

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA**

ALEXANDRE GONÇALVES CORDEIRO NETO

**DETERMINAÇÃO DE HPAs EM SEDIMENTO DO COMPLEXO
ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE-CANANÉIA, SP.**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Curitiba

2016

ALEXANDRE GONÇALVES CORDEIRO NETO

**DETERMINAÇÃO DE HPAs EM SEDIMENTO DO COMPLEXO
ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE-CANANÉIA, SP.**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à disciplina de TCC 2 do Curso Superior de Bacharelado em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia–DAQBi da Universidade Tecnológica Federal do Paraná–UTFPR.

Orientador: Prof^o Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo.

Coorientador: Dr. Rafael Duarte Kramer.

Curitiba
2016

ALEXANDRE GONÇALVES CORDEIRO NETO

**DETERMINAÇÃO DE HPAs EM SEDIMENTO DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE
IGUAPE-CANANÉIA, SP.**

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

Avaliador: Prof. Dr. Marcelo Real Prado
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, UTFPR

Avaliador: Prof. Dr. Edson Luiz Seibert
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, UTFPR

Prof. Dr. Julio Cesar Rodrigues Azevedo
Orientador

Dra. Danielle Caroline Schnitzler
Coordenadora de Curso

Curitiba, 30 de novembro de 2016.

RESUMO

CORDEIRO NETO, Alexandre Gonçalves. **Determinação De HPAs Em Sedimento Do Complexo Estuarino-Lagunar De Iguape-Cananéia, SP.** Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química – Departamento acadêmico de Química e Biologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

No Brasil o desenvolvimento urbano e industrial se concentra particularmente no Centro-Sul, por consequência os mares dessa região sofrem com a degradação causada pelas atividades antrópicas recebendo efluentes de diversas fontes, fazendo com que a poluição química se torne uma grande ameaça a biota local. O complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia caracteriza-se como uma das regiões mais preservadas do litoral brasileiro e também como um dos ecossistemas mais produtivos do mundo. Essa região conta com diversas áreas de proteção ambiental e por não apresentar atividade antrópica expressiva, pode servir como base de comparação para locais mais degradados. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são uma classe de poluentes orgânicos considerados persistentes, originários tanto de processos naturais como de atividades antrópicas e que possuem um reconhecido risco ecotoxicológico em alguns organismos, incluindo propriedades mutagênicas e carcinogênicas. As principais fontes antropogênicas são a queima incompleta de combustíveis fósseis, derramamento direto de petróleo e seus derivados, incineração de resíduos, produção de coque, piche, e efluentes industriais. Dentre as fontes naturais estão incêndios florestais, afloramento de petróleo e transformações pós deposicionais de precursores biogênicos. Os HPA's são compostos hidrofóbicos de alto peso molecular e possuem uma baixa solubilidade na água do mar, dessa forma se associam com partículas e material dissolvido tendendo a se concentrar nos sedimentos. Assim a presença desses compostos em sedimentos pode ser utilizada como indicadores de poluição por hidrocarbonetos. O objetivo desse trabalho foi determinar a presença e distribuição de HPA's no sedimento do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia, São Paulo, Brasil, por GC-MS/MS, avaliando oito pontos em três campanhas de amostragem. A análise de sedimento mostrou-se eficiente para determinação desses compostos, encontrando valores totais de HPAs de até 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ para o ponto N3, sendo esse o mais contaminado com esse tipo de hidrocarboneto. Em geral identificou-se uma baixa concentração para compostos com baixa massa molecular em praticamente todos pontos e todas as campanhas amostrais. Além da determinação da concentração, identificou-se as possíveis fontes de contaminação através das relações de Isômeros de HPAs, sendo determinado fontes predominantemente pirogênicas para praticamente todos os pontos.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Sedimento. GC-MS/MS. Cananéia-SP.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química dos HPAs prioritários segundo a USEPA.....	10
Figura 2: Mapa do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia com destaque para os pontos de coleta. Cinco pontos ao Sul (S1, S2, S3, S4 e S5) e três ao Norte (N1, N2 e N3).....	21
Figura 3a: Mapa do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia com destaque para os pontos de coleta ao Sul (S1, S2, S3, S4 e S5).....	23
Figura 3b: Mapa do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia com destaque para os pontos de coleta ao Norte (N1, N2 e N3).....	23
Figura 4: Esquema simplificado da extração de HPAs.....	25
Figura 5: Gráfico da Somatória da concentração de HPAs nos pontos analisados durante a primeira coleta amostral.....	29
Figura 6: Gráfico da Somatória da concentração de HPAs nos pontos analisados durante a segunda coleta amostral.....	30
Figura 7: Gráfico da Somatória da concentração de HPAs nos pontos analisados durante a terceira coleta amostral.....	31
Figura 8: Gráfico da Somatória da concentração de HPAs nos pontos analisados durante todas as campanhas amostrais	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Algumas propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários.....	12
Tabela 2: Principais razões aplicadas no diagnóstico das fontes de HPAs. Aonde BMM/AMM: Σ HPAs com 2, 3 e 4 anéis aromáticos/ Σ HPAs com 5 e 6 anéis aromáticos. An: Antraceno; Fen: Fenantreno; Flu: Fluoranteno; Pir: Pireno; BaA: Benzo(a)antraceno; Cri: criseno; BghiP: Benzo(g,h,i)perileno; IcdP: Indeno(1,2,3-cd)pireno.....	14
Tabela 3: Localização e coordenadas geográficas dos pontos amostrais de sedimentos no Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia. Cinco pontos ao Sul (S1, S2, S3, S4 e S5) e três ao Norte (N1, N2 e N3).....	22
Tabela 4: Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) dos 16 HPAs analisados em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	27
Tabela 5: Concentração dos 16 HPAs analisados em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, nos sedimentos no Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia durante a primeira coleta amostral.....	28
Tabela 6: Concentração dos 16 HPAs analisados em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, nos sedimentos no Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia durante a segunda coleta amostral.....	29
Tabela 7: Concentração dos 16 HPAs analisados em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, nos sedimentos no Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia durante a terceira coleta amostral.....	30
Tabela 8: Principais razões aplicadas no diagnóstico das fontes de HPAs durante a primeira, segunda e terceira coleta amostral. Aonde: An: Antraceno; Fen: Fenantreno; Flu: Fluoranteno; Pir: Pireno; BaA: Benzo(a)antraceno; Cri: criseno; BghiP: Benzo(g,h,i)perileno; IcdP: Indeno(1,2,3-cd)pireno.....	33

