedimento e a hidrofobicidade desses compostos, contribui para a absorção por organismos aquáticos tais como crustáceos, moluscos bivalves, organismos bentônicos e pelágicos, os quais se apresentam com um mecanismo de desintoxicação ineficiente (Sundt e Gokwyr, 1998). No caso da ingestão de caranguejos coletados em áreas estuarinas, que apresentam altos níveis de HPAs, existe grande possibilidade de problemas causados à saúde humana (Mothershead e Hale, 1992; Sundt e Gokwyr, 1998).

### 2.1.2 Toxicidade e exposição por HPAs

Os HPAs são caracterizados por apresentar sistemas de anéis aromáticos condensados, podendo ter de dois a seis anéis fusionados (Tab. 1). Em geral as moléculas de BMM (com dois ou três anéis aromáticos) apresentam toxicidade aguda pequena, porém significativa (Chen e White, 2004). Diferentemente os HPAs com AMM (quatro ou mais anéis aromáticos), apresentam-se como carcinogênicos e mutagênicos quando a exposição for crônica (Netto *et al.*, 2000; Chen e White, 2004). Reddy e Quinn (1999) relatam que a fração dos compostos aromáticos é mais tóxica e persistente no ambiente, quando comparados aos compostos alifáticos.

Os HPAs podem ser absorvidos por inalação, exposição oral ou térmica (Netto *et al.*, 2000). Essas rotas agredem facilmente a saúde humana, uma vez que estes compostos contaminam o ar, água, solo e alimentos (Netto *et al.*, 2000; Chen e White, 2004). Por serem altamente lipossolúveis, penetram facilmente na membrana celular e podem ser acumulados nos organismos (Chen e White, 2004). São absorvidos pelos pulmões e transportados até os brônquios. As taxas de absorção variam de acordo com o coeficiente de partição octanol-água de cada HPA (Netto *et al.*, 2000). Alguns HPAs fazem parte dos compostos de maior

periculosidade carcinogênica existentes, produzindo tumores em alguns organismos mesmo quando a exposição é única e a quantidade é na ordem de micro-gramas (IARC, 2006).

Os HPAs aparentemente não apresentam atividade carcinogênica, no entanto são convertidos metabolicamente dentro de organismos, caracterizando-se mais como pró-carcinogênicos. A maior parte dos compostos carcinogênicos é eletrofílico, sendo esta característica relacionada à possibilidade de reação com um átomo de nitrogênio do DNA. Assim células com uma nova mensagem genética são formadas (Lopes e de Andrade, 1996). Quanto aos HPAs que não se apresentam como eletrofílicos, os mesmo podem ser enzimaticamente convertidos a tal. Acredita-se que através do mecanismo de epoxidação, o benzo [a] pireno seja convertido a um derivado carcinogênico potente (Pine, 1987).

Diversos estudos têm apresentado provas concretas de contaminação de pessoas por HPAs, seja por meio de ingestão de alimentos como também por exposição ocupacional, tanto em áreas urbanas como industriais (Nielsen et. al., 1996; Lin et. al., 2002; Adonis et. al., 2003). Jongeneelen (1994) investigou o biomarcador 1-hidroxipireno (metabolito) como indicador da exposição de HPAs em urina de pessoas em centros urbanos. Níveis considerados baixos a moderados foram reportados, entretanto dependendo da pré-disposição genética dos indivíduos, em pouco tempo a formação de câncer pode ser diagnosticada (IARC, 2006).

As evidências científicas do perigo dos HPAs promovido aos organismos vivos tem sido a força diretora para a avaliação e monitoramento destes compostos nos principais compartimentos ambientais, bem como no desenvolvimento de métodos de biorremediações (Duke et. al., 2000 e Ramsay et. al., 2000).

Além da carcinogenicidade dos HPAs, existem fortes evidências de que os mesmos se apresentam como mutagênicos e teratogênicos sendo, desta forma, classificados como poluentes prioritários na lista da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA). Os HPAs que fazem parte da lista de prioritários da US-EPA (US-EPA, 2006) são: naftaleno (Nap); acenaftileno (Acy); acenafteno (Ace); fluoreno (Fl); fenantreno (Phen); antraceno (Ant); fluoranteno (Flr); pireno (Pyr); benzo [a] antraceno (BaA); criseno (Chry); benzo [b] fluoranteno (BbF); benzo [k] fluoranteno (BkF); benzo [a] perileno (BaP); indeno [1,2,3-cd] pireno (IncdP); dibenzo [a,h] antraceno (DhaA) e benzo [ghi] perileno (BghiP).

### 2.1.3 Principais fontes de HPAs para o meio ambiente

Os HPAs são introduzidos no meio ambiente por fontes naturais e antrópicas através de vários processos: combustão incompleta da matéria orgânica em altas temperaturas e

combustíveis fósseis (processo pirolítico); maturação lenta da matéria orgânica sobre condições de gradientes geoquímicos (processo petrogênico) e produto de rápida degradação de precursores biogênicos (processo de diagênese<sup>1</sup>) (Degens *et al.*, 1989; Schwarzenbach *et al.*, 1993; Hinchey *et al.*, 1994; Lopes e de Andrade, 1996). Alguns organismos como bactérias, algas e fungos também podem produzir HPAs naturalmente (processo biogênico), apesar das evidências ainda não serem claras (Soclo *et al.*, 2000). Todavia as fontes naturais são infinitamente insignificantes quando comparadas às fontes antrópicas (Witt, 1995; Macdonald *et al.*, 2005). As fontes antropogênicas de HPAs geralmente estão ligadas à extração, transporte, manuseio ou queima, especialmente de combustíveis fósseis e seus derivados (Schwarzenbach *et al.*, 1993). Em escala global, a principal fonte de HPAs para os ambientes aquáticos é o derramamento de petróleo. A US-EPA estima que o aporte de petróleo e seus derivados para o ambiente marinho é de aproximadamente 2,35 milhões de toneladas / ano (US-EPA, 2006).

Segundo Macdonald *et al.* (2005), em centros urbanos as principais fontes de HPAs para a atmosfera são as emissões veiculares (pirólise automotiva), atividades industriais (refinaria, petroquímica, entre outras), incineração de lixo e atividades domésticas (queima de gás, óleo e carvão). Em áreas rurais, as principais fontes são as chamadas queimadas agrícolas, as quais, dependendo do volume de biomassa queimada, podem afetar significativamente os sistemas aquáticos (rios, lagos e ribeirinhos) e comprometer a saúde humana (Tam *et al.*, 2001; Zhou e Maskaoui, 2003; Macdonald *et al.*, 2005).

Uma vez lançados na atmosfera os HPAs se distribuem entre as fases gasosa e particulada, podendo assim ser transportados a curtas e/ou longas distâncias, e sua deposição ocorre por meio de deposição seca e/ou úmida (Seinfeld e Pandis, 1998). Desta forma alguns autores consideram o transporte atmosférico e posterior processo de deposição como os principais meios da distribuição de HPAs nos ambientes aquáticos e zonas remotas do planeta, podendo encontrar-se distribuídos na coluna d'água, sedimento e água intersticial na Antártica, Ártico e em altas cordilheiras (Page *et al.*, 1999; Fernández *et al.*, 2003; Macdonald *et al.*, 2005; Quiroz *et al.*, 2005).

---

<sup>1</sup> Processo de diagênese. Série de transformações físicas, físico-químicas e químicas que ocorrem logo após a deposição dos sedimentos, em geral subaquáticos, que conduz à litificação (transformação em rocha sedimentar) de sedimento recém depositado (Suguio, 1998).

Godish (1991) descreve uma forte correlação entre a incidência de câncer de moradores residentes próximos a rodovias de tráfego intenso. A queima incompleta de carvão, óleo e gás utilizados no aquecimento de residências nos períodos frios, é considerada a maior fonte de benzo[a]pireno para ambientes internos (Zhao *et al.*, 1992a e Zhao *et al.*, 1992b). Esses mesmos autores relatam que no período do inverno na China, comparado com as demais estações do ano, é observado um aumento, de 5 a 10 vezes, nos níveis de HPAs nas residências e locais de trabalhos (ambientes internos).

O transporte atmosférico, descartes de efluentes (industriais e domésticos) e o derramamento de petróleo e seus derivados, apresentam-se como as principais fontes de HPAs para os ecossistemas aquáticos (Macdonald *et al.*, 2005). Entretanto, uma fonte considerada não pontual, de difícil quantificação, passando despercebida é o *runoff* urbano. Segundo Schwarzenbach *et al.* (1993), a lavagem das ruas de centros urbanos promovida pelas chuvas (*runoff* urbano), arrasta resquícios de derivados de petróleo para os rios e lagos, e é responsável por 4% da carga de HPAs para os oceanos (Ngabe *et al.*, 2000). A lixiviação do asfalto urbano, partículas produzidas por abrasão, resíduos de processos de combustão e escapes de óleos e outros combustíveis são responsáveis pela contaminação de HPAs em corpos hídricos de cidades distantes de fontes pontuais (Ngabe *et al.*, 2000). Desta maneira alguns autores consideram o *runoff* urbano como uma fonte pontual de HPAs para os ecossistemas aquáticos inseridos em centros urbanos (Walker *et al.*, 1999).

A maior parte dos HPAs que entram no ambiente aquático permanece próxima aos sítios de deposição, sugerindo que sedimentos de lagos, rios, estuários e costas marinhas próximos a centros urbanos e/ou industriais, sejam os repositórios primários dos HPAs (Wu *et al.*, 2003).

Áreas oceânicas onde estão localizadas plataformas de exploração e extração de petróleo, apresentam-se enriquecidas por níveis consideráveis de compostos constituintes do petróleo. Esses compostos se apresentam através de escapes provenientes do processo de extração e manuseio, assim como processos de armazenagem e transporte. Segundo Payne *et al.* (2003), o principal meio de dispersão e distribuição dos constituintes de petróleo no ambiente marinho, é a adsorção do mesmo ao material particulado em suspensão. Assim, podem ser conduzidos pelas correntes marítimas atingindo ampla extensão geográfica, contribuindo para a toxicidade e desequilíbrio nos oceanos e suas respectivas margens.

## 2.1.4 Determinação de fontes antrópicas utilizando os 16 HPAs prioritários

### 2.1.4.1 Índice molecular

Através de razões moleculares as fontes de HPAs em sedimentos podem ser diferenciadas se provenientes, de origem petrogênica ou pirolítica. Durante o processo a baixas temperaturas na formação do petróleo (catagênese<sup>2</sup> da matéria orgânica), HPAs mais estáveis termodinamicamente permanecem mais abundantes, diferentemente dos HPAs gerados por processos em alta temperatura, tal como a pirólise da matéria orgânica (Baumard *et al.*, 1998). Com isto, o uso das razões moleculares de alguns isômeros de HPAs, na distinção de fontes, somente é permitido devido à diferença na estabilidade termodinâmica relativa entre os respectivos isômeros. Através de modelos cinéticos e matemáticos complexos, a estabilidade relativa dos HPAs pode ser estimada em função da diferença entre os calores de formação ( $\Delta H_f$ ) dos compostos de mesma massa molecular (Yunker *et al.*, 2003). Quando a diferença entre os  $\Delta H_f$  é alta, como verificado entre os isômeros de massa molecular 276 ( $\Delta H_f = 33,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) e os isômeros de massa molecular 202 ( $\Delta H_f = 24,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ), é proporcionada maior estabilidade para o isômero de massa molecular 276. Assim é possível associar cada isômero com uma fonte distinta (Yunker *et al.*, 2002).

As concentrações individuais de determinados HPAs, como por exemplo fenantreno (Phen) e antraceno (Ant) (isômeros de massa molecular 178); fluoranteno (Flr) e pireno (Pyr) (isômeros de massa molecular 202); benzo[a]antraceno (BaA) e creiseno (Chry) (isômeros de massa molecular 228); indeno[1,2,3-c,d]pireno (IncdP) e benzo[ghi]perileno (BghiP) (isômeros de massa molecular 276), são utilizadas na forma de razões moleculares, com o objetivo de identificar os impactos causados pelas atividades humanas (Baumard *et al.*, 1998).

O Phen apresenta maior estabilidade que o seu isômero Ant, desta forma a razão de Phen/Ant > 10, é indicativo de aporte petrogênico, e a razão < 10 aporte pirolítico. Da mesma forma, a razão Flr/Pyr < 1 ou >1, são indicativos de aporte petrogênico ou pirolítico, respectivamente (Benlahcen *et al.*, 1997; Baumard *et al.*, 1998).

---

<sup>2</sup> Catagênese. Processo equivalente à diagênese tardia, a qual ocorre muito tempo após a sedimentação, quando o sedimento já está mais ou menos lidificado, mas ainda submetido a condições de pressão e temperatura semelhantes às da sedimentação (Suguio, 1998).

A razão do somatório dos HPAs de baixa massa molecular/somatório dos HPAs de alta massa molecular (BMM / AMM) também pode ser utilizada para determinação de fontes. Segundo Wang *et al.*, (1999), sedimentos apresentando alta concentração de HPAs de AMM, são provenientes da poluição causada por processos pirolíticos ou combustão incompleta de petróleo e seus derivados, enquanto, sedimentos com HPAs de BMM são predominantes a partir de processos petrogênicos.

#### 2.1.4.2 Modelo de balanço de massa químico (BMQ)

O balanço de massa, ou abundância relativa dos HPAs individuais, proveniente das diversas fontes emissoras, pode variar entre diferentes tipos de fontes. Assim, o balanço de massa pode ser utilizado como uma “impressão digital” ou assinatura na contribuição de fontes antrópicas para o meio ambiente. Diversos trabalhos apresentam o BMQ de fontes emissoras de HPAs provenientes da queima de florestas, incineração de lixo, exaustão de combustíveis, carvão e outras fontes de energia menos usadas, bem como proveniente de processos industriais (Li e Kamens, 1993; Khalili *et al.*, 1995; Simcik *et al.*, 1999; Tsapakis *et al.*, 2002). Como exemplo, as razões Pyr / BaP (próximos de 0,71) e BaA / BaP (próximos de 1,0) é indicativo do aporte da combustão de madeira para a atmosfera (Li e Kamens, 1993; Khalili *et al.*, 1995). Em contra partida as razões sendo de 0,85 (Pyr / BaP) e 0,5 (BaA / BaP) são indicativos de aporte da exaustão de gasolina (Li e Kamens, 1993; Khalili *et al.*, 1995). Assim a partir de dados da concentração de HPAs individuais no material particulado atmosférico ou na fração gasosa, pode-se estimar o tipo de fonte predominante na região (Li e Kamens, 1993; Khalili *et al.*, 1995; Simcik *et al.*, 1999; Tsapakis *et al.*, 2002).

#### 2.1.5 Distribuição e remoção de HPAs da atmosfera

Os HPAs existem no ar como gases e como partículas ou são distribuídos entre as duas fases (Bidleman, 1988). A razão de conversão de vapor para partícula é controlada pela pressão de vapor dos HPAs e concentração de partículas suspensas, porém a dinâmica entre a partição partícula e gás, bem como água e gás, é ainda muito discutida (Sahu *et al.*, 2004). Portanto, é aceitável que HPAs com propriedades físicas similares (massa molar, pressão de vapor, solubilidade e constante de Henry) sejam encontrados em maior proporção na fase gasosa ou particulada. Por exemplo, HPAs (5 a 6 anéis) com pressão de vapor  $< 10^{-6}$  Pa estão presentes exclusivamente na fase particulada, entretanto HPAs (2 a 3 anéis) com pressão de vapor  $> 10^{-2}$  Pa são predominantemente encontrados na fase gasosa (Bidleman, 1988). HPAs ligados a partículas atmosféricas parecem ser constituídos de ambas as frações trocáveis e

não-trocáveis. A fração não-trocável é fortemente adsorvida aos sítios ativos ou “embutida” dentro da partícula da matriz. Esses HPAs não estão em equilíbrio com sua fase vapor, diferentemente da fração trocável, que é ligada mais fracamente, alcançando o equilíbrio mais facilmente entre a fase particulada e a gasosa (Bidleman, 1988). Segundo Harner e Bidleman (1998), a distribuição de HPAs entre partículas e gás não é interpretada facilmente, comparada a outros compostos orgânicos semi-voláteis. Isto deve ser relacionado à presença de HPAs não-trocáveis ou devido à necessidade de um longo tempo para o re-equilíbrio entre a partícula e o gás.

Os HPAs são lançados na atmosfera como subproduto da combustão incompleta de combustível fóssil ou pirólise da matéria orgânica, sendo distribuídos sobre o meio ambiente principalmente através de dispersão atmosférica (Lopes e de Andrade, 1996; Macdonald *et al.*, 2005). Geralmente os HPAs de AMM são depositados próximos à sua fonte emissora pela ação da gravidade. Diferentemente, HPAs de BMM são transportados a longas distâncias e seu tempo de permanência na atmosfera é bem maior (Seinfeld e Pandis, 1998).

Vários estudos indicam que a precipitação líquida atmosférica (PLA) é o mecanismo mais eficiente para a remoção de HPAs proveniente da atmosfera (Kiss *et al.*, 2001; Park *et al.*, 2001). Conforme Manoli *et al.* (2000), a ocorrência de HPAs na PLA deve ser hipotetizada como sendo devido à combinação de vários processos de remoção, tal como lavagem da atmosfera pela chuva (*particle scavenging*, dentro ou abaixo das nuvens), dissolução de gases em gotas de chuva, deposição gasosa seca e deposição de partículas secas. Em contraste, os principais processos de remoção da fase particulada (PSA) ocorrem por influência das correntes de vento que empurram as partículas para a superfície (*particle washout mechanism*) e também por deposição de partículas seca (Dickhut e Gustafson, 1995). Considerando que os HPAs estão associados com partículas muito finas, e essas apresentam um tempo de residência na atmosfera muito grande, devido à gravidade não influenciar na sua deposição, acarretando também, em velocidade de deposição pequena e distribuição a longas distâncias. Assim, a deposição influenciada pelas correntes de vento deve ser considerada como a mais importante (Manoli *et al.*, 2000).

A deposição atmosférica é um mecanismo controlador importante do destino dos poluentes atmosféricos e sua transferência para a superfície (Seinfeld e Pandis, 1998; Macdonald e Harner, 2004). Deste modo, diversos estudos foram focados na determinação do fluxo deposicional ( $F_d$ ) de compostos considerados poluentes, através de ambas as fases particulada e gasosa (Dickhut e Gustafson, 1995; Brorström-Lunden, 1996; Kiss *et al.*, 2001; Garban *et al.*, 2002; Lee e Lee, 2004; Fang *et al.*, 2004; Pekey *et al.*, 2006).

A deposição atmosférica dos HPAs ocorre diretamente no solo, água superficial ou vegetação (Cousins *et al.*, 1999). Uma vez depositado no solo, alguns HPAs se ligam à matéria orgânica do solo ou podem sofrer lixiviação ou volatilização. Assim, dependendo das condições climáticas ou formação edáfica do solo, podem permanecer por longo tempo (Cousins *et al.*, 1999; Schwarzenbach *et al.*, 1993). Os principais processos de remoção de HPAs do solo são por meio de lixiviação para água subterrânea ou biodegradação, embora a volatilização seja, provavelmente, o mecanismo dominante para os HPAs de BMM (Cousins *et al.*, 1999). Na água superficial, os HPAs podem sofrer volatilização para a atmosfera ou se ligar ao material particulado e posteriormente depositar-se nos sedimentos de fundo (Witt, 1995).

#### 2.1.6 A poluição por HPAs em sedimento

A descarga de efluentes em rios e estuários, especialmente aqueles localizados em centros industriais e/ou urbanos, está levando a um aumento significativo na contaminação. A maior parte da descarga antropogênica de poluentes no ambiente aquático torna-se parte do material em suspensão nos rios, que atua como um carreador eficiente para essas espécies, chegando até os estuários e, em seguida, ao oceano (Baudo *et al.*, 1990). O estuário é a interface entre as águas continentais e oceânicas, sendo o sedimento estuarino um sumidouro eficiente e fonte de poluentes transportados pelos rios aos oceanos. Poluentes introduzidos nas águas estuarinas são distribuídos e acumulados nos sedimentos de fundo, merecendo grande atenção, especialmente os estuários localizados em áreas com forte potencial antrópico (Macdonald *et al.* 2005).

O sedimento pode atuar como um compartimento de armazenagem importante, transporte e posterior liberação de poluentes (Baudo *et al.*, 1990). Devido à facilidade, da maioria dos compostos químicos, em se agregar às partículas constituintes dos sedimentos, esses depósitos podem registrar efeitos de emissão antropogênica para o meio ambiente com o passar do tempo, ou seja, os sedimentos podem registrar o aumento ou diminuição da poluição em determinada região (Baudo *et al.*, 1990). Desta forma testemunhos de sedimentos são uma ferramenta muito útil para avaliar o histórico do aporte antrópico, bem como a evolução de poluentes no ambiente de uma região (Liu *et al.*, 2005). Em virtude da permanência de organismos pelágicos e bentônicos, bem como de berçários para várias espécies, os sedimentos constituem um compartimento importante dos ecossistemas aquáticos (Geffard *et al.*, 2003). Com isto a qualidade deste compartimento é essencial para a manutenção e equilíbrio da biota (Geffard *et al.*, 2003). Segundo Geffard *et al.* (2003) os

organismos presentes nos sedimentos são sensíveis à baixa concentração de poluentes orgânicos ou inorgânicos. A biodisponibilidade de contaminantes depende de vários fatores: os físicos (granulometria do sedimento e do material particulado suspenso); os químicos (solubilidade, reatividade, agentes complexantes) e os biológicos (modo de exposição de organismos bentônicos e pelágicos) (Geffard *et al.*, 2003).

Em centros urbanos os HPAs chegam até os rios através do transporte seguido da deposição atmosférica e *runnoff* urbano. Apesar do *runnoff* urbano ser de uma fonte de difícil quantificação, passando assim despercebida, Walker *et al.* (1999) reportam que o mesmo é a segunda maior causa da poluição de águas nos Estados Unidos, sendo desta forma, para alguns autores, considerado como uma fonte pontual, em vez de difusa, em centros urbanos (Walker *et al.*, 1999). Contudo, uma vez lançados nos rios, os HPAs são rapidamente depositados nos sedimentos de fundo, em virtude da alta hidrofobicidade dos mesmos. Diferentemente de outras classes de poluentes, os HPAs não sofrem processos fotoquímicos e oxidativos facilmente, o que os tornam poluentes persistentes nas condições ambientais. Assim, áreas com contaminação crônica, seja por lançamento de efluentes, *runnoff* ou deposição atmosférica, tendem a acumular os respectivos poluentes (Liu *et al.*, 2005).

Em virtude do sedimento registrar a evolução antrópica, vários estudos utilizam este recurso como meio de alerta para o excesso no uso de fontes energéticas (fóssil) Baudo *et al.*, 1990. Os HPAs são produzidos principalmente da combustão incompleta de combustível fóssil, com isto são bons indicadores de atividade antropogênica. Estudos utilizando os registros sedimentares, através de testemunhos de sedimento, mostram boa correlação entre a concentração de HPAs e as mudanças no consumo de matrizes energéticas (Macdonald *et al.*, 2005). Nos Estados Unidos o pico da concentração de HPAs, foi verificado na deposição sedimentar referente à década de 50, quando o uso do carvão era preponderante frente a outras fontes energéticas. A diminuição na tendência da concentração dos HPAs entre a década de 70 e 80 também foi observada e atribuída à transição do carvão para o uso de óleo e gás natural, para o aquecimento doméstico, e no melhoramento da eficiência nas indústrias (Macdonald *et al.*, 2005).

#### 2.1.7 Porque estudar as regiões estuarinas e de manguezais?

Um estuário é a parte de um rio que se encontra em contato com o mar, desta forma é uma região que possui papel fundamental no ciclo sedimentar por promover trocas entre oceano e continente, atuando como receptor ou fornecedor de material sedimentar, ou ainda, como áreas preferenciais de deposição (Miranda *et al.*, 2002).

A maior parte dos sedimentos de um sistema estuarino provém da bacia de drenagem, da plataforma continental, da erosão das margens, do fundo do estuário, da atividade biológica, ou ainda de poluentes (aportes antrópicos). A granulometria e a matéria orgânica associada ao sedimento estão ligadas a estas fontes. Os processos ligados ao aporte fluvial, à ação de marés e a componentes meteorológicos também afetam a dinâmica dos processos sedimentares (Miranda *et al.*, 2002).

Um aspecto muito importante é que, as águas estuarinas em geral, são biologicamente mais produtivas do que aquelas presentes nos rios e oceanos adjacentes, devido às características hidrodinâmicas da circulação a qual, aprisionando nutrientes, algas e outros organismos, estimulam a produtividade nesses corpos de água (Miranda *et al.*, 2002).

O crescimento da atividade econômica sempre esteve relacionado aos estuários por serem locais adequados para a instalação de portos, pela fertilidade de suas águas e por constituir uma via de acesso importante para o interior do continente.

Cerca de 60% das grandes cidades do mundo se desenvolveram em torno dos estuários, sendo que a renovação e depuração das águas desses ambientes dependem de interações entre processos físicos, químicos, biológicos e geológicos ainda não bem compreendidos. A introdução direta ou indireta de substâncias pelo homem pode causar a contaminação das águas estuarinas com efeitos nocivos para os recursos vivos, perigo para a saúde humana, obstáculos para as atividades marinhas e de pesca, deterioração da água e redução de seus atrativos naturais (Miranda *et al.*, 2002).

O manguezal, também chamado de mangal ou mangue, é um ecossistema costeiro de transição entre os ambientes terrestre e marinho, característico de regiões tropicais e subtropicais. Associados às margens de baías, enseadas, barras, desembocaduras de rios, lagunas e reentrâncias costeiras, onde haja encontro de águas de rios com a do mar, ou diretamente expostos à linha da costa. Os manguezal está sujeito ao regime das marés, sendo dominado por espécies vegetais típicas, às quais se associam outros componentes vegetais e animais (Atlas dos manguezais do Nordeste do Brasil, 2006). Os mangues correspondem a um tipo de vegetação arbóreo-arbustiva, que se desenvolve principalmente nos solos lamosos dos rios tropicais e subtropicais ao longo da zona de influência das marés, tanto para dentro do estuário, onde as variações de marés impulsionam as águas salgadas do mar para dentro do continente através do canal fluvial, como para as laterais dos rios em zonas sujeitas a inundações ao longo dos estuários (Atlas dos manguezais do Nordeste do Brasil, 2006).

Estima-se que em todo o planeta existam cerca de 172.000 km<sup>2</sup> de manguezais. Desse total cerca de 15%, ou seja, cerca de 26.000 km<sup>2</sup> distribuem-se pelo litoral do Brasil (desde o estado do Amapá a Santa Catarina), abrangendo a segunda maior área desse ecossistema no mundo (Atlas dos manguezais do Nordeste do Brasil, 2006). Os manguezais ocupam uma fração significativa do litoral brasileiro, cerca de 6.800 km (92% da linha de costa) (Atlas dos manguezais do Nordeste do Brasil, 2006).

O manguezal desempenha papel importante como exportador de matéria orgânica para o estuário, contribuindo para a produtividade primária na zona costeira. Por essa razão, constituem-se em ecossistema complexo e dos mais férteis e diversificados do planeta. É um ambiente propício à produção de matéria orgânica, o que garante alimento e proteção natural para a reprodução de diversas espécies marinhas e estuarinas. A sua biodiversidade faz com que essas áreas se constituam em grandes "berçários" naturais, tanto para as espécies típicas desses ambientes, como para animais, aves, peixes, moluscos e crustáceos, que encontram as condições ideais para reprodução, eclosão, criadouro e abrigo, quer tenham valor ecológico ou econômico.

Em virtude das características ambientais dos manguezais diversos autores relatam que esses ecossistemas apresentam facilidade na retenção de poluentes lançados em ambos os rios e oceanos (Tam *et al.*, 2001; Ke *et al.*, 2005). Sendo isto um dos fatores governante no monitoramento desse ecossistema que apresenta uma grande importância ecológica e econômica.

## 2.1.8 Métodos de extração e análise de HPAs em matrizes ambientais

### 2.1.8.1 Matriz sólida

A extração e *clean-up* são pontos essenciais na análise de compostos orgânicos provenientes de matrizes sólidas (Aquino Neto e Nunes, 2003). Existem diversas técnicas de extração por solvente utilizada na extração de HPAs em solo e em sedimento. Porém os métodos mais utilizados são Soxhlet (Hawthorne *et al.*, 2000; US-EPA, 2006a), ultra-som (Banjoo e Nelson, 2005; US-EPA, 2006b) e agitação mecânica (Song *et al.*, 2002; Brito *et al.*, 2005). Recentemente, técnicas como extração por fluido supercrítico (SFE), extração por solvente pressurizado (PSE) e extração por microondas foram aplicadas, apesar do custo considerável (Pastor *et al.*, 1997). Cada técnica apresenta vantagens e desvantagens, porém a escolha se faz principalmente em função do custo, facilidade na operação, consumo de material e tempo (Berset *et al.*, 1999; Hawthorne *et al.*, 2000; Helaleh *et al.*, 2005; Banjoo e

Nelson, 2005).

O *clean-up* utilizando adsorção em fase sólida é o método mais utilizado na “limpeza” da amostra e separação dos constituintes. Geralmente são utilizadas sílica e/ou alumina, bem como solventes apolares na eluição dos respectivos compostos. Entretanto, dependendo do procedimento, ocorre um consumo elevado de adsorventes e solventes (Helaleh *et al.*, 2005; US-EPA, 2006a; US-EPA, 2006b).

As propriedades físico-químicas dos 16 HPAs, considerados prioritários pela US-EPA, são consideravelmente diferentes, ocorre um decréscimo significativo na pressão de vapor, constante de Henry e solubilidade em água dos compostos BMM em relação aos de AMM (Tab. 1). A complexidade da matriz e a forma em que esses compostos estejam ligados é outra dificuldade na extração (Helaleh *et al.*, 2005). Assim, um sistema de solvente aliado a um método de extração tem que ser eficiente frente a esses percalços.

#### 2.1.8.2 Matriz líquida

Para a determinação dos níveis de HPAs em água, geralmente se utilizam os métodos propostos pela US-EPA (US-EPA, 2006) ou *Standard Methods* (Standard Methods, 1998). Para ambos é recomendada a extração líquido-líquido (ELL), seguida de pré-purificação (*Clean-up*) com sílica e determinação por cromatografia gasosa (CG) ou cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A ELL é a técnica mais utilizada de extração de compostos orgânicos provenientes de matrizes aquosas, porém com a diminuição dos custos e praticidade no processo, a extração em fase sólida (SPE), está sendo muito utilizada na análise de HPAs (Kiss *et al.*, 1996; Kiss *et al.*, 1997; Marcé e Borrul, 2000; Martinez *et al.*, 2004).

A SPE, além de extrair, concentrar e pré-purificar os analitos, também utiliza pequenos volumes de solventes e pouca manipulação com a amostra, o que conseqüentemente corrobora para a redução no tempo da análise (Aquino Neto e Nunes, 2003). Apesar da considerável eficiência da SPE, na análise de compostos orgânicos, existe um número de fatores que influenciam na recuperação de HPAs (Kiss *et al.*, 1996; Marcé e Borrul, 2000; Lanças, 2004a).

#### 2.1.8.3 Análise de HPAs

Após os melhoramentos, principalmente na detecção, uma ampla variedade de técnicas é usada para determinar HPAs em nível de traços em amostras ambientais. As principais são a cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção por fluorescência ou radiação ultravioleta. No caso da cromatografia

gasosa (CG) os principais detectores usados para a quantificação e identificação são: detector de ionização por chama (DIC), de espectrometria de massas (EM), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (EIV-TF), de fluorescência molecular induzido a laser (FMIL) (Lopes e de Andrade, 1996; Aquino Neto e Nunes, 2003). Os métodos analíticos predominantes são a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) ou interfaciada com detector de ionização por chama (CG-DIC), e em menor uso a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por fluorescência ou UV (CLAE-FL ou CLAE-UV) (Aquino Neto e Nunes, 2003).

### 2.1.9 Estudos de HPAs no Brasil

Apesar de ultimamente um apelo muito forte para a substituição de combustíveis fósseis por outros menos agressivos ao ambiente, o Brasil ainda não tem estudos conclusivos a respeito da contribuição do uso de combustíveis fósseis e sua consequência ao meio ambiente. Dos poucos estudos, a maioria é relacionada à distribuição de HPAs em sedimentos e na atmosfera, estando concentrados na região Sul e Sudeste do país (Azevedo *et al.*, 1999; De Martinis *et al.*, 2002; Medeiros e Bicego, 2004a; Medeiros e Bicego, 2004b; Bourotte *et al.*, 2005; Dallarosa *et al.*, 2005; Ré-Poppi e Santiago-Silva, 2005; Magalhães *et al.*, 2007; Netto *et al.*, 2007).

HPAs na fração particulada da atmosfera foram medidos na cidade de São Paulo, indicando a presença de emissão veicular e em menor nível, queima de madeira, possivelmente transportada de regiões rurais (De Martinis *et al.*, 2002). Mas recentemente, os níveis de HPAs foram determinados na fração particulada respirável também na cidade de São Paulo (Bourotte *et al.*, 2005). Segundo os autores, os níveis de HPAs também são atribuídos à emissão veicular com uma considerável contribuição de queima de madeira. A ausência de um inventário do padrão de fontes nas cidades brasileiras, é apontada como a maior dificuldade na estimativa de fontes em ambos os estudos.

A região de Candiota, estado do Rio Grande do Sul, foi alvo de uma ampla discussão entre o governo Brasileiro e Uruguaio (Dallarosa *et al.*, 2005). Segundo estudos, o resíduo produzido pela termelétrica de Candiota é transportado até o Uruguai, produzindo assim um ponto negativo na relação dos dois países. Segundo Dallarosa *et al.* (2005), a região de Candiota é influenciada por várias fontes como emissão de carvão, queima de madeira e emissão de combustíveis fósseis. Segundo os autores mais estudos são necessários para avaliar o possível transporte para o país vizinho.

Durante seis meses Ré-Poppi e Santiago-Silva (2005), coletaram material particulado na cidade de Campo Grande, no Mato Grosso do Sul. Os níveis totais de HPAs foram atribuídos principalmente à queima de biomassa proveniente de zona rural. Magalhães *et al.* (2007), estudaram os níveis de HPAs em Araraquara, Piracicaba e São Paulo, no período de safra e entressafra. O estudo revela que a cidade de Araraquara e Piracicaba são influenciadas pelas queimadas de cana-de-açúcar e estas emissões atingem a cidade de São Paulo.

Além de vários parâmetros relacionados à emissão veicular, os níveis de HPAs foram avaliados nos principais túneis da cidade do Rio de Janeiro (Azevedo *et al.*, 1999). Segundo o estudo alguns túneis concentram os níveis de poluente emitidos, tornando esses locais perigosos à saúde humana. Árvores abundantes por toda a área da cidade do Rio de Janeiro foram utilizadas como amostradores passivos na distribuição espacial de HPAs (Netto *et al.*, 2007). Os níveis de HPAs totais foram relativamente altos, e os maiores níveis foram encontrados em áreas com alto fluxo de automóveis.

O Brasil tem vários rios e estuários, os quais estão inseridos dentro de áreas urbanas, industriais ou portuárias. O impacto causado pelo transporte, manuseio, acidente e uso de combustíveis fósseis nestas áreas são pouco reportados. A Baía de Santos e seu estuário são exemplos de áreas próximas de fontes antropogênicas, como atividades urbana, portuária e petroquímica. Além do mais o estuário está inserido na mesma bacia do rio Cubatão, o qual recebe muitos efluentes industriais, aumentando a carga antrópica para o estuário. Medeiros e Bicego (2004a), utilizando biomarcadores geoquímicos verificaram que a maior contribuição de compostos orgânicos no sedimento da área de Santos era proveniente de indústrias de Cubatão, por ambos, transporte hídrico e atmosférico. O estudo também revelou considerável contribuição de efluente doméstico, revelando assim que atitudes básicas, como saneamento urbano diminuiria o impacto nos ecossistemas brasileiros.

A cidade de São Sebastião talvez seja um dos maiores exemplos do interesse comercial por vários setores. A cidade recebe um número expressivo de turistas no período do verão, é sede dos mais importantes terminais de óleo do Brasil e sua atividade portuária é voltada para transporte de óleo e terminais pesqueiros. Além do mais, os descartes dos esgotos da cidade é depositado nesta região e mais de 305 acidentes, envolvendo a produção de combustíveis, foram registrados de 1974 a 1997 (CETESB, 2000; Medeiros e Bicego 2004b). Medeiros e Bicego (2004b) investigaram a região do canal de São Sebastião utilizando biomarcadores geoquímicos, e verificaram que diversas fontes contribuem para as descargas de HPAs na região; das principais incluem-se: manuseio nos terminais de óleo; atividade portuária e atividade urbana em menor magnitude.