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	5
2 JUSTIFICATIVA.....	6
3 OBJETIVOS	7
3.1 OBJETIVO GERAL	7
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
4 REFERENCIAL TEÓRICO	8
4.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	8
4.1.1 Distribuição de HPAs no Meio Ambiente.....	9
4.1.2 Caracterização das fontes de emissão.....	11
4.1.3 Toxicidade dos HPAs	13
4.2 SISTEMAS ESTUARINOS	14
4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE HPAs....	14
4.3.1 Métodos de Extração.....	15
<i>Extração por banho em Ultrassom</i>	15
4.3.2 Cromatografia gasosa	16
4.3.3 Detecção por Espectrometria de Massa.....	17
4.4 Validação do método utilizado.....	17
4.4.1 Limite de Detecção e Quantificação	18
4.4.2 Testes de Recuperação	18
5 METODOLOGIA.....	19
5.1 ÁREA DE ESTUDO: COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE- CANANÉIA	19
5.2 AMOSTRAGEM	21
5.3 EXTRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS	23
5.4 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	23
5.5 Limite de Detecção e Quantificação	24
5.6 Testes de Recuperação	25
5.7 Caracterização das Possíveis Fontes de Emissão.....	25
6. RESULTADOS	26
6.1 PRIMEIRA COLETA (C01).....	27
6.2 Segunda Coleta (C02).....	28
6.3 Terceira Coleta (C03).....	29
6.4 Distinção das possíveis fontes dos HPAs	31
7 CONCLUSÕES	34
8 REFERÊNCIAS.....	35

1 INTRODUÇÃO

Os ambientes aquáticos possuem uma vasta diversidade e complexidade, incluindo diferentes ecossistemas, dentre eles ambientes de água doce, estuários, ambientes costeiros e águas oceânicas. Esses ecossistemas apresentam características únicas, sendo cada uma delas produto dinâmico das interações complexas de seus componentes bióticos e abióticos (RAND, 1995).

Os ecossistemas estuarinos são zonas de transição entre a rede hidrográfica continental e o ambiente marinho, constituindo um típico exemplo de alta produtividade que correspondem a mais de 4% da produção primária oceânica (BERLINSKI; 2006). Estas regiões desempenham funções importantes e bem reconhecidas como filtro biológico (na retenção de materiais) e áreas de reprodução, berçário e de desenvolvimento para muitas espécies continentais e marinhas (BERLINSKI, 2006).

Ao longo das últimas décadas, quase todo litoral brasileiro passou por um crescimento populacional bastante expressivo. O desenvolvimento sem planejamento dessas regiões leva à entrada no meio ambiente de grandes quantidades de diversos compostos químicos provenientes de atividades antropogênicas (ALMEIDA, 2003).

Estes compostos são libertados na biosfera causando inúmeros impactos, tais como a alteração do equilíbrio dinâmico do ecossistema bem como a extinção da biodiversidade em algumas situações. Alguns desses contaminantes como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs), podem associar-se às partículas dos sedimentos, causando uma deterioração da qualidade dos ambientes aquáticos (YAMADA, 2006).

A preocupação quanto à presença desses contaminantes no ambiente é proveniente do reconhecido risco ecotoxicológico e também de comprovados efeitos carcinogênicos e mutagênicos em seres humanos (EUROPEAN COMMISSION, 2002; ACQUAVITA et al.; 2014).

A estabilidade química dos HPAs está diretamente relacionada com a baixa velocidade de degradação, alta persistência e baixa mobilidade (HARRISON, 1996; VANLOON et al., 2005). Quando esses contaminantes alcançam os ambientes aquáticos, por exemplo, por processos de lixiviação dos solos, lavagem de vegetação e escoamento superficial de águas de chuva, ocorre à adsorção dos hidrocarbonetos à matéria orgânica suspensa e dissolvida na coluna de água, e após precipitação, acumulam-se nos sedimentos (ZAGATTO et al., 2006; FROEHNER et al., 2008).

2 JUSTIFICATIVA

A contaminação em sedimentos de ambientes aquáticos, como estuários, lagunas e bacias, tem sido bastante estudada, sendo grande a preocupação com poluentes em estuários, devido ao fato destes receberem grande quantidade de descarga oriunda das atividades humanas. O estudo e o monitoramento de poluentes, sobretudo em águas costeiras, são importantes para fornecer subsídios aos tomadores de decisões, para que possam promover ações de proteção e uso sustentável do meio marinho, bem como da proteção à saúde humana (MALUF, 2009).

A região do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape corresponde a um sistema, entre quatro grandes ilhas (Cardoso, Cananéia, Comprida e Iguape), que fica situado no extremo sul do Estado de São Paulo, sudeste do Brasil (BÉRGAMO, 2000). O local abriga diversas áreas de conservação ambiental e não apresenta atividade antrópica expressiva (BECEGATO, 2007; MALUF, 2009). No entanto, as porções norte e sul do sistema apresentam características distintas, sendo a porção norte, próximo à cidade de Iguape, mais impactada pelas atividades humanas (CUNHA, 2003; AMORIM et al., 2008; MALUF, 2009; MAHIQUES et al., 2009).

Como fontes poluidoras em potencial pode-se citar a falta de tratamento adequado e a insuficiência das redes de esgotos, que muitas vezes são despejados *in natura* nos rios ou diretamente no mar. A região atualmente sofre com a poluição ambiental, pois se encontra entre áreas portuárias e complexos industriais, sendo ao sul, o Porto de Paranaguá, e ao norte o Porto de Santos e o Complexo Industrial de Cubatão. Contudo, a qualidade das águas dessa porção do litoral paulista ainda é considerada boa, mantida principalmente pela pequena população residente, pela incipiente atividade turística desenvolvida nos municípios e por não apresentar atividade industrial significativa (CETESB, 2001).

Entretanto novos estudos sobre a avaliação do grau de contaminação desse Estuário são importantes para que seja mantido a conservação das áreas de preservação ambiental que esse ambiente contém, e também para servir de referência em estudos futuros.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Determinar a concentração de HPAs em sedimentos do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os níveis de concentração de HPAs nos sedimentos do ambiente em estudo.
- Caracterizar as principais e prováveis fontes de origem desses hidrocarbonetos.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

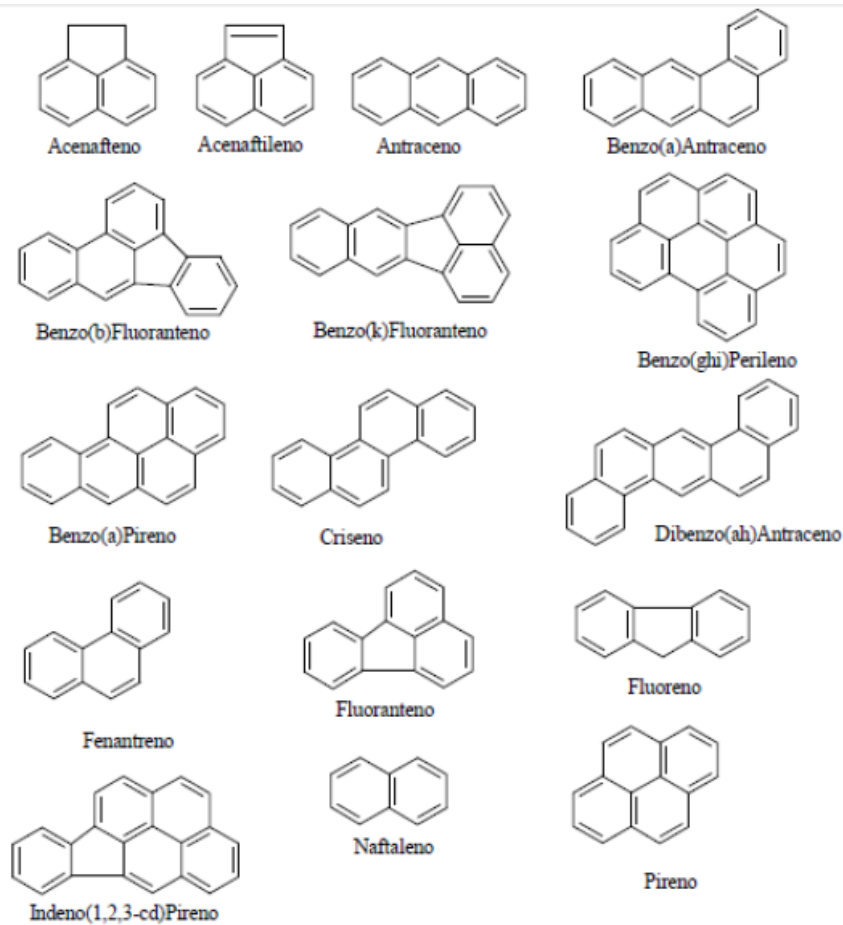
4.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) fazem parte de uma classe de poluentes orgânicos persistentes, dos quais têm um elevado impacto no meio ambiente e potencial de toxicidade. As principais características desses compostos são alta hidrofobicidade, baixa reatividade no meio ambiente e grande tendência para se acumular nos tecidos dos organismos vivos (SCHWARZENBACH et al, 1995).

Dentre essa numerosa e diversificada classe de contaminantes orgânicos lipofílicos, os HPAs se destacam por estar amplamente distribuídos nos ecossistemas, sendo identificados em áreas remotas distantes de fontes antropogênicas (MACDONALD *et al*, 2005). Esses compostos se caracterizam por possuírem dois ou mais anéis aromáticos condensados e que pode ser dividida em duas classes: compostos com baixa massa molecular, com massa molar menor que 202 (naftaleno ao fenantreno) e compostos com alta massa molecular, massa molar igual ou superior a 202 (do fluoranteno ao indeno(1,2,3-cd)pireno) (SILVA, 2002).

Há mais de 100 HPAs conhecidos, mas apenas 16 deles foram classificados pela Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês, '*US Environmental Protection Agency*' – USEPA), como poluentes prioritários. (MARTINEZ et al.,2004). Desses compostos, 7 são identificados pela Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (do inglês, '*International Agency for Reserarch on Cancer*' – LARC) como cancerígenos para animais e pela USEPA como potencialmente cancerígenos para seres humanos. São eles: pireno (Pir), benzo(a)antraceno (BaA), benzo(a)pireno (BaP), dibenzo(a,h)antraceno, indeno(123-cd)pireno, benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno (USEPA, 1998).

A Figura 1 mostra as estruturas químicas dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA.



**Figura 1 - Estrutura química dos HPAs prioritários segundo a USEPA.
Fonte: Salgado (2015).**

4.1.1 Distribuição de HPAs no Meio Ambiente

A ocorrência desses compostos no meio ambiente se dá através de fontes naturais ou antrópicas. As fontes naturais acontecem por meio de erupções vulcânicas, queima de biomassa e biossíntese realizada por algas, bactérias e fungos (BOULOUBASSI e SALIOT, 1993; LAW e BISCAYA, 1994; WITT, 1995; WANG et al., 2001; BETTIN et al., 2005). Já as fontes antrópicas podem ser atribuídas à queima de combustíveis fósseis, derramamento direto de petróleo e seus derivados, incineração de resíduos, queima de carvão e madeira e efluentes industriais (MOSTERT et al., 2010).

A translocação de HPAs presentes na atmosfera ocorre através dos aerossóis atmosféricos, fazendo com que os compostos que contêm quatro ou menos anéis aromáticos permanecem normalmente no estado gasoso, já os com mais de quatro anéis aromáticos condensam-se e tornam-se adsorvidos nas superfícies de partículas de fuligem e cinzas, devido a sua baixa pressão de vapor. Desta forma, pode ser depositado ao meio terrestre ou aquático através de deposição sob forma seca (vapor e partícula) ou úmida (precipitação sob a forma dissolvida ou particulada) (GARBAN et al., 2002).