Regiões menos desenvolvidas, porém com potencial para a exploração de petróleo, também apresentam problemas de contaminação de HPAs. Conforme Dórea *et al.* (2007) na extração de gás e óleo é produzido um grande volume de água residual rica em compostos orgânicos. Segundo o estudo, mesmo após tratamento no continente, os níveis de HPAs ainda são consideráveis, e apesar do tratamento, este resíduo é lançado no ambiente. Venturini e Tommasi (2004) analisaram sedimentos provenientes da Baía de Todos os Santos, costa Nordeste, e verificaram que a biota nesses locais sofreu efeitos adversos principalmente os organismos bentônicos, em virtude da industrialização no setor petroquímico.

Apesar da linha de costa cearense ser responsável por uma considerável atividade econômica e a cidade de Fortaleza apresentar dimensões de grandes metrópoles, poucos estudos relatam o grau de contaminação dos ecossistemas da região. Recentemente, Vaisman *et al.* (2005), utilizaram ostras (*Crassostrea rhizophorae*) como bioindicadores da poluição por mercúrio em ambos os rios Cocó e Ceará. Segundo o estudo os níveis são semelhantes aos de áreas com similar grau de ocupação e desenvolvimento. Os níveis foram classificados como de contaminação moderada e os resultados estão de acordo com uma recente classificação da costa brasileira (Marins *et al.*, 2004). Cavalcante *et al.* (2006) relatam que os níveis encontrados de compostos carbonílicos na atmosfera de Fortaleza, são atribuídos à emissão veicular e estão na mesma magnitude de algumas cidades na Finlândia e Inglaterra.

Apesar de esforços, existe carência de muitos dados, os quais poderiam auxiliar ou facilitar nas políticas de proteção ambiental. A falta de estudos a respeito do padrão de emissão de poluentes e fluxos deposicionais para a superfície dos centros urbanos ou corpos hídricos, são exemplos que poderiam ajudar em medidas de saúde pública e proteção ambiental. A quantidade de trabalhos relacionados à distribuição e dinâmica de poluentes orgânicos na costa brasileira, a qual tem amplitude continental, não condiz com a real necessidade. Desta forma vários estudos a respeito da distribuição de HPAs nos ecossistemas brasileiros devem ser incentivados.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Características e aspectos da área do município de Fortaleza

##### 3.1.1 Localização e aspectos econômicos

A área de estudo está compreendida nos domínios territoriais do município de Fortaleza, inserida na Região Metropolitana de Fortaleza, situada na porção nordeste do Estado do Ceará (Fig. 1). A área do município de Fortaleza encontra-se a uma altitude média de 21 metros, e apresenta uma área de 313,8 km<sup>2</sup> com 2.416.920 habitantes (densidade demográfica de 7.718,3 hab.km<sup>-2</sup>). Localiza-se entre as coordenadas geográficas 3,675° e 3,900° lat. S, e 38,675° e 38,375° long. L., com limites municipais correspondendo ao Norte e Leste com Oceano Atlântico; a Oeste com o município de Caucaia; e ao Sul com o município de Maracanaú, Pacatuba, Itaitinga e Eusébio. Os referidos municípios, incluindo: Aquiraz; Guaiuba; Maraguape; Horizonte; Pacajus; São Gonçalo do Amarante e Chorozinho constituem a Região Metropolitana da grande Fortaleza.

Fortaleza é a quarta maior capital do Brasil em população e um importante centro industrial, comercial e turístico do Nordeste (IBGE, 2007). A Região Metropolitana de Fortaleza tem cerca de 3.415.455 habitantes, sendo uma das cinco maiores áreas urbanas do Brasil e a terceira maior do Nordeste (IBGE, 2007). O PIB de Fortaleza no ano de 2004, foi de R\$ 15.797.377.000,00 (IBGE, 2007). Esse total representa 47,5% do PIB do Ceará e 0,89% do Brasil. De 2001, quando o PIB era de R\$ 9.784.283.000,00, até o valor de 2004 o crescimento total do PIB foi de mais de 61%, ou mais de 15% ao ano. Dentre as capitais do Nordeste, Fortaleza liderou as estatísticas de crescimento, e entre os municípios ficou atrás apenas de Camaçari na Bahia. O comércio diversificado é o maior gerador de riquezas da economia e a produção de calçados, produtos têxteis, couros, peles e alimentos, notadamente derivados do trigo, além da extração de minerais, são os segmentos mais fortes da indústria em Fortaleza (IBGE, 2007).

A frota veicular do município de Fortaleza é de 472.370 veículos, sendo a da grande Fortaleza de 545.202 veículos, representando assim 48 % e 55,5 % respectivamente da frota do estado (982.532 veículos) (DETRAN, 2006). Levando-se em consideração a população do município e da grande Fortaleza, pela frota veicular, o município apresenta 5 habitantes por veículos e 6,2 habitantes por veículos para a grande Fortaleza. Embora seja usado uma variedade de combustíveis, a gasolina (77 %) ainda é a mais usada, seguido do diesel (10%) (DETRAN, 2006).

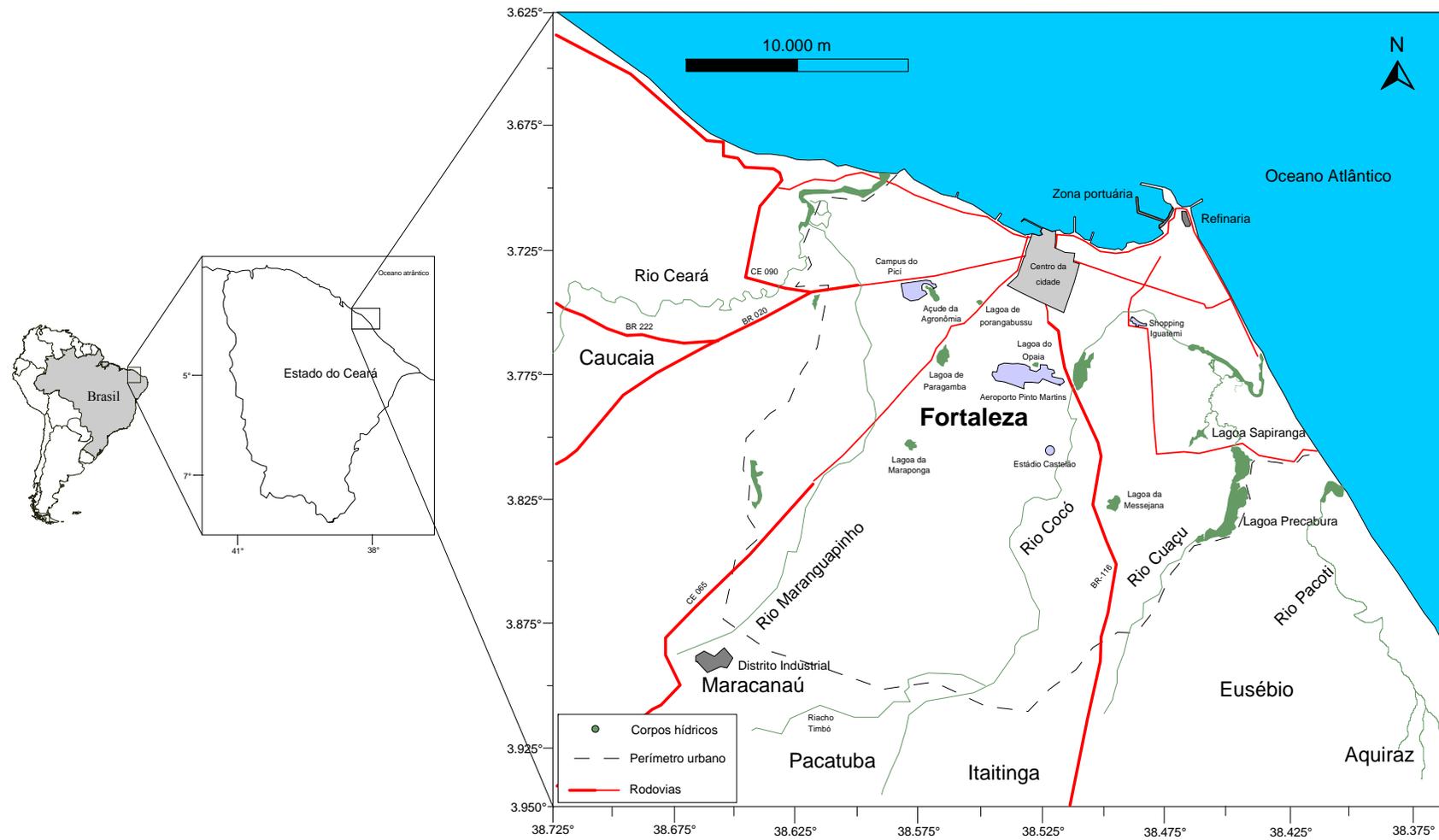


Figura 1. Mapa de localização da área da cidade de Fortaleza

### 3.1.2 Hidrologia

Fortaleza possui vários rios, lagos e lagoas. Entre as lagoas maiores e mais importantes estão as da Parangaba, Messejana, Opaia, Maraponga e Porangabussu. Fortaleza é cortada pelos rios Cocó e Maranguapinho e por alguns riachos. O rio Ceará desemboca na praia da Barra do Ceará, mas não passa por dentro da cidade. O rio marca a divisa com o município de Caucaia onde existe a Área de Proteção Ambiental do Estuário do rio Ceará com características de mangue. O rio Maranguapinho é o maior afluente do rio Ceará. Nasce na Serra de Maranguape, com extensão de 34 quilômetros dos quais 17 estão dentro de Fortaleza. O riacho Pajeú é historicamente o córrego em cujas margens se assentou a cidade. Restam somente duas áreas verdes às margens do rio: a primeira por trás da antiga sede da prefeitura, no centro, e a segunda próxima à administração da Câmara de Dirigentes Lojistas de Fortaleza. O rio Cocó é o mais importante rio de Fortaleza. Perto de sua foz foi criado em 1989, e ampliado em 1993, o Parque do Cocó, sendo a área verde mais importante da cidade. Um de seus afluentes é o rio Coaçu que deságua junto da foz do Cocó. O Coaçu faz a divisa de Fortaleza com o município do Eusébio em uma área na qual o leito do rio forma a maior lagoa de Fortaleza, a lagoa de Precabura. O rio Pacoti faz a divisa de Fortaleza com Aquiraz, as margens com seus manguezais formam hoje a Área de Proteção Ambiental do rio Pacoti.

#### 3.1.2.1 Rio Cocó e seus impactos

O rio Cocó é o maior rio de Fortaleza, com 45 km de extensão e uma área de 379 hectares. Nasce na Serra de Aratanha e deságua no Atlântico entre as Praias do Futuro e Sabiaguaba. A luta pela preservação do rio Cocó começou em 1977. Durante mais de 20 anos manifestações de diversos segmentos da sociedade pressionaram os poderes públicos a decretarem a preservação do Cocó. Vasconcelos e Freire (1987) consideram o rio Cocó como um curso d'água de pequeno porte, tipicamente metropolitano e que está poluído pelos esgotos domésticos e industriais situados ao longo de suas margens. O rio Cocó recebe inicialmente a denominação de riacho Pacatuba e, após receber as águas de outros tributários passa a se chamar riacho Gavião, até a confluência com o riacho Alegrete, próximo ao 4º Anel Rodoviário, onde recebe a denominação de rio Cocó. Nas proximidades da ponte na Avenida Presidente Costa e Silva, também conhecida como Perimetral, recebe as águas do riacho Timbó, que por muito tempo foi responsável pela captação dos efluentes das indústrias localizadas no Distrito Industrial de Maracanaú. Seguindo na direção Sudoeste – Nordeste, o rio encontra pela margem esquerda o “lixão” do Jangurussu, local de deposição do lixo do

Município de Fortaleza, no período de 1977 a 1998. No período chuvoso há o carreamento de chorume, da rampa do lixão para dentro do rio. Ao passar pela BR-116, o rio sofre grande impacto ocasionado pela devastação e aterramento de sua área, para ocupação pela população menos abastada. Nesse ponto o rio foi dragado como medida corretiva dos processos de inundações da área. Logo em seguida observa-se a presença da vegetação natural de mangue, ou o que restou da vegetação natural pelo processo de urbanização. Ao cruzar a ponte da Avenida Engenheiro Santana Júnior observa-se uma maior faixa de mangue pela sua margem esquerda. Na margem direita observam-se impactos de aterramento ocorridos pela construção do Shopping Center Iguatemi, suas vias de acesso e área de estacionamento. No rio Cocó além da poluição provinda do Complexo Industrial de Maracanaú, através do rio Timbó e do “lixão” do Jangurussu, a falta de planejamento estrutural da cidade de Fortaleza ocasionou grande desmatamento, como ocorrido em função da construção do Shopping Center Iguatemi, e pela ocupação de suas margens pela população de baixa renda, originando a favela do Lagamar (Vasconcelos e Freire, 1987). As comunidades ribeirinhas têm uma relação bastante nociva com o rio e desconhecem princípios sanitários e ecológicos que poderiam modificar o atual quadro. Os efeitos da poluição do rio Cocó fazem com que a pesca e a extração de crustáceos sejam drasticamente prejudicadas, afetando diretamente o sustento de diversas famílias que sobrevivem dos recursos oferecidos pelo manguezal.

O valor ecológico do rio Cocó para a cidade de Fortaleza é muito grande: no controle de enchentes; na preservação da biodiversidade; no desenvolvimento da pesca no estuário e mar; na importância paisagística e turística; no controle do clima; no espaço de lazer e educação ambiental. No rio Cocó, o manguezal e sua planície de inundação fazem do mesmo um dos principais recursos hídricos superficiais do município de Fortaleza (Vasconcelos e Freire, 1987).

### 3.1.2.2 Rio Ceará e seus impactos

A área estuarina do rio Ceará, localiza-se na região metropolitana de Fortaleza, lado oeste, limitando os municípios de Fortaleza e Caucaia. O Estuário do Rio Ceará é formado pela convergência de dois cursos de água: o próprio rio Ceará e o rio Maranguapinho. O rio Ceará nasce no serrote Delgado, no município de Maranguape, formado pela junção dos riachos Jandaíra e Bom Princípio. As serras de Maranguape e de Arara são os divisores principais de águas. Na sua vertente leste, a Serra de Arara é utilizada como linha de limite entre o município de Fortaleza e Caucaia. E na zona de diferença de cotas, existe grande quantidade de pequenos açudes e barragens destinados ao uso agrícola e pecuário de

subsistência (Aguasolos, 1995). Brandão (1995), ao avaliar a oferta potencial das bacias hidrográficas da área metropolitana de Fortaleza, estimou que essa bacia, a segunda bacia em oferta de água, apresenta 568,73 Km<sup>2</sup> e uma disponibilidade hídrica de 154,92x10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>.ano<sup>-1</sup>. Já o rio Maranguapinho inicia na Serra de Maranguape, vertente leste do rio Ceará, desaguando neste nas proximidades da área estuarina. A bacia do Rio Maranguapinho, de acordo com Brandão (1995), apresenta 235,05 Km<sup>2</sup> e disponibilidade hídrica de 56,9x10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>.ano<sup>-1</sup>. A bacia do rio Maranguapino, mantém estreita relação com o sistema de drenagem urbana na área metropolitana de Fortaleza, haja vista que sua área é ocupada por vários bairros populosos e de baixa renda. Fato que o leva a uma posição de receptor de descargas orgânicas originadas dos sistemas domiciliares. Com relação à bacia do rio Ceará, os assentamentos humanos também são representativos, pois três grandes conjuntos habitacionais populares, localizados no município de Caucaia, têm seus resíduos tratados, ou não, lançados nos seus afluentes.

As principais fontes geradoras de resíduos sólidos e águas residuárias no estuário do rio Ceará, são originadas das diversas atividades e relações do homem com a bacia hidrográfica na qual este ecossistema está inserido. As principais situações que se materializam como impactantes, neste estuário são os assentamentos urbanos e o complexo industrial.

Um dos grandes problemas dessa bacia hidrográfica é a elevada concentração urbana dessa porção da cidade e ausência de sistema público de esgotamento sanitário (IPLAN, 1991). Essa ausência de esgotamento sanitário compromete os índices populacionais de ocupação dessa área, uma vez que são gerados resíduos sólidos e líquidos, que uma vez ao serem percolados e lixiviados para os recursos hídricos, podem contribuir para poluir as águas disponíveis. Já em 1995, foi verificado o agrupamento de 93 (noventa e três) indústrias na zona metropolitana de Fortaleza, das quais 91 foram caracterizadas como indústrias potencialmente poluidoras (FIEC, 2004).

O levantamento das características de produção das indústrias, com potencial para poluição, revelou que os resíduos gerados são de categorias diversas e originados, principalmente, das indústrias de galvanoplastia, plásticos, têxteis, matadouros, curtumes, frutas, óleos, massas e refrigerantes (FIEC, 2004). Isto resulta em descargas de efluentes com elevadas concentrações de fenóis, substâncias sulfatadas, óleos e graxas, sólidos sedimentáveis e principalmente resíduos de cádmio, chumbo, cobre, cromo, níquel, mercúrio, zinco, ferro e manganês (FIEC, 2004). Os efluentes líquidos industriais relacionados a essa bacia hidrográfica, podem ser classificados em duas categorias de tratamento, e têm suas

origens vinculadas ao disciplinamento do espaço urbano na região metropolitana de Fortaleza. Os efluentes resultantes das inúmeras indústrias, que ainda estão distribuídas aleatoriamente por várias áreas da cidade, em raros casos, chegam a passar pelo tratamento primário. Em geral, são lançados na rede pública de drenagem ou mesmo nos cursos de água mais próximos. Nesse caso, além de alguma carga de metais nos efluentes, esses devem ser praticamente poluidores orgânicos. Outro tipo de resíduo é gerado a partir do Distrito Industrial, localizado nos municípios de Maracanaú e Pajuçara. Com isto, fundamentado em possíveis impactos, as pessoas que vivem do sustento do Rio Ceará, pouco a pouco vêm o mesmo ser exterminado e sua subsistência prejudicada.

### 3.1.3 Aspectos climáticos

A região em estudo, por estar situada às margens do Oceano Atlântico, sofre grandes influências da brisa marinha, enquadrando-se no clima do tipo Aw' – tropical chuvoso quente-úmido com chuvas de verão-outono, segundo a classificação de Köppen (1948). Apresenta dois períodos bem diferenciados; o período chuvoso entre janeiro e junho, e o período de estiagem, entre julho e dezembro. Devido à baixa latitude, a temperatura da área não apresenta significativas variações ao longo do ano. As temperaturas mais elevadas correspondem ao fim do período de estiagem. Os meses de novembro a janeiro apresentam as mais elevadas temperaturas, enquanto que as menores temperaturas são registradas nos meses de junho e julho. A média de dezembro, mês mais quente é de 36°C e de julho, mês mais frio, 28°C. A temperatura média anual nas áreas litorâneas é da ordem de 26 a 27°C com máximas situando-se, com maior frequência, entre 31 e 32°C (FUNCEME, 2007).

A direção predominante do vento é leste-oeste, com velocidade média de 3,5 m.s<sup>-1</sup>, predominantemente no sentido oeste. No período seco, a velocidade dos ventos é maior que no período chuvoso, apresentando médias mensais entre 2,61 e 4,44 m.s<sup>-1</sup>. A velocidade dos ventos é maior nos meses de agosto, setembro e outubro. Em dezembro a velocidade começa a decrescer, atingindo seu valor mínimo em março e abril (FUNCEME, 2007).

De acordo com a FUNCEME (2007), a umidade relativa média da região, é cerca de 78%, com máxima de 83,9% em março e um mínimo de 74,1% em outubro. A umidade relativa é menor durante o dia, atingindo seu valor mínimo por ocasião da temperatura máxima do dia. O trimestre, março-maio, corresponde ao período mais úmido do ano. Quanto à insolação, a região apresenta uma exposição média ao sol entre 2.650,0 e 3.000,0 horas.ano<sup>-1</sup>. No decorrer do ano a incidência de luz solar atinge os menores valores, em torno de 6 horas.dia<sup>-1</sup>, nos meses de maior pluviosidade, e no auge da estiagem situa-se na faixa de 9

horas.dia<sup>-1</sup>. As condições climáticas da região favorecem o fenômeno da evaporação, o qual provoca perdas hídricas consideráveis. Este processo está diretamente relacionado ao regime pluviométrico no trimestre março-maio, a qual a taxa de evaporação assume valores de 5 a 6 mm.dia<sup>-1</sup>, correspondendo à cerca de 15% da evaporação anual. Já no período de setembro a novembro chega a atingir valores entre 9 e 10 mm.dia<sup>-1</sup>, neste período se concentra quase um terço do total anual. Na zona litorânea, a taxa média de evaporação fica em torno de 2.300,0 mm.ano<sup>-1</sup>.

Quando ocorrem anos muito secos, os índices da evaporação são ainda mais elevados, podendo superar 3.300,0 mm. A relação precipitação/evaporação é maior que 1,0, significando que existe um potencial hídrico disponível às plantas, ao escoamento superficial e à recarga dos aquíferos. A evapotranspiração potencial atinge valores na faixa de 1870,0 mm, enquanto que a evapotranspiração real apresenta valores anuais em torno de 1038,0 mm, com os maiores índices mensais no período de fevereiro a junho, quando os valores são da mesma ordem de grandeza da precipitação (Vasconcelos, 1996). É evidente que os maiores índices de excedente hídrico coincidem com a quadra chuvosa, enquanto que a deficiência hídrica acentua-se no segundo semestre principalmente de setembro a novembro.

### 3.2 Materiais

Todos os solventes utilizados no trabalho, sejam para extração de HPAs ou limpeza da vidraria e material, foram bi-distilados. A vidraria foi limpa por imersão em sabão desengordurante alcalino, lavagem com acetona e mantida por aquecimento a 250 °C, por no mínimo uma noite. Foram utilizados padrões dos 16 HPAs obtidos da Sigma-Aldrich (USA), apresentando entre 99,5 e 99,9% de pureza. Os HPAs utilizados foram: Naftaleno (Nap); metil-Naftaleno (m-Nap); Acenaftileno (Acy); Acenafteno (Ace); Acenafteno deuterado (Ace-D); Fluoreno (Fl); Fenantreno (Phen); Fenantreno deuterado (Phen-D); Antraceno (Ant); Fluoranteno (Flr); Benzo(a)antraceno (BaA); Criseno (Chry); Criseno deuterado (Chry-D); Benzo(b)fluoranteno (BbF); Benzo(k)fluoranteno (BkF); Benzo(a)pireno (BaP); Pireno (Pyr); Perileno (Per); Perileno deuterado (Per-D); Indeno(1,2,3-cd)pireno (IncdP); Dibenzo(a,h)antraceno (DahA) Benzo(g,h,i)perileno (BghiP) e 2-Fluor-bifenil-benzeno.

A sílica gel (70-230 mesh) e o cobre em pó foram da Merck (USA), enquanto que a alumina e o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro da Riedel-de Haën e Vetec, respectivamente. Os adsorventes como sílica gel e alumina, além do reagente Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro, foram aquecidos a 300 °C por 12 horas. O cobre em pó foi ativado através de lavagem com água, acetona e acondicionado por

imersão em hexano. Foram utilizados na etapa de extração: banho ultra-som de 130 W e 50 kHz; Soxhlet 100 mL; mesa agitadora; erlenmeyer de 250 mL; rota- evaporador e centrífuga.

Para a extração de HPAs em água foram utilizados cartuchos de SPE de Octadecyl, acoplados a um sistema de vácuo tipo *manifold* montado e construído no próprio laboratório (Fig. 2).

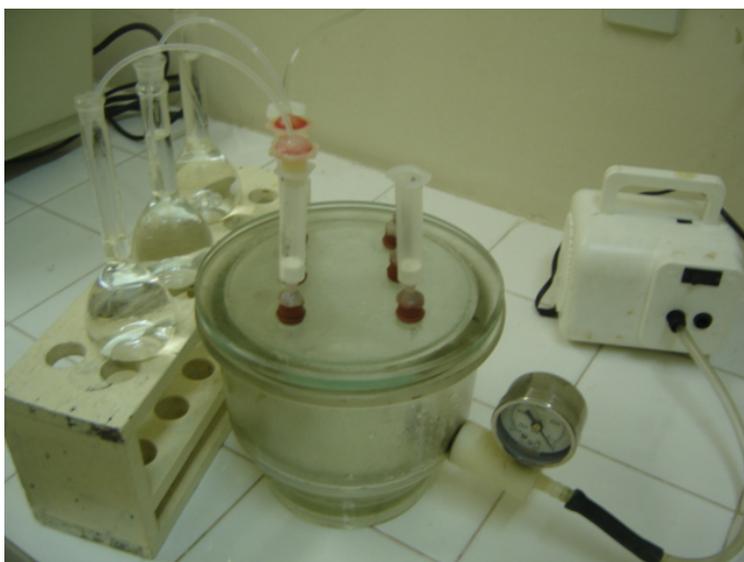


Figura 2. Sistema de vácuo tipo *manifold*

A quantificação de HPAs foi realizada utilizando cromatógrafo gasoso, modelo CG17A-Shimadzu, interfaciado com detector de ionização por chama (DIC), acoplado com uma coluna DB-5 J&W Scientific (30m x 0,25 mm d.i. x 0,25  $\mu\text{m}$  de filme).

### 3.3 Desenvolvimento e validação dos procedimentos de análise de HPAs

#### 3.3.1 Condições cromatográficas para a determinação de HPAs

As amostras foram injetadas no CG-DIC no modo *split* (1:20), utilizando hidrogênio como gás de arraste, a um fluxo de  $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . As temperaturas do injetor e detector foram de  $280^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$ , respectivamente. Para melhorar a definição, principalmente dos últimos HPAs eluídos da coluna, foi utilizado um programa de pressão (início em 53 até 98 kpa a uma taxa de  $2 \text{ kpa}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

#### 3.3.2 Validação do método de análise de HPAs por CG-DIC

A validação do método analítico é utilizada para verificar se o método fornece os resultados esperados com credibilidade adequada. Não há consenso sobre quais parâmetros

devem ser incluídos em um processo de validação de um método analítico (Lanças, 2004b), entretanto, grande parte dos trabalhos considera que os parâmetros essenciais para a validação de um método são: faixa de linearidade, repetibilidade, reprodutibilidade, recuperação, limite de detecção e limite de quantificação (Green, 1996; Lanças, 2004b). Para a validação, principalmente da eficiência de separação e quantificação dos HPAs foram considerados os parâmetros de identificação e confirmação dos analitos de interesse, precisão, fidelidade, linearidade, seletividade, limite de detecção e quantificação.

### 3.4 Extração de HPAs provenientes de matrizes sólidas (sedimentos)

#### 3.4.1 Comparação das técnicas de extração e procedimentos de *clean-up*

##### 3.4.1.1 Preparação da amostra de sedimento dopada com HPAs

Para o estudo da eficiência na extração de HPA proveniente de matriz sólida, foi usado sedimento estuarino proveniente do estuário do rio Pacoti, o qual, segundo Vaisman *et al.*, (2005), é classificado como sem aporte antrópico. Na Tabela 2 estão os parâmetros físico-químicos do sedimento utilizado no trabalho, e como pode ser visto os HPAs não foram detectados.

Para a comparação entre as técnicas de extração e procedimentos de *clean-up*, foram usados 30 g (em triplicata) de sedimento seco (liofilizado) dopado com os 16 HPAs prioritários pela US-EPA (concentração variando de 13,61 a 41,81  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ). O sedimento estuarino e os solventes utilizados neste estudo foram analisados como amostras em branco. A eficiência de recuperação ( $R$ ) foi realizada utilizando a equação 1.

$$R = \frac{\text{massa do analito após análise}}{\text{massa do analito adicionada}} \times 100 \quad (\text{equação 1})$$

Tabela 2. Parâmetros físico-químicos do sedimento utilizado.

Parâmetro	Nível
MO (%)*	0,7
Teor de areia (%)*	75,9
Teor de Silte-argila (%)*	23,9
HPAs ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	Nd

Nd= não detectado

\* Determinado no Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada (UFC)

### 3.4.1.2 Técnicas de extração

Foram comparadas as técnicas tradicionais, e de baixo custo, utilizadas na extração de HPAs em matrizes sólidas. Para as extrações foram usados procedimentos semelhantes aos sugeridos pela US-EPA entre outros trabalhos (Tab. 3). Complementando foram testados dois sistemas de solventes: acetona/hexano e acetona/DCM (Tab. 3).

A extração utilizando o ultra-som foi realizada com 40 mL dos solventes específicos (Tab. 3) por 4 vezes no intervalo de 10 min. cada. Diferentemente, para ambos soxhlet e agitação mecânica a extração foi realizada de uma única vez e os parâmetros principais podem ser observados na Tabela 3. Em termos gerais, após a etapa de extração, cada extrato foi centrifugado e pré-concentrado para 2 mL, utilizando rota evaporador à temperatura ambiente, estando o mesmo pronto para ser adicionado na coluna de *clean-up*.

Tabela 3. Parâmetros e principais variáveis nas técnicas de extrações.

Técnica	Quantidade de solvente	Tempo de extração
Soxhlet <sup>1</sup>	160 mL acetona/hexano (1:1, v/v)	6 h (6 ciclos/hora)
	160 mL acetona/DCM (1:1, v/v)	
Ultra-som <sup>2</sup>	4 x 40 mL acetona/hexano (1:1, v/v)	4 x 10 min.
	4 x 40 mL acetona/DCM (1:1, v/v)	
Agitação mecânica (A.M.) <sup>3</sup>	160 mL acetona/hexano (1:1, v/v)	24 h
	160 mL acetona/DCM (1:1, v/v)	

Fonte: 1.US-EPA (2006a); 2. US-EPA (2006b) e 3. Song *et al.* (2002)

### 3.4.1.3 Procedimentos de *clean-up*

Existem vários procedimentos de *clean-up*, porém a cromatografia de adsorção usando coluna é um dos mais usados nas determinações de HPAs. Para o estudo foram utilizados três sistemas de *clean-up* (Tab. 4). Para todos os procedimentos de *clean-up* foram utilizadas colunas de 25 cm por 1 cm diâmetro interno e a eluição ocorreu até a saída do volume morto (variando de 15 a 20 mL). Os adsorventes foram ativados por 24 h a 250 °C, enquanto que o cobre em pó, por lavagem com HCl 0,1 M seguido de lavagem com acetona e armazenamento por imersão em hexano.

Tabela 4. Parâmetros dos procedimentos de *clean-up* utilizados no estudo.

Procedimento	Coluna de adsorção	Sistema de eluição	Quantidade de solvente
US-EPA <sup>1</sup>	10 g Sílica gel e 2 cm de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> anidro	40 mL DCM (fração alifática), 25 mL pentano, 25 mL DCM/ pentano (2:3).	50 mL DCM 40 mL pentano
	8 g Sílica gel, 8 g Alumina básica, 3 cm de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> anidro e 5 g de Cu em pó.	30 mL hexano (fração alifática), 20 mL hexano/DCM (9:1), 40 mL hexano/DCM (4:1).	30 mL DCM 60 mL hexano
LAT <sup>3</sup>	8 g Sílica gel, 4 g Alumina básica, 3 cm de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> anidro e 0,3 cm de Cu em pó.	30 mL hexano (fração alifática), 40 mL hexano/acetato etila (39:1), 20 mL hexano/acetato etila (8:2).	87 mL hexano 3 mL acetato etila

Fonte: 1. US-EPA (2006c); 2. Song *et al.* (2002); 3. Este trabalho

O preparo das colunas em todos os procedimentos de *clean-up* estudados foi da mesma maneira, diferenciado apenas pelos adsorventes e solventes de eluição (Tab. 4). Geralmente foi feito um *slurry* (suspensão da fase estacionária em solvente) e em seguida a coluna foi preenchida com o mesmo. No caso de colunas contendo mais de um adsorvente, primeiramente foi acondicionada a sílica gel e após a alumina na superfície. Em seguida foi colocado o cobre em pó seguido do Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro conforme quantidades específicas (Tab. 4). Após o devido preparo da coluna, a mesma foi lavada com 10 mL de hexano, tornando-a pronta para a adição do extrato, obtido na etapa anterior (etapa de extração). Após a adição do extrato na coluna de *clean-up*, a mesma foi eluída segundo os diferentes sistemas de eluição apresentados na Tabela 4. As eluições provenientes das colunas foram pré-concentradas primeiramente por rota-evaporador e em seguida por fluxo de N<sub>2</sub> para um volume de 100 µL, estando pronto para análise quantitativa por CG-DIC.

### 3.5 Extração de HPAs provenientes de matrizes líquidas

#### 3.5.1 Otimização da extração em fase sólida (SPE) na análise de HPAs em água

O método SPE utilizado para a extração de HPAs em água foi otimizado, segundo as principais variáveis, tais como o efeito da adição do co-solvente na amostra; razão do fluxo de percolação da amostra sobre os cartuchos de SPE e eluição dos HPAs nos cartuchos. Em uma segunda etapa, o efeito matriz causado na eficiência de recuperação de HPAs foi estudado

utilizando a SPE otimizada e um método padrão, para efeito de comparação na eficiência de extração.

#### 3.5.1.1 Preparo da amostra dopada com HPAs e parâmetros de otimização

Oito HPAs (Nap, Ace, Ant, Flr, Pyr, BaP, DahA e BghiP) foram utilizados na otimização da técnica de SPE. Foi preparada uma solução estoque de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  dos oito HPAs. Para cada estudo  $100 \text{ mL}$  ( $10 \text{ ng HPAs/mL}$ ) de amostras em duplicatas foram preparadas com os respectivos co-solventes (metanol ou acetona), nas percentagens de 10, 20, 30 e 40%. O efeito da velocidade de fluxo sobre a recuperação dos HPAs foi estudado através dos fluxos de 5, 10 e  $15 \text{ mL.min}^{-1}$ . Foram avaliados como solventes de eluição dos HPAs nos cartuchos de SPE a acetona, acetonitrila (ACN), metanol (MeOH), acetona/ tetra-hidrofurano (THF) (1:1,v/v) e acetona/diclorometano (DCM) (1:1, v/v) nos volumes de  $2 \times 1$  e  $4 \times 1 \text{ mL}$ .

#### 3.5.1.2 Condicionamento dos cartuchos de SPE e extração de amostras dopadas com HPAs

O condicionamento foi realizado pela passagem de  $10 \text{ mL}$  de água Milli-Q e em seguida  $10 \text{ mL}$  de água mais co-solvente (nas percentagens de 10, 20, 30 e 40%). As amostras foram então percoladas através dos cartuchos em fluxos de 5, 10 ou  $15 \text{ mL.min}^{-1}$ , utilizando um sistema de vácuo tipo *manifold* (Fig. 2). Após, lavados com  $10 \text{ mL}$  de água Milli-Q, os cartuchos foram centrifugados por 45 min. a 6000 rpm e, para garantir a ausência de água, mantidos por 10 min. sob fluxo de  $\text{N}_2$  ultrapuro. A eluição foi conduzida através da passagem do solvente orgânico com volumes de  $2 \times 1$  ou  $4 \times 1 \text{ mL}$ , a um fluxo entre 1 e  $2 \text{ mL.min}^{-1}$ . Em seguida as amostras tiveram seus volumes reduzidos para  $500 \mu\text{L}$ , utilizando fluxo de  $\text{N}_2$ .

#### 3.5.1.3 Avaliação do efeito matriz promovido pelas matrizes ambientais estudadas

O efeito matriz foi estudado utilizando as melhores condições encontradas para a recuperação de HPAs por SPE (item 3.5.1.3.1). A extração de HPAs também foi realizada utilizando um método padrão, empregando extração líquido-líquido (ELL) do *Standard Methods* (APHA, 1998), para efeito de comparação. Para ambos foram utilizados  $220 \text{ mL}$  das matrizes ambientais (precipitação líquida atmosférica, água superficial de rio e água superficial marinha) em duplicatas. As amostras foram filtradas, o pH mantido neutro, em seguida fortificadas com concentrações variando entre  $0,43$  a  $1,97 \text{ ng.mL}^{-1}$  dos 16 HPAs prioritários da US-EPA e mantidas sob agitação por 4 h. Todas as matrizes ambientais usadas

neste estudo foram analisadas em branco sem a adição de HPAs. O valor da recuperação ( $R$ ) foi calculado utilizando a equação 2.

$$R = \frac{\text{massa do analito após análise}}{\text{massa do analito adicionada}} \times 100 \quad (\text{equação 2})$$

#### 3.5.1.3.1 Procedimento otimizado para a extração de HPAs utilizando a SPE

Para o estudo do efeito matriz utilizando a SPE, após a fortificação, adicionou-se acetona (como co-solvente) às amostras ambientais, perfazendo 30% da solução de 220 mL. Em seguida as amostras foram percoladas através dos cartuchos sob fluxo entre 10 e 15 mL.min.<sup>-1</sup> Os cartuchos foram então lavados com 10 mL de água Milli-Q, centrifugados por 45 min. a 6000 rpm, mantidos sob fluxo de N<sub>2</sub> ultrapuro por 10 min. e, em seguida eluídos com 2x1 mL de acetona/THF (1:1,v/v) a um fluxo de 1-2 mL/min. O volume do solvente foi reduzido para 500 µL utilizando fluxo de N<sub>2</sub>, e em alguns casos foi reduzido para 100 µL, no intuito de facilitar a detecção dos compostos de menor sensibilidade.