O transporte e a distribuição desses hidrocarbonetos policíclicos no ambiente dependem muito do meio ao qual está exposto e de suas propriedades físicas e químicas, tais como: solubilidade em água, pressão de vapor, constante de Henry, coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e o coeficiente de adsorção em sedimento ou partição com carbono (K_{oc}). (YAMADA, 2006). A Tabela 1 mostra algumas propriedades físico-químicas importantes para se entender o comportamento ambiental e biológico dos 16 HPAs prioritários.

Os HPAs possuem uma baixa solubilidade em água, que em geral diminui com o aumento do número de anéis aromáticos (NETTO et al., 2000). O K_{oc} indica o potencial do composto em se ligar ao carbono orgânico do sedimento, e para hidrocarbonetos com 4-6 anéis aromáticos têm valores entre 10^5 e 10^6 , indicando forte tendência a serem adsorvidos no carbono orgânico (USDHHS, 1995). Além disso, os altos valores do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) superiores a 10^3 representam grande afinidade lipofílica, o qual também aumenta com o peso molecular. Com base nessas características, os HPAs em ecossistemas aquáticos são encontrados preferencialmente adsorvidos às partículas que estão decantadas como sedimento (USDHHS, 1995).

A biodisponibilidade dos HPAs está diretamente associada as suas propriedades físicas e químicas, das características do sedimento e dos diferentes organismos. Outros parâmetros que podem influenciar na biodisponibilidade desses compostos são o conteúdo de carbono orgânico no sedimento, tamanho das partículas, idade do sedimento e a origem dos HPAs. (BAUMARD et al., 1999).

Tabela 1 – Algumas propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários.

HPAs	Solubilidade em água a 25°C (mg·L ⁻¹)	Pressão de Vapor a 25°C (Pa)	Constante de Henry a 25°C (kPa·m ³ ·mol ⁻¹)	Coefficiente de partição de octanol-água (log K _{ow})	Coefficiente de partição com o carbono (log K _{oc})
Naftaleno	30,0	10,4	4,89 × 10 ⁻²	3,42	3,11
Acenaftileno	3,93	8,9 × 10 ⁻¹	1,14 × 10 ⁻³	4,07	1,40
Acenafteno	3,47	2,9 × 10 ⁻¹	1,48 × 10 ⁻²	3,92	3,66
Fluoreno	1,98	8,0 × 10 ⁻²	1,01 × 10 ⁻²	4,18	3,86
Antraceno	7 × 10 ⁻²	8,0 × 10 ⁻⁴	7,3 × 10 ⁻²	4,51	4,15
Fenantreno	1,29	1,6 × 10 ⁻²	3,98 × 10 ⁻³	4,60	4,15
Fluoranteno	2,6 × 10 ⁻¹	1,2 × 10 ⁻³	6,5 × 10 ⁻⁴	5,22	4,58
Pireno	1,4 × 10 ⁻¹	6,0 × 10 ⁻⁴	1,1 × 10 ⁻³	5,18	4,58
BaA*	1,4 × 10 ⁻²	2,8 × 10 ⁻⁵	1,0 × 10 ⁻⁴	5,61	5,30
Criseno	2,0 × 10 ⁻³	8,4 × 10 ⁻⁵	1,1 × 10 ⁻⁴	5,91	5,30
BaF*	1,2 × 10 ⁻³	6,7 × 10 ⁻⁵	5,1 × 10 ⁻⁵	6,12	5,74
BkF*	5,5 × 10 ⁻⁴	1,3 × 10 ⁻⁷	4,4 × 10 ⁻⁵	6,84	5,74
BaP*	3,8 × 10 ⁻³	7,3 × 10 ⁻⁷	3,4 × 10 ⁻⁵ (20°C)	6,50	6,74
BghiP*	2,6 × 10 ⁻⁴	1,4 × 10 ⁻⁸	2,7 × 10 ⁻⁵ (20°C)	7,10	6,20
lcdP*	6,2 × 10 ⁻²	1,3 × 10 ⁻⁸ (20°C)	2,9 × 10 ⁻⁵ (20°C)	6,58	6,20
DahA*	5,0 × 10 ⁻³	1,3 × 10 ⁻⁸ (20°C)	7 × 10 ⁻⁶	6,51	6,52

* BaA: Benzo(a)antraceno; BaF: Benzo(a)fluoranteno; BkF: Benzo(k)fluoranteno; BaP: Benzo(a)pireno; BghiP: Benzo(g,h,i)perileno; lcdP: Indeno(1,2,3-cd)pireno; DahA: Dibenzo(a,h)antraceno.
Fonte: Adaptado de Yamada (2006).

4.1.2 Caracterização das fontes de emissão

As principais fontes de emissão dos HPAs no meio ambiente podem ter origem pirogênica, petrogênica ou diagênica. A origem pirogênica ocorre através da queima incompleta de matéria orgânica. Acredita-se que nesse tipo de fonte os HPAs são formados pela quebra da própria matéria orgânica em moléculas menores durante a pirólise, e por consequência são rearranjados em HPAs não alquilados (NEFF, 1979; MEYER e ISHIWATARI, 1993). A pirólise pode originar variedades de HPAs dependendo da temperatura de combustão: em baixas temperaturas, como queima da madeira ou a combustão do carvão, os HPAs de baixo peso molecular são mais abundantes (ZHANG, 2004); já em altas temperaturas, como em emissões por veículos, compostos de alta massa molecular (AMM) são mais dominantes, tais como

criseno, fluoranteno, pireno e benzo(a)antraceno (SOCLO et al., 2000). Na origem petrogênica predominam os compostos de baixa massa molecular (BMM) como os compostos com dois a três anéis aromáticos, destacando-se os homólogos alquilados (BOULOUBASSI, 2001). A origem diagênica, que é uma fonte natural dos HPAs, organismos como bactérias, fungos e algas, são responsáveis por sintetizar alguns desses compostos, tais como coroneno e perileno (DEL ROSSO, 2005; CHRISTENSEN et al., 2010).