#### 3.5.1.3.2 Extração de amostras dopadas com HPAs utilizando extração líquido-líquido (ELL)

Na ELL foi utilizado o procedimento 6440 do *Standard Methods* 20<sup>a</sup> edição (APHA, 1998). Um volume de 220 mL da matriz aquosa ambiental foi extraída com 450 mL de DCM, o volume reduzido para 1 mL e o DCM trocado por ciclohexano através de volatilização. Foi preparada uma coluna cromatográfica em DCM (25 cm x 1 cm d.i.) contendo 10g sílica gel e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro (no topo). Primeiramente, a coluna foi pré-eluída com 40 mL de pentano, adicionado o extrato em ciclohexano e mais 25 mL de pentano foi passado através da coluna. Finalmente um volume de 25 mL de DCM/pentano (4:6, v/v) foi passado através da coluna, recolhido, reduzido para 500 µL e em seguida analisado por CG-DIC.

### 3.6 Amostragem de sedimentos

#### 3.6.1 Coleta e pré-tratamento das amostras de sedimentos

A coleta de sedimento foi realizada em uma única etapa, no mês de junho de 2006. Foram selecionados 3 pontos do rio Cocó e 3 pontos no rio Ceará (Fig. 3). A escolha dos pontos seguiu os critérios, para efeito de comparação, de zonas com diferentes tipos de fontes, bem como com baixa e alta densidade populacional.

A coleta dos testemunhos de sedimentos foi realizada a partir da inserção dos tubos de alumínio no fundo dos rios, de forma manual. Em seguida os tubos com o material sedimentar foram lacrados, rotulados e mantidos à baixa temperatura até a chegada no laboratório. No laboratório os tubos foram abertos, fotografados e fatiados em intervalos de 5 em 5 centímetros. O comprimento dos testemunhos amostrados variou de 25 a 45 cm e foram utilizados de 5 a 9 amostras (Tab. 5). Todo o material sedimentar fatiado foi guardado a baixa temperatura em caixas de alumínio devidamente limpas e rotuladas. Para a etapa de análise, os sedimentos foram descongelados, liofilizados e separados do material grosseiro (0,84 mm). Uma massa variando de 30 a 50 gramas de sedimento foi utilizada para a etapa de extração e *clean-up*, seguida de quantificação por CG-DIC (Fig. 4).

Tabela 5. Dados e características dos testemunhos coletados

Local da amostragem	Nº do testemunho	Tamanho (cm)	Quantidade de amostras
Foz do rio Cocó	T1	45	9
Próximo ao Iguatemi	T2	45	9
Próximo ao Jangurussu	T3	40	8
Foz do rio Ceará	T4	35	7
Próximo à aldeia dos Tapebas	T5	35	7
BR-020, km 7	T6	25	5



Figura 3. Localização dos pontos coletados em ambos os rios da costa fortalezense

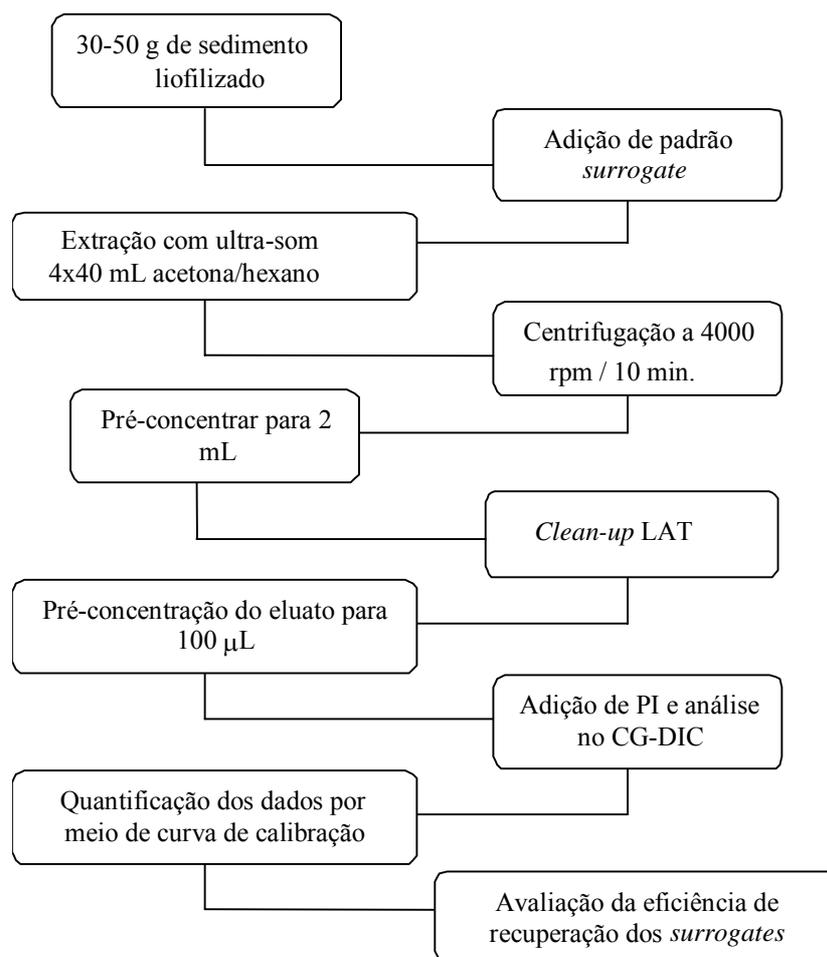


Figura 4. Fluxograma do procedimento global de análise de HPAs em sedimento (conforme item 3.4.1.3).

### 3.7 Amostragem do material atmosférico

#### 3.7.1 Coleta da precipitação líquida atmosférica (PLA)

A amostragem da PLA foi realizada no período de 04 de março a 03 de junho de 2005 em 7 locais da região metropolitana de Fortaleza (Fig. 5), sendo coletados entre 2500 e 2900 mL de volume líquido.

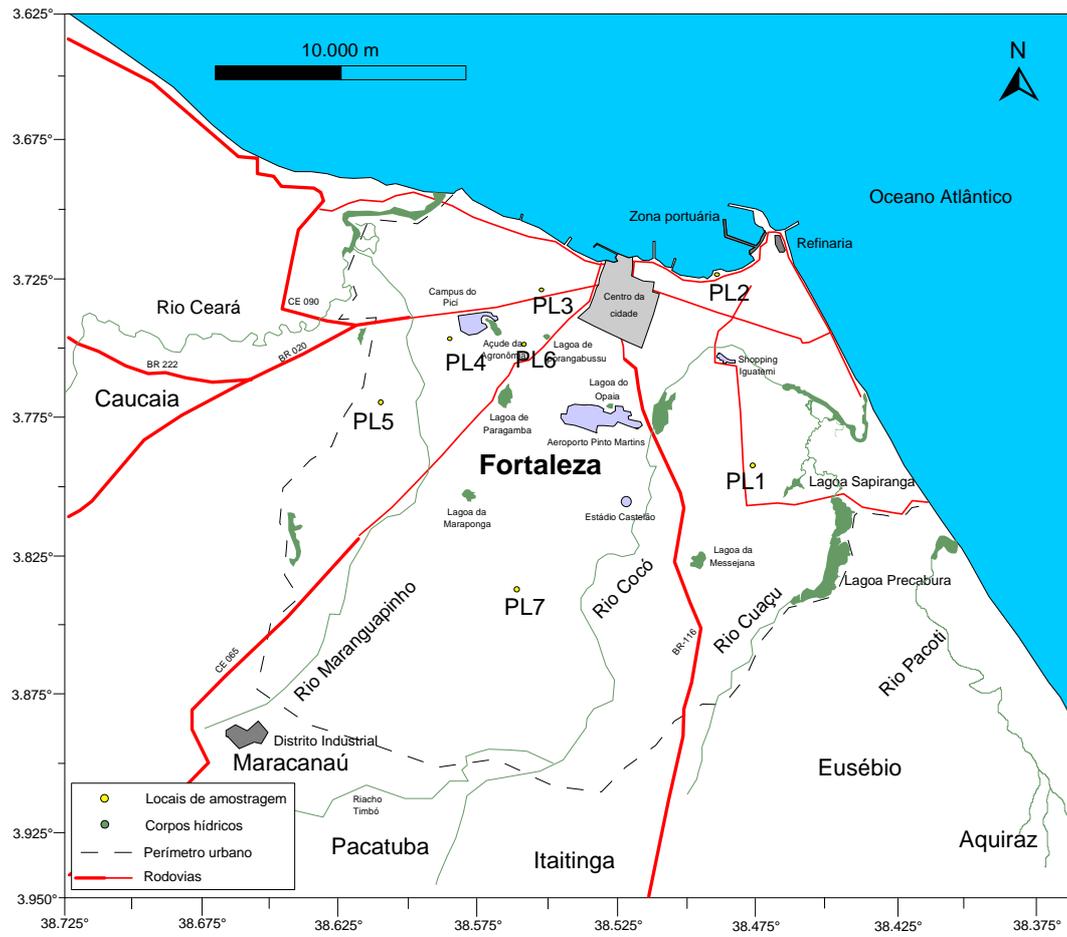


Figura 5. Localização dos pontos de coleta da PLA (PL1-PL7)

A coleta da PLA seguiu os procedimentos e métodos adotados por Manoli *et al.* (2000) e Ollivon *et al.* (2002), no qual o amostrador é constituído principalmente de uma garrafa âmbar de 1 L e funil de alumínio, ambos previamente limpos. A amostragem foi realizada em ciclos quinzenais e as amostras foram extraídas com a técnica otimizada de SPE segundo fluxograma da Fig. 6.

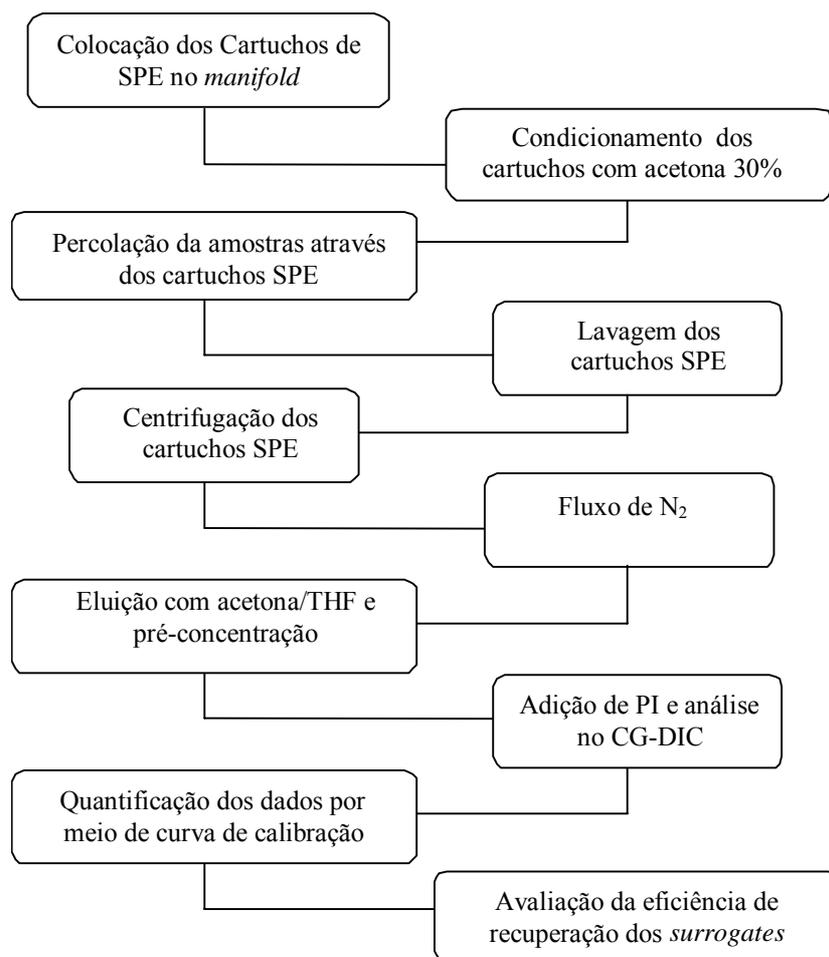


Figura 6. Fluxograma do procedimento de extração de HPAs utilizando SPE (otimizado, item 3.5.1.3.1).

### 3.7.2 Estimativa do fluxo deposicional de HPAs

O fluxo de HPAs na PLA ( $F_{PLA}$ ) foi estimado pela multiplicação da concentração ( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de cada HPA encontrado pela taxa de precipitação no período de amostragem (equação 3), conforme utilizado por Pekey *et al.* (2006) e Olivella (2006).

$$F_{PLA} = C_{(\text{ng}/\text{m}^3)} \times \text{Taxa}_{(\text{m}^3/\text{m}^2)} / P_{(\text{mês})} \quad (\text{equação 3})$$

### 3.8 Controle de qualidade analítico (recuperação dos padrões *surrogates*)

A recuperação é uma medida da eficiência na análise que envolve um grande número de passos (extração, *clean-up*, pré-concentração entre outros) (Lanças, 2004b). Assim para avaliar a recuperação dos HPAs nas análises das matrizes ambientais (precipitação líquida atmosférica e sedimento) foram utilizados os seguintes padrões *surrogates*: Acenafteno deuterado (Ace-D); Fenantreno deuterado (Phen-D); Criseno deuterado (Chry-D) e Perileno deuterado (Per-D).

O padrão *surrogate* é um composto orgânico incomum na natureza ou na amostra em análise, porém quimicamente e fisicamente semelhante aos analitos. A recuperação dos padrões *surrogates* é uma forma de controle metodológico na qual é possível estimar perdas ou ganhos durante o procedimento global da análise. Ela relaciona a quantidade de padrão adicionado no início com a quantidade obtida no término do processo (Berthouex e Brown, 2002; Lanças, 2004b). Após estimar a eficiência de recuperação dos padrões *surrogates*, os níveis dos analitos de interesse (HPAs) nas amostras ambientais foram corrigidos.

A correção dos analitos de interesse, baseado na recuperação dos padrões *surrogates*, segue os seguintes critérios: o acenafteno deuterado corrige a concentração do Nap, Ace+Aci e Fl; o fenantreno deuterado corrige a concentração do Phen e Ant; o criseno deuterado corrige a concentração do Flr, Pyr, BaA e Chry e o perileno deuterado corrige a concentração do BbF, BkF, BaP, Per, IncdP, DahA e BghiP.

#### 3.8.1 Controle de qualidade na análise do material atmosférico

Para o controle nas análises, os padrões *surrogates* foram adicionados às amostras de água antes de se iniciar o processo de extração. As recuperações variaram de 55 a 102% e os níveis de HPAs encontrados nas amostras, foram corrigidos segundo a recuperação dos padrões *surrogates*.

#### 3.8.2 Controle de qualidade na análise de sedimento

Os padrões *surrogates* foram adicionados às amostras de sedimentos antes de se iniciar o processo de extração. As recuperações variaram de 59 a 110% e os níveis de HPAs encontrados nas amostras, foram corrigidos segundo a recuperação dos padrões *surrogates*. As amostras que apresentassem recuperação dos padrões *surrogates* abaixo de 50 %, eram repetidas.

### 3.9 Análise de componentes principais (PCA)

Fator de análise é uma ferramenta que pode ser empregada para explorar e identificar as principais fontes de poluentes e selecionar estatisticamente a fonte, bem como diferenciar áreas impactadas de naturais baseado em traçadores de poluição (Simcik *et al.*, 1999; Massei *et al.*, 2003; Savinov *et al.*, 2003; Dallarosa *et al.*, 2005; Ré-Poppi e Santiago-Silva, 2005; Yim *et al.*, 2005).

A análise de componentes principais, PCA ou transformada de *Hotelling* ou ainda transformada de *Karhunen-Loève* é uma técnica de redução do número total de variáveis. Esta técnica é empregada quando existe redundância nos dados de uma amostra. Redundância pode ser entendida como dados correlacionados, provavelmente em função de estarem medindo o mesmo evento. A existência de redundância é o que permite a redução no número de variáveis. Para verificar a existência ou não de redundâncias, a matriz de correlação entre as variáveis deve ser analisada. A técnica de PCA consiste em reescrever as coordenadas de um conjunto de dados em outro sistema de eixos que seja mais conveniente para a análise desses dados. Estas novas coordenadas são os resultados das combinações lineares das variáveis originais e são representadas sobre eixos ortogonais, sendo obtidas em ordem decrescente de variância. Portanto, a primeira componente principal detém mais informação sobre os dados do que a segunda componente principal que não detém informações contabilizadas anteriormente (na primeira componente principal) e assim sucessivamente. Em função da ortogonalidade dos eixos, as componentes principais não são correlacionadas. O número de componentes principais total é igual ao número total de variáveis originais e apresenta a mesma informação estatística que estas variáveis (Berthouex e Brown, 2002).

Desta forma, a finalidade do fator de análise é determinar o número de fatores comuns e sua carga fatorial. O fator de escore o qual é obtido para cada poluente, dentro do fator gerado pela PCA, é um tipo de coeficiente de correlação. Com isto, altos valores estão associados com grande significância. O fator de escore de 0,1 foi selecionado como o menor nível de significância dentro dos fatores. Os fatores foram extraídos por PCA para a determinação do número de fatores a ser retido na matriz, utilizando o software SPSS 14, com rotação ortogonal Varimax e normalização por método *Kaiser* (Berthouex e Brown, 2002).

### 3.10 Análise granulométrica e determinação do conteúdo de $C_{org}$

Inicialmente as amostras foram secas à temperatura de 60°C, para que não houvesse alterações dos argilo-minerais e matéria orgânica. Em seguida, separou-se 50g da amostra bruta para o peneiramento úmido e mecânico. No peneiramento úmido, foi feita a separação da fração fina menor que 62µm, da grosseira, após este procedimento a fração grosseira foi levada novamente à estufa de secagem, para que pudesse ser feito o peneiramento mecânico através de um jogo de 12 peneiras com malha variando de 1/2 de fi ( $\phi$ ), utilizando um agitador mecânico do tipo "*Rot Up Sieve Shaker*". Depois de concluída esta etapa, os dados passaram por um tratamento estatístico, através do programa ANASED 5.0i licenciado para o Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada da UFC no qual foram determinados os teores das frações arenosa e fina. Os estudos da distribuição granulométrica foram realizados segundo métodos clássicos descritos por Suguio (1980).

A determinação do conteúdo de carbono orgânico total foi efetuada segundo o método de Strikland e Parsons (1968), baseado na oxidação da matéria orgânica com uma solução de dicromato, em meio ácido, onde o excesso de oxidante é determinado através de uma titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal. Neste processo, a matéria orgânica é oxidada a  $CO_2$ , enquanto que o dicromato ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) é reduzido a  $Cr^{3+}$ . Após a digestão, o excesso de dicromato não reduzido é titulado pelo sulfato ferroso amoniacal em condição ácida. A detecção do ponto final da titulação foi realizada através do indicador ferroína.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Desenvolvimento e validação dos procedimentos de análise de HPAs

#### 4.1.1 Programa de temperatura e resolução dos picos cromatográficos

A coluna cromatográfica é considerada o coração do sistema cromatográfico, pois nela ocorre a separação dos analitos de interesse (Lanças, 2004b). O programa de temperatura deve ser eficiente na separação e resolução dos compostos de interesse, em um tempo curto. As condições do programa de temperatura que separou os HPAs em menor tempo, estão apresentadas na Figura 7. É importante salientar que os HPAs acenafteno e acenaftileno, não apresentaram separação (co-eluíram), em virtude da proximidade nos valores de pressão de vapor e índice de polaridade dos mesmos (Fig. 8). Desta forma foram quantificados juntamente.

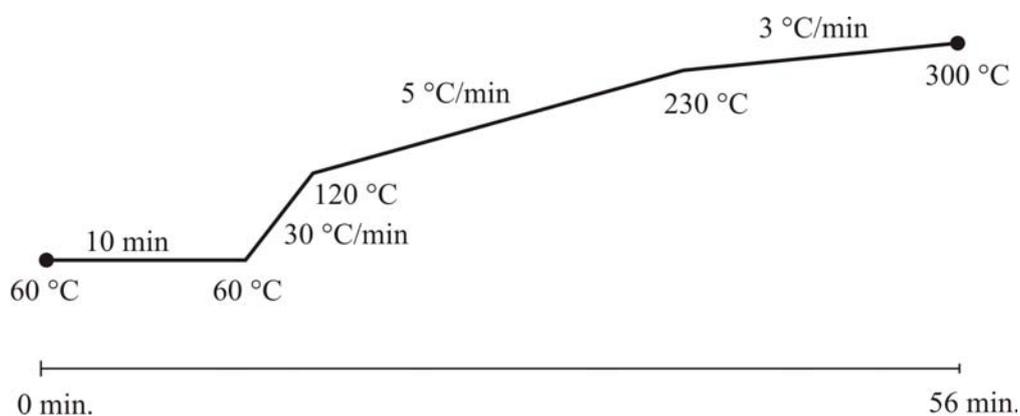


Figura 7. Esquema do programa de temperatura de separação dos HPAs.

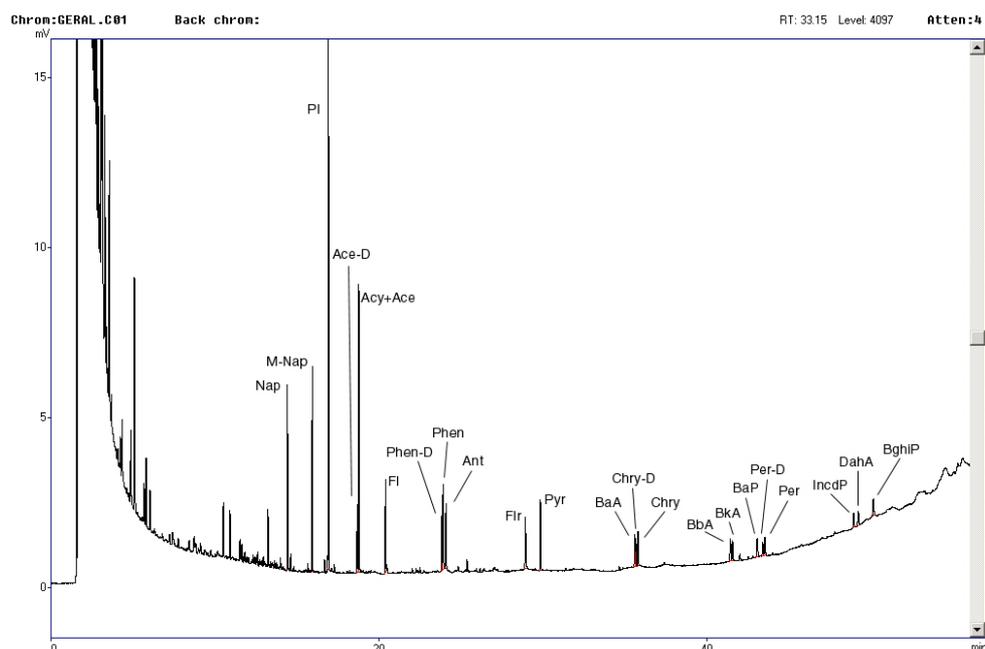


Figura 8- Cromatograma de separação dos HPAs utilizando CG-DIC.

#### 4.1.1.1 Identificação dos HPAs e confirmação dos tempos de retenção

Após a separação no CG-DIC com o método já definido (programa de temperatura), a identificação dos HPAs foi confirmada através de uma biblioteca *Class 3000* da Wiley, utilizando um cromatógrafo gasoso (CG17A) acoplado a um detector de espectrometria de massa (CGSMQP5050) marca Shimadzu com as mesmas condições de fluxo e pressão (Anexo 1). Desta forma os compostos foram identificados pela ordem de eluição e os seus respectivos tempos de retenção pré-estabelecidos (Fig. 8).

#### 4.1.2 Validação do método de análise de HPAs por CG-DIC

##### 4.1.2.1 Escolha do método de quantificação baseado na precisão

A precisão é a expressão da concordância entre vários resultados analíticos obtidos para uma mesma amostra (Lanças, 2004b). Portanto, a precisão mede a capacidade de repetir (em condições experimentais muito próximas) ou reproduzir (em condições experimentais não tão próximas) um resultado analítico. Para avaliar o método de quantificação mais preciso, uma amostra com concentração conhecida ( $5,0 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ) foi injetada 10 vezes, e a quantificação foi realizada utilizando ambos os métodos de padrão externo e de padrão interno (Tabs. 6 e 7).

A precisão pode ser determinada em condições de repetibilidade, a qual pode ser medida a partir do cálculo do desvio padrão ( $S$ ) ou coeficiente de variação ( $CV$ ). O  $CV$  foi

utilizado para estimar a precisão e conseqüentemente favorecer na escolha entre o método de padrão externo ou interno. Como pode ser visto nas Tabelas 6 e 7, o CV calculado para o método de padrão externo variou de 13,6 a 29,8%, enquanto que o do padrão interno de 3,8 a 9,7%. Desta forma, o método de quantificação mais preciso é o padrão interno que apresenta CV menor que 10%, sendo este o adotado para a quantificação dos HPAs no decorrer do trabalho. O padrão interno (PI) utilizado para a análise foi o 2-fluor-bifenil-benzeno.

Tabela 6. Determinação da precisão utilizando o método do padrão externo

	<b>Média (<math>\mu\text{g.mL}^{-1}</math>)</b>	<b>Desvio padrão (S)</b>	<b>Coefficiente de variação (CV)</b>
Nap	6,2	0,9	14,5
Acy + Ace	5,9	0,8	13,6
FL	6,5	1,1	16,9
Phen	6,3	1,5	23,8
Ant	7,8	1,4	17,9
Flr	6,8	1,8	26,5
Pyr	7,5	1,3	17,3
BaA	7,4	1,5	20,3
Chry	7,1	1,9	26,8
BbF	7,3	2,1	28,8
BkF	7,9	1,9	24,1
BaP	8,0	1,8	22,5
Per	8,2	2,1	25,6
IncdP	8,6	2,3	26,7
DahA	8,4	2,5	29,8
BghiP	8,5	2,4	28,2

Tabela 7. Determinação da precisão utilizando o método do padrão interno

	<b>Média (<math>\mu\text{g.mL}^{-1}</math>)</b>	<b>Desvio padrão (S)</b>	<b>Coefficiente de variação (CV)</b>
Nap	4,98	0,22	4,4
Acy + Ace	4,97	0,2	4,0
FL	4,99	0,23	4,6
Phen	4,96	0,19	3,8
Ant	4,95	0,26	5,3
Flr	5,11	0,26	5,1
Pyr	5,12	0,29	5,7
BaA	5,02	0,31	6,2
Chry	5,03	0,3	6,0
BbF	4,95	0,36	7,3
BkF	5,05	0,35	6,9
BaP	5,13	0,44	8,6
Per	5,09	0,42	8,3
IncdP	4,96	0,48	9,7
DahA	4,95	0,47	9,5
BghiP	4,95	0,46	9,3

#### 4.1.2.2 Fidelidade

A fidelidade expressa o grau de dispersão entre uma série de medidas obtidas a partir de ensaios múltiplos para uma mesma amostra, podendo ser estabelecida através da repetibilidade e fidelidade intermediária (Lanças, 2004b).

Em análise cromatográfica é importante conhecer a repetibilidade de pelo menos dois parâmetros: o tempo de retenção e área ou altura do pico. A repetibilidade do tempo de retenção é importante devido, na maioria das análises cromatográficas, ela é usada para confirmar a identidade do composto (análise qualitativa) e no caso da repetibilidade da área ou altura do pico, é importante por ser um parâmetro utilizado na quantificação dos compostos de interesse (análise quantitativa) (Lanças, 2004b). A fidelidade do tempo de retenção (em triplicata) foi estimada durante o período de análise em três ocasiões (Exp. 1, Exp2 e Exp3,) utilizando o tempo de retenção do PI de amostras injetadas (Tab. 8). No caso

da repetibilidade da área (em triplicata), a fidelidade foi estimada da mesma forma (baseado na área do PI, Tab. 8).

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

Tabela 8. Dados da estimativa da fidelidade através da repetibilidade do PI

	Área do pico			Tempo de retenção		
	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3
	21294,0	16356,0	10650,0	16.867,0	16.865,0	16.864,0
	21137,0	15356,0	11273,0	16.860,0	16.870,0	16.859,0
	20049,0	16361,0	11710,0	16.863,0	16.871,0	16.871,0
Média	20826,67	16024,33	11211,00	16.863,33	16.868,67	16.864,67
Desvio padrão	678,04	578,80	532,71	3,51	3,21	6,03
<i>CV</i> (%)	3,3	3,6	4,8	0,021	0,019	0,036

A fidelidade intermediária foi estimada no que se refere ao fator de mudança do dia de análise. A cada 20 injeções das amostras ambientais quantificadas, uma amostra de concentração conhecida era injetada em triplicata (totalizando 18 injeções) e o *CV* calculado. Como pode ser verificado na Tabela 9, o *CV* não ultrapassou 10% no decorrer do tempo de análise do presente trabalho, demonstrando que as condições de análise não se alteraram.

Tabela 9. Estimativa da fidelidade intermediária quanto a mudanças de dia de análise

Injeção	<i>CV</i> (%)
Inj1	1,5 a 9,2
Inj2	2,5 a 9,7
Inj3	1,0 a 8,9
Inj4	3,5 a 9,2
Inj5	2,9 a 9,7
Inj6	3,6 a 9,5

#### 4.1.2.3 Linearidade e curva de calibração

A linearidade é a resposta obtida em função da concentração do analito, a qual deve ser estudada em um intervalo de concentração apropriado. Geralmente é determinada por intermédio de gráficos de calibração (curva de calibração) os quais são produzidos com 5 a 6 pontos. Foram construídas curvas de calibração com os pontos 0,2; 0,5; 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  cujos respectivos coeficientes de correlações ( $R$ ) estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros utilizados na curva de calibração

HPA	$R$	HPA	$R$
Nap	0,997	Chry	0,998
Acy + Ace	0,997	BbF	0,994
FL	0,997	BkF	0,996
Phen	0,995	BaP	0,993
Ant	0,995	Per	0,992
Flr	0,995	IncdP	0,987
Pyr	0,996	DahA	0,986
BaA	0,997	BghiP	0,985

#### 4.1.2.4 Seletividade

A seletividade corresponde à capacidade de um método em determinar o analito de interesse, na presença de outros componentes. É um parâmetro de grande importância na análise de amostras complexas. Em geral, uma forma simples de verificar a seletividade de um método cromatográfico é observar a presença de picos na região do tempo de retenção do analito de interesse, injetando amostras em branco (Lanças, 2004b). Foi utilizado ensaio em branco dos solventes de extração e dos adsorventes (coluna de *clean-up*). Os solventes foram expostos ao mesmo procedimento de extração, pré-concentração e *clean-up*. Como pode ser verificado na Figura 9, somente aparecem picos referentes aos solventes. Este procedimento foi repetido em todos os novos lotes de solventes ou adsorventes utilizados.

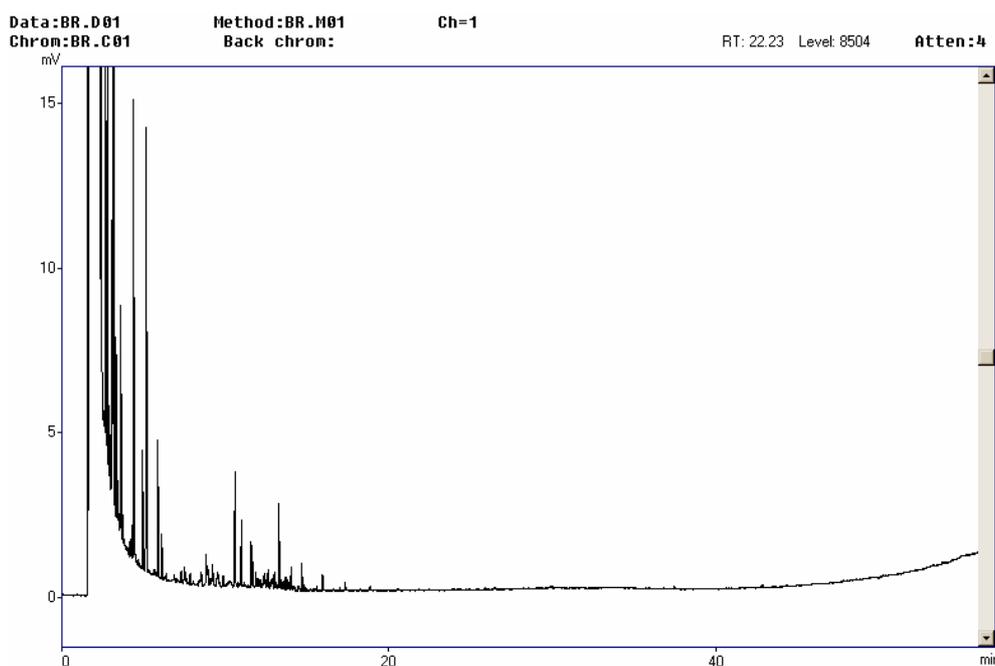


Figura 9. Cromatograma do branco de solvente e adsorvente (CG-DIC).

#### 4.1.2.5 Limite de detecção (LOD) e Limite de quantificação (LOQ)

O Limite de detecção (LOD) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser detectada. Na prática, o LOD é determinado como a menor concentração do analito que pode ser diferenciada com segurança do ruído do sistema (Lanças, 2004b). O limite de quantificação (LOQ) corresponde à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão e com uma fidelidade determinada aceitável (Lanças, 2004b). O LOD e o LOQ foram estimados através de diluições sucessivas, nas quais os picos ainda se apresentassem definidos. Desta forma o LOD variou de 0,20 a 0,50  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  e o LOQ de 0,66 a 1,70  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  (Tab. 11), sendo os mesmos dentro da faixa relatada por Jaouen-Madoulet *et al.* (2000).

Tabela 11. Limite de detecção e de quantificação referente a cada HPA estudado

HPA	LOD ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )	HPA	LOD ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )
Nap	0,20	0,66	Chry	0,20	0,73
Acy + Ace	0,20	0,70	BbF	0,20	0,70
FL	0,20	0,66	BkF	0,50	1,60
Phen	0,20	0,72	BaP	0,50	1,60
Ant	0,20	0,72	Per	0,50	1,65
Flr	0,20	0,66	IncdP	0,50	1,70
Pyr	0,20	0,70	DahA	0,50	1,70
BaA	0,20	0,70	BghiP	0,50	1,70

## 4.2 Extração de HPAs provenientes de matrizes sólidas (sedimentos)

### 4.2.1 Efeito do solvente sobre a extração de HPAs utilizando soxhlet e ultra-som

A complexidade da matriz sólida e a forma em que esses compostos estejam ligados são as principais dificuldades na extração dos analitos de interesse (Helaleh *et al.*, 2005), exigindo alta eficiência de ambos: os sistemas de solvente e o método de extração. Assim as eficiências de recuperação de dois sistemas de solventes aliados a soxhlet e ultra-som, foram avaliadas.

A eficiência de recuperação (*R*) na extração de HPAs provenientes de sedimento utilizando soxhlet variou de 43,8 a 103,7 % (utilizando hexano/acetona) e 33,9 a 89,9 % (utilizando DCM/acetona) (Fig. 10). A eficiência na extração de HPAs para ambos os sistemas de solventes, foi satisfatória e comparável frente aos resultados de Helaleh *et al.*, (2005) (eficiência de 65,6 a 91,8 %) e Song *et al.* (2002) (eficiência 42,6 a 90,3 %).

Como pode ser verificado na Figura 10 a eficiência na recuperação de HPAs, utilizando hexano/acetona comparada à extração usando DCM/acetona, é insignificante para os compostos de 2 e 3 anéis, por outro lado, apresenta um leve decréscimo para os compostos de 4 e 5 anéis (BbF) e acréscimo para os outros de 5 (BkF, BaP e DahA) e de 6 anéis. Os HPAs de 4 anéis são extraídos mais eficientemente usando o DCM/acetona, provavelmente por ser um sistema com índice de polaridade ( $p' = 4,4$ ) maior que hexano/acetona ( $p' = 2,7$ ), ou seja mais polar. No caso dos HPAs de 2 e 3 anéis, era esperado que o sistema DCM/acetona apresentasse também maior recuperação na extração desses HPAs (baseado no índice de polaridade), já que esses compostos são os mais polares, porém em virtude do longo tempo de aquecimento (80 a 100°C) e maiores volatilidades dos respectivos compostos (2 e 3 anéis), a

diferença na recuperação é insignificante, até mesmo, quando comparada à promovida por um sistema de solvente mais apolar (hexano/acetona). Na recuperação de alguns HPAs de 5 e todos de 6 anéis, a influência do índice de polaridade do solvente pode ser observada mais claramente, pois nesses compostos o aquecimento não influencia tanto como nos de BMM. Assim, o sistema hexano/acetona promove melhor eficiência de extração em virtude da natureza mais apolar, a qual é semelhante aos dos HPAs de AMM.

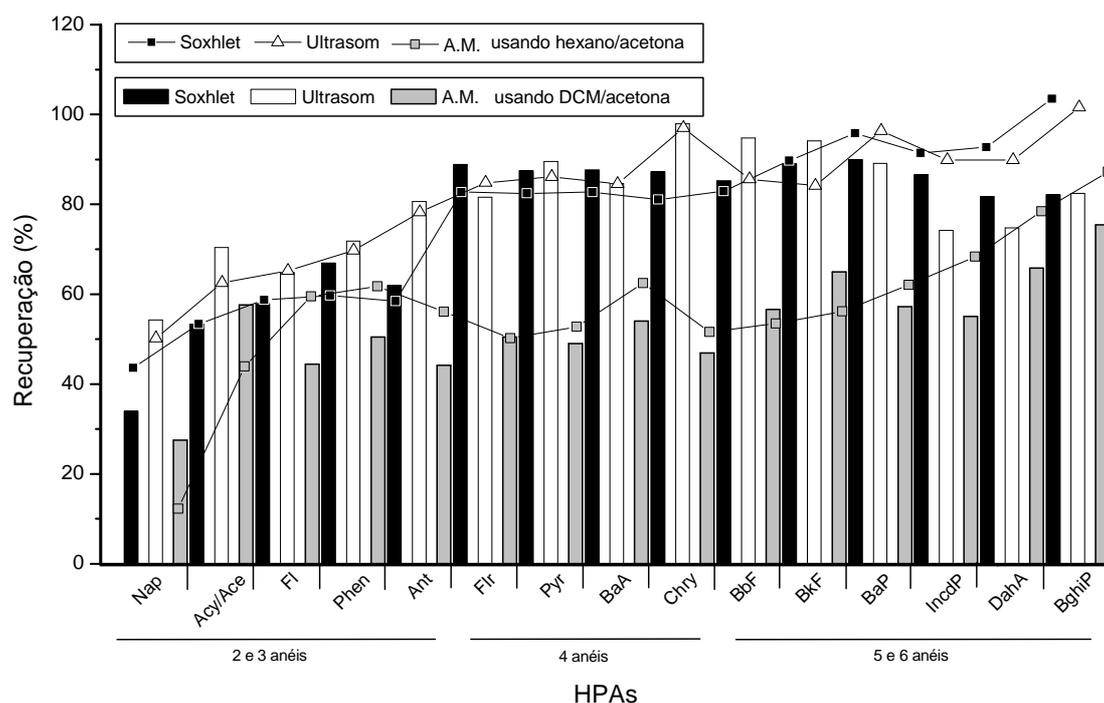


Figura 10. Comparação da eficiência de recuperação de HPAs usando as técnicas de extração e solventes estudados

Utilizando ultra-som como técnica de extração a eficiência na recuperação de HPAs foi equivalente para ambos os sistemas de solventes testados, porém foi observado também um efeito promovido pela natureza da polaridade do solvente para os HPAs de diferentes massas moleculares (Fig. 10). A recuperação variou de 50,3 a 101,7 % (hexano/acetona) e 54,2 a 97,9 % (DCM/acetona) (Fig. 10). Para os HPAs de BMM a recuperação foi mais acentuada utilizando DCM/acetona, enquanto que para os HPAs de AMM, foi utilizando hexano/acetona.

A recuperação por agitação mecânica (A.M.) foi a técnica que apresentou a menor eficiência para ambos os sistemas de solventes. A eficiência da recuperação variou de 12,6 a 87,5 % (hexano/acetona) e 27,5 a 74,4 % (DCM/acetona) (Fig. 10). Apesar desta técnica não utilizar aquecimento, o que reduz principalmente a perda dos compostos mais voláteis, os dois

sistemas de solventes não foram eficientes na extração dos HPAs. Desta forma, o solvente não é o fator preponderante para extração de HPAs utilizando agitação mecânica, provavelmente seja necessário um fator que aumente a energia cinética (como aquecimento e sonicação) e conseqüentemente favoreça a extração.

Para ambos os sistemas de solventes estudados foi verificado um efeito discreto na recuperação promovido, principalmente, em virtude da ampla diferença nos parâmetros físico-químicos dos HPAs estudados. A diferença insignificante na eficiência de recuperação na extração de HPAs entre os dois sistemas de solventes testados, é justificada levando-se em consideração os principais parâmetros químicos das duas misturas. Além dos índices de polaridade bem próximos, a constante dielétrica ( $\epsilon$ ), a qual pode ser usada como comparação na medida da polarizabilidade de solventes, é também semelhante para ambas as misturas (DCM/acetona  $\epsilon=14,0$  e hexano/acetona  $\epsilon=11,5$ ), ou seja, bastante apolares quando comparadas com a da água ( $\epsilon=80$ ).

A diferença insignificante na eficiência de extração de HPAs, não diferencia na escolha entre os dois sistemas de solventes estudados, porém é no risco à saúde onde encontra-se a distinção entre as misturas. Segundo a IARC (2006) (*International Agency for Research on Cancer*) o DCM pertence ao grupo 3, o qual não é classificado como carcinogênico a humanos. Entretanto, para a NIOSH (2006) (*National Institute for Occupational Safety and Health*) o mesmo apresenta-se com potencial carcinogênico ocupacional (causador de tumores no pulmão, fígado e glândulas salivares), comprovado em animais. Diferentemente, o hexano não apresenta qualquer restrição em ambas às agências reguladoras. Além do mais, o protocolo de Quioto sugere a substituição dos compostos organo clorados por outros menos tóxicos.

#### 4.2.2 Comparação entre as técnicas de extração

As três técnicas testadas apresentaram vantagens e desvantagens. Excluindo a agitação mecânica, as técnicas de soxhlet e ultra-som apresentaram eficiência satisfatória e semelhante na recuperação de HPAs, utilizando ambos os solventes testados. Desta forma a comparação entre os métodos deve levar em conta outros parâmetros. O inconveniente da técnica de soxhlet é o tempo dispensado (entre 6 e 8 horas), o excessivo uso de água ( $22 \text{ L.h}^{-1}$ ), consumo de cartuchos de celulose, gasto de energia e a possibilidade de uma única amostra por vez. Por outro lado, a extração utilizando ultra-som, pode ser realizada com várias amostras no mesmo tempo e rapidamente (40 min.), tendo como desvantagem, o gasto de energia.

#### 4.2.3 Comparação entre os procedimentos de *clean-up*

A escolha do procedimento de *clean-up* tem a mesma importância que a escolha de uma boa técnica de extração, pois caso contrário, a alta eficiência na extração pode ser comprometida. Os três procedimentos de *clean-up* utilizados no estudo apresentaram eficiência de recuperação dos HPAs satisfatória. Isto ocorre, principalmente, em virtude da proximidade dos valores eluotrópicos ( $e^\circ$ ) das misturas de eluição (Tab. 12).

Tabela 12. Valores eluotrópicos das misturas de eluições

Mistura	$e^\circ$
DCM/pentano (2:3 v/v)	0,128
Hexano/acetato etila (39:1 v/v)	0,011
Hexano/acetato etila (8:2 v/v)	0,090
DCM/hexano (1:9 v/v)	0,032
DCM/hexano (2:8 v/v)	0,064

O procedimento de *clean-up* da US-EPA apresentou recuperação variando de 69,7 a 85,7 % ( $81,1 \pm 5,3$  %), enquanto que o procedimento Met1 de 69,3 a 94,6 % ( $85,5 \pm 8,0$  %) e o procedimento LAT de 71,0 a 99,3 % ( $86,2 \pm 9,3$  %) (Fig. 11).

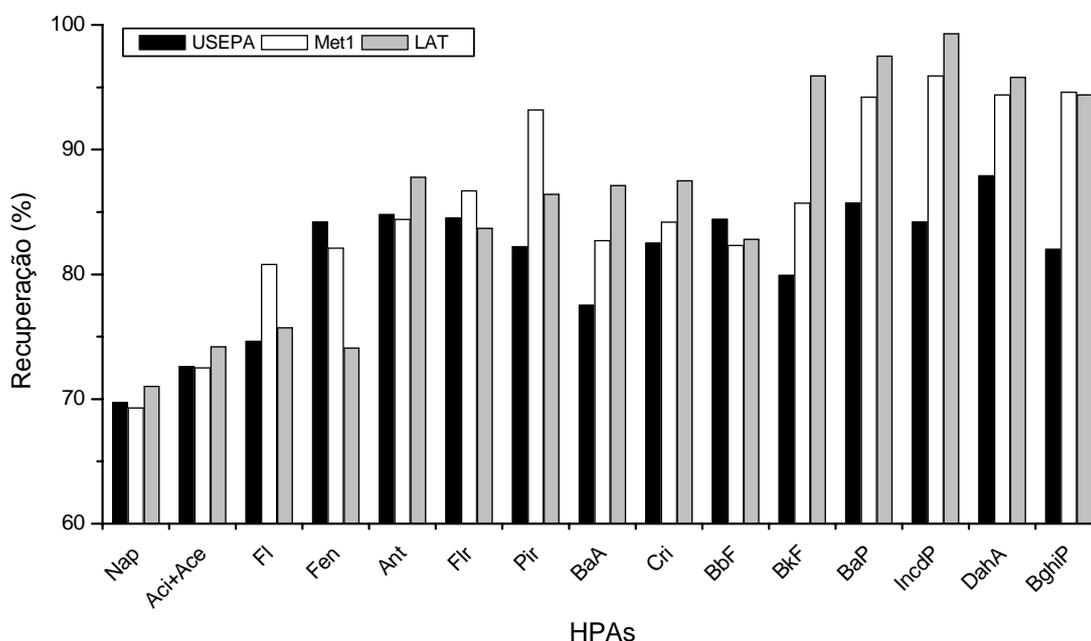


Figura 11. Recuperação de HPAs usando os procedimentos de *clean-up* estudados

### 4.3 Extração de HPAs provenientes de matriz líquida

#### 4.3.1 Adição de modificante orgânico (co-solvente) na amostra

Em virtude da baixa solubilidade dos HPAs, a qual decresce com o aumento da massa molecular, a amostragem dos respectivos compostos pode ser prejudicada devido à adsorção às paredes dos recipientes (Marcé e Borrul, 2000). Portanto, a adição de solventes orgânicos (MeOH, ACN ou 2-propanol), chamados também de co-solventes ou modificantes orgânicos, é um recurso para aumentar a solubilidade dos HPAs, diminuindo a adsorção às paredes dos frascos de amostragem (Urbe e Ruana, 1997; Marcé e Borrul, 2000; Martinez *et al.*, 2004). Entretanto, a concentração do co-solvente é um parâmetro crítico, que deve ser avaliado precisamente, levando-se em consideração que se adicionado em baixa concentração, pode não dissolver completamente os compostos de maiores massas moleculares, mas que se adicionado em alta concentração, dificulta a adsorção dos compostos com massas moleculares menores (Kiss *et al.*, 1996; Marcé e Borrul, 2000; Falcon *et al.*, 2004). Desta forma, para cada tipo de adsorvente e co-solvente este parâmetro deve ser otimizado.

Como pode ser observado na Figura 12, utilizando 20 % de metanol como co-solvente a recuperação do Nap e Ace foi acima de 90%. O Nap e Ace também apresentaram satisfatórias recuperações (70 a 80%) para as outras concentrações de metanol estudadas. Diferentemente, isto não foi observado para os demais HPAs estudados em outras concentrações de metanol como co-solvente (Fig. 12). Para o Ant, Flr e Pyr a recuperação foi entre 30 a 60% para as concentrações de 10 a 40% de co-solvente (Fig. 12). Menor eficiência na recuperação, variando de não detectado (nd) a 30%, foi observada para os compostos de massas moleculares maiores como o BaP, DahA e BghiP. Utilizando a acetona como co-solvente, melhores resultados foram obtidos, comparados aos do metanol (Figs. 12 e 13). Como pode ser verificado na Figura 13, utilizando a acetona na concentração de 30 e 40 %, a recuperação da maioria dos HPAs, foi melhor quando comparada à concentração de 10 e 20% (Fig. 12). A recuperação dos HPAs variou de 74,4 a 95,8 %, (30% acetona) e de 51,6 a 108,5 % (40% acetona). O metanol ( $\epsilon^{\circ}= 0,73$ ) apresenta valor eluotrópico quase duas vezes maior que a acetona ( $\epsilon^{\circ}= 0,43$ ), assim para volumes consideráveis, ocorre a diminuição da adsorção nos sítios dos adsorventes.

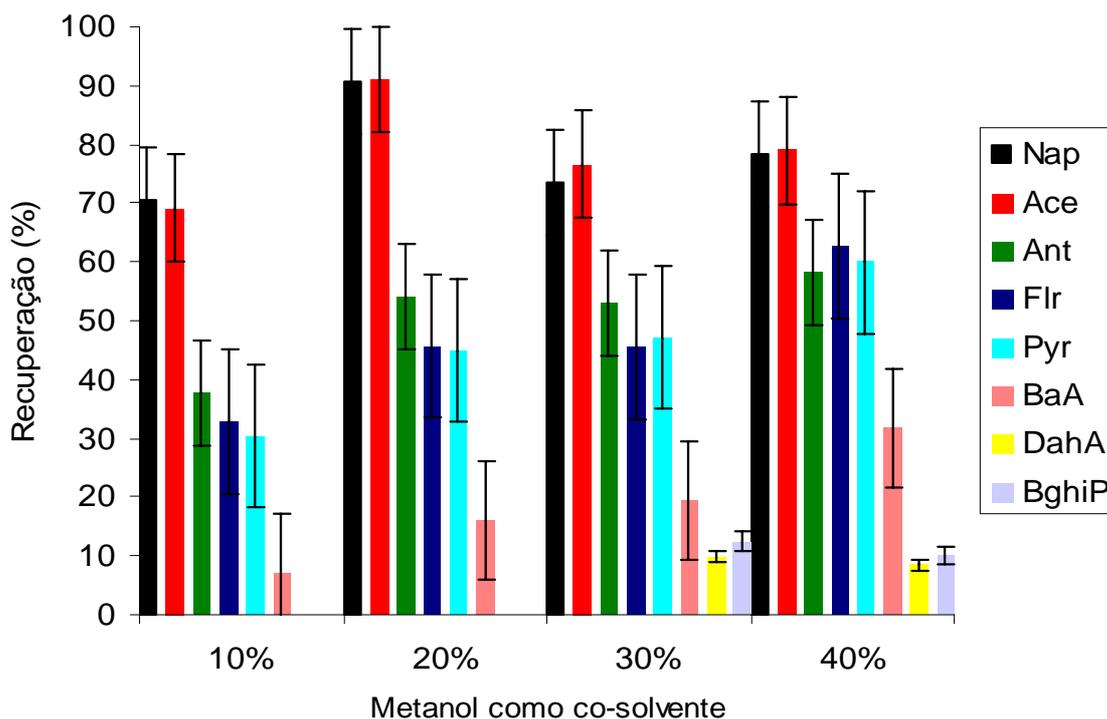


Figura 12. Efeito na recuperação de HPA's utilizando metanol como co-solvente em 100 mL de amostra e 2 mL de acetona/THF como eluente.

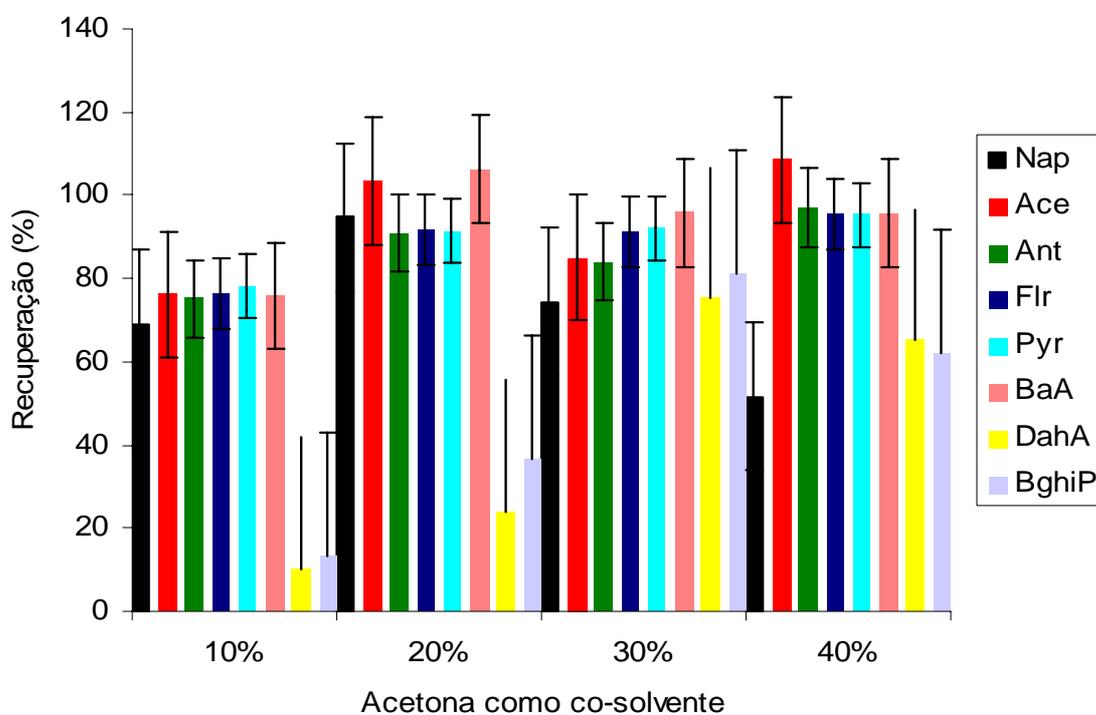


Figura 13. Efeito na recuperação de HPA's utilizando acetona como co-solvente em 100 mL de amostra e 2 mL de acetona/THF como eluente.

A utilização de acetona 30 ou 40 % como co-solvente apresentou recuperação semelhante aos estudos de Falcon *et al.* (2004), utilizando ACN 30% (recuperação de 70 a 105%) e Urbe e Ruana (1997) utilizando isopropanol 10% (recuperação de 58 a 105%). A acetona foi superior, principalmente na recuperação dos HPAs de 2 e 3 anéis aromáticos, comparado com os resultados de Martinez *et al.* (2004), utilizando metanol 10% (recuperação de 35 a 113%) e Kiss *et al.* (1996), utilizando 2-propanol 25% (recuperação de 10 a 98%). Em virtude da pequena diferença na recuperação de HPAs utilizando acetona 30 ou 40 % como co-solvente e considerando a menor utilização de solvente, o que diminui custos e contribui para a redução do uso de compostos orgânicos, foi adotado neste estudo acetona 30 %.

#### 4.3.2 Efeito da razão da vazão na percolação de HPAs nos cartuchos de SPE

Diversos valores para o vazão de percolação através dos cartuchos de SPE podem ser utilizados. Muitos trabalhos utilizaram 2 a 25 mL/min. (Kiss *et al.*, 1996; Li e Lee, 2001; Martinez *et al.*, 2004; Falcon *et al.*, 2004), fabricantes recomendam uma faixa de trabalho entre 2 a 50 mL/min. (Waters, 1994; Applied Separations, 2001). A vazão de percolação através dos cartuchos é um fator governante, uma vez que diminui o tempo de preparo das amostras e, conseqüentemente, de análise. De outra forma, altas vazões podem diminuir o tempo de equilíbrio necessário na adsorção, levando a diminuição na eficiência da recuperação dos compostos estudados (Kiss *et al.*, 1996; Marcé e Borrul, 2000).

Neste estudo a recuperação de HPAs variou de 73,2 a 94,2 % (5 mL.min.<sup>-1</sup>), 71,3 a 100,1 % (10 mL.min.<sup>-1</sup>) e 69,1 a 99,1% (15 mL.min.<sup>-1</sup>). Na Figura 14 pode ser verificado um decréscimo na recuperação de Nap, Ace, Ant e DahA com o aumento da vazão de percolação. Por outro lado, a recuperação é maior para o Flr, Pyr, BaP e BghiP quando a vazão é aumentado para 10 e 15 mL.min.<sup>-1</sup>. Em virtude da diferença das vazões estudadas não apresentarem diferença significativa, necessidades do menor tempo para a análise e dificuldade em manter a vazão homogêneo para todos os cartuchos de SPE, foi adotada a velocidade da vazão entre 10 e 15 mL.min.<sup>-1</sup> na percolação das amostras.

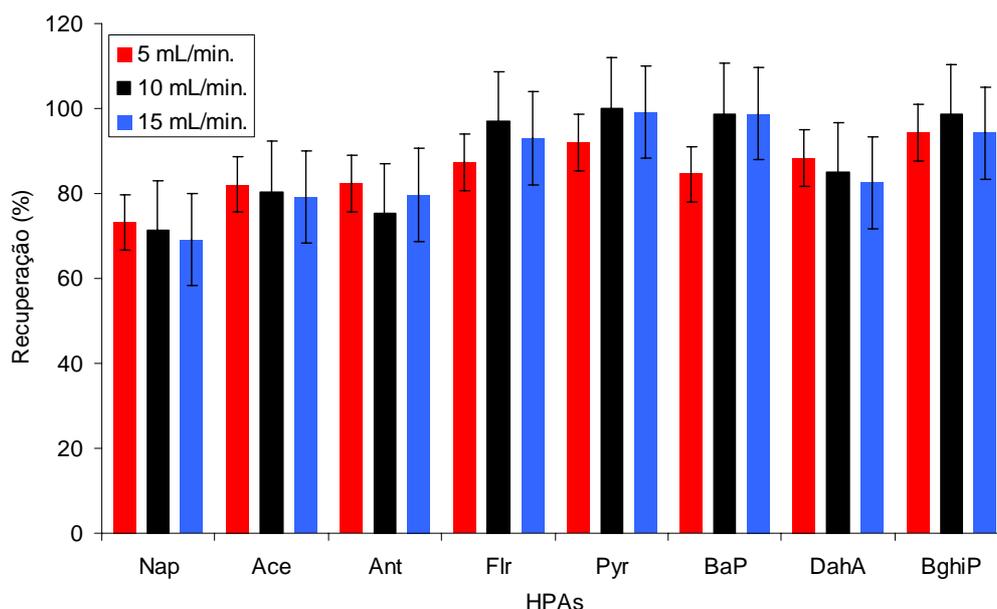


Figura 14. Efeito da razão de vazão na recuperação de HPAs, utilizando 100 mL de amostra em 30% de acetona como co-solvente e 2 mL de acetona/THF como eluente.

#### 4.3.3 Eluição dos HPAs nos cartuchos de SPE

Utilizando o volume de 4x1 mL dos respectivos solventes de eluição, pode observar-se na Figura 15a, que somente o metanol, acetona/THF e acetona/DCM apresentaram recuperação satisfatória para a maioria dos HPAs estudados. Por outro lado, utilizando o volume de 2x1 mL (Fig. 15b), somente as misturas de acetona/THF e acetona/DCM apresentaram recuperação satisfatória. O teste ANOVA *one way* utilizando o software STATISTIC 6™, não apresentou diferença significativa (nível de  $P < 0.001$ ) entre 2 e 4 mL de acetona/THF e acetona/DCM na eficiência de recuperação dos HPAs estudados. A mistura de 2 mL de acetona/THF foi selecionada para o restante do estudo como solvente de eluição, principalmente em virtude do protocolo de Quioto, que sugere a diminuição do uso de compostos orgânicos clorados, bem como também a opção de utilizar a cromatografia líquida de alta eficiência.

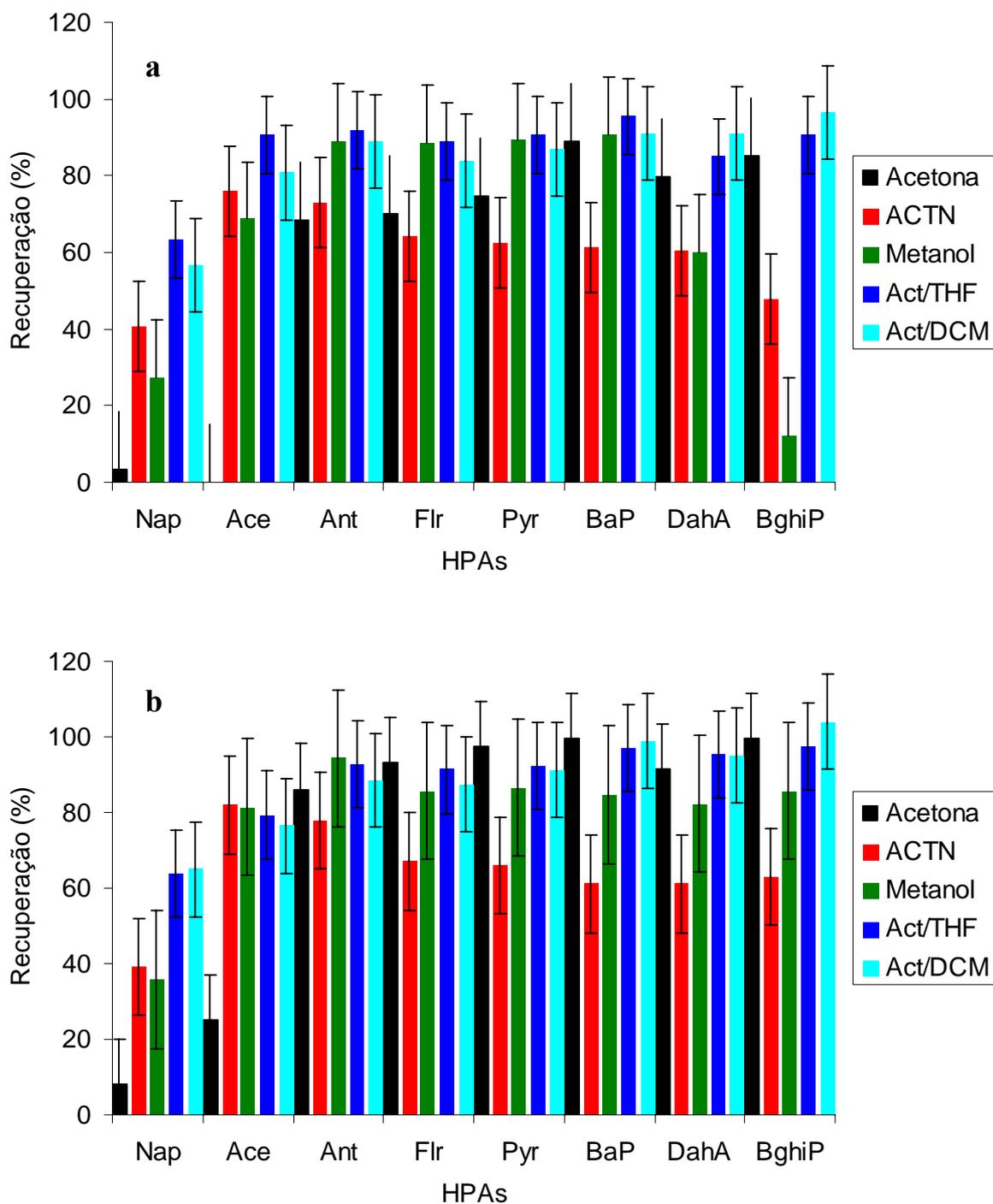


Figura 15. Efeito na recuperação de HPAs utilizando (a) 2 mL e (b) 4 mL como solvente de eluição em amostras em 30% de acetona como co-solvente.

#### 4.3.4 Efeito matriz na recuperação de HPAs proveniente de matrizes ambientais

A recuperação em matrizes ambientais fortificadas com HPAs pode ser verificada na Figura 16. A recuperação variou de 63,7 a 93,1 % para a precipitação líquida atmosférica, de 38,3 a 95,1 % para água superficial de rio, de 71,0 a 95,5 % para água superficial marinha e

de 68,4 a 100,4 % para água Milli-Q (Fig. 16). O efeito matriz observado frente à recuperação de HPAs em água Milli-Q, só foi observado para água superficial de rio e, principalmente, para os HPAs de 5 e 6 anéis (Fig. 16). O efeito matriz negativo ocorre em virtude da existência de altas concentrações de substâncias húmicas nesta matriz, as quais adsorvem os HPAs, evitando a retenção pelos sítios dos adsorventes (Li e Lee, 2001).

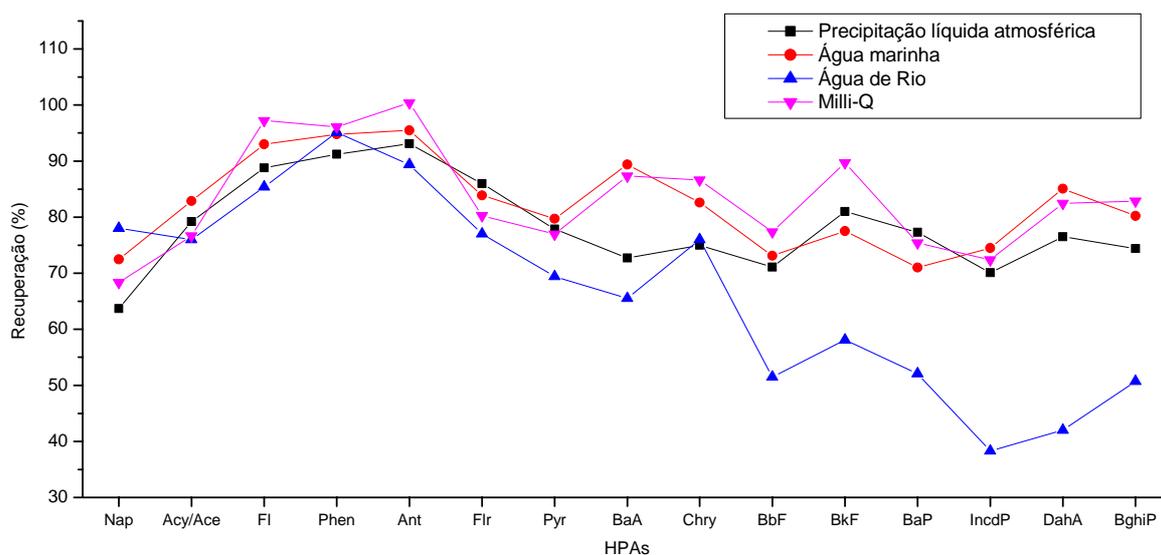


Figura 16. Recuperação de HPAs utilizando SPE para precipitação líquida atmosférica, água superficial de rio, água superficial marinha e água Milli-Q.

Urbe e Ruana (1997) não observaram efeito negativo na recuperação de HPAs proveniente de amostras de água de rio fortificadas, porém, Martinez *et al.* (2004) encontraram comportamento semelhante ao observado neste estudo, ou seja, a diminuição para uma faixa entre 40 a 60 % na recuperação dos HPAs de 5 e 6 anéis. Diferentemente da água de rio, a precipitação líquida atmosférica e a água marinha apresentam ausência ou baixíssima concentração de substâncias húmicas, porém especialmente para a água marinha, outros tipos de constituintes podem apresentar efeito matriz negativo. Segundo Means (1995), a salinidade pode diminuir a recuperação de HPAs quando utilizada a SPE. Urbe e Ruana (1997), bem como Filipkowska *et al.* (2005), não relataram efeito negativo promovido por águas marinhas fortificadas com HPAs, o que condiz com os presentes resultados (Fig. 16).

#### 4.3.5 Comparação entre a ELL e SPE

Para efeito de comparação, as mesmas matrizes ambientais fortificadas com HPAs foram também analisadas através da técnica ELL do *Standard methods*. A recuperação dos

HPAs por ambas as técnicas está sumarizada na Tabela 13. No geral, utilizando a técnica de SPE, os desvios padrões foram menores comparados aos observados para a técnica de ELL (Tab. 13).

Tabela 13. Média e desvio padrão da recuperação de HPAs utilizando SPE e ELL na precipitação líquida atmosférica, água superficial de rio e água superficial marinha.

HPAs	Precipitação líquida atmosférica		Água de rio		Água marinha	
	SPE (%)	ELL (%)	SPE (%)	ELL (%)	SPE (%)	ELL (%)
Nap	63,7 ± 7,4	60,0 ± 8,2	78,0 ± 7,0	34,2 ± 8,5	72,5 ± 5,3	54,9 ± 21,1
Acy + Ace	79,2 ± 2,5	79,7 ± 12,4	76,0 ± 12,3	51,4 ± 4,7	82,9 ± 4,8	70,5 ± 13,8
Fl	88,8 ± 9,7	81,3 ± 20,1	85,4 ± 2,9	76,3 ± 9,2	93,0 ± 6,1	99,0 ± 16,4
Phen	91,2 ± 8,3	75,3 ± 6,4	95,1 ± 8,6	80,9 ± 8,2	94,8 ± 10,3	88,2 ± 23,3
Ant	93,1 ± 9,5	80,9 ± 3,8	89,4 ± 5,8	83,7 ± 16,9	95,5 ± 17,1	79,1 ± 24,1
Flr	86,0 ± 8,1	89,0 ± 11,3	77,0 ± 9,1	63,6 ± 19,2	83,9 ± 7,9	90,5 ± 5,6
Pyr	77,9 ± 10,6	83,0 ± 13,4	69,4 ± 8,6	76,1 ± 4,1	79,7 ± 7,1	90,4 ± 7,6
BaA	72,7 ± 18,1	83,8 ± 21,1	65,5 ± 9,0	94,3 ± 12,9	89,4 ± 13,0	93,6 ± 12,7
Chry	75,0 ± 22,4	82,8 ± 22,2	76,0 ± 8,3	80,6 ± 8,5	82,6 ± 6,5	78,3 ± 25,5
BbF	71,1 ± 22,7	77,5 ± 20,4	51,5 ± 7,8	85,5 ± 15,1	73,1 ± 12,4	84,4 ± 6,7
BkF	81,0 ± 16,3	68,1 ± 20,6	58,1 ± 14,0	69,2 ± 15,3	77,5 ± 17,5	80,6 ± 7,9
BaP	77,3 ± 16,6	69,0 ± 16,8	52,1 ± 13,6	71,6 ± 9,0	71,0 ± 11,1	62,1 ± 10,3
IncdP	70,1 ± 13,5	76,0 ± 22,0	38,3 ± 16,4	78,2 ± 20,5	74,5 ± 15,7	80,0 ± 11,7
DahA	76,5 ± 7,1	84,5 ± 25,4	42,0 ± 16,7	95,0 ± 15,3	85,1 ± 14,6	97,2 ± 12,8
BghiP	74,4 ± 10,3	76,0 ± 19,1	50,7 ± 12,8	89,1 ± 17,4	80,2 ± 15,6	86,5 ± 13,1

Utilizando o teste F unilateral, o qual verifica se a precisão da técnica de SPE é significativamente menor que a do método considerado padrão (técnica ELL do *Standard methods*), foi verificado que para os HPAs de AMM (BaA, BbF, IncdP, DahA e BghiP) na matriz de água superficial de rio, as variâncias da técnica de SPE são significativamente maiores frente ELL, ao nível de 5%. Desta forma a técnica de SPE não é precisa para determinação de HPAs de AMM provenientes da matriz de água superficial de rio.

Em termos de análises rotineiras, a técnica de SPE é relativamente simples, eficiente, reprodutível e, considerando a utilização de um sistema de vácuo *manifold*, é mais rápida e menos exaustiva comparada à ELL. Além do mais, a SPE consome volume de solvente menor, sendo importante salientar, a utilização de um grande volume de DCM (carcinogênico) (IARC, 2006) consumido na ELL.

#### 4.4 Distribuição de HPAs em sedimentos dos rios de Fortaleza

##### 4.4.1 Concentração, classificação e significância toxicológica dos níveis de HPAs em sedimentos

Os níveis de HPAs encontrados em ambos os rios Cocó e Ceará estão sumarizados nas Figuras 17 e 18, bem como nos anexos 2 a 7. O somatório da concentração de HPAs ( $\Sigma_{\text{HPAs}}$ ) variou de 3,04 a 2234,76  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  (rio Cocó) e de 3,34 a 1859,21  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  (rio Ceará). Nos testemunhos coletados foram observados dois padrões de distribuição de ambos Per e  $\Sigma_{\text{HPAs}}$ . Na maioria dos testemunhos os níveis do  $\Sigma_{\text{HPAs}}$  diminuem em direção ao fundo dos mesmos, exceto em alguns casos para os níveis de perileno (Per), os quais aumentam (T3 e T5). Nos testemunhos coletados nos locais T1, T2, T4 e T6 os níveis de Per diminuem juntamente com o  $\Sigma_{\text{HPAs}}$  (em diferentes magnitudes). Ambos os padrões de distribuição do Per e  $\Sigma_{\text{HPAs}}$  foram relatados por Jiang *et al.* (2000) e Silliman *et al.* (2001). Desta forma, a poluição por constituintes provenientes do petróleo, no passado, era menor que as dos dias atuais.