Uma das formas de se diferenciar fontes de contaminação por HPAs é através do uso de razões entre seus isômeros, que são usadas para auxiliar na interpretação da sua distribuição no ambiente. Um isômero, cinético, é formado em reações rápidas e apresenta uma baixa estabilidade, sendo geralmente originados durante processos de combustão ou outros tratamentos térmicos (BIACHEA et al., 2014). Já isômeros termodinâmico com maior estabilidade são formados durante processos de longo período como a diagênese ou catagênese (YUNKER et al., 2002). A Tabela 2 apresenta as razões dos isômeros mais utilizadas para o diagnóstico das fontes de HPAs, bem como uma indicação de origem mais provável.

Geralmente, o petróleo é caracterizado pela maior presença de fenantreno do que o antraceno (An), já que o fenantreno (Fen) é o isômero termodinamicamente mais estável (ZHENG *et al.*, 2002). Conseqüentemente a razão $An/(Fen+An)$ é menor em contaminação petrogênica e maior para fontes pirogênicas. As mesmas considerações podem ser feitas para a razão $Flu/(Flu+Pir)$, pois o fluoranteno (Flu) é termodinamicamente mais estável que o pireno (Pir) e quando predomina em uma amostra indica origem pirogênica, enquanto o contrário sugere HPAs derivados do petróleo (BUDZINSKI *et al.*, 1997). As demais razões seguem o mesmo raciocínio, porém com distinção de origens diferenciadas como queima de biomassa e combustíveis líquidos.

O uso dessas relações é fundamentado na suposição de que tais isômeros de HPAs possuem propriedades físico-químicas semelhantes e, portanto, serão transformados e degradados na mesma velocidade, preservando assim a relação presente na fonte de emissão (MOSERT et al; 2010; TOBISZEWSKI e NAMIESNIK; 2012; BIACHEA et al.; 2014)

Tabela 2 – Principais razões aplicadas no diagnóstico das fontes de HPAs. Aonde BMM/AMM: \sum HPAs com 2, 3 e 4 anéis aromáticos/ \sum HPAs com 5 e 6 anéis aromáticos. An: Antraceno; Fen: Fenantreno; Flu: Fluoranteno; Pir: Pireno; BaA: Benzo(a)antraceno; Cri: criseno; BghiP: Benzo(g,h,i)perileno; IcdP: Indeno(1,2,3-cd)pireno.

Razões	Valores	Origem mais Provável
BMM/AMM	>1	Petrogênica
	<1	Pirogênica
An/(Fen+An)	>0,1	Pirogênica
	<0,1	Petrogênica
Flu/(Flu+Pir)	>0,50	Pirogênica
	<0,50	Petrogênica
BaA/(BaA+Cri)	>0,35	Combustão de petróleo e biomassa
	<0,20	Petrogênica
IcdP/(IcdP+BghiP)	>0,50	Combustão de Biomassa
	<0,20	Petrogênica
	0,20 – 0,50	Combustão de combustíveis líquidos

Fonte: Adaptado de Mizukawa (2012).

4.1.3 Toxicidade dos HPAs

Quanto à toxicidade, os compostos com dois e três anéis benzênicos apresentam uma toxicidade aguda significativa (NETTO et al.; 2000), enquanto compostos com mais anéis aromáticos apresentam um maior potencial carcinogênico e mutagênico (WITT;1995; NASCIMENTO et al.; 2007).

Os HPAs apresentam um risco latente devido a sua larga disseminação, especialmente porque sua incorporação através do ar e dos alimentos é inevitável (YAMADA, 2006). O Benzo(a)pireno (BaP) apresenta uma alta reatividade bioquímica, tendo então um significativo potencial carcinogênico. Devido a sua abundante presença no ambiente, o BaP é frequentemente usado como indicador da exposição humana aos HPAs (CETESB, 2002).

4.2 SISTEMAS ESTUARINOS

Um estuário pode ser definido como uma zona em que a água salgada do mar é diluída com água doce de origem fluvial. Estas regiões possuem papel fundamental no ciclo sedimentar por promoverem as trocas entre oceanos e continentes, atuando como receptores ou fornecedores de material sedimentar, ou ainda, como áreas preferenciais de deposição (MIRANDA, 1995).

Os estuários são considerados sistemas de grande importância ecológica, por serem vitais para a manutenção do equilíbrio ecológico da biosfera. Estes sistemas caracterizam-se, pela existência de baixas profundidades, pela recepção de nutrientes e de matéria orgânica transportada pelos rios ao longo das bacias hidrográficas, criando condições favoráveis ao desenvolvimento dos produtores primários e, conseqüentemente, ao suporte de cadeias tróficas (PIRES, 2012).

Os estuários são fontes de alimentação e habitat para uma larga gama de organismos que têm um papel determinante nas cadeias tróficas marinhas (BETTENCOURT, 2003). Assim a gestão dos estuários reveste-se de grande importância, tendo como principal objetivo, a preservação e proteção do ambiente estuarino e de todos os seres vivos inseridos nestes sistemas, incluindo o Homem.

A contaminação proveniente da atividade industrial pode ser caracterizada por elevada carga orgânica, metálica e de nutrientes. Esta contaminação é emitida para os rios ou diretamente para os estuários, o que constitui uma ameaça para as comunidades que residem associadas ao sedimento, já que a maioria dos contaminantes emitidos por atividades antropogênicas tende a ser adsorvido pela matéria particulada e a concentrar-se no ambiente sedimentar. (LEE, 2000).

4.3 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE HPAs

Existem vários métodos que podem ser aplicados para análise de compostos orgânicos em sedimentos, geralmente incluem etapas de extração com diferentes solventes orgânicos, *clean-up*, detecção e quantificação por cromatografia (BERSET et al., 1999). A escolha do método mais adequado depende não somente do tempo e da eficiência de extração, mas também da facilidade em realizá-lo e da disponibilidade do material necessário (ALMEIDA, 2003).

4.3.1 Métodos de Extração

A maioria dos métodos de extração é baseada na liberação dos compostos da matriz sólida (SILVA, 2002). Basicamente três fatores determinam o rendimento de um processo de extração: a solubilidade dos compostos no solvente, a exposição da superfície do sedimento e o tempo de extração (PIRES, 2012). Existe uma variedade de técnicas comumente utilizadas para extração de hidrocarbonetos em sedimentos, sendo as mais comuns: extração por Soxhlet, via Ultrassom, assistida por microondas e por Headspace (PIRES, 2012). O método de extração por banho de ultrassom apresenta uma alta eficiência de extração, baixo custo operacional e temperaturas amenas (BANJOO E NELSON, 2005), sendo assim, como o método escolhido para o presente estudo.

Na extração além de hidrocarbonetos, diversos compostos (como triglicerídeos, ácidos graxos, esteróis, etc.) são coextraídos, por isso há necessidade de uma limpeza do extrato (*clean-up*), através de colunas cromatográficas. A principal dificuldade associada com a determinação de HPAs e *n*-alcanos em amostras ambientais é a extrema complexidade das matrizes, pois mesmo após o *clean-up*, a fração que contém os hidrocarbonetos ainda pode conter centenas de outros compostos (YAMADA, 2006).

Extração por banho em Ultrassom

A extração por ultrassom é um método efetivo de extração de um vasta quantidade de analitos em diferentes tipos de amostras (BABIC *et al.*, 1998). As transformações observadas num meio sob sonicação não são provenientes de interações diretas entre o campo ultrassônico e as moléculas, íons ou átomos do meio, mas sim, a consequência da grande quantidade de energia gerada pelo fenômeno de cavitação (SUSLICK *et al.*, 1999), o qual é definido como o fenômeno de formação e subsequente colapso de microbolhas no centro de um líquido. A importância da cavitação não está em como são formadas as bolhas, mas sim no que acontece quando elas colapsam. Em certo momento, as bolhas não absorvem mais energia do

ultrassom e implodem. A rápida compressão adiabática de gases e vapores dentro das bolhas ou cavidades produz altas temperaturas e pressões (PIRES, 2012).

As temperaturas elevadas no sistema sob sonicação provocam o aumento da solubilidade o que, aliado às pressões geradas, favorece a penetração e transporte na interface entre uma mistura de solventes e a matriz sólida e que, combinadas com a energia oxidativa dos radicais gerados durante a sonólise, resultam no poder extrator (LUQUE-GARCÍA *et al.*, 2003). Apesar do banho de ultrassom ser comumente utilizado, este apresenta algumas desvantagens que podem diminuir a repetibilidade e a reprodutibilidade experimental: falta de uniformidade na distribuição da energia do ultrassom (apenas uma pequena parcela do volume total de líquido na vizinhança imediata da fonte do ultra-som experimenta cavitação) e declínio da potência com o tempo. Esta técnica, no entanto, apresenta vantagens como: a possibilidade de utilização para uma ampla faixa de tamanho da amostra, a rapidez no processamento da amostra e o baixo custo (LUQUE-GARCÍA *et al.*, 2003).

4.3.2 Cromatografia gasosa

A cromatografia a gás é uma técnica que permite a separação de substâncias voláteis arrastadas por um gás através de uma fase estacionária. Os componentes da mistura gasosa distribuem-se entre as duas fases através de processos físicos e químicos. O componente da amostra cuja afinidade pela fase estacionária for maior ficará mais tempo retido do que aquele cuja interação com a fase estacionária é menor. Ligando-se um detector à saída da coluna, a ordem de eluição e a eficiência da separação são constatadas através do cromatograma registado (PIRES, 2012).

A cromatografia gasosa é uma técnica instrumental cuja popularidade pode ser atribuída a análises relativamente rápidas, de alta seletividade, resolução, sensibilidade, exatidão e precisão (SANTOS *et al.*, 2002). A resolução dos picos cromatográficos depende de dois parâmetros: a seletividade e a eficiência da coluna. (SKOOG, 1996). O valor da resolução reflete o grau com que dois picos são separados, tendo em conta a contribuição da eficiência e da seletividade. Uma resolução superior a 1,5 permite a chamada resolução de linha de base, ou seja, a separação completa de dois picos de igual tamanho (SKOOG, 1996). Existem vários detectores que podem ser utilizados acoplados a cromatografia, o uso do detector

adequado possibilita a detecção e quantificação das substâncias (DEL GRANDE, 2001).

4.3.3 Detecção por Espectrometria de Massa

Quando substâncias puras são introduzidas num sistema de alto vácuo, onde as moléculas podem ser excitadas pelo fornecimento de energia, algumas das suas ligações quebram-se, gerando fragmentos iônicos que podem ser separados de acordo com a relação massa/carga (m/z), dando origem a um padrão bem definido de íons presentes por cada valor dessa relação. Este padrão de distribuição de íons (abundância relativa) designado por espectro de massa contém informação exclusiva e característica de cada substância. A quantidade de dados obtida por um espectrômetro de massa exige o uso de um *software* adequado para possibilitar o tratamento e análise dos mesmos. Quando uma substância orgânica é bombardeada por um feixe de elétrons, algumas moléculas excitadas procuram estabilidade através do rompimento de ligações, formando íons menores como fragmentos da molécula original. Algumas moléculas que não absorvem energia suficiente para fragmentar, perdem apenas um elétron, formando íons radicais positivos com a mesma massa nominal da molécula neutra (SKOOG, 1996).

Estes íons são chamados íons moleculares e contêm informação sobre o peso molecular. O padrão de fragmentação obtido num espectro de massa pode ser interpretado de acordo com um conjunto de regras de modo a permitir a reconstrução da molécula com base na sua estrutura. Os espectros produzidos através do impacto eletrônico são reproduzíveis e únicos para a maioria dos compostos orgânicos. Este fato permite o estabelecimento de uma base de dados para comparação espectral e identificação computadorizada de compostos (SKOOG, 1996).

4.4 Validação do método utilizado

As análises químicas geram resultados baseados em dados quantitativos, por esse motivo é importante verificar a qualidade dos resultados, ou seja, o quanto há de confiabilidade neles para cada propósito pretendido. Para garantir que um método analítico gera informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra a ser analisada, este deve ser submetido a uma avaliação denominada validação (PIRES, 2012; BRITO 2009).