As maiores concentrações dos HPAs foram observadas em ambas as fozes dos rios Cocó e Ceará. Murphy *et al.* (1988) reportam que mais de 90% dos hidrocarbonetos adsorvidos no material particulado dos rios não ultrapassam a região estuarina. Isto é plausível, uma vez que alterações bruscas nas condições físico-químicas dos estuários ocorrem devido à influência da água oceânica. A salinidade também aumenta a adsorção dos poluentes ao sedimento estuarino, fazendo que os poluentes hidrofóbicos se concentrem na região estuarina (Brunk *et al.*, 1997). Adicionalmente, o aumento na força iônica promove um acréscimo de até 22 % na adsorção de HPAs em sedimento (Hegemen *et al.*, 1995). Desta forma a região estuarina funciona como um sumidouro de partículas transportadas pelos rios, as quais incluem os poluentes nocivos ao equilíbrio da biota.

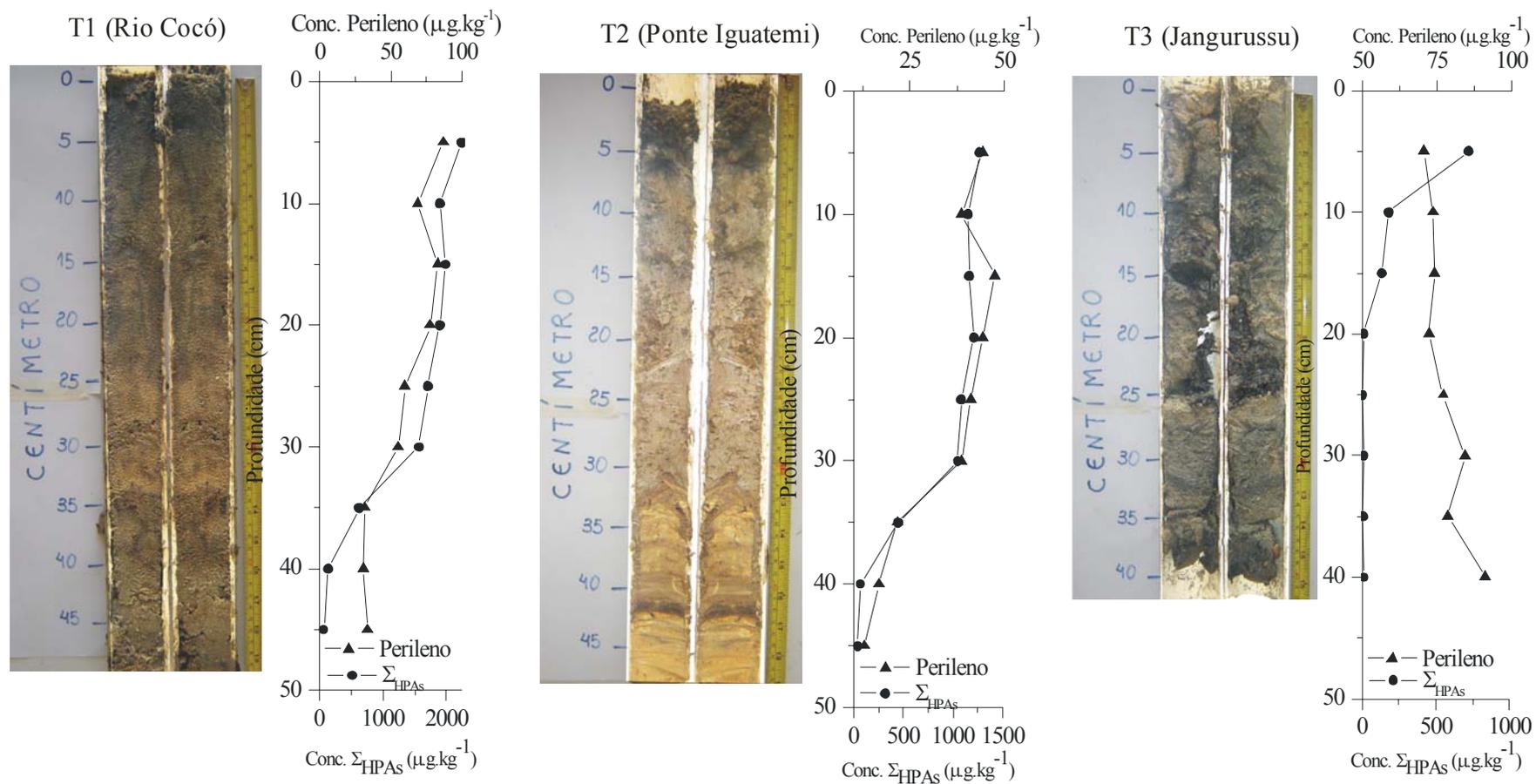


Figura 17. Perfil de distribuição da concentração do  $\Sigma\text{HPAs}$  e perileno no rio Cocó

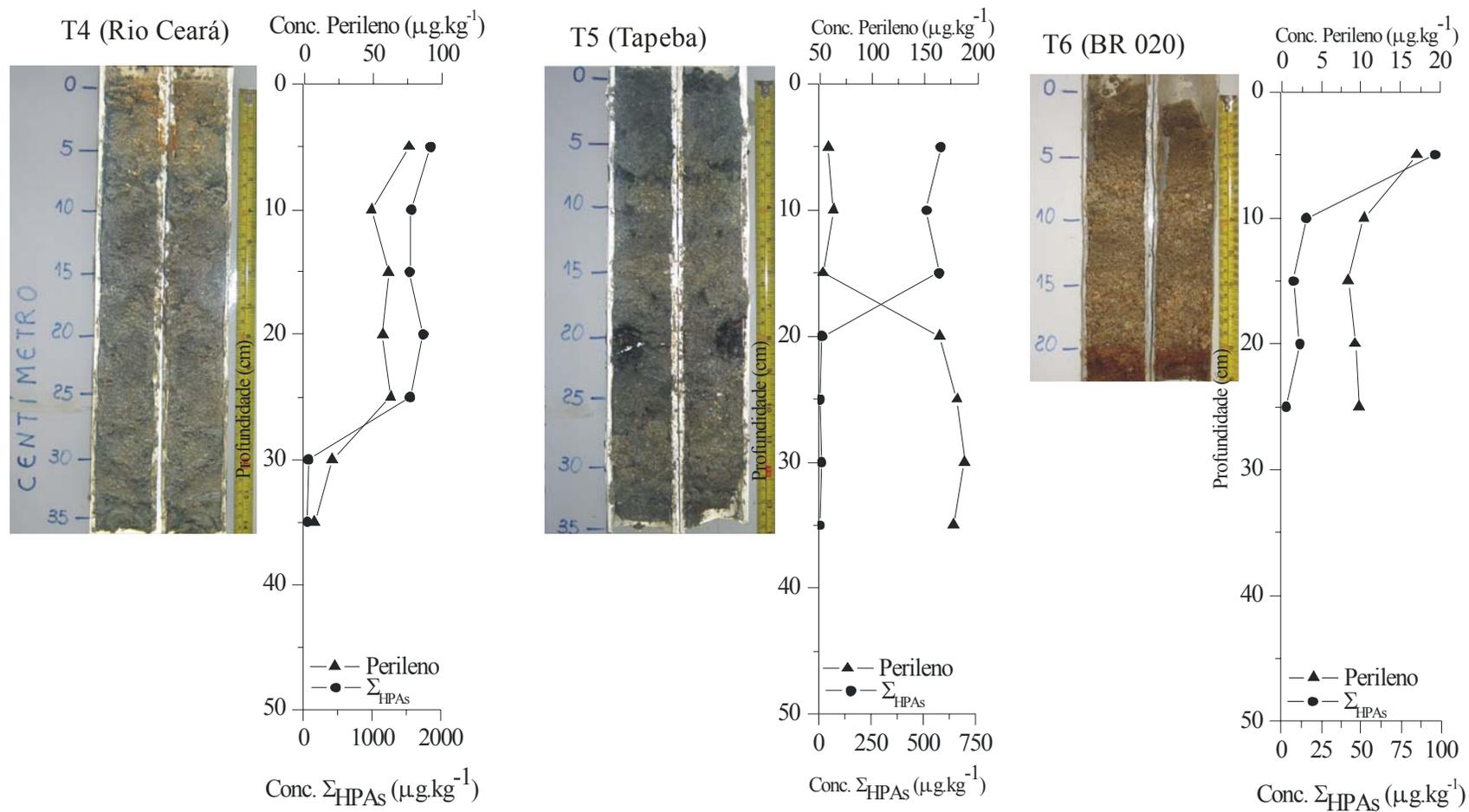


Figura 18. Perfil de distribuição da concentração do  $\Sigma_{\text{HPAs}}$  e perileno no rio Ceará

Estão sumarizados na Tabela 14 os níveis do  $\Sigma_{\text{HPAs}}$  encontrados nas camadas superficiais dos testemunhos (primeiros 5 centímetros do topo) e sua comparação com outras áreas em zonas tropicais. Apesar do  $\Sigma_{\text{PAHs}}$  nos rios Cocó e Ceará estarem abaixo de áreas com intensa atividade envolvendo manuseio de petróleo (Baía de Todos os Santos, estuário da Lagoa dos Patos e *Mai Pó*), os níveis encontrados neste estudo estão próximos de algumas áreas urbanas (*Deep Bay*, *Ting Kok*, e São Sebastião) com atividades esporádicas envolvendo manuseio de petróleo, como portos e terminais de óleo (Tab. 14). De contra partida é importante ressaltar que segundo a classificação sugerida por Benlahcer *et al.* (1997), 48,9 % das camadas de sedimentos avaliadas apresentam níveis classificados como médios, entretanto típicos ao de áreas urbana-industriais (Fig. 19). Com isto, os dados mostram que a cidade de Fortaleza apresenta níveis de HPAs nos sedimentos dos seus principais rios, próximos aos de cidades com grau de desenvolvimento industrial, principalmente no setor petroquímico, superior. Isto pode estar ligado ao relatado por Vasconcelos e Freire (1987). Segundo estes autores, o desmatamento ocasionando assoreamento, barragens clandestinas e aterramentos de alguns pontos do rio para ocupação urbana e comercial, são os principais responsáveis por mudanças na hidrodinâmica do rio Cocó, e podem ser os principais fatores para a diminuição na dispersão dos efluentes lançados (Andrade, 2003).

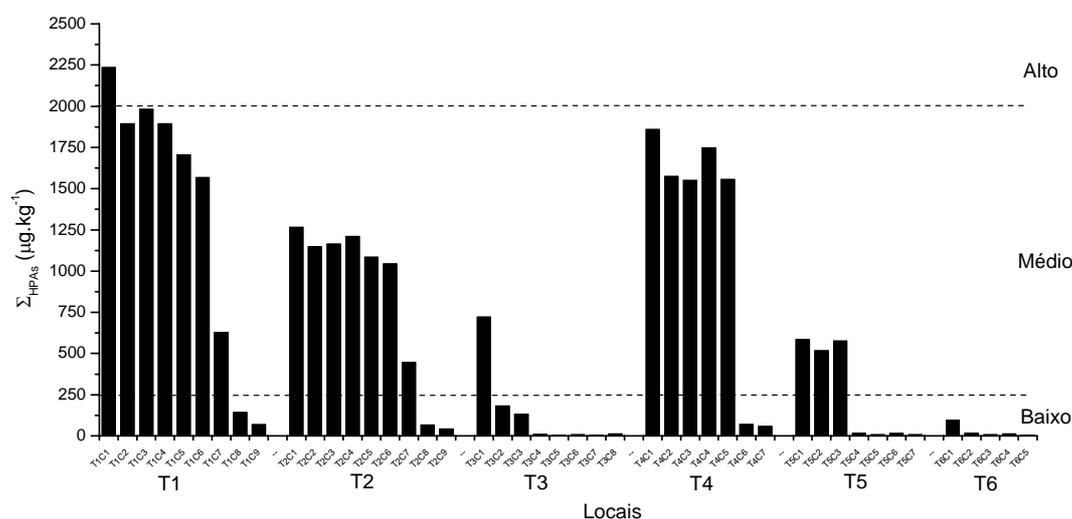


Figura 19. Classificação da poluição por HPAs nas camadas dos rios estudados

Tabela 14. Concentração ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) do  $\Sigma\text{HPAs}$  em sedimento superficial de diversos locais

Local	Atividade	Varição do $\Sigma\text{HPAs}$
Baía de Sepetiba-Rio de Janeiro-Brasil <sup>1</sup>	Urbana/petroquímica	37,0 a 1.552,0 $\mu\text{g.kg}^{-1}$
Baía de todos os Santos, Salvador-Brasil <sup>2</sup>	Urbana/petroquímica	8,0 a 4.163,0 $\mu\text{g.kg}^{-1}$
Estuário da Lagoa dos Patos, Rio Grande-Brasil <sup>3</sup>	Petroquímica/portuária	37,7 a 11.779,9 $\mu\text{g.kg}^{-1}$
Canal de São Sebastião, São Paulo-Brasil <sup>4</sup>	Urbana/petroquímica	20,4 a 200,3 $\mu\text{g.kg}^{-1}$
Mangue de <i>Ting Kok</i> , Hong Kong-China <sup>5</sup>	Urbana/petroquímica	56,0 a 172,0 $\mu\text{g.kg}^{-1}$
Deep Bay, <i>Shenzhen</i> -China <sup>6</sup>	Urbana /petroquímica	237,0 a 726,0 $\mu\text{g.kg}^{-1}$
Mangue de <i>Mai Po</i> , Hong Kong- China <sup>7</sup>	Urbana/petroquímica	685,0 a 4.680,0 $\mu\text{g.kg}^{-1}$
Rio Coco, Fortaleza-Brasil <sup>8</sup>	Urbana	720,73 a 2.234,76 $\mu\text{g.kg}^{-1}$
Rio Ceará, Fortaleza-Brasil <sup>9</sup>	Urbana	96,4 a 1.859,21 $\mu\text{g.kg}^{-1}$

Fonte: 1. Figueiredo (1999); 2. Venturini e Tommasi (2004); 3. Medeiros *et al.* (2005); 4. Medeiros e Bicego (2004b); 5. Ke *et al.* (2005); 6. Zhang *et al.* (2004); 7. Zheng *et al.* (2002); 8 e 9. Este trabalho.

O mecanismo de biomagnificação e a acumulação de compostos orgânicos na cadeia alimentar não são claros ainda (van der Oost *et al.*, 2003), apesar de Russell *et al.* (1999) mostrar claras evidências para a biomagnificação de compostos orgânicos com log de  $K_{ow}$  com valores superiores a 6,3. Martí-Cid *et al.* (2007) estimam que peixes e frutos do mar na dieta alimentar de crianças da Catalonia (Espanha), são responsáveis por promoverem a ingestão diária de 5,11 a 5,21  $\text{ng}^{-1}$  HPAs  $\text{kg}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$ .

Assim, como muitas famílias sobrevivem da captura de moluscos, crustáceos e peixes nos rios estudados, critérios de qualidade dos sedimentos, estabelecidos pela Agência Ambiental Canadense (CCME, 1995) foram aplicados para a avaliação da significância toxicológica dos sedimentos desses locais (Tab. 15). Padrão de qualidade temporário (PQT) e nível de efeito provável (NEP) são ferramentas de interpretações flexíveis para a avaliação da significância toxicológica dos níveis de compostos químicos, encontrados no sedimento e também para priorização de ações e decisões governamentais (CCME, 1995). As concentrações de HPAs em sedimentos abaixo do PQT, normalmente não provocam efeitos adversos sobre os organismos aquáticos, enquanto as concentrações acima do NEP são frequentemente associadas a efeitos biológicos adversos (CCME, 1995).

Tabela 15. Níveis de PQT, NEP e incidência (%) de HPAs nos testemunhos dos rios Cocó e Ceará.

HPAs	PQT ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	NEP ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )	% < PQT	PQT <%< NEP	% > NEP
Nap	34,6	391,0	76,9	23,1	0
Ace + Acy	12,6	216,9	12,5	87,5	0
Fl	21,2	144,0	95,5	4,5	0
Phen	86,7	544,0	100,0	0,0	0
Ant	46,9	245,0	100,0	0,0	0
Flr	113,0	1494,0	80,0	20,0	0
Pyr	153,0	1398,0	93,7	6,3	0
BaA	74,8	693,0	53,1	46,9	0
Chry	108,0	846,0	90,9	9,1	0
BaP	88,8	763,0	46,8	53,1	0

Como pode ser verificado na Tabela 15, nenhum dos dados apresentou valores maiores que o NEP, entretanto de 4,5 a 87,5 % apresentaram níveis entre o PQT e NEP. Os níveis de Phen e Ant ficaram abaixo do PQT, de contra partida o Ace+Acy, BaA e BaP apresentaram mais de 45% de suas concentrações entre o PQT e NEP. As concentrações de HPAs entre esses dois limites caracterizam ambientes nos quais efeitos adversos podem ser ocasionalmente observados em organismos aquáticos (CCME, 1995).

#### 4.4.2 Distinção entre aportes naturais de aportes antrópicos

O Per é um HPA de 5 anéis aromáticos ( $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ ) e isômero do BbF, BkF e BaP. Sua origem ainda é alvo de discussão (Silliman *et al.*, 1998; Jiang *et al.*, 2000 ; Silliman *et al.*, 2000; Silliman *et al.*, 2001). Comparado com outros HPAs, concentrações baixas de Per são liberadas durante a queima de combustíveis fósseis, provavelmente devido a sua instabilidade termodinâmica ou grande reatividade (Silliman *et al.*, 1998). Além do mais, o Per somente é encontrado em sedimentos, sendo ausente no material particulado da água (Silliman *et al.*, 1998).

Geralmente em locais com aportes antrópicos os níveis de HPAs são maiores em sedimentos depositados recentemente, exceto no caso do Per, a qual os níveis aumentam em direção ao fundo da coluna sedimentar (sedimentos mais antigos). Assim o Per não é depositado com os outros HPAs e sim formado no próprio sedimento, como produto de

diagênese (Silliman *et al.*, 1998; Jiang *et al.*, 2000 ; Silliman *et al.*, 2000; Silliman *et al.*, 2001). Silliman *et al.* (2000) reportam que a concentração de Per em testemunhos de sedimentos do Lago Ontário (Canadá), aumenta significativamente logo após a zona de bioturbação (condições anóxicas). Desta forma, a condição anóxica é o principal pré-requisito para a formação de Per na coluna sedimentar (Silliman *et al.*, 1998; Jiang *et al.*, 2000 ; Silliman *et al.*, 2000; Silliman *et al.*, 2001). Embora o Per possa ser encontrado em sedimentos superficiais, em virtude de aportes antropogênicos ou proveniente de horizontes anóxicos (liberado em virtude da atividade de organismos na interface óxica/anóxica).

Diversos estudos investigam os possíveis precursores do Per bem como a dinâmica de formação do composto. Silliman *et al.* (2000) não encontrou correlação entre os níveis de Per e razão carbono/nitrogênio nem com o carbono orgânico presente em sedimentos de origem continental e antrópico. Porém o mesmo autor estabelece a hipótese de que a formação do Per é governada por processos microbiológicos *in situ*, sendo a fonte de carbono orgânico indeterminado (Silliman *et al.*, 2001).

Em outra vertente, Jiang *et al.* (2000) relata que existe grande possibilidade dos precursores do Per estarem relacionados com perilenoquinonas e seus derivados (tipos de pigmentos pretos), presentes em plantas, insetos e fungos (Benlahcen *et al.*, 1997). Esse autor reporta que a baixa concentração de Per em sedimentos recentes é atribuída à instabilidade de quinonas em zona óxida, com isto também explicam-se os níveis crescentes do Per para o fundo da coluna sedimentar (sedimentos mais antigos).

Apesar da origem do Per ainda ser uma grande incógnita, diversos estudos utilizam a razão molecular do Per com outros HPAs como marcador geoquímico na distinção de aportes naturais dos aportes antrópicos para sedimentos estuarinos e marinhos (Baumard *et al.*, 1998; Toloso *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2005).

A % Per indica a porcentagem da concentração de Per em relação ao total de HPAs não-substituídos, sendo que valores superiores a 10 % sugerem origem natural deste composto (Baumard *et al.*, 1998). Segundo Tolosa *et al.* (2004) a razão da percentagem da concentração do Per pela concentração total da soma dos HPAs de 5 anéis aromáticos ( $\%Per/\Sigma_{HPAs\ 5\ anéis}$ ) maior que 10 %, indica uma provável entrada de produto proveniente de diagênese (natural) e no caso de razão menor que 10%, provável processo de origem antrópica.

A % Per versus a  $\% \text{ Per} / \Sigma_{\text{HPAs}}$  de 5 anéis, para ambos os rios Cocó e Ceará estão plotadas nas Figuras 20 e 21, bem como apresentadas nos anexos 2 a 7. Como pode ser verificado tanto o ponto localizado na foz do rio Cocó (T1) como o ponto próximo à ponte do shopping Iguatemi (T2), apresentaram camadas com aportes antrópicos. No ponto T1, da camada 1 a camada 6 (do topo a 30 cm de profundidade) é verificado aporte antrópico de HPAs. No ponto T2 da camada superficial (primeiros 5 cm) até a camada 6 (30 cm de profundidade), excluindo a camada 3 (de 10 a 15 cm de profundidade) e de 7 a 9 (30 a 45 cm) também é observado aporte antrópico.

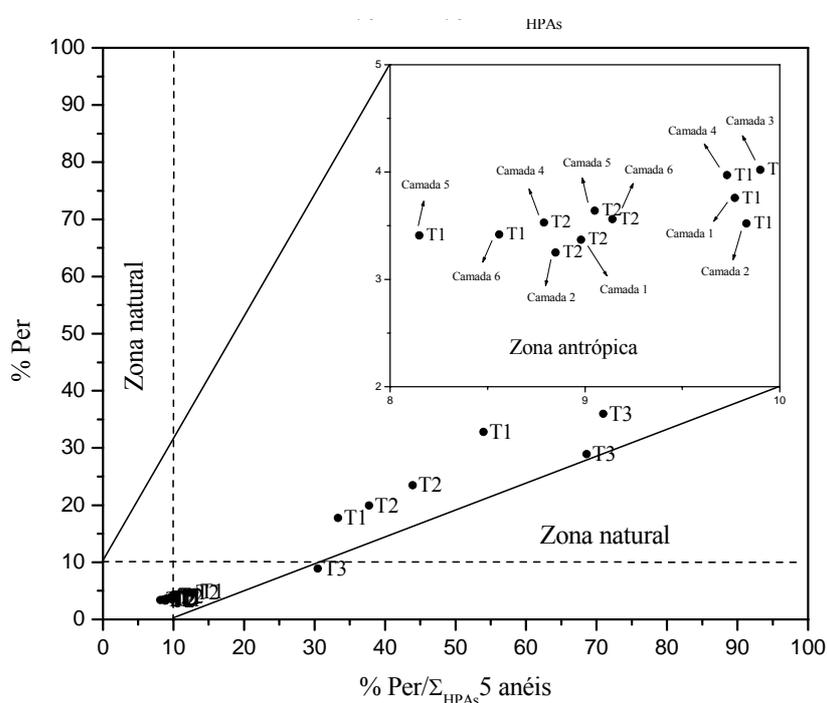


Figura 20. Estimativa de fonte para o rio Ceará utilizando razão molecular

No ponto T3, a montante do lixão do Jangurussu é observada ausência de aporte antrópico. Esta área apesar de contar com um tráfego intenso de veículos de médio e grande porte é caracterizada por ser residencial, e como não é comum à existência de constituintes de petróleo em efluente doméstico, era esperada a ausência de poluentes indicadores de aporte antrópico.

No rio Ceará somente no ponto T4 (foz do rio Ceará) camadas de 1 a 5 (topo a 25 cm), exceto camada 3, foram verificados aportes antrópicos. Comparando com a foz do rio

Cocó, isto é esperado uma vez que o rio Cocó atravessa uma boa parte da cidade de Fortaleza, principalmente em áreas de alto poder aquisitivo, e conseqüentemente de grande fluxo automobilístico, diferentemente do rio Ceará. Além do mais, o rio Cocó é circundado por grande número de ruas e avenidas pavimentadas, e que em períodos de chuva, drenam a água para a calha do respectivo rio, carreando assim poluentes produzidos a partir das atividades urbanas (*runoff* urbano).

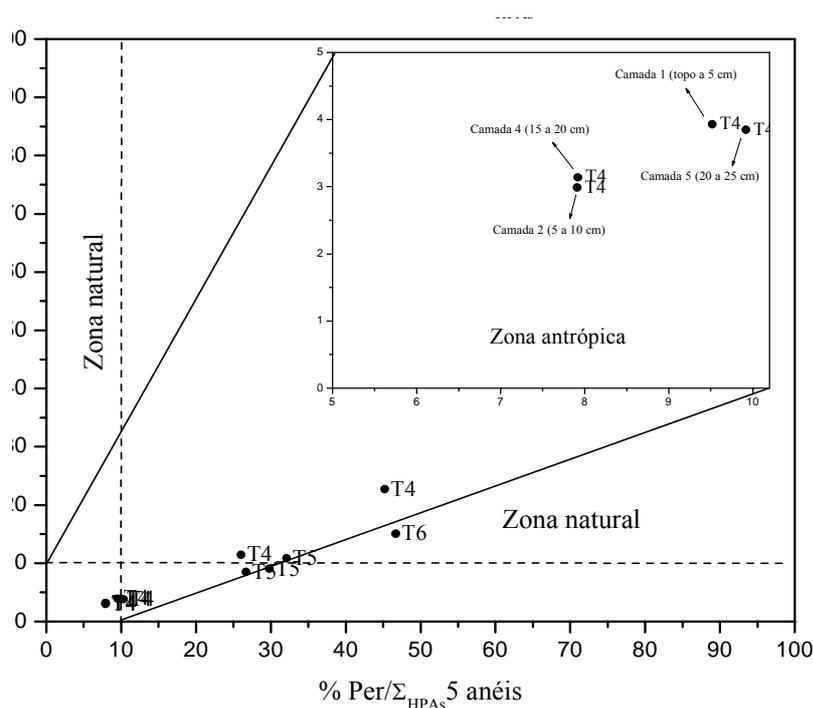


Figura 21. Estimativa de fonte para o rio Ceará utilizando razão molecular

A análise de componentes principais (PCA) foi utilizada nos dados com intuito de distinguir entre os locais com menor e maior influência antrópica, os quais podem ser considerados como os locais mais próximos dos níveis naturais e menos impactados.

A PCA, efetuada através do programa SPSS versão 14, foi realizada a partir de dados normalizados. Foi gerado um conjunto de dados com 14 variáveis e 45 amostras, o que forneceu um total de 630 observações.

A PCA indicou que 90,7% da variância total dos dados são explicados por duas componentes principais (Comp1 e Comp2). A Comp1 e a Comp2 representam respectivamente, 80,2 e 10,5 % da variância total. A Figura 22a mostra a existência de dois

grupos distintos (grupo 1 e grupo 2). O fator 1 (Comp1) explicou 80,2% da variância dos dados. Os HPAs dividiram-se em dois grupos. Um deles é formado por Nap, Ace+Acy, Fl, Phen, Ant, BaA, Chry, BbF, BkF, BaP, IncdP, DahA e BghiP com pesos positivos e o outro pelo HPA Per com peso negativo. Excluindo o Fl, os outros HPAs com pesos positivos apresentaram peso acima de 0,849, indicando forte correlação entre si, ou seja nesse estudo são provenientes da mesma fonte emissora.

O fator 2 (Comp2) explicou 10,5% da variância total. Os HPAs neste fator também se dividem em dois grupos com pesos positivos. Entretanto, o Nap, Ace+Acy, Phen, Ant, BaA, Chry, BbF, BkF, BaP, IncdP, DahA e BghiP se correlacionam melhor com a Comp1. O Fl se correlaciona com ambas componentes principais, entretanto o Per apenas com a Comp2.

Como pode ser visto na Fig. 22a, dois grupos distintos são formados. O grupo 1 representado pelo Per e o grupo 2 pelos outros HPAs. Desta forma, a Comp1 pode ser designada como a componente principal antrópica dos HPAs, provavelmente proveniente da queima de combustíveis fósseis, e a Comp2 como a componente principal natural, levando-se em consideração que o Per é formado a partir de processos de diagênese (Silliman *et al.*, 1998; Jiang *et al.*, 2000 ; Silliman *et al.*, 2000; Silliman *et al.*, 2001).

Uma maneira de examinar a relação entre similaridade de causas com fatores na componente principal, é calculando a carga dos fatores (*factor loading*). A PCA revelou que 90,5% da variância total dos dados são explicados por duas componentes principais (Fig. 22b). A Comp1 e a Comp2 representam respectivamente, 49,5 e 41,0% da variância total.

Cruzando as informações da Figura 22a com a da Figura 22b é verificado que a maior parte das camadas investigadas dos pontos T3, T5 e T6 são correlacionadas com o Per (grupo 1, Fig. 22a). Entretanto, os pontos T1, T2, T4 e as três primeiras camadas do T5 são correlacionados com os HPAs considerados antrópicos (grupo 2, Fig. 22a).

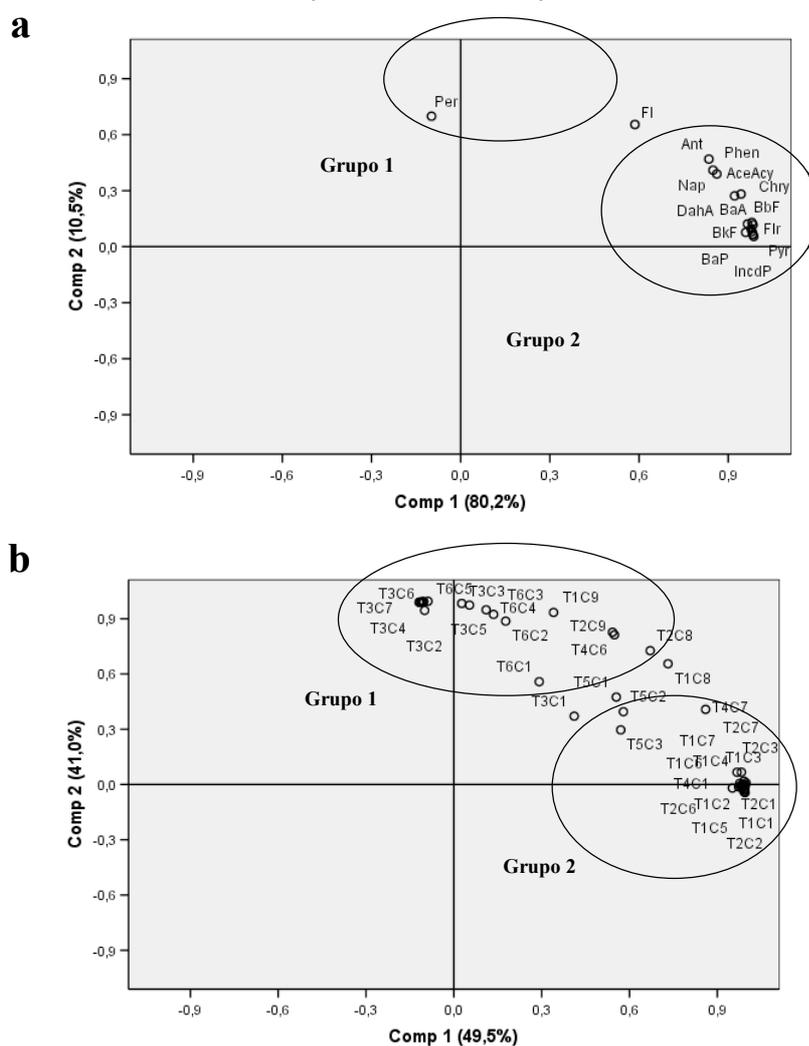


Figura 22. Resultado da PCA de HPAs em sedimentos apresentados na forma de escores (a) e carga (b).

Em ambos os modelos utilizados para distinguir entre aporte antrópico de natural e, conseqüentemente, verificar áreas mais impactadas (índice molecular e PCA) foi verificada concordância entre os dois métodos, os pontos T1, T2 e T4 são aqueles com aporte antrópico bem definido e mais impactados. Utilizando a PCA, foi verificado que o ponto T5 (Tapebas) apresenta uma particularidade, as três primeiras camadas (sedimentos depositados recentemente), são enriquecidas com HPAs provenientes de aportes antrópicos. Este fato pode ser reflexo do impacto promovido pelo desenvolvimento para aquele lado da cidade, demonstrando que o aumento no fluxo de automóveis fica registrado no sedimento.

#### 4.4.3 Fonte petrogênica versus pirolítica

Apesar de algumas evidências do aporte antrópico de HPAs em alguns pontos dos rios Cocó e Ceará, outras razões moleculares podem ser utilizadas para auxiliar na distinção do tipo de fontes emissoras (petrogênica ou pirolítica). Em virtude de diferenças nas propriedades termodinâmicas e características cinéticas de alguns HPAs, é possível estabelecer com precisão a fonte dos compostos para os sedimentos (Benlahcen *et al.*, 1997; Baumard *et al.*, 1998; Tam *et al.*, 2001; Yim *et al.*, 2005). Processos envolvendo alta temperatura tal como combustão da matéria orgânica (processo pirolítico) gera HPAs com baixa razão Phen/Ant  $< 10$ , enquanto a lenta maturação da matéria orgânica durante a catagênese (processo petrogênico) leva à alta razão Phen/Ant  $> 10$  (Benlahcen *et al.*, 1997; Baumard *et al.*, 1998). Da mesma forma a razão Flr/Pyr  $> 1$  e Flr/Pyr  $< 1$ , origem pirolítica e petrogênica, respectivamente (Benlahcen *et al.*, 1997; Baumard *et al.*, 1998).

Conforme plotado nas Figuras 23 e 24 todos os pontos apresentam como fonte primária proveniente de processo pirolítico para os sedimentos dos rios estudados. Entretanto um número considerável de camadas para ambos os rios exibem fontes mistas (Phen/Ant  $< 10$  e Flr/Pyr  $< 1$ ). Este comportamento também é verificado em outros rios próximos a centros urbanos, bem como em locais de atividades relacionadas a manuseio e transporte de petróleo e derivados (Tam *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2005; Yim *et al.*, 2005; Colombo *et al.*, 2006; Vane *et al.*, 2007).

Yim *et al.* (2005), sugerem que este comportamento deve ser relacionado com a procedência da fonte energética utilizada. Segundo os autores o produto de combustão do carvão Europeu e Americano produz razão de Flr/Pyr  $> 1$ , diferentemente do carvão Australiano (razão Flr/Pyr entre 0,3-0,7). Outro fato é que o comportamento pode ser reflexo de processos relacionados à dinâmica dos HPAs na atmosfera (Liu *et al.*, 2005). Vane *et al.* (2007) descrevem que este comportamento é típico de regiões com aporte de várias fontes como industrial, combustão de derivados de petróleo, queima de carvão e *runoff* urbano. Desta forma os dados sugerem que apesar da pirólise ser a fonte primária de HPAs para os rios fortalezenses, o *runoff* urbano não pode deixar de ser considerado como contribuinte no aporte de HPAs.

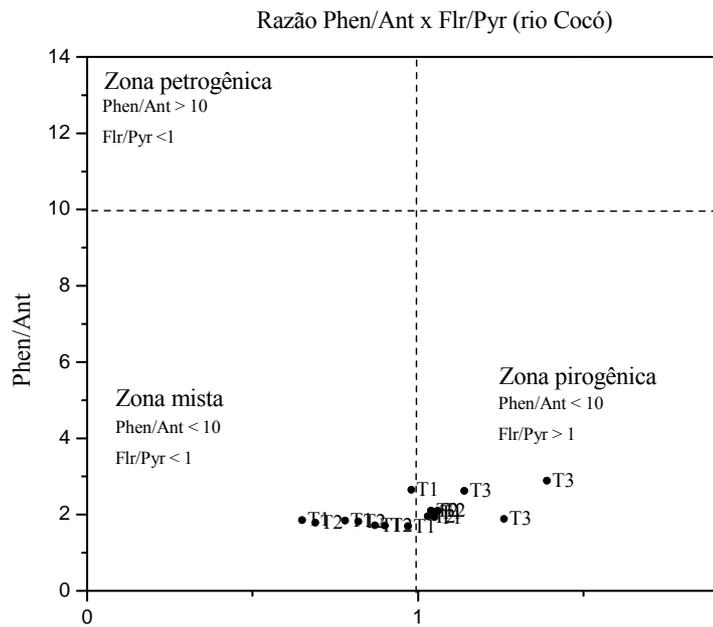


Figura 23. Razão Phen/Ant versus Flr/Py encontrado nos sedimentos do rio Cocó

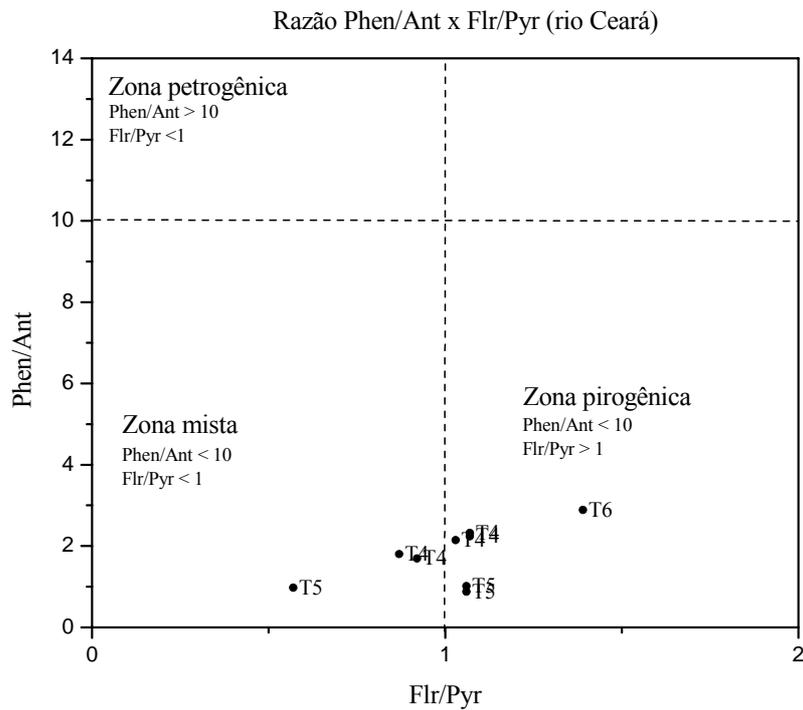


Figura 24. Razão Phen/Ant versus Flr/Py encontrado nos sedimentos do rio Ceará

Conforme verificado acima, somente nos testemunhos amostrados próximo à ponte do Iguatemi e em ambos as fozes dos rios Cocó e Ceará, indicaram contaminação primária por processos pirolíticos, principalmente nas camadas mais recentes de sedimentos. Yunker *et al.* (2002) utilizaram razões de massa moleculares de HPAs em conjunto para diferenciar entre vários tipos de fontes.

A razão  $\text{Ant}/\Sigma_{\text{HPAs}} 178$  corresponde à razão entre o Ant e a soma dos isômeros de peso molecular 178 (Phen e Ant). Como o Phen é menos estável termodinamicamente do que Ant, valores baixos desta razão indicam fontes petrogênicas, enquanto os maiores valores relacionam-se a processos de combustão. Valores de  $\text{Ant}/\Sigma_{\text{HPAs}} 178 < 0,10$  é indicativo de petróleo (óleo cru, combustíveis, diesel e querosene) enquanto  $\text{Ant}/\Sigma_{\text{HPAs}} 178 > 0,10$  indica a predominância de processos de combustão de combustíveis fósseis (queima de diferentes tipos de carvão, biomassa e óleo crus). Os valores de  $\text{Ant}/\Sigma_{\text{HPAs}} 178$  entre 0,10 e 0,20 podem ser associados com a queima e introdução de alguns tipos de óleo diesel, combustíveis, óleo de xisto e de petróleo bruto, embora valores de  $\text{Ant}/\Sigma_{\text{HPAs}} 178 < 0,10$  sejam mais associados com estas fontes (Yunker *et al.* (2002).

A razão  $\text{Flr}/\Sigma_{\text{HPAs}} 202$  corresponde à razão entre o Fl e a soma dos isômeros de peso molecular 202 (Fl e Pyr). Como o Pyr é menos estável termodinamicamente do que o Fl, os valores menores desta razão sugerem fontes associadas ao petróleo, enquanto os maiores valores indicam processos de combustão. Os valores inferiores a 0,50 para esta razão foram associados a petróleo e derivados, entretanto, valores entre 0,4 e 0,50 são indicativos de combustão de gasolina, diesel, petróleo bruto e emissões provenientes de carros e caminhões. Os valores superiores a 0,50 são associados a processos de combustão de querosene, de biomassa vegetal e da maioria dos tipos de carvão (vegetal, coque e betuminoso) (Yunker *et al.*, 2002).

A razão  $\text{BaA}/\Sigma_{\text{HPAs}} 228$  corresponde a concentração do BaA com a soma das concentrações dos isômeros de peso molecular 228 (BaA e Chry). Como BaA é termodinamicamente mais estável do que Chry, valores baixos desta razão sugerem fontes associadas a petróleo, enquanto os valores maiores apontam para processos de combustão. Os valores da razão  $\text{BaA}/\Sigma_{\text{HPAs}} 228 < 0,20$  são associados a fontes petrogênicas. Não é possível discriminar a fontes dos HPAs quando o valor desta razão varia entre 0,20 e 0,35,

enquanto valores superiores a 0,35 são associados a processos de combustão de petróleo e derivados, bem como de biomassa (Yunker *et al.*, 2002).

A razão  $\text{IncdP}/\Sigma_{\text{HPAs}} 276$  corresponde a razão entre o IncdP e a soma dos isômeros de peso molecular 276 (IncdP e BghiP). O BghiP é menos estável termodinamicamente do que seu respectivo isômero, assim valores menores desta razão sugerem fontes associadas ao petróleo, enquanto os processos de combustão são representados por valores mais altos desta razão. Para a razão  $\text{IncdP}/\Sigma_{\text{HPAs}} 276$ , os valores inferiores a 0,20 são atribuídos a fontes petrogênicas (petróleo bruto e diferentes tipos de óleos derivados). A combustão de gasolina, querosene, diesel e óleos crus geram valores desta razão entre 0,20 e 0,50, enquanto valores superiores a 0,50 correspondem a processos de combustão envolvendo biomassa vegetal e carvão (Yunker *et al.*, 2002).

Analisando a plotagem dos gráficos das Figuras 25 e 26, podemos verificar que em ambos os rios Cocó e Ceará, a maior parte das camadas dos testemunhos investigados, apontam para fonte proveniente da combustão de petróleo e seus derivados, bem como para a queima de madeira e carvão (processos pirolíticos).

Mais de 90% dos dados estão na zona de combustão de petróleo e combustão de carvão e madeira, para ambos os sedimentos dos dois rios estudados (Figs 25 e 26). Isto era esperado em vista que a cidade de Fortaleza apresenta uma considerável frota veicular e diversos setores ainda utilizam o carvão e madeira como fonte de energia, reforçando os dados de fontes de HPAs encontrados na atmosfera de Fortaleza. Assim podemos verificar que o produto da queima de combustíveis fósseis e de outras fontes de energia, utilizado na área de Fortaleza, estão poluindo os dois principais rios da cidade, através de deposição atmosférica e *runnoff* urbano.

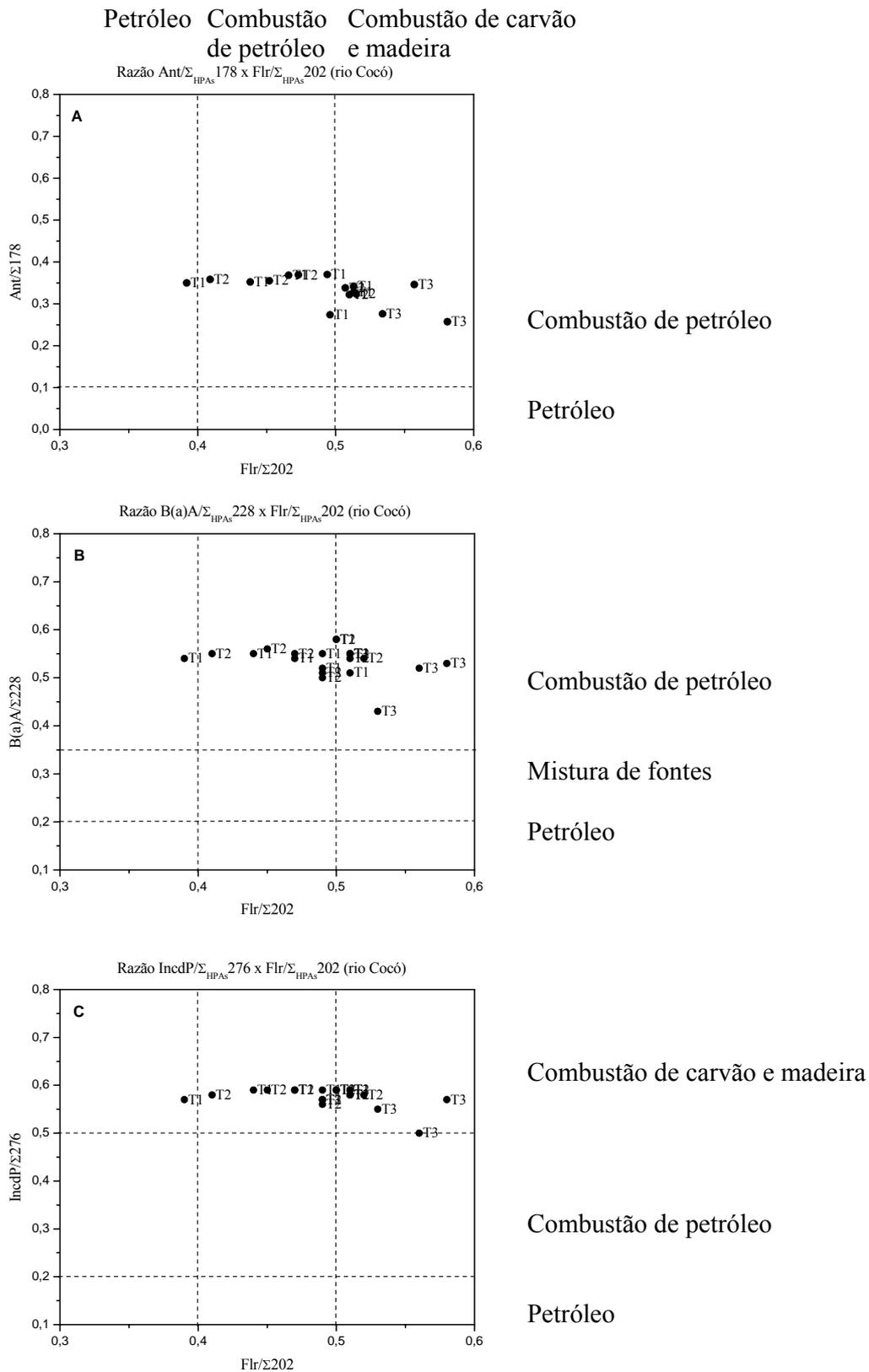


Figura 25. Razão de HPAs e suas respectivas fontes em sedimentos do rio Cocó

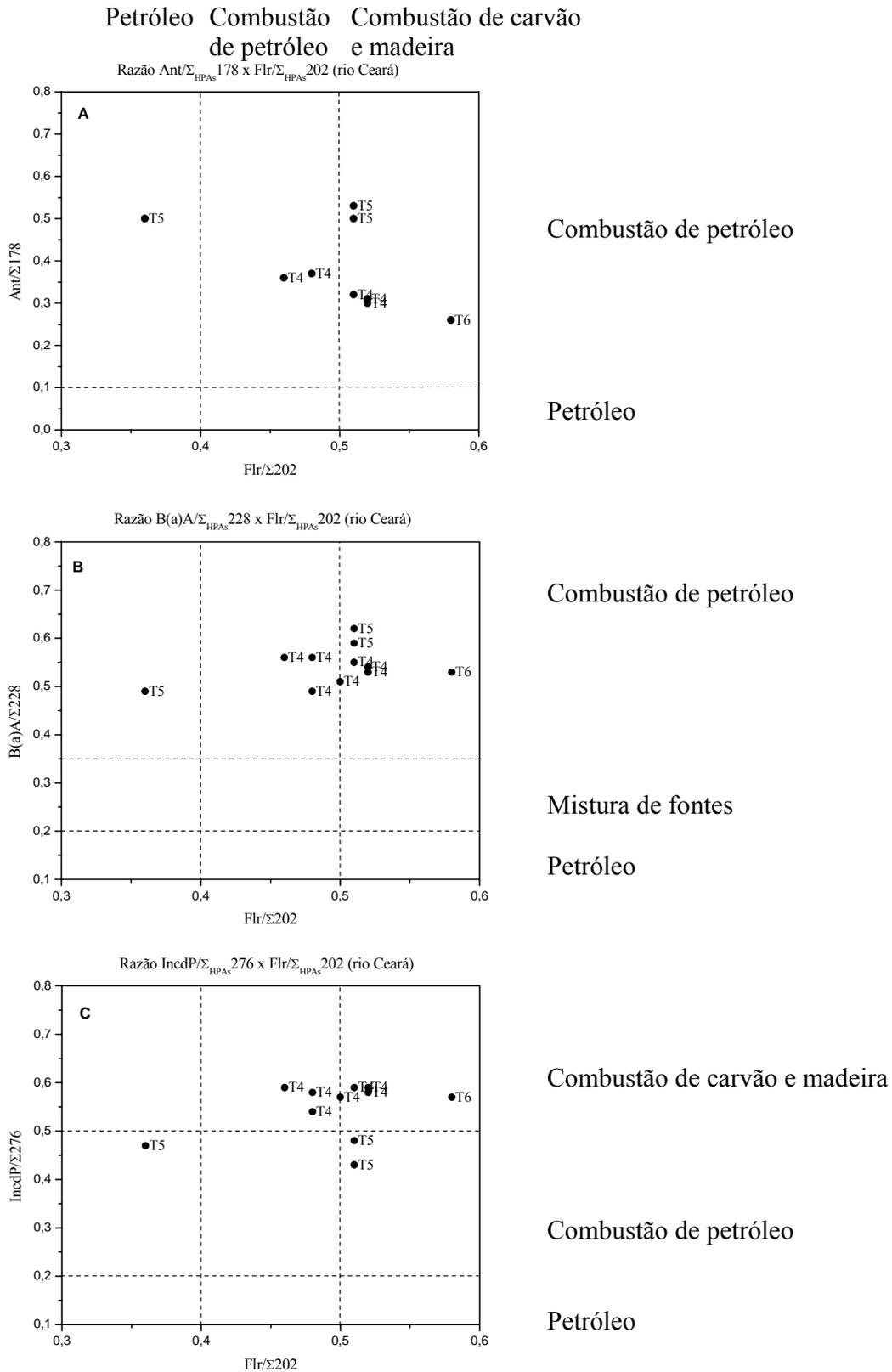


Figura 26. Razão de HPAs e suas respectivas fontes em sedimentos do rio Ceará

#### 4.4.4 Caracterização granulométrica e correlação entre $C_{org}$ e HPAs

Os processos que controlam os níveis de HPAs e sua distribuição em sedimentos são complexos. Entre os principais fatores estão as propriedades químicas dos compostos orgânicos, embora alguns estudos apontem que a composição dos sedimentos, em termos de carbono orgânico e argilas, também influenciem no aumento dos níveis de HPAs (Witt, 1995).

Nos anexos 8 a 13 encontram-se os resultados da caracterização granulométrica dos sedimentos dos rios Cocó e Ceará, bem como a correlação entre o teor de  $C_{org}$ , o  $\Sigma_{HPAs}$  e os níveis de Per nos testemunhos coletados. Como pode ser verificado, não foi observada satisfatória correlação entre os níveis de  $C_{org}$ , o  $\Sigma_{HPAs}$  e os níveis de Per, exceto nos pontos T1( $C_{org} \times Per$  e  $C_{org} \times \Sigma_{HPAs}$ ) e T3 ( $C_{org} \times \Sigma_{HPAs}$ ). Outros estudos também relatam a falta de correlação entre  $C_{org}$  e a concentração de HPAs em sedimentos (Tam *et al.*, 2001). Botelho e Calva (1998) demonstraram que a concentração de HPAs em sedimentos foi independente do conteúdo de  $C_{org}$ . A falta de afinidade entre  $C_{org}$  e HPAs também foi reportado no material particulado suspenso (Coakley *et al.*, 1993). Alguns estudos sugerem que a distribuição e concentração de HPAs em sedimentos devem ser determinadas mais por aporte direto, e não pelo tipo de sedimento encontrado no local (Raoux e Garriges, 1991; Coakley *et al.*, 1993; Tam *et al.*, 2001). Além do mais, Simpson *et al.* (1996) mostraram que a relação entre os níveis de HPAs e  $C_{org}$  foi significativa para locais altamente contaminados, o que não é o caso dos sedimentos dos rios Cocó e Ceará.

### 4.5 Avaliação de HPAs na atmosfera de Fortaleza

#### 4.5.1 Concentração e fluxo deposicional de HPAs na PLA

A concentração dos HPAs individuais na PLA variou de nd a  $133,9 \text{ ng.L}^{-1}$  (Flr) e o somatório da concentração de HPAs ( $\Sigma_{HPAs}$ ) variou de 202,7 a  $646,5 \text{ ng.L}^{-1}$  (Anexo 14). A média do  $\Sigma_{HPAs}$  na PLA encontrado na cidade de Fortaleza ( $582,3 \text{ ng.L}^{-1}$ ) está acima de área rural tal qual *Chesapeake Bay*–EUA ( $12,17 \text{ ng.L}^{-1}$ ; Dickhut e Gustafson, 1995), entretanto é menor que a concentração relatada na cidade de Paris-França ( $995,0 \text{ ng.L}^{-1}$ ; Ollivon *et al.*, 2002).

O fluxo médio de HPAs individual na PLA ( $F_{PLA}$ ) variou de nd a  $0,87 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{mês}^{-1}$

( $\Sigma_{\text{HPAs}} = 5,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mês}^{-1}$ ) (Tabela. 16). Devido à ausência de fluxos de HPAs em cidades brasileiras, nós comparamos nossos resultados com outras regiões de climas diferentes (Tabela 16). O fluxo médio do somatório da concentração de HPAs ( $\Sigma_{\text{HPAs}}$ ) na cidade de Fortaleza foi aproximadamente à metade do relatado por Kiss *et al.* (2001) e de 4 a 27 vezes menor que em áreas urbana-industriais (Tabela 16). Variação no fluxo de HPAs entre regiões de clima tropical e climas mais frios, pode ser atribuída a várias razões (Kiss *et al.*, 2001). Condições meteorológicas no inverno de regiões frias podem promover menores inversões térmicas, apresentando também menores intensidades de sol, e conseqüentemente, menor concentração de radicais OH e menor eficiência de decomposição fotoquímica, favorecendo assim, a acumulação de poluentes na atmosfera (Hoyau *et al.*, 1996). Altas deposições de HPAs encontradas em regiões que neva, podem ser explicadas devido a maiores áreas superficiais dos flocos de neve (Hoff *et al.*, 1998). Nevadas podem remover partículas de 0,2 a 2,0  $\mu\text{m}$  e a “limpeza” da atmosfera é de 5 a 10 vezes mais eficiente que por eventos de chuva (Franz e Eisenreich, 1998).

Tabela 16. Fluxo de HPAs em Fortaleza e em outros locais ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mês}^{-1}$ )

HPAs	Massachusetts -EUA <sup>1</sup>	Bursa-Turquia <sup>2</sup>	Tihany-Hungria <sup>3</sup>	Fortaleza <sup>4</sup>
Nap	-	-	-	Nd
Acy +Ace	0,29	7,65	-	Nd
Fl	0,16	3,30	0,76	0,37
Phen	0,13	30,00	3,33	0,69
Ant	0,37	2,34	0,10	Nd
Flr	0,10	33,00	1,90	0,87
Pyr	1,46	19,80	2,20	0,69
BaA	1,19	2,85	0,13	Nd
Chry	2,25	18,00	0,36	0,67
BbF	2,34	3,00	0,56	0,46
BkF	8,92	2,94	0,20	0,43
BaP	0,05	2,55	0,30	0,40
IncdP	5,45	3,00	-	0,58
DahA	1,62	1,65	0,16	Nd
BghiP	-	8,40	0,40	0,49
<b><math>\Sigma_{\text{PAHs}}</math></b>	<b>24,3</b>	<b>138,5</b>	<b>10,4</b>	<b>5,6</b>

Fonte: 1. Golomb *et al.* (1997); 2. Esen *et al.* (2007); 3. Kiss *et al.* (2001) e 4. Este estudo

#### 4.5.2 Distribuição espacial

A distribuição de HPAs baseado no somatório da concentração de HPAs ( $\Sigma_{HPAs}$ ) foi calculada utilizando o modelo de *Kriging* do Surfer 7 (Golden software) (Fig. 27). Baseado na distribuição espacial do  $\Sigma_{HPAs}$  na área metropolitana de Fortaleza (Fig. 27), os níveis aumentam da periferia para a zona central da cidade.

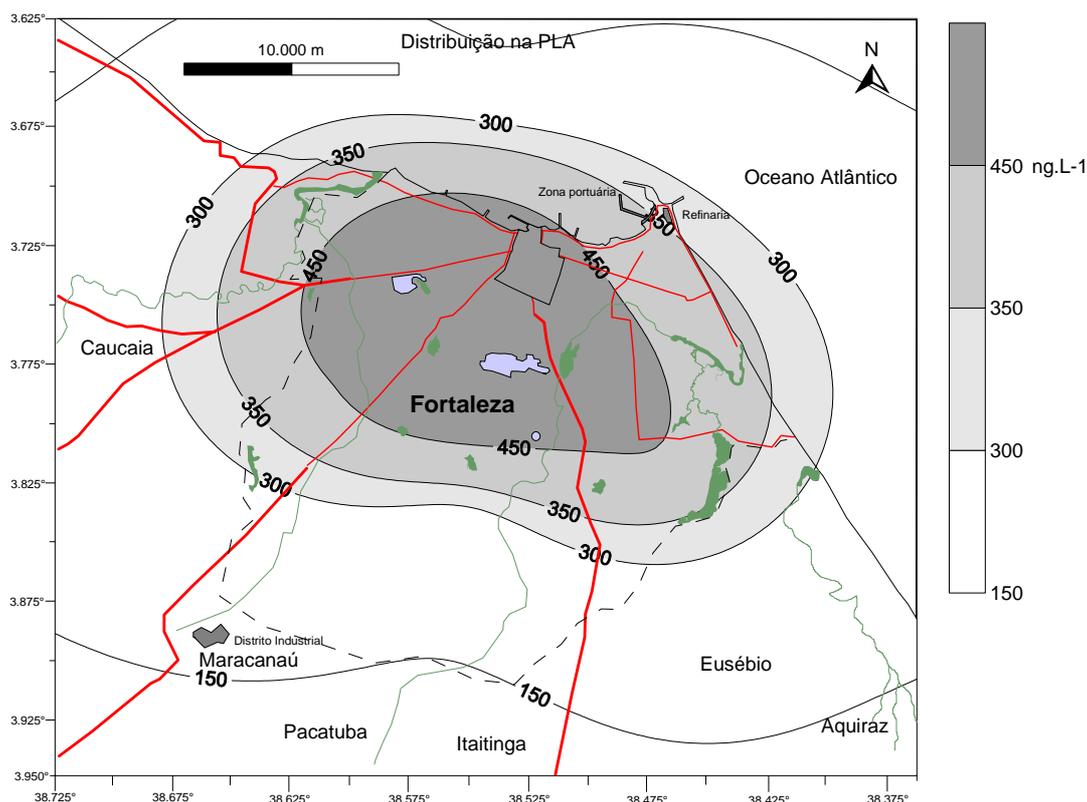
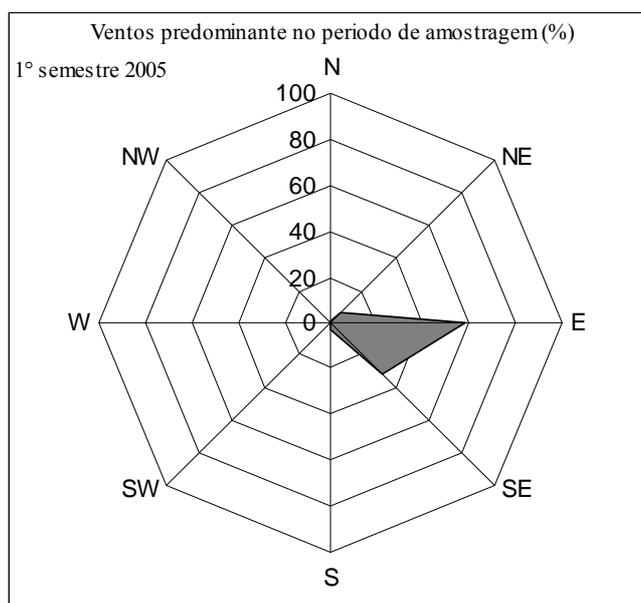


Figura 27. Distribuição espacial da concentração de HPAs na PLA

A análise da distribuição espacial de HPAs mostrou que a pluma de maior concentração é mais intensa na zona central da cidade de Fortaleza (Fig. 27). A região metropolitana de Fortaleza apresenta, além de fontes difusas (acima de 540.000 veículos), fontes pontuais como as zonas de refino de petróleo (à nordeste) e industrial de Maracanaú (à sudoeste). Segundo Stohl (1996), levando-se em consideração a direção predominante do vento e sua velocidade, existe uma grande correlação entre a zona de influência antrópica (fontes pontuais) e a zona receptora deste aporte. Contudo outros estudos apontam para a necessidade de avaliar outros parâmetros meteorológicos e aplicar modelos

matemáticos de trajetórias (Kreis *et al.*, 1999; Lee e Ashbaugh, 2007). Levando-se em consideração a predominância da direção do vento na área de estudo no período de amostragem (leste e sudoeste, Fig. 28), essas duas fontes pontuais podem contribuir de forma muito discreta no aporte de poluentes para a zona de maior concentração de HPAs. Assim os dados encontrados neste estudo sugerem que a concentração que produz a distribuição espacial de HPAs deve ser originada no próprio local (emissão veicular) e em menor proporção transportada de zonas com potenciais antrópicos.



Fonte: Estação meteorológica do Campus do Pici - Departamento de Engenharia Agrícola

Figura 28. Rosa dos ventos no período de amostragem

A existência de *canyons* urbanos (corredores de edificações altas, separados por ruas estreitas) aliada ao grande fluxo automobilístico é a principal causa da formação do efeito de ilha de calor na cidade de Fortaleza (Malveira, 2003) e em outros centros urbanos (Sarrat *et al.*, 2006; Solecki *et al.*, 2006). Ilha de calor é um efeito comum nos principais centros urbanos (Sarrat *et al.*, 2006). É formada principalmente pela substituição de áreas verdes por superfícies pavimentadas, e agravada devido à emissão de poluentes nas ruas, bem como por outras atividades urbanas (Crutzen, 2004).

Até mesmo massas de ar, tais como brisas oceânicas e episódios de anticiclones, não são suficientes para a dispersão de poluentes, ou diminuição do efeito de ilha de calor em centros urbanos com topografia complexa (Kambezidis *et al.*, 1995; Sarrat *et al.*, 2006).

Isto é devido as massas de ar com alta turbulência transpassam vários metros acima das edificações, não arrastando os gases e partículas, as quais depois de emitidas permanecem aprisionadas nas zonas dos *canyons* urbanos (Louka *et al.*, 1998).

Embora as plumas de maiores concentrações de HPAs encontradas neste estudo estejam dentro da zona de ilhas de calor relatada por Malveira (2003), estudos complexos envolvendo modelos físicos e químicos são necessários para verificar se a topografia é responsável pela diminuição na dispersão de poluentes emitidos nas ruas das cidades (Vardoulakis *et al.*, 2003). Apesar de nenhum estudo ter avaliado o efeito de *canyons* urbanos na dispersão de poluentes na cidade de Fortaleza, os dados apontam que a distribuição espacial da pluma na zona central da cidade é devida ao grande fluxo de carros e topografia favorável para a concentração dos poluentes emitidos nesta zona.

#### 4.5.3 Estimativa de fontes de HPAs para a atmosfera

Na Tabela 17 estão algumas das razões de HPAs mais usadas na estimativa de fontes na atmosfera, e a Tabela 18 apresenta as razões de HPAs na PLA encontradas neste estudo e em outros locais.

As razões moleculares de Flr/(Flr+Pyr) (0,56) e BaP/(BaP+Chry) (0,37), encontradas neste estudo indicam a significativa contribuição da exaustão de gasolina e diesel respectivamente, baseado nas razões encontradas por Simcik *et al.* (1999); Tsapakis *et al.* (2002) Stroher *et al.* (2007); (Tab. 17), embora a razão molecular Flr/(Flr+Pyr) também pode indicar a contribuição da queima de carvão (Simcik *et al.*, 1999; Stroher *et al.*, 2007).

As razões moleculares de Bghi/IncdP (0,90), BaP/BghiP (0,81) e IncdP/(IncdP+BghiP) (0,53), devem ser atribuídas às emissões provenientes da queima de madeira, óleo diesel, gasolina e carvão (Li e Kamens, 1993; Simcik *et al.*, 1999; Stroher *et al.*, 2007).

Tabela 17. Razões moleculares de HPAs atribuídas a fontes específicas

	BaA/BaP	Bghi/IncdP	BaA/Chry	BaP/BghiP	Flr/(Flr+PYR)	IncdP/(IncdP+BghiP)	BaP/(BaP+Chry)
Exaustão de Gasolina	0,5-0,7 <sup>2</sup>	3,5-3,8 <sup>2</sup>	0,28-1,2 <sup>6</sup>	1,27 <sup>4</sup>	0,43 <sup>5</sup> 0,40-0,60 <sup>7</sup>	0,5 <sup>6</sup>	0,09-0,22 <sup>7</sup>
Exaustão de Diesel	0,9-1,7 <sup>2</sup>	1,1-1,2 <sup>2</sup>	0,17-0,36 <sup>6</sup>	0,46-0,81 <sup>6</sup>			0,35 <sup>7</sup>
Combustão de Madeira	1,0 <sup>2</sup> 0,1 <sup>1</sup>	0,8 <sup>2</sup>	0,93 <sup>6</sup>		0,67 <sup>3</sup>	0,69 <sup>3</sup>	0,48 <sup>3</sup>
Combustão de Carvão			1,0-1,2 <sup>3</sup>	0,9-6,6 <sup>3</sup>	0,58 <sup>3</sup>	0,53-0,56 <sup>3</sup>	

Fonte: 1. Khalili *et al.* (1995); 2. Li e Kamens (1993); 3. Stroher *et al.* (2007); 4. Masclet *et al.* (1987); 5. Sicre *et al.* (1987); 6. Simcik *et al.* (1999) e 7. Tsapakis *et al.* (2002).

Tabela 18. Razões moleculares deste estudo e de outros locais

	Bghi/ IncdP	BaP/BghiP	Flr/(Flr+PYR)	IncdP/(IncdP+BghiP)	BaP/(BaP+Chry)
Santiago, Chile <sup>1</sup>			0,41 ± 0,10	0,32	
São Paulo, Brasil <sup>2</sup>	0,90				
São Paulo, Brasil <sup>3</sup>					0,49
Rio de Janeiro, Brasil <sup>4</sup>			0,34-0,45		
Campo Grande, Brasil <sup>5</sup>			0,56-0,67		
Fortaleza, Brasil <sup>6</sup>	0,90±0,08	0,81±0,27	0,56±0,09	0,53±0,02	0,37±0,04

Fonte: 1. Kavouras *et al.* (1999); 2. De Martinis *et al.* (2002); 3. Vasconcellos *et al.* (2003); 4. Miguel e Pereira (1989); 5. Stroher *et al.* (2007); 5. Oanh *et al.* (2000); 6. PLA.

Os resultados, apesar de preliminares, indicam que emissões veiculares são as principais fontes de HPAs para a atmosfera de Fortaleza. Contudo, razões de HPAs emitidos provenientes da combustão de madeira foram encontrados. Isto se deve a duas possíveis causas, o transporte do produto de queimadas proveniente de áreas rurais ou o uso de madeira como fonte de energia em atividades comerciais em Fortaleza, principalmente panificadoras e restaurantes. Razões moleculares de HPAs referente a carvão também foram encontradas. Estima-se que aproximadamente quarenta sacas de carvão sejam utilizadas por semana em uma única churrascaria de Fortaleza. Assim esta atividade econômica parece contribuir na emissão de poluentes para atmosfera.

A comparação entre as razões calculadas neste estudo e aquelas encontradas em outras cidades do Hemisfério Sul, tais como São Paulo, Rio de Janeiro, Santiago do Chile e Campo Grande não mostram grande padrão de similaridade na emissão (Tab. 18). O uso de gás natural, biodiesel, etanol puro e mistura de gasolina/etanol na frota veicular brasileira, deve resultar em diferentes padrões de emissões de HPAs, principalmente quando comparado a outros continentes (De Martinis *et al.*, 2002). A cidade de Fortaleza apresenta uma mistura de tipos de veículos, a qual variedades de combustíveis são usados. Infelizmente, não há estudos suficientes sobre a emissão de HPAs provenientes da exaustão de veículos em áreas urbanas brasileiras, e por esta razão os dados a respeito das fontes emissoras de HPAs na atmosfera de Fortaleza são ainda muito limitados e de difícil interpretação.

## 5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O programa de temperatura elaborado para a separação e resolução dos picos foi eficiente para separar os HPAs estudados, bem como os padrões internos e *surrogates*, exceto os HPAs acenafteno e acenaftileno, os quais co-eluíram e, desta forma, foram quantificados juntamente. A precisão, estimada através do *CV*, mostrou que o método de padrão interno apresenta precisão menor que 10%. A fidelidade baseada no *CV*, encontrada foi menor que 5% enquanto que para a repetibilidade, o valor foi bem abaixo de 1%, sendo considerado satisfatório para a quantificação de HPAs. A linearidade na quantificação dos HPAs foi de 0,2 a 20  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  e o limite de detecção e quantificação variaram de 0,20 a 0,50  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  e de 0,66 a 1,70  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

Ambos os sistemas de solventes utilizados na extração de HPAs provenientes de sedimentos, apresentaram recuperação satisfatória. Em virtude da menor toxicidade e risco ocupacional, o sistema hexano/acetona apresentou mais vantagens frente ao DCM/acetona. A eficiência na recuperação dos procedimentos de *clean-up* estudados, não apresentou diferenças significativas. Assim, para a determinação de HPAs em sedimento estuarino observou-se mais vantagens utilizando a técnica de ultra-som, hexano/acetona como solvente de extração, e *clean-up* com hexano e acetato de etila.

A otimização da técnica de SPE para análise de HPAs em matrizes ambientais aquosas, apresentou melhor recuperação quando utilizou-se acetona 30 % como co-solvente, vazão de percolação entre 10 e 15  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e 2 mL de acetona/THF como mistura de eluição. Não foi observado efeito matriz frente à recuperação de HPAs em amostras de precipitação líquida atmosférica e água superficial marinha, porém, foi observado um decréscimo na recuperação dos HPAs de maiores massas moleculares em água superficial de rio. A técnica de SPE apresentou satisfatória eficiência na recuperação e reprodutibilidade frente à comparação com o método padrão, além de reduzido consumo de solvente e facilidade na etapa do preparo da amostra.

Baseado na distribuição espacial da concentração de HPAs na área metropolitana de Fortaleza, os níveis aumentam da periferia para a zona central da cidade e a pluma de maior concentração é mais intensa na zona central da cidade. Os dados sugerem que a concentração que produz a distribuição espacial de HPAs é originada no local e em menores proporções transportado de outras zonas. Isto pode ser devido ao grande fluxo de carros e topografia favorável para a concentração dos poluentes emitidos nesta zona. A estimativa da contribuição de fontes emissoras, apesar de preliminar, mostrou que as fontes exaustoras de

gasolina, diesel, madeira e carvão são as principais fontes de HPAs para a atmosfera.

Em todos os locais onde foram estudados os sedimentos de rios, a tendência na variação do  $\Sigma_{\text{HPAs}}$  foi semelhante. Os níveis do  $\Sigma_{\text{HPAs}}$  diminuem em direção ao fundo dos testemunhos, mostrando que no passado a poluição era menor que os dias atuais.

Os dados mostram que a cidade de Fortaleza apresenta níveis de HPAs nos sedimentos dos seus principais rios, próximos aos de cidades com grau de desenvolvimento industrial, no setor petroquímico, superior. Os níveis são classificados como baixos e médios, entretanto os dados revelam que efeitos adversos podem ser ocasionalmente observados em organismos aquáticos.

Nos pontos próximos a áreas de grande fluxo automobilístico foi observado aporte antrópico proveniente de combustão de petróleo e seus derivados, bem como de carvão e madeira. Contudo é verificado que o produto da queima de combustíveis fósseis e outras fontes de energia são responsáveis pela poluição dos dois principais rios da cidade, através de deposição atmosférica e *runnoff* urbano.