4.4.1 Limite de Detecção e Quantificação

O limite de detecção (LD) pode ser definido como a menor concentração do analito que pode ser detectada com certo limite de confiabilidade utilizando um determinado procedimento experimental. É importante que esse resultado possa ser distinguido do valor de um branco ou ruído. Essa informação fornece base para a confiabilidade em relação aos resultados falso positivo ou falso negativo. Para fins práticos, o limite de detecção com 95% ou 99% de confiança atende à maior parte das aplicações. (BRITO, 2009).

O limite de quantificação (LQ) representa a quantidade mínima de um determinado analito que pode ser quantificada com um nível aceitável de exatidão e precisão utilizando um determinado experimento. Na maioria das vezes, o LQ é determinado como sendo o ponto de menor concentração da curva analítica, excluindo-se o branco (BRITO, 2009).

4.4.2 Testes de Recuperação

Para realizar o estudo de recuperação do ensaio adotado, pode-se fazer uma adição de padrão na amostra com concentração conhecida dos compostos estudados. Normalmente é feito em três níveis diferentes, próximo ao limite de detecção, próximo à concentração máxima permissível e em uma concentração intermediária ao intervalo estimado. A limitação deste procedimento é a de que o analito adicionado não está necessariamente na mesma forma que na amostra. A presença de analitos adicionados em uma forma mais facilmente detectável pode ocasionar avaliações excessivamente otimistas da recuperação (INMETRO, 2003). Na maior parte dos procedimentos analíticos de validação, recuperações dentro da faixa 70% a 120% são aceitas(LANÇAS,2004)

5 METODOLOGIA

5.1 ÁREA DE ESTUDO: COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE-CANANÉIA

O Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia possui área total de 2.500 km² e situa-se no extremo sul do Estado de São Paulo, entre as latitudes de 24° 50` a 25° 10`S e longitudes 47° 25` a 48° 00`W (Figura 2). Compreende a um complexo sistema de canais, entre quatro grandes ilhas (Cardoso, Cananéia, Comprida e Iguape), com longos e estreitos canais que se estendem aproximadamente paralelos à costa. Estes são denominados de Mar de Cubatão, Mar de Cananéia e Mar Pequeno, com 6, 10 e 6 metros de profundidade média, respectivamente. O sistema é separado do Oceano Atlântico pela Ilha Comprida, que possui aproximadamente 70 km de extensão, tendo como limites sul e norte, respectivamente, as desembocaduras de Cananéia e Icapara. Os principais centros urbanos dessa região são os núcleos históricos de Cananéia e de Iguape (SALGADO, 2015).

Atualmente o Sistema Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia está sobre uma planície costeira arenosa. Seus processos sedimentares parecem ter sido alterados nos últimos 150 anos, em função da abertura do canal do Valo grande (TEIXEIRA, 1969). Os canais lagunares que constituem o Sistema apresentam tendências ao assoreamento, formando ilhas e esporões, onde se desenvolvem manguezais (TESSLER e FURTADO, 1983).

O clima na região do Sistema Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia apresenta características tropicais úmidas (SZTUTMAN e RODRIGUES, 2002). A temperatura média anual é 21°C, sendo no inverno uma média de 18°C e no verão de 25°C. A precipitação média anual varia de 2000 a 23000 mm (BARBOSA, 2013).

A Bacia de drenagem fluvial que alimenta o sistema com água doce é constituída por duas bacias principais: a da Serra de Itapitangui e a do Rio Ribeira do Iguape. A Bacia da Serra de Itapitangui apresenta uma capacidade de drenagem pequena (1339 km²) e contribui com um fluxo médio de água doce que varia entre 47 a 50 m³.s⁻¹ (MISHIMA *et al.*, 1985; BONETTI-FILHO e MIRANDA, 1997; BERGAMO, 2000). A Bacia do Rio Ribeira de Iguape possui uma capacidade de drenagem de 23.350 km² e uma vazão média de 770 m³.s⁻¹ (BERGAMO, 2000).

No Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia, há ainda extensas áreas de manguezais bem estruturados. A vegetação predominante é a de mangue, com presença também de marisma e restinga (CUNHA-LIGNON, 2001). Junto aos núcleos urbanos de Iguape e da Ilha comprida, bem como no Baixo Vale do Ribeira ocorrem extensas áreas agrícolas, que estão diretamente associados a processos de desmatamento, erosão e assoreamento dos canais fluviais (AFONSO, 1999).