### 5.1 Sugestões de trabalhos futuros

- Determinação de HPAs em amostragem simultânea da fração particulada, dissolvida e gasosa.
- Inventário de emissão das principais fontes de energia utilizadas na cidade de Fortaleza.
- Avaliação do potencial de dispersão de poluentes produzidos nas atividades urbanas.
- Caracterização de *canyons* urbanos utilizando variação de níveis de poluentes e modelos de dispersão.
- Histórico do aporte de HPAs nos principais rios de Fortaleza utilizando testemunhos sedimentares datados.
- Caracterização da contribuição de fontes utilizando biomarcadores geoquímicos.
- Avaliação dos níveis de HPAs em peixes, moluscos e crustáceos nas áreas estuarinas e de mangues da costa fortalezense.
- Determinação do fluxo de *runnoff* urbano para os principais corpos hídricos de Fortaleza.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adonis, M.; Martýnez,V.; Riquelme, R; Ancic, P.; González, G.; Tapia, R.; Castro, M.; Lucas, D.; Berthou, F.; Gil, L., Susceptibility and exposure biomarkers in people exposed to PAHs from diesel exhaust. *Toxicology Letters*, 2003, 144, pp 3-15.
- Aguasolos. EIA/RIMA. Ponte sobre o Rio Ceará e avenida de ligação à CE – 225 (consolidação). Fortaleza 1995: SUMOV/AGUASOLOS, v.1 e v.3.
- Andrade, C.F. Aplicação dos modelos hidrodinâmicos para estudar índices de poluição em rios urbanos em função dos seus parâmetros hidráulicos. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, 2003.
- APHA, 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater. Individual organic compounds- Part 6000, PAH 6440. 20<sup>th</sup> edition (CD).
- Applied Separations- Spe-ed. instructions manual, 2001.
- Aquino Neto, F.R.; Nunes, D.S.S.; *Cromatografia - princípios básicos e técnicas afins*, 1º ed , Editora Interciência: Rio de Janeiro. 2003, 10-30.
- Atlas dos manguezais do Nordeste do Brasil: Avaliação das áreas de manguezais dos Estados do Piauí, Ceará, Rio grande do Norte, Paraíba e Pernambuco. UFC/LABOMAR/SEMACE, 2006.
- Azevedo, D.A.; Moreira, L.S.; Siqueira, D.S., Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment* 1999, 33, 4987-5001.
- Banjoo, D.R.; Nelson, P.K., Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Journal Chromatography* 2005, 1066, 9-18.
- Baudo, R.; Giesy, J.; Muntau, H., *Sediments: chemistry and toxicity of in-place pollutants*. CRC press. Boca Raton, Florida 1990.
- 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.
- Baumard, P.; Budzinsky, H.; Garrigues, P.; Dizer, H; Hansen, P.D., Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments an mussels (*Mytilus edulis*) from the western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. *Marine Environmental Research* 1999, 47, 17-47.

- Benlahcen, K.T.; Chaoui, A.; Budzinski, H.; Bellocq, J.; Garrigues, P.H.; Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin* 1997, 34, 298-305.
- Berset, J.D.; Ejem, M.; Holzer, R.; Lischer, P.; Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples. *Analytica Chimica Acta* 1999, 383, 263.
- Berthouex, P.M.; Brown., *Statistic for environmental engineers*. Lewis Publishers. 2002, Boca Raton, USA.
- Bidleman, T.E., Atmospheric processes-Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning. *Environmental Science & Technology* 1988, 22, 361-367.
- Botelho, A.V.; Calva, L.G.B., Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Pueblo Viejo, Tamiahua, and Tampamachoco Lagoons in the Southern Gulf of México. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 1998, 60, 96-103.
- Bourotte, C.; Forti, M-C.; Taniguchi, S.; Bicego, M.C.; Lotufo, P.A., A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 2005, 39, 3799–3811.
- Brandão, R. L. *Sistema de Informações para Gestão e Administração Territorial da Região Metropolitana de Fortaleza – Projeto SINFOR: Diagnóstico Geoambiental e os Principais Problemas de Ocupação do meio físico da Região Metropolitana de Fortaleza*, 1995.
- Brito, E. M. S., Vieira, E. D. R., Torres, J. P. M.; Malm, O., Persistent organic pollutants in two reservoirs along the Paraíba do Sul-Guandu River system, Rio de Janeiro, Brazil. *Quimica Nova* 2005, 28, 941-946.
- Brorström-Lunden, E., Atmospheric deposition of persistent organic compounds to the sea surface. *Journal of Sea Research* 1996, 35, 81–90.
- Brunk, B.K.; Jirka, J.H.; Lion, L.W., Effects of salinity changes and the formation of dissolved organic matter coatings on the sorption of phenanthrene: implications for pollutant trapping in estuaries. *Environmental Science & Technology* 1997, 31, 119-125.
- Cavalcante, R.M.; Campelo, C.S.; Barbosa, M.J.; Silveira, E.R.; Carvalho, T.V.; Nascimento, R.F., Determination of carbonyl compounds in air and cancer risk assessment in an academic institute in Fortaleza, Brazil. *Atmospheric Environment* 2006, 40, 5701–5711.
- CCME - *Canadian Council of Ministers of the Environment; Canadian Environmental Quality Guidelines*, 1995. <http://www.ec.gc.ca>, (acessado em janeiro de 2007).

- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2000. Inventário estadual de resíduos sólidos domiciliares. São Paulo, 95 pp.
- Chen, G.; White, P.A.; The mutagenic hazards of aquatic sediments: a review. *Mutation Research* 2004, 567, 151-225.
- Coakley, J.; Nagy, E.; Serodes, J., Spatial and vertical trends in sediment-phase contaminants in the Upper Estuary of the St. Lawrence Rivers. *Estuaries* 1993, 16, 653-669.
- Colombo, J.C.; Cappelletti, N.; Laschi, J.; Migoya, M.C.; Speranza, E.; Skorupka, N., Sources, vertical fluxes, and equivalent toxicity of aromatic hydrocarbons in coastal sediments of the Río de la Plata estuary, Argentina. *Environmental Science & Technology* 2006, 40, 734-740.
- Cousins, I.T.; Beck, A.J.; Jones, K.C., A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air-soil interface. *The Science of the Total Environment* 1999, 228, 5-24.
- Crutzen, P., New directions: the growing urban heat and pollution 'island' effect—impact on chemistry and climate. *Atmospheric Environment* 2004, 38, 3539–3540.
- Dallarosa, J.B.; Mõnego, J.G.; Teixeira, E.C.; Stefens, J.L.; Wiegand, F., Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment* 2005, 39, 1609–1625.
- De Martinis, B.S., Okamoto, R.A., Kado, N.Y., Gundel, L.A., Carvalho, L.R.F., Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM10 collected in São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment* 2002, 36, 307–314.
- Degens, E.T., Perspectives on biogeochemistry. Springer-Verlag, Germany, 1989.
- DETRAN, 2006. Departamento de trânsito do estado do Ceará. Relatório de informação do DETRAN-CE. <http://www.deTRAN.ce.gov.br> (acessado em julho de 2007).
- Dickhut, R.M.; Gustafson, K.E., Atmospheric Inputs of Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls to Southern Chesapeake Bay. *Marine Pollution Bulletin* 1995, 30, 385-396.
- Dórea, H.S.; Bispo, J.R.L.; Aragão, K.A.S.; Cunha, B.B.; Navickiene, S.; Alves, J.P.H.; Romão, L.P.C.; Garcia, C.A.B., Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. *Microchemical Journal* 2007, 85, 234–238.
- Duke, N.C.; Bursns, K.A.; Swannell, R.P.J.; Dalhaus, O.; Rupp, R.J., Dispersant use and a bioremediation strategy as alternate means of reducing impacts of large oil spills on

- mangroves: the Glandstone field trials. *Marine Pollution Bulletin* 2000, 41, 7-12, pp 403-412.
- Esen, F.; Cindoruk, S. S.; Tasdemir, Y., Bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial site of Turkey. *Environmental Pollution* 2007, 1-7.
- Falcon, M.S.G.; Lamela, M.P.; Gandara, J.S. Comparison of strategies for extraction of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons from drinking waters. *J. Agriculture Food Chemistry* 2004, 52-23, 6897.
- Fang, G.C.; Chang, K.F., Lu, C.; Bai, H., Estimation of PAHs dry deposition and BaP toxic equivalency factors (TEFs) study at Urban, Industry Park and rural sampling sites in central Taiwan, Taichung. *Chemosphere* 2004, 55, 787–796.
- Fernández, P.; Carrera, G.; Grimalt, J.O.; Ventura, M.; Camarero, L. *et al.*, Factors governing the atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to remote areas. *Environmental Science & Technology* 2003, 37,3261-3267.
- FIEC - Federação das Indústrias do Estado do Ceará. Guia industrial do Ceará 2001-2002 (FIEC – SESI – SENAI – IEL – CNI). Fortaleza, Ed. LCR, 2004.
- Figueiredo, L.H.M., Investigação das contribuições orgânicas antrópicas e naturais em sedimentos costeiros utilizando-se hidrocarbonetos marcadores. Tese de doutorado em Química Analítica com ênfase em química do mar, Departamento de química da PUC, Rio de Janeiro, 1999.
- Filipkowska, A.; Lubecki, L.; Kowalewska, G. Polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in different matrices of the marine environment. *Analytica Chimica Acta*. 2005, 547-2, 243.
- Franz, T. P.; Eisenreich, S.J., Snow scavenging of polychlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota. *Environmental Science and Technology* 1998, 32, 1771-1778.
- FUNCEME - Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos. [www.funceme.br](http://www.funceme.br) (acessado em janeiro de 2007).
- Garban, B.; Blanchoud, H.; Massei, A.M.; Chevreuil, M.; Ollivon, D., Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment* 2002, 36, 5395–5403.
- Geffard, O.; Geffard, A.; His, E.; Budzinski, E., Assessment of the bioavailability and toxicity of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals applied to *Crassostrea gigas* embryos and larvae. *Marine Pollution Bulletin* 2003, 46, 481–490.
- Godish, T., *Air Quality*. Lewis Publishers, Michigan, 1991.

- Golomb, D.; Ryan, D.; Underhill, J.; Wade, T.; Zemba, S., Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay-II. Polycyclic Aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment* 1997, 31, 1361-1368.
- Green, J.M., A practical guide to analytical method validation. *Analytical Chemistry*, 1996, 305A – 309A.
- Harner, T.; Bidleman, T.F., Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environmental Science & Technology* 1998, 32, 1494-1502.
- 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 Chromatography* 2000, 892, 421-433.
- Hegemen, W. J. M.; Van der Weijden, C. H.; Loch, J. P. G., Sorption of Benzo[a]pyrene and Phenanthrene on Suspended Harbor Sediment as a Function of Suspended Sediment Concentration and Salinity: A Laboratory Study Using the Cosolvent Partition Coefficient. *Environmental Science & Technology* 1995, 29, 363-371.
- Helaleh, M.I.H.; Al-Omar, A.; Nisan, A.; Gevao, B.; Validation of various extraction techniques for the quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using gas chromatography-ion trap mass spectrometry. *Journal Chromatography* 2005, 1083, 153.
- Hinchee, R.E.; Alleman, B.C.; Hoepfel, R.E.; Miller, R.N., Hydrocarbon bioremediation. CRC Press. 1994, 105-152.
- Hoff, J.T.; Gregor, D.; Mackay, D.; Wania, F.; Charles, Q.J., Measurement of the specific surface area of snow with nitrogen adsorption technique. *Environmental Science and Technology* 1998, 32, 58-62.
- Hoyau, V.; Jaffrezo, J.L.; Garrigues, P.; Clain, M.P.; Masclet, P., Deposition of aerosols in polar regions contaminated of the ice sheet by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Polycyclic Aromatic Compounds* 1996, 8, 35-44.
- IARC - *International Agency for Research on Câncer*. <http://www.iarc.fr> (acessada em novembro 2006).
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística <http://www.ibge.br>, (acessado em janeiro de 2007).
- IPLAN - Instituto de Planejamento do Município de Fortaleza. Plano Diretor de Desenvolvimento Urbano de Fortaleza – Síntese Diagnóstica. Fortaleza, 1991.

- Jaouen-Madoulet, A.; Abarnou, A.; Le Guellec, A.-M.; Loizeau, V.; Leboulenger, F., Valitation of an analytical procedure for polychlorinated biphenyls, coplanar polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. *Journal Chromatography* 2000, 886, 153-173.
- Jiang, C.; Alexander, R.; Kagi, R.I.; Murray, A. P., Origin of perylene in ancient sediments and its geological significance. *Organic Geochemistry* 2000, 31, 1545-1559.
- Jongeneelen, F.J., Biological monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons; 1-hydroxypyrene in urine of people. *Toxicology Letters* 1994, 72, pp 205-211.
- Kambezidis, H.D.; Peppes, A.A.; Melas, D., An environmental experiment over Athens urban area under sea breeze conditions. *Atmospheric Research* 36, 1995, 139-156.
- Kavouras, I.G., Lawrence, J., Koutrakis, P., Stephanou, E.G., Oyola, P., Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment* 1999, 33, 4977-4986.
- Ke, L.; Yu, K.S.H.; Wong, Y.S.; Tam, N.F.Y., Spatial and vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments. *Science of the Total Environment* 2005, 340, 177-187.
- Kennish, M.J., Pollution impacts on marine biotic communities. Boca Raton: CRC Press, 1997, 310.
- Khalili, N.R., Scheff, P.A., Holsen, T.M., PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment* 1995, 29, 533-542.
- Kiss, G.; Gelencser, A.; Krivacsy, Z.; Hlavay, Z. Occurrence and determination of organic pollutants in aerosol, precipitation, and sediment samples collected at Lake Balaton. *Journal Chromatography* 1997, 774, 349.
- Kiss, G.; Puchony, Z.,V.; Tolnai, B.; Varga, B., Gelencsér, A.; Krivácsy, Z., Hlavay, J., The seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation and aerosol near Lake Balaton, Hungary. *Environmental Pollution* 2001, 114, 55-61.
- Kiss, G.; Varga-Puchony, Z.; Labia, J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation using solid-phase extraction and column liquid chromatography. *Journal Chromatography* 1996, 725, 261.
- Köppen, W., *Climatologia, com um estudo de los climas de la Tierra*. 1948, México, FCE.

- Kreis, J.S.; Jansch, T.; Wolf, K.; Gebefugi, I.; Kettrup, A., The effect of wind direction on the observed size distribution of particle adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons on an inner city sampling site. *Journal Environmental Monitoring* 1999, 1, 357–360.
- Lanças, F.; *Extração em Fase Sólida (SPE)*, 4º ed., Editora RiMa: São Paulo 2004a, 6-32.
- Lanças, F.; *Validação de métodos cromatográficos de análise*. Editora RiMa: São Paulo 2004b, 9-28.
- Lee, B.K.; Lee, C.B., Development of an improved dry and wet deposition collector and the atmospheric deposition of PAHs onto Ulsan Bay, Korea. *Atmospheric Environment* 2004, 38, 863–871.
- Lee, S.; Ashbaugh, L., Comparison of multi-receptor and single-receptor trajectory source apportionment (TSA) methods using artificial sources. *Atmospheric Environment* 2007, 41, 1119–1127.
- Li, C.K.; Kamens, R.M., The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as sources signatures in receptor modeling. *Atmospheric Environment* 1993, 27, 523–532.
- Li, N.; Lee, H. K. Solid-phase extraction of PAHs in surface water negative effect of humic acid. *Journal Chromatography* 2001, 921, 255.
- Lin, T.C; Chang, F.H.; Hsieh, J.H.; Chao, H.R.; Chao, M.R., Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and total suspended particulate in indoor and outdoor atmosphere of a Taiwanese temple. *Journal of Hazardous Materials* 2002, A95, pp 1–12.
- Liu, G.Q.; Zhang, G.; Li, X.D.; Li, J.; Peng, X.Z.; Qi, S.H., Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from the Pearl River Estuary, South China. *Marine Pollution Bulletin* 2005, 51, 912–921.
- 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.
- Louka, P.; Belcher, S.E.; Harrison, R.G. Modified street canyon flow. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics* 1998, 74, 485-493.
- Macdonald, R.W; Harner; T.T.; Fyfe, J., Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Science of the Total Environment* 2005, 342, 5– 86.
- Magalhães, D.; Bruns, R.E.; Vasconcellos, P.C., Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana de açúcar: uma abordagem estatística. *Química Nova* 2007. no prelo.

- Malveira, E.C.H. Estudo de mudanças climáticas em ambiente urbano: evolução de “ilha de calor” na região metropolitana de Fortaleza. Dissertação de mestrado, PRODEMA. Universidade Federal do Ceará, 2003.
- Manoli, E.; Samara, C.; Konstantinou, I.; Albanis, T., Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. *Chemosphere* 2000, 41, 1845-1855.
- Marcé, R.M.; Borrul, F. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic compounds. *J. Chromatography* 2000, 885, 273.
- Marins, R.V.; Filho, F.J.P.; Maia, S.R.R.; Lacerda, L.D.; Marques, W.S., Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Química Nova* 2004, 27, 763-770.
- Martí-Cid, R.; Bocio, A.; Llobet, J.M.; Domingo, J.L.; Intake of chemical contaminants through fish and seafood consumption by children of Catalonia, Spain: Health risks. *Food and Chemical Toxicology* 2007. *In press*.
- Martinez, E.; Gros, M.; Lacorte, S.; Barceló, D. Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment and mussels. *Journal Chromatography* 2004, 1047, 181.
- Masclat, P., Bresson, M.A., Mouvier, G., Polycyclic aromatic hydrocarbons emitted by power stations, and influence of combustion conditions. *Fuel* 1987, 66, 556–562.
- Massei, A.M.; Ollivon, D; Garban, B.; Chevreuril, M., Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters. *Atmospheric Environment* 2003, 37, 3135–3146.
- Means, J.C., Influence of salinity upon sediment-water partitioning of aromatic hydrocarbons. *Marine Chemistry* 1995, 51, 3-16.
- Medeiros, P.M.; Bicego, M.C., Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP–Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 2004a, 49, 761–769.
- Medeiros, P.M.; Bicego, M.C.; Castelao, R.M.; Rosso, C.D.; Fillmann, G.; Zamboni, A.J., Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environment International* 2005, 31, 77– 87.
- Medeiros, P.M; Bicego, M.C., Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP–Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 2004b, 49, 892–899.

- Miguel, A.H., Pereira, P.A.P., Benzo(k)fluoranthene, benzo(ghi)perylene, and indeno(1,2,3-cd)pyrene: news tracers of automotive emissions in receptor modeling. *Aerosol Science Technology* 1989, 10, 292–295.
- Miranda, L.B.; Castro, B.M.; Kjerfve, B., Princípios de oceanografia Física de estuários. São Paulo, SP., Edusp. 2002.
- Mothershead, R.F. Hale, R.C., Influence of Ecdysis on the Accumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Field Exposed Blue Crabs (*Callinectes Sapidus*). *Marine Environmental Research* 1992, 33, 45-156.
- Murphy, P. P.; Bates, T. S.; Curl, H. C., Jr.; Feely, R. A.; Burger, R. S., The transport and fate of particulate hydrocarbons in an urban fjord-like estuary. *Estuarine Coast Shelf Science* 1988, 27, 461-482.
- Netto, A.D.P.; Barreto, R.P.; Moreira, J.C.; Arbilla, G., Spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Terminalia catappa* L. (Combretaceae) bark from a selected heavy road traffic area of Rio de Janeiro City, Brazil. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 142, 389–396.
- 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.
- Ngabe, B.; Bidleman, T.F.; Scott, G.I., Polycyclic aromatic hydrocarbons in storm runoff from urban and coastal South Carolina. *The Science of the Total Environment* 2000, 255, 1-9.
- Nielsen, T; Jørgesen, H.E.; Larsen, J.C.; Poulsen, M., City air of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects. *The Science of Total Environmental* 1996, 189/190, 41-49.
- NIOSH - *National Institute for Occupational Safety and Health*. Pocket Guide to Chemical Hazards. <http://www.cdc.gov/niosh/npg.html>, (acessado em janeiro de 2007).
- Oanh, N.T., Baetz Reutergardh, L., Dung, N.Tr., Yu, M.-H., Yao, W.-X., Co, H.X., Polycyclic aromatic hydrocarbons in the airborne particulate matter at a location 40km north of Bangkok, Thailand. *Atmospheric Environment* 2000, 34, 4557–4563.
- Olivella; M.A., Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and surface waters of Lake Maggiore, a subalpine lake in Northern Italy. *Chemosphere* 2006, 63, 116–131.
- Ollivon, D.; Blanchoud, A.; Motelay-Massei, A.; Garban, B., Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France. *Atmospheric Environment* 2002, 36. 2891–2900.

- Page, D.S.; Boehm, P.D.; Douglas, G.S.; Bence, A.E.; Burns, W.A. Mankiewicz, P.J., Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: a case study in Prince William sound, Alaska. *Marine Pollution Bulletin* 1999, 38, 247-260.
- Park, J.S.; Wade, T.L.; Sweet, S.T., Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmospheric Environment* 2001, 35, 3241-3249.
- Pastor, A.; Vazquez, E.; Ciscar, R.; de la Guardia, M., Efficiency of the microwave-assisted extraction of hydrocarbons and pesticides from sediments. *Analytica Chimica Acta* 1997, 344, 241-249.
- Payne, J.R; Clayton, JR., J.R.; Kirstein, B.E., Oil/Suspended Particulate Material Interactions and Sedimentation. *Spill Science & Technology Bulletin* 2003, 8-2, 201–221.
- Pekey, B.; Karakas, D.; Ayberk, S., Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Izmit Bay, Turkey. *Chemosphere*, 2006, 67, 537-547.
- Pine, S.; *Organic Chemistry*. McGraw-Hill. Fifth edition. 1987, 698.
- Quiroz, R.; Popp, P.; Urrutia, R.; Bauer, C.; Araneda, A.; Treutler, A.C.; Barra, R., PAH fluxes in the Laja Lake of south central Chile Andes over the last 50 years: Evidence from a dated sediment core. *Science of the Total Environment* 2005, 349, 150– 160.
- Ramsay, M.A.; Swannell, R.P.J.; Shipton, W. A.; Duke, N.C.; Hill, R.T., Effect of bioremediation on the microbial community in oiled mangrove sediments. *Marine Pollution Bulletin* 2000, 41, 413-419.
- Raoux, C.Y.; Garrigues, P., Mechanics model of polycyclic aromatic hydrocarbons contamination of marine coastal sediments from the Mediterranean Sea. *Polycyclic Aromatic Compounds Supplement* 1991, 3, 443-450.
- Reddy, C.M. & Quinn, J.G. GC-MS analysis of total petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater samples after the North Cape oil spill. *Marine Pollution Bulletin* 1999, 38-2, 126.
- 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.
- Russell, R.W., Gobas, F.A.P.C., Haffner, G.D., Role of chemical and ecological factors in trophic transfer of organic chemicals in aquatic food webs. *Environmental Toxicology Chemistry* 1999, 18, 1250-1257.

- Sahu, S.K.; Pandit, G.G., Sadasivan, S., Precipitation scavenging of polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *The Science of the Total Environment* 2004, 318, 245–249.
- Sarrat, C., Lemonsu, L., Masson, V., Guedalia, D. Impact of urban heat island on regional atmospheric pollution. *Atmospheric Environment* 2006, 40, 1743–1758.
- Savinov, V.M.; Savinova, T.N.; Matishov, G.G.; Dahle, S.; Nøes, K., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorines (OCs) in bottom sediments of the Guba Pechenga, Barents Sea, Russia. *The Science of the Total Environment* 2003, 306, 39–56.
- Schwarzenbach, R.P.; Gschwend, P.M., Imrodem, D.M., *Environmental organic chemistry*. A Wiley-Interscience, New York. 1993.
- Seinfeld, J.H.; Pandis, S.N., *Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change*. Wiley, New York, USA. 1998.
- Sicre, M.A., Marty, J.C., Saliot, A., Aparício, X., Grimalt, J., Albaigès, J., Aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Mediterranean aerosol. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 1987, 29, 73–94.
- Silliman, J.E.; Meyers, P.A.; Eadie, B.J., Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? *Organic Geochemistry* 1998, 29, 1737-1744.
- Silliman, J.E.; Meyers, P.A.; Eadie, B.J.; Klump, J.V., A hypothesis for the origin of perylene based on its low abundance in sediments of Green Bay, Wisconsin. *Chemical Geology* 2001, 177, 309–322.
- Silliman, J.E.; Meyers, P.A.; Ostrom, P.H.; Ostrom, N.E.; Eadie, B.J., Insights into the origin of perylene from isotopic analyses of sediments from Saanich Inlet, British Columbia. *Organic Geochemistry* 2000, 31, 1133-1142.
- Simcik, M.F., Eisenreich, S.J., Liroy, P.J., Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment* 1999, 33, 5071–5079.
- Simpson, C.D.; Mosi, A.A.; Cullen, W.R.; Reimer, K.J., Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial marine sediments from Kitimat Harbour, Canada. *The Science of the Total Environmental* 1996, 181, 265-278.
- Soclo, H.H., Garrigues, P.H., Ewald, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin* 2000, 40, 387.

- Solecki, W.D.; Rosenzweig, C.; Parshall, L.; Pope, G.; Clark, M.; Cox, J.; Wiencke, M. Mitigation of the heat island effect in urban New Jersey. *Environmental Hazards* 2006, 6, 39–49.
- Song, Y.F.; 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, 993-1001.
- Stohl, A., Trajectory statistics-a new method to establish source-receptor relationships of air pollutants and its application to the transport of particulate sulfate in Europe. *Atmospheric Environment* 1996, 30, 579-587.
- Strickland, J.D.H., Parsons, T. R., A practical handbook of seawater analysis. 2 ed. Ottawa: Bulletin (Fisheries Research Board of Canada), 1968, 311.
- Stroher, G.L.; Ré Poppi, N.; Raposo Jr, J.L.; Souza, J.B.G., Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry and source identification by methods of diagnostic ratio in the ambient air of campo Grande, Brazil. *Microchemical Journal* 2007, 86, 112-118.
- Suguio, K., Dicionário de geologia sedimentar e áreas afins. Rio de Janeiro. Bertrand Brasil. 1998.
- Suguio, K., Introdução à Sedimentologia. 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher 1980, 317.
- Sundt, H.; Gokwyr, A., In Viva and in Vitro Biotransformation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Edible Crab, *Cancer pagurus*. *Marine Environmental Research* 1998, 46, 515-519.
- Tam, N.F.Y.; Ke, L.; Wang, X.H.; Wong, Y.S., Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environmental Pollution* 2001, 114, 255-263.
- Tolosa, I.; de Mora, S.; Sheikholeslami, M. R.; Villeneuve, J.P.; Bartocci, J.; Cattini, C., Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin* 2004, 48, 44-60.
- Tsapakis, M.; Lagoudaki, E.; Stephanou, E.G.; Kavouras, I.G.; Koutrakis, P.; Oyola, P.; Von Baer, D., The composition and sources of PM 2.5 organic aerosol in two urban areas of Chile. *Atmospheric Environment* 2002, 36, 3851–3863.
- Urbe, I; Ruana, J. Application of solid-phase extraction discs with a glass fiber matrix to fast determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Journal Chromatography* 1997, 778, 337.

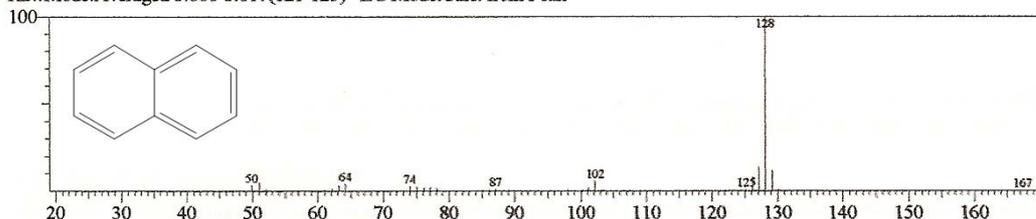
- US-EPA - *US Environmental Protection Agency* <http://www.epa.gov> - SW846 on-line, Method 3540a, (acessada julho 2006).
- US-EPA - *US Environmental Protection Agency* <http://www.epa.gov> - SW846 on-line, Method 3550b, (acessada julho 2006).
- US-EPA - *US Environmental Protection Agency* <http://www.epa.gov> - SW846 on-line, Method 3630c, (acessada julho 2006).
- US-EPA - *US Environmental Protection Agency* <http://www.epa.gov/iris> (acessada novembro 2006).
- Vaisman, G.; Marins, R.V; Lacerda, L.D., Characterization of the Mangrove Oyster, *Crassostrearhizophorae*, as a Biomonitor for Mercury in Tropical Estuarine Systems, Northeast Brazil. *Bull. Environmental Contamination and Toxicology* 2005, 74, 582–588.
- van der Oost, R.; Beyer, J.; Vermeulen, N.P.E., Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 2003, 13, 57-149.
- Vane, C.H.; Harrison, I.; Kim, A.W., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, U.K. *The Science of the Total Environment* 2007, 374, 112–126.
- Vardoulakis, S.; Fisher, B.E.A.; Pericleous, K.; Flesca, N.G. Modelling air quality in street canyons: a review. *Atmospheric Environment* 2003, 37, 155–182.
- Vasconcellos, P.C., Zacarias, D., Pires, M.A.F., Pool, C.S., Carvalho, L.R.F., 2003. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment* 37, 3009–3018.
- Vasconcelos, F.P.; Freire, G.S.S. Estudo preliminar dos aspectos hidrodinâmicos e sedimentológicos do estuário do Cocó, Estado do Ceará. *Arquivo Ciências do Mar*. Fortaleza: UFC, 1987.
- Vasconcelos, S.M.S., Estimativa da Recarga Subterrânea a partir do Balanço Hídrico – Exemplo de Fortaleza (CE). *Revista de Geologia* 1996, 6-1: 27-34.
- Venturini, N.; Tommasi, L.R., Polycyclic aromatic hydrocarbons and changes in the trophic structure of polychaete assemblages in sediments of Todos os Santos Bay, Northeastern, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 2004, 48, 97–107.
- Walker, W.J.; McNutt, R.P.; Maslanka, C.A.K., The potential contribution of urban runoff to surface sediments of the Passaic River: source and chemical characteristic. *Chemosphere* 1999, 38, 363-377.

- Wang, Z.; Fingas, M.; Shu, Y.Y.; Sigouin, L.; Landriault, M.; Lambert, P.; Turpin, R.; Campagna, P.; Mullin, J., Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs- the 1994 Mobile burn study. *Environmental Science & Technology* 1999, 33, 3100–3109.
- Waters Sep-Pak DNPH-Silica cartridge: Care and use Manual. Waters Corporation, Milford, MA. 1994.
- Witt, G., Occurrence and transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water bodies of the Baltic Sea. *Marine Chemistry* 2002, 79, 49– 66.
- Witt, G., Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 1995, 31, 237-248.
- Wu, Y.; Zhang, J.; Zhu, Z., Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Yalujiang Estuary, North China. *Marine Pollution Bulletin* 2003, 46, 619–625.
- Yim, U.H.; Hong, S.H.; Shim, W.J.; Oh, J.R.; Chang, M.; Spatio-temporal distribution and characteristics of PAHs in sediments from Masan Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin* 2005, 50, 319–326.
- Yunker, M.B.; Macdonald, R.W., Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. *Organic Geochemistry* 2003, 34, 1429–1454.
- 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, 489–515.
- Zhang, J.; Cai, L.; Yuan, D.; Chen, M., Distribution and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in Mangrove surficial sediments of Deep Bay, China. *Marine Pollution Bulletin* 2004, 49, 479–486.
- Zhao, Z., Quan, W.; Tian, D., The relationship between PAH in ambient air and 1-hydroxypyrene in human urine. *J. Environmental Science Health* 1992a, A27, 1949-1966.
- Zhao, Z.; Quan, W.; Tian, D., Experiments on the effects on the 1-hydroxypyrene level in human urine as an indicator of exposure to PAH. *Environmental Science & Technology* 1992b, 113, 197-207.
- Zheng, G.J.; Man, B.K.W.; Lam, J.C.W.; Lam, M.H.W.; Lam, P.K.S., Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of a sub-tropical coastal wetland. *Water Research* 2002, 36, 1457–1468.
- Zhou, J.L.; Maskaoui, K., Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China. *Environmental Pollution* 2003, 121, 269–281.

## ANEXOS

## Anexo 1. Espectros de massa dos HPAs estudados

&lt;&lt; Target &gt;&gt;

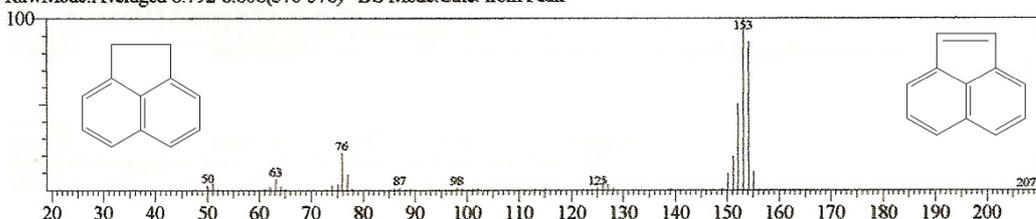
Line#:1 R.Time:5.008(Scan#:122) MassPeaks:54 BasePeak:128.10(1074964)  
RawMode:Averaged 5.000-5.017(121-123) BG Mode:Calc. from Peak

Hit#:1 Entry:15495 Library:WILEY229.LIB

SI:96 Formula:C10 H8 CAS:91-20-3 MolWeight:128 RefIndex:0

CompName:Naphthalene (CAS) White tar \$\$ NAPHTHALINE \$\$ Naphthene \$\$ Albocarbon \$\$ Naphthalin \$\$ Naphthaline \$\$ Dezodk

&lt;&lt; Target &gt;&gt;

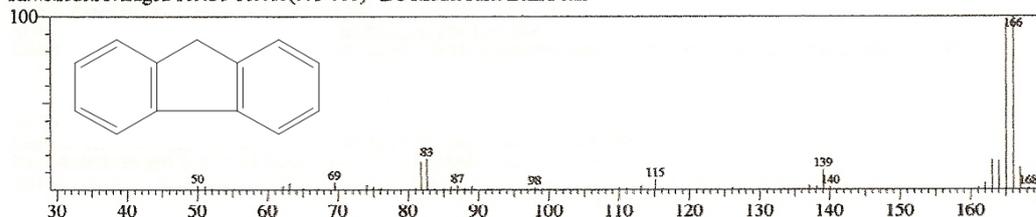
Line#:4 R.Time:8.800(Scan#:577) MassPeaks:84 BasePeak:153.10(2508628)  
RawMode:Averaged 8.792-8.808(576-578) BG Mode:Calc. from Peak

Hit#:1 Entry:32019 Library:WILEY229.LIB

SI:95 Formula:C12 H10 CAS:83-32-9 MolWeight:154 RefIndex:0

CompName:Acenaphthylene, 1,2-dihydro- (CAS) Acenaphthene \$\$ Naphthylenecethylene \$\$ 1,8-Ethylenenaphthalene \$\$ peri-Ethylen

&lt;&lt; Target &gt;&gt;

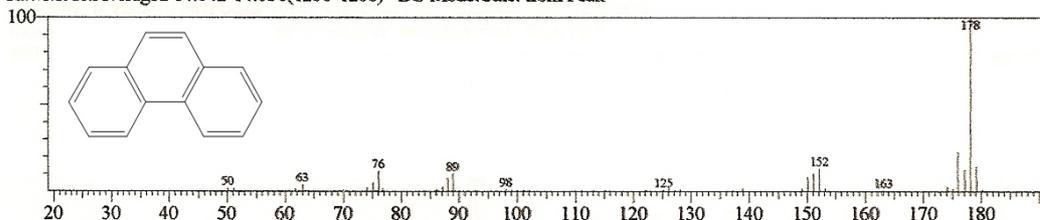
Line#:5 R.Time:10.458(Scan#:776) MassPeaks:69 BasePeak:166.10(464095)  
RawMode:Averaged 10.450-10.467(775-777) BG Mode:Calc. from Peak

Hit#:1 Entry:40592 Library:WILEY229.LIB

SI:96 Formula:C13 H10 CAS:86-73-7 MolWeight:166 RefIndex:0

CompName:9H-Fluorene (CAS) Fluorene \$\$ Diphenylenemethane \$\$ o-Biphenylenemethane \$\$ Methane, diphenylene- \$\$ 2,2'-Methy

&lt;&lt; Target &gt;&gt;

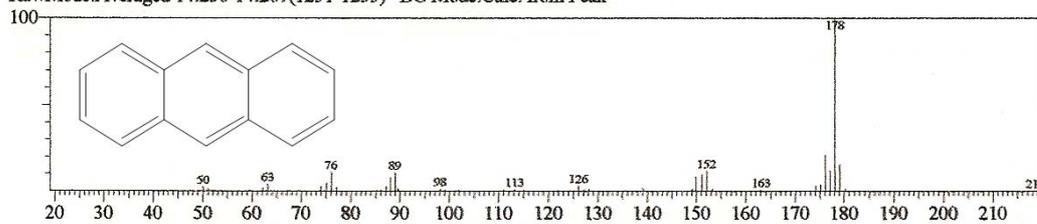
Line#:7 R.Time:14.050(Scan#:1207) MassPeaks:69 BasePeak:178.10(480154)  
RawMode:Averaged 14.042-14.058(1206-1208) BG Mode:Calc. from Peak

Hit#:1 Entry:49630 Library:WILEY229.LIB

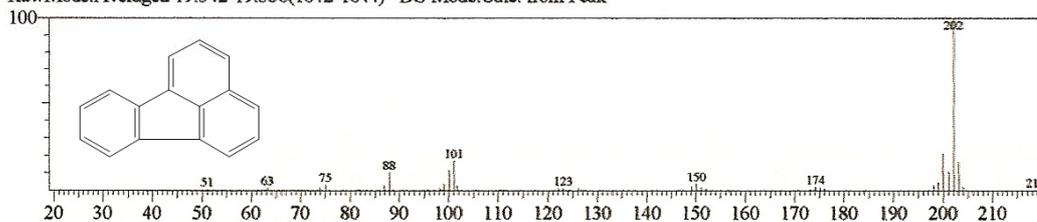
SI:97 Formula:C14 H10 CAS:85-1-8 MolWeight:178 RefIndex:0

CompName:Phenanthrene \$\$

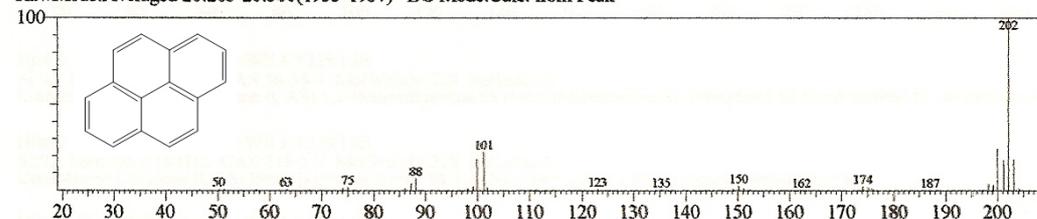
&lt;&lt; Target &gt;&gt;

Line#:8 R.Time:14.258(Scan#:1232) MassPeaks:71 BasePeak:178.10(402735)  
RawMode:Averaged 14.250-14.267(1231-1233) BG Mode:Calc. from PeakHit#:3 Entry:49599 Library:WILEY229.LIB  
SI:95 Formula:C14 H10 CAS:120-12-7 MolWeight:178 RetIndex:0  
CompName:Anthracene (CAS) Anthracin \$\$ Green Oil \$\$ Paraphthalene \$\$ Tetra Olive N2G \$\$ ANTHRACENE \$\$

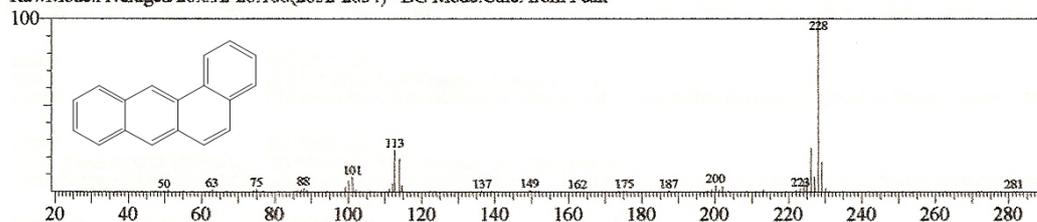
&lt;&lt; Target &gt;&gt;

Line#:9 R.Time:19.350(Scan#:1843) MassPeaks:58 BasePeak:202.10(118358)  
RawMode:Averaged 19.342-19.358(1842-1844) BG Mode:Calc. from PeakHit#:1 Entry:69278 Library:WILEY229.LIB  
SI:95 Formula:C16 H10 CAS:206-44-0 MolWeight:202 RetIndex:0  
CompName:Fluoranthene (CAS) 1,2-BENZACENAPHTHENE \$\$ FLUORANTHRENE \$\$ Idryl \$\$ Benzo[jk]fluorene \$\$ 1,2-(1,8-Na)

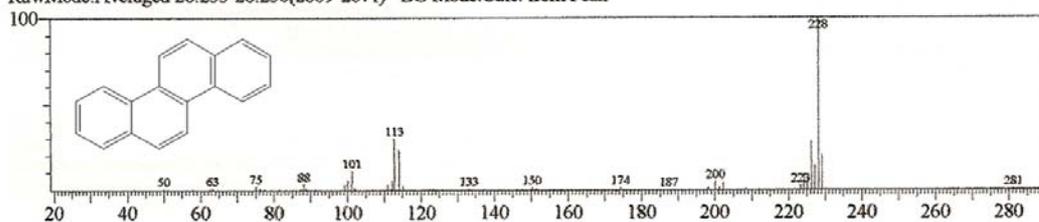
&lt;&lt; Target &gt;&gt;

Line#:10 R.Time:20.292(Scan#:1956) MassPeaks:70 BasePeak:202.10(287424)  
RawMode:Averaged 20.283-20.300(1955-1957) BG Mode:Calc. from PeakHit#:1 Entry:69291 Library:WILEY229.LIB  
SI:95 Formula:C16 H10 CAS:129-0-0 MolWeight:202 RetIndex:0  
CompName:Pyrene (CAS) .beta.-Pyrene \$\$ Benzo[def]phenanthrene \$\$

&lt;&lt; Target &gt;&gt;

Line#:11 R.Time:26.100(Scan#:2653) MassPeaks:81 BasePeak:228.15(196701)  
RawMode:Averaged 26.092-26.108(2652-2654) BG Mode:Calc. from PeakHit#:1 Entry:91946 Library:WILEY229.LIB  
SI:95 Formula:C18 H12 CAS:56-55-3 MolWeight:228 RetIndex:0  
CompName:Benzo[a]anthracene (CAS) 1,2-Benzanthracene \$\$ Benzo[a]anthracene \$\$ Tetraphene \$\$ Benzanthrene \$\$ Benzanthracene

&lt;&lt; Target &gt;&gt;

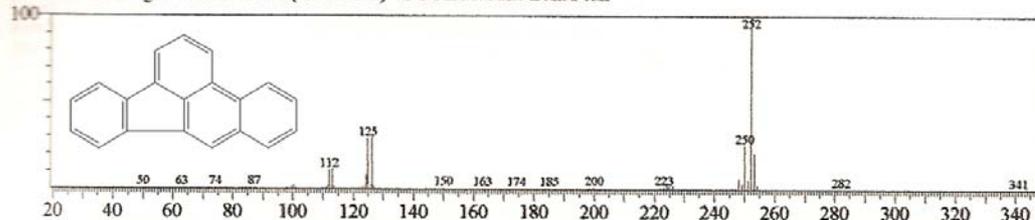
Line#:12 R.Time:26.242(Scan#:2670) MassPeaks:71 BasePeak:228.10(135248)  
RawMode:Averaged 26.233-26.250(2669-2671) BG Mode:Calc. from Peak

Hit#:2 Entry:91957 Library:WILEY229.LIB

SI:92 Formula:C18 H12 CAS:218-1-9 MolWeight:228 RetIndex:0

CompName:Chrysene (CAS) Benzo[a]phenanthrene \$\$ 1,2-Benzophenanthrene \$\$

&lt;&lt; Target &gt;&gt;

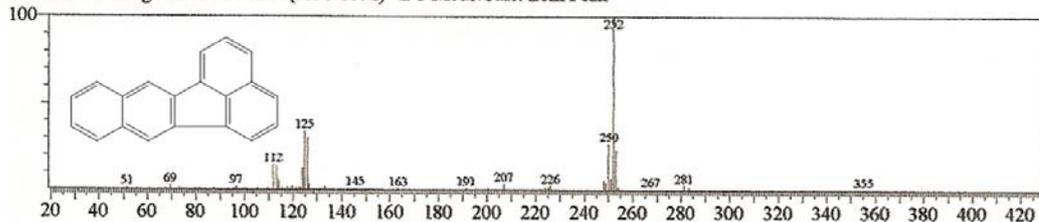
Line#:14 R.Time:31.033(Scan#:3245) MassPeaks:118 BasePeak:252.05(959695)  
RawMode:Averaged 31.025-31.042(3244-3246) BG Mode:Calc. from Peak

Hit#:3 Entry:111282 Library:WILEY229.LIB

SI:86 Formula:C20 H12 CAS:205-99-2 MolWeight:252 RetIndex:0

CompName:Benzo[e]acephenanthrylene (CAS) 3,4-Benzofluoranthene \$\$ Benzo[b]fluoranthene \$\$ Benzo[e]fluoranthene \$\$ 3,4-Benzofluoranthene

&lt;&lt; Target &gt;&gt;

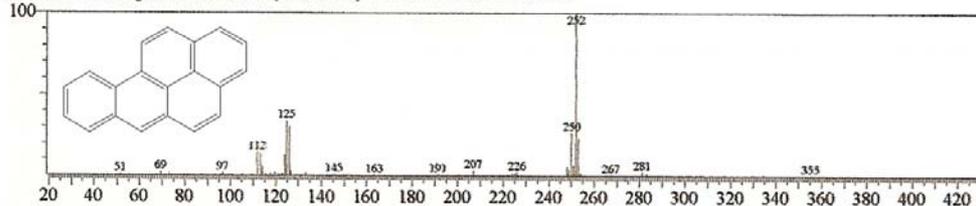
Line#:15 R.Time:32.250(Scan#:3391) MassPeaks:68 BasePeak:252.10(61248)  
RawMode:Averaged 32.242-32.258(3390-3392) BG Mode:Calc. from Peak

Hit#:2 Entry:111296 Library:WILEY229.LIB

SI:87 Formula:C20 H12 CAS:207-8-9 MolWeight:252 RetIndex:0

CompName:Benzo[k]fluoranthene (CAS) Dibenzo[b,j,k]fluorene \$\$ BENZOFLUORANTHENE \$\$ 8,9-Benzofluoranthene \$\$ 11,12-Benzofluoranthene

&lt;&lt; Target &gt;&gt;

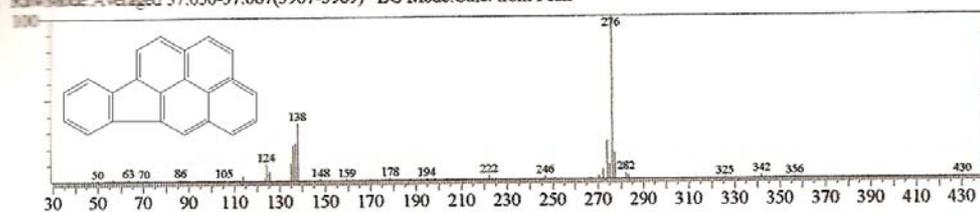
Line#:16 R.Time:35.100(Scan#:3733) MassPeaks:68 BasePeak:252.10(61248)  
RawMode:Averaged 32.242-32.258(3390-3392) BG Mode:Calc. from Peak

Hit#:1 Entry:111284 Library:WILEY229.LIB

SI:88 Formula:C20 H12 CAS:50-32-8 MolWeight:252 RetIndex:0

CompName:Benzo[a]pyrene (CAS) 3,4-Benzopyrene \$\$ BP \$\$ BENZO(A)PYRENE \$\$ Benz[a]pyrene \$\$ 1,2-Benzopyrene \$\$ 4,5-Benzopyrene

&lt;&lt; Target &gt;&gt;

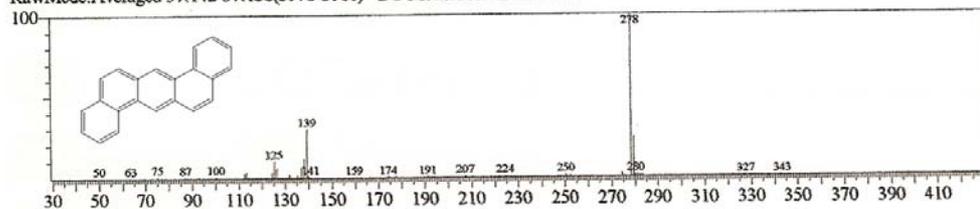
Line#:17 R.Time:37.058(Scan#:3968) MassPeaks:75 BasePeak:276.15(69620)  
RawMode:Averaged 37.050-37.067(3967-3969) BG Mode:Calc. from Peak

Hit#:1 Entry:129118 Library:WILEY229.LIB

SI:87 Formula:C22 H12 CAS:191-24-2 MolWeight:276 RetIndex:0

CompName:Benzo[ghi]perylene (CAS) 1,12-Benzoperylene \$\$ Benzo-1,12-perylene \$\$ 1,12-Benzoperylene \$\$ 1,2-BENZOPERYLEN

&lt;&lt; Target &gt;&gt;

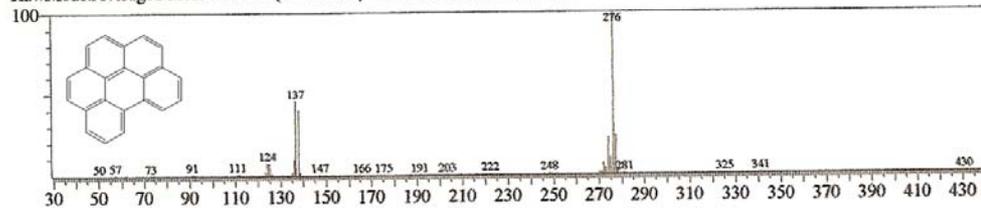
Line#:18 R.Time:37.150(Scan#:3979) MassPeaks:107 BasePeak:278.15(234474)  
RawMode:Averaged 37.142-37.158(3978-3980) BG Mode:Calc. from Peak

Hit#:1 Entry:130583 Library:WILEY229.LIB

SI:89 Formula:C22 H14 CAS:0-0-0 MolWeight:278 RetIndex:0

CompName:1,2,6-Dibenzanthracene \$\$

&lt;&lt; Target &gt;&gt;

Line#:19 R.Time:38.167(Scan#:4101) MassPeaks:88 BasePeak:276.15(242183)  
RawMode:Averaged 38.158-38.175(4100-4102) BG Mode:Calc. from Peak

Hit#:1 Entry:129119 Library:WILEY229.LIB

SI:94 Formula:C22 H12 CAS:191-24-2 MolWeight:276 RetIndex:0

CompName:Benzo[ghi]perylene (CAS) 1,12-Benzoperylene \$\$ Benzo-1,12-perylene \$\$ 1,12-Benzoperylene \$\$ 1,2-BENZOPERYLEN

Anexo 2. Dados de concentrações e razões de HPAs individuais utilizado no estudo para o ponto T1 do rio Cocó (Nd= níveis abaixo do LOD.)

HPAs	Concentração de HPAs nas camadas de testemunhos ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )								
	Topo a 5 cm	5 a 10 cm	10 a 15 cm	15 a 20 cm	20 a 25 cm	25 a 30 cm	30 a 35 cm	35 a 40 cm	40 a 45 cm
Nap	55,24	43,80	35,14	31,59	28,96	30,10	9,30	Nd	Nd
Ace+Acy	38,06	41,18	40,82	40,32	34,29	27,26	7,38	Nd	Nd
Fl	12,21	10,93	10,86	10,22	10,36	10,08	Nd	Nd	Nd
Phen	54,95	53,39	45,72	49,34	44,80	47,85	10,72	Nd	Nd
Ant	26,70	27,61	26,90	28,75	24,35	25,77	4,04	Nd	Nd
Flr	164,79	160,95	125,59	127,23	110,12	102,87	55,16	8,72	5,28
Pyr	156,34	152,65	128,86	145,55	141,43	159,46	56,16	9,04	5,10
BaA	152,79	149,31	127,30	123,89	106,99	87,96	57,01	8,17	4,45
Chry	123,26	119,99	105,36	107,56	86,76	74,12	41,60	7,66	4,35
BbF	294,22	259,78	309,06	276,40	284,00	268,94	84,77	25,24	12,31
BkF	262,16	143,84	180,48	198,37	171,03	110,90	37,63	12,50	6,57
BaP	249,85	229,96	265,54	250,48	223,50	212,71	88,53	23,58	9,58
Per	87,26	69,08	82,99	78,17	60,20	55,45	31,45	30,66	33,41
IncdP	277,75	254,74	297,56	261,56	224,64	199,79	92,79	24,68	12,15
DahA	65,18	60,98	71,85	61,48	57,51	55,80	18,60	4,17	Nd
BghiP	301,26	184,60	209,09	180,34	156,62	153,43	64,18	18,47	8,56
$\Sigma_{\text{HPAs}}$ (sem perileno)	2234,76	1893,78	1980,19	1893,14	1705,42	1567,11	627,92	142,27	68,40
%Per x $\Sigma_{\text{HPAs}}$ 5 anéis	3,76 x 9,77	3,52 x 9,83	4,02 x 9,90	3,97 x 9,73	3,41 x 8,15	3,42 x 8,56	4,77 x 12,98	17,73 x 33,33	32,82 x 54,00
Ant/ $\Sigma 178$ x Flr/ $\Sigma 202$	0,33 x 0,51	0,34 x 0,51	0,37 x 0,49	0,37 x 0,47	0,35 x 0,44	0,35 x 0,39	0,27 x 0,50	Nd x 0,49	Nd x 0,51
BaA/ $\Sigma 228$ x Flr/ $\Sigma 202$	0,55 x 0,51	0,55 x 0,51	0,55 x 0,49	0,54 x 0,47	0,55 x 0,44	0,54 x 0,39	0,58 x 0,50	0,52 x 0,49	0,51 x 0,51
IncdP/ $\Sigma 276$ x Flr/ $\Sigma 202$	0,48 x 0,51	0,58 x 0,51	0,59 x 0,49	0,59 x 0,47	0,59 x 0,44	0,57 x 0,39	0,59 x 0,50	0,57 x 0,49	0,59 x 0,51
Phen/Ant x Flr/Pyr	2,06 x 1,05	1,93 x 1,05	1,70 x 0,97	1,72 x 0,87	1,84 x 0,78	1,86 x 0,65	2,65 x 0,98	Nd x 0,96	Nd x 1,04

Anexo 3. Dados de concentrações e razões de HPAs individuais utilizado no estudo para o ponto T2 do rio Cocó (Nd= níveis abaixo do LOD.)

HPAs	Concentração de HPAs nas camadas de testemunhos ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )								
	Topo a 5 cm	5 a 10 cm	10 a 15 cm	15 a 20 cm	20 a 25 cm	25 a 30 cm	30 a 35 cm	35 a 40 cm	40 a 45 cm
Nap	30,70	21,76	22,66	20,86	19,95	19,54	5,72	Nd	Nd
Ace+Acy	20,92	23,67	24,57	25,74	21,72	17,97	5,63	Nd	Nd
Fl	7,46	6,00	6,73	6,60	6,43	6,41	Nd	Nd	Nd
Phen	34,64	31,15	30,57	31,37	29,82	30,70	7,25	Nd	Nd
Ant	16,47	14,84	15,61	18,36	16,40	17,16	Nd	Nd	Nd
Flr	102,56	95,57	84,56	82,88	72,18	69,55	37,58	5,24	3,60
Pyr	98,49	89,98	82,39	92,30	87,51	100,64	37,86	5,39	3,70
BaA	95,91	88,02	80,22	82,15	69,57	61,15	37,24	4,58	3,18
Chry	77,94	74,26	66,97	68,28	55,51	49,99	26,90	4,37	3,22
BbF	194,23	170,04	174,00	180,73	162,97	167,29	64,03	11,47	6,58
BkF	97,27	89,35	98,94	116,70	109,54	70,03	28,40	5,43	3,70
BaP	156,07	138,31	149,90	162,41	139,30	145,86	61,19	10,72	6,10
Per	44,15	38,59	47,49	44,33	40,96	38,53	21,65	16,75	12,85
IncdP	170,43	154,78	167,94	164,58	150,59	143,64	70,39	11,43	6,63
DahA	40,98	36,79	40,87	41,43	36,18	37,93	14,25	Nd	Nd
BghiP	121,20	112,66	118,19	115,61	105,67	105,16	49,02	8,60	5,13
$\Sigma_{\text{HPAs}}$ (sem perileno)	1265,25	1147,18	1164,12	1210,00	1083,34	1043,01	445,46	67,22	41,85
%Per x $\Sigma_{\text{HPAs}}$ 5 anéis	3,37 x 8,98	3,25 x 8,85	3,92 x 10,10	3,53 x 8,79	3,64 x 9,05	3,56 x 9,14	4,63 x 12,35	19,95 x 37,76	23,49 x 43,95
Ant/ $\Sigma$ 178 x Flr/ $\Sigma$ 202	0,32 x 0,51	0,32 x 0,52	0,34 x 0,51	0,37 x 0,47	0,35 x 0,45	0,36 x 0,41	Nd x 0,50	Nd x 0,49	Nd x 0,49
BaA/ $\Sigma$ 228 x Flr/ $\Sigma$ 202	0,55 x 0,51	0,54 x 0,52	0,54 x 0,51	0,55 x 0,47	0,56 x 0,45	0,55 x 0,41	0,58 x 0,50	0,51 x 0,49	0,50 x 0,49
IncdP/ $\Sigma$ 276 x Flr/ $\Sigma$ 202	0,58 x 0,51	0,58 x 0,52	0,59 x 0,51	0,59 x 0,47	0,59 x 0,45	0,58 x 0,41	0,59 x 0,50	0,57 x 0,49	0,56 x 0,49
Phen/Ant x Flr/Pyr	2,10 x 1,04	2,10 x 1,06	1,96 x 1,03	1,71 x 0,90	1,82 x 0,82	1,79 x 0,69	Nd x 0,99	Nd x 0,97	Nd x 0,97

Anexo 4. Dados de concentrações e razões de HPAs individuais utilizado no estudo para o ponto T3 do rio Cocó (Nd= níveis abaixo do LOD.)

HPAs	Concentração de HPAs nas camadas de testemunhos ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )								
	Topo a 5 cm	5 a 10 cm	10 a 15 cm	15 a 20 cm	20 a 25 cm	25 a 30 cm	30 a 35 cm	35 a 40 cm	40 a 45 cm
Nap	47,61	25,75	13,04	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	-
Ace+Acy	23,04	6,78	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	-
Fl	19,92	7,71	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	-
Phen	80,50	20,21	10,65	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	-
Ant	27,88	7,70	5,63	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	-
Flr	78,60	18,86	17,04	3,82	Nd	Nd	Nd	3,00	-
Pyr	56,70	16,49	13,57	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	-
BaA	64,29	7,73	9,10	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	-
Chry	56,64	10,20	8,32	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	-
BbF	72,91	16,43	14,19	4,98	3,05	3,67	3,29	4,23	-
BkF	30,57	6,93	5,68	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	-
BaP	57,88	10,36	10,54	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	-
Per	70,61	73,66	74,29	72,25	77,03	84,27	78,49	91,23	-
IncdP	50,43	12,45	9,92	Nd	Nd	3,85	Nd	4,28	-
DahA	15,76	3,11	4,82	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	-
BghiP	38,02	10,05	9,87	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	-
$\Sigma_{\text{HPAs}}$ (sem perileno)	720,73	180,77	132,37	8,80	3,05	7,52	3,29	11,51	-
%Per x $\Sigma_{\text{HPAs}}$ 5 anéis	8,92 x 30,44	28,95 x 68,59	35,95 x 70,96	89,15 x Nd	96,19 x Nd	91,81 x Nd	95,98 x Nd	88,80 x Nd	-
Ant/ $\Sigma$ 178 x Flr/ $\Sigma$ 202	0,26 x 0,58	0,28 x 0,53	0,35 x 0,56	Nd x Nd	-				
BaA/ $\Sigma$ 228 x Flr/ $\Sigma$ 202	0,53 x 0,58	0,43 x 0,53	0,52 x 0,56	Nd x Nd	-				
IncdP/ $\Sigma$ 276 x Flr/ $\Sigma$ 202	0,57 x 0,58	0,55 x 0,53	0,50 x 0,56	Nd x Nd	-				
Phen/Ant x Flr/Pyr	2,89 x 1,39	2,62 x 1,14	1,89 x 1,26	Nd x Nd	-				

Anexo 5. Dados de concentrações e razões de HPAs individuais utilizado no estudo para o ponto T4 do rio Ceará (Nd= níveis abaixo do LOD.)

HPAs	Concentração de HPAs nas camadas de testemunhos ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )								
	Topo a 5 cm	5 a 10 cm	10 a 15 cm	15 a 20 cm	20 a 25 cm	25 a 30 cm	30 a 35 cm	35 a 40 cm	40 a 45 cm
Nap	38,35	23,31	32,98	30,98	30,68	Nd	Nd	-	-
Ace+Acy	25,78	30,74	33,51	37,11	31,09	Nd	Nd	-	-
Fl	10,33	7,38	9,44	9,62	9,03	Nd	Nd	-	-
Phen	49,38	41,12	45,90	45,08	44,60	Nd	Nd	-	-
Ant	23,01	17,76	20,47	26,49	24,78	Nd	Nd	-	-
Flr	144,49	128,50	127,68	121,72	106,55	7,14	5,49	-	-
Pyr	140,36	120,07	119,00	132,34	122,60	7,26	5,91	-	-
BaA	136,23	117,47	114,34	122,48	102,01	5,76	5,03	-	-
Chry	111,45	104,08	96,23	98,00	80,24	5,62	5,22	-	-
BbF	288,51	250,75	220,66	266,27	211,22	10,49	7,83	-	-
BkF	210,16	125,67	121,54	155,41	158,47	4,51	4,70	-	-
BaP	220,66	188,45	190,69	237,53	196,53	9,81	8,77	-	-
Per	76,11	48,50	61,36	56,70	62,36	20,48	7,49	-	-
IncdP	236,89	213,05	213,58	234,29	226,56	10,86	8,10	-	-
DahA	58,29	50,27	52,45	62,60	51,51	Nd	Nd	-	-
BghiP	165,32	155,76	150,57	167,38	159,83	8,25	6,95	-	-
$\Sigma_{\text{HPAs}}$ (sem perileno)	1859,21	1574,36	1549,05	1747,29	1555,71	69,71	58,00	-	-
%Per x $\Sigma_{\text{HPAs}}$ 5 anéis	3,93 x 9,57	2,99 x 7,91	3,81 x 10,33	3,14 x 7,92	3,85 x 9,92	22,71 x 45,22	11,44 x 26,02	-	-
Ant/ $\Sigma$ 178 x Flr/ $\Sigma$ 202	0,32 x 0,51	0,30 x 0,52	0,31 x 0,52	0,37 x 0,48	0,36 x 0,46	Nd x 0,50	Nd x 0,48	-	-
BaA/ $\Sigma$ 228 x Flr/ $\Sigma$ 202	0,55 x 0,51	0,53 x 0,52	0,54 x 0,52	0,56 x 0,48	0,56 x 0,46	0,51 x 0,50	0,49 x 0,48	-	-
IncdP/ $\Sigma$ 276 x Flr/ $\Sigma$ 202	0,59 x 0,51	0,58 x 0,52	0,59 x 0,52	0,58 x 0,48	0,59 x 0,46	0,57 x 0,50	0,54 x 0,48	-	-
Phen/Ant x Flr/Pyr	2,15 x 1,03	2,32 x 1,07	2,24 x 1,07	1,70 x 0,92	1,80 x 0,87	Nd x 0,98	Nd x 0,93	-	-

Anexo 6. Dados de concentrações e razões de HPAs individuais utilizado no estudo para o ponto T5 do rio Ceará (Nd= níveis abaixo do LOD.)

HPAs	Concentração de HPAs nas camadas de testemunhos ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )								
	Topo a 5 cm	5 a 10 cm	10 a 15 cm	15 a 20 cm	20 a 25 cm	25 a 30 cm	30 a 35 cm	35 a 40 cm	40 a 45 cm
Nap	20,30	9,58	36,03	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-
Ace+Acy	27,59	13,20	20,37	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-
Fl	21,93	17,24	19,29	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-
Phen	33,25	13,97	26,60	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-
Ant	33,92	15,82	26,10	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-
Flr	26,03	16,70	25,31	3,67	Nd	3,35	3,78	-	-
Pyr	45,49	15,76	23,90	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-
BaA	44,01	28,40	34,10	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-
Chry	46,56	19,60	21,05	Nd	Nd	2,21	Nd	-	-
BbF	48,60	60,10	72,29	4,60	3,84	4,21	4,05	-	-
BkF	41,97	24,30	26,66	3,67	Nd	Nd	Nd	-	-
BaP	46,56	48,60	48,07	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-
Per	58,24	62,90	53,44	164,03	180,40	187,50	176,65	-	-
IncdP	46,15	92,30	59,27	3,70	3,98	4,16	Nd	-	-
DahA	50,36	41,70	58,40	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-
BghiP	52,33	99,39	78,87	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-
$\Sigma_{\text{HPAs}}$ (sem perileno)	585,06	516,66	576,30	15,64	7,82	13,92	7,83	-	-
%Per x $\Sigma_{\text{HPAs}}$ 5 anéis	9,05 x 29,81	10,85 x 32,11	8,49 x 26,66	91,30 x Nd	95,85 x Nd	93,09 x Nd	95,76 x Nd	-	-
Ant/ $\Sigma$ 178 x Flr/ $\Sigma$ 202	0,50 x 0,36	0,53 x 0,51	0,50 x 0,51	Nd x Nd	Nd x Nd	Nd x Nd	Nd x Nd	-	-
BaA/ $\Sigma$ 228 x Flr/ $\Sigma$ 202	0,49 x 0,36	0,59 x 0,51	0,62 x 0,51	Nd x Nd	Nd x Nd	Nd x Nd	Nd x Nd	-	-
IncdP/ $\Sigma$ 276 x Flr/ $\Sigma$ 202	0,47 x 0,36	0,48 x 0,51	0,43 x 0,51	Nd x Nd	Nd x Nd	Nd x Nd	Nd x Nd	-	-
Phen/Ant x Flr/Pyr	0,98 x 0,57	0,88 x 1,06	1,02 x 1,06	Nd x Nd	Nd x Nd	Nd x Nd	Nd x Nd	-	-

Anexo 7. Dados de concentrações e razões de HPAs individuais utilizado no estudo para o ponto T6 do rio Ceará (Nd= níveis abaixo do LOD.)

HPAs	Concentração de HPAs nas camadas de testemunhos ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )								
	Topo a 5 cm	5 a 10 cm	10 a 15 cm	15 a 20 cm	20 a 25 cm	25 a 30 cm	30 a 35 cm	35 a 40 cm	40 a 45 cm
Nap	5,76	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-
Ace+Acy	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-
Fl	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-
Phen	9,73	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-
Ant	3,37	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-
Flr	19,01	3,67	Nd	3,39	Nd	-	-	-	-
Pyr	13,72	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-
BaA	7,77	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-
Chry	6,85	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-
BbF	8,81	4,60	3,84	4,23	3,34	-	-	-	-
BkF	3,70	3,67	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-
BaP	7,00	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-
Per	17,07	10,38	8,40	9,30	9,70	-	-	-	-
IncdP	6,10	3,70	3,98	3,96	Nd	-	-	-	-
DahA	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-
BghiP	4,60	Nd	Nd	Nd	Nd	-	-	-	-
$\Sigma_{\text{HPAs}}$ (sem perileno)	96,40	15,64	7,82	11,58	3,34	-	-	-	-
%Per x $\Sigma_{\text{HPAs}}$ 5 anéis	15,04 x 46,67	39,90 x Nd	51,80 x Nd	44,54 x Nd	74,39 x Nd	-	-	-	-
Ant/ $\Sigma$ 178 x Flr/ $\Sigma$ 202	0,26 x 0,58	Nd x Nd	Nd x Nd	Nd x Nd	Nd x Nd	-	-	-	-
BaA/ $\Sigma$ 228 x Flr/ $\Sigma$ 202	0,53 x 0,58	Nd x Nd	Nd x Nd	Nd x Nd	Nd x Nd	-	-	-	-
IncdP/ $\Sigma$ 276 x Flr/ $\Sigma$ 202	0,57 x 0,58	Nd x Nd	Nd x Nd	Nd x Nd	Nd x Nd	-	-	-	-
Phen/Ant x Flr/Pyr	2,89 x 1,39	Nd x Nd	Nd x Nd	Nd x Nd	Nd x Nd	-	-	-	-

Anexo 8. Resultados da caracterização granulométrica e teor da % C<sub>org</sub> (ponto T1).

	% C <sub>org</sub>	Areia (%)	Finos (%)
Camada 1	0,45	93,4	5,7
Camada 2	0,30	97,1	2,5
Camada 3	0,60	89,9	8,0
Camada 4	0,69	90,5	7,9
Camada 5	0,26	92,7	5,0
Camada 6	0,24	91,8	2,8
Camada 7	0,24	93,9	5,4
Camada 8	0,39	92,9	5,5
Camada 9	<0,01	95,6	4,4
Correlação (C <sub>org</sub> xPer)	0,61		
Correlação (C <sub>org</sub> xΣHPAs)	0,37		

Anexo 9. Resultados da caracterização granulométrica e teor da % C<sub>org</sub> (ponto T2).

	% C <sub>org</sub>	Areia (%)	Finos (%)
Camada 1	0,30	21,0	78,4
Camada 2	0,50	5,8	94,2
Camada 3	0,35	4,9	94,8
Camada 4	0,30	5,1	94,6
Camada 5	0,21	7,9	92,0
Camada 6	0,26	2,7	97,3
Camada 7	0,44	1,1	98,8
Camada 8	1,00	0,7	99,3
Correlação (C <sub>org</sub> xPer)	-0,82		
Correlação (C <sub>org</sub> xΣHPAs)	-0,85		

Anexo 10. Resultados da caracterização granulométrica e teor da % C<sub>org</sub> (ponto T3).

	% C <sub>org</sub>	Areia (%)	Finos (%)
Camada 1	1,22	63,4	36,0
Camada 2	1,64	58,5	39,6
Camada 3	0,41	84,4	14,0
Camada 4	0,62	92,3	6,8
Camada 5	0,72	84,5	15,0
Camada 6	0,38	70,3	29,5
Camada 7	1,31	77,8	21,8
Camada 8	0,15	85,6	13,3
Correlação (C <sub>org</sub> xPer)	-0,60		
Correlação (C <sub>org</sub> xΣ <sub>HPAs</sub> )	0,42		

Anexo 11. Resultados da caracterização granulométrica e teor da % C<sub>org</sub> (ponto T4).

	% C <sub>org</sub>	Areia (%)	Finos (%)
Camada 1	0,15	90,2	6,7
Camada 2	0,42	81,5	16,3
Camada 3	1,03	66,6	31,9
Camada 4	0,69	63,6	35,6
Camada 5	0,81	56,7	42,9
Camada 6	0,47	70,1	28,9
Camada 7	0,54	71,0	28,5
Correlação (C <sub>org</sub> xPer)	0,06		
Correlação (C <sub>org</sub> xΣ <sub>HPAs</sub> )	0,09		

Anexo 12. Resultados da caracterização granulométrica e teor da % C<sub>org</sub> (ponto T5).

	% C <sub>org</sub>	Areia (%)	Finos (%)
Camada 1	0,27	89,7	6,8
Camada 2	0,12	89,8	4,4
Camada 3	0,06	80,3	9,16
Camada 4	0,12	89,8	3,6
Camada 5	0,24	98,5	1,46
Camada 6	0,03	90,2	1,7
Camada 7	0,15	85,6	5,8
Correlação (C <sub>org</sub> xPer)	-0,09		
Correlação (C <sub>org</sub> xΣHPAs)	0,10		

Anexo 13. Resultados da caracterização granulométrica e teor da % C<sub>org</sub> (ponto T6).

	% C <sub>org</sub>	Areia (%)	Finos (%)
Camada 1	<0,01	84,6	3,2
Camada 2	<0,01	88,7	7,1
Camada 3	<0,03	85,8	0,2
Camada 4	<0,01	87,4	0,93
Camada 5	<0,01	46,9	37,8
Correlação (C <sub>org</sub> xPer)	-0,41		
Correlação (C <sub>org</sub> xΣHPAs)	-0,27		

Anexo 14- Concentração (ng/L) e somatório da concentração de HPAs ( $\Sigma_{\text{HPAs}}$ ) na PLA

HPAs	PL1	PL2	PL3	PL4	PL5	PL6	PL7
Nap	Nd						
Acy +Ace	Nd						
Fl	35,7	Nd	45,4	40,5	31,2	39,0	Nd
Phen	60,3	98,3	52,0	82,9	74,2	89,9	38,0
Ant	Nd						
Flr	76,4	133,9	56,7	114,9	66,2	102,7	75,2
Pyr	63,2	73,8	76,4	98,3	53,9	96,1	34,5
BaA	Nd						
Chry	55,5	69,4	58,1	92,6	56,2	97,5	54,9
BbF	51,5	Nd	62,3	47,2	33,2	43,2	Nd
BkF	34,7	Nd	65,6	43,2	35,1	40,6	Nd
BaP	Nd	Nd	42,5	Nd	31,3	49,6	Nd
IncdP	51,0	Nd	89,1	67,8	30,5	61,6	Nd
DahA	Nd						
BghiP	40,9	35,4	84,5	58,6	30,6	54,6	Nd
<b><math>\Sigma_{\text{PAHs}}</math></b>	<b>469,4</b>	<b>410,8</b>	<b>633,0</b>	<b>646,5</b>	<b>442,9</b>	<b>675,2</b>	<b>202,7</b>

Anexo 15 – Artigos publicados durante a execução do doutorado