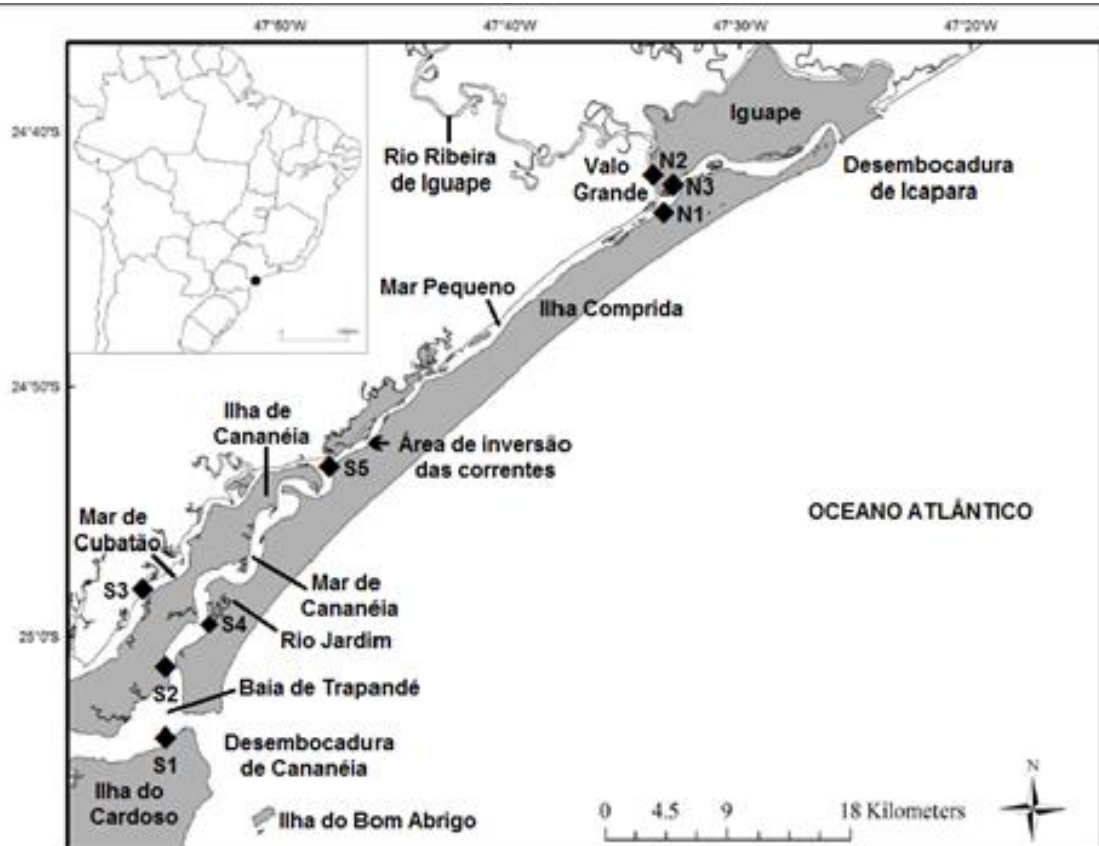


Figura 2. Mapa do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia com destaque para os pontos de coleta. Cinco pontos ao Sul (S1, S2, S3, S4 e S5) e três ao Norte (N1, N2 e N3) Fonte: (SALGADO, 2015).

O Sistema Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia é composto por uma diversidade de ambientes deposicionais (BARCELLOS, 2005). O predomínio é de sedimentos arenosos provindos da erosão das margens e da deposição arenosa dos ciclos oscilatórios do nível do mar. O responsável pela distribuição destes sedimentos são as correntes geradas pela maré. Durante a maré enchente, as águas marinhas entram pelo fundo dos canais, ressuspensando os sedimentos. Estes são incorporados aos fluxos de vazante, sendo redistribuídos em direção às

desembocaduras do sistema (BARCELLOS, 2005). Atualmente, toda a região sofre um forte processo de assoreamento que é evidenciado pelo crescimento de feições sedimentares, pela deposição de materiais mais finos e pelas altas taxas de sedimentação ($1\text{cm}\cdot\text{ano}^{-1}$) (SAITO et al., 2001; SAITO, 2002).

5.2 AMOSTRAGEM

Foram realizadas três campanhas de amostragem, correspondente às datas de 31/08/2013, 29/11/2013 e 27/04/2014. O sedimento superficial foi amostrado em 8 pontos ao longo dos canais que ligam Cananéia à Iguape (Figura 2), cinco deles localizados na região sul (S1, S2, S3, S4 e S5), próximo ao sul da Ilha Comprida e das Ilhas do Cardoso e de Cananéia, e três na porção norte (N1, N2 e N3), próximos a cidade de Iguape (SALGADO, 2015). A localização e as coordenadas geográficas dos pontos amostrais são apresentadas na Tabela 3. A Figura 3.a) e 3.b) apresentam o mapa do complexo estuário, destacando os pontos amostrados ao norte e ao sul amostrados

Tabela 3 - Localização e coordenadas geográficas dos pontos amostrais de sedimentos no Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia. Cinco pontos ao Sul (S1, S2, S3, S4 e S5) e três ao Norte (N1, N2 e N3).

Pontos	Localização	Latitude (S)	Longitude (W)
S1	Praia do Itacuruça, Ilha do Cardoso: Baía de Trapandé	25°3'53''	47°55'5''
S2	Cidade de Cananéia, Ilha de Cananéia: Mar de Cananéia	25°1'1''	47°55'35''
S3	Bairro Porto Cubatão, Continente: Mar de Cubatão	24°58'27''	47°56'37''
S4	Rio Jardim, Ilha Comprida: Mar de Cananéia	25°0'31''	47°54'32''
S5	Vila de Pedrinhas, Ilha Comprida: Mar Pequeno	24°53'52''	47°48'40''
N1	Iate Clube, Ilha Comprida: Mar Pequeno	24°43'33''	47°33'27''
N2	Canal Valo Grande, Iguape: Rio Ribeira de Iguape	24°42'3''	47°26'60''
N3	Mercado de Iguape, Iguape: Mar Pequeno	24°42'40''	47°33'19''

Fonte: Adaptado de Salgado (2015).

A coleta dos sedimentos foi realizada usando uma draga de Petersen modificada, lançada três vezes, coletando sedimento até uma profundidade de 20 cm, gerando-se amostras compostas. Os sedimentos foram homogeneizados e

transferidos para sacos de amostragem Whirl Pack, sendo coletados aproximadamente 200 g. As amostras foram acondicionadas em recipientes térmicos de alumínio e conduzidas para o transporte ao laboratório, aonde foram congeladas até a realização das análises.



Figura 3. Mapa do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia com destaque para os pontos de coleta (A) ao Sul (S1, S2, S3, S4 e S5) e (B) ao Norte (N1, N2 e N3). Fonte: Google Earth (2015).

5.3 EXTRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS

Para a extração dos hidrocarbonetos do sedimento foi utilizado o método de banho em ultrassom, seguida de *clean-up* por coluna cromatográfica, proposta por Matter e colaboradores (2004).

Nesse procedimento (Figura 4) o material coletado foi seco em estufa a 40°C, então 20 g de sedimento foram submetidos a três extrações sucessivas por meio de ultrassom (42 kHz). Os processos de sonicação foram de 20 minutos, a primeira foi com 40 mL de hexano, a segunda com 40 mL de uma mistura 1:1 hexano/diclorometano e por último com 40 mL de diclorometano, sendo todos esses solventes grau UV/HPLC. Posteriormente os extratos foram filtrados, reunidos e evaporados. O material então foi reconstituído em 3 mL de diclorometano.

Os extratos reconstituídos passaram por um *clean-up* em uma coluna cromatográfica recheada com 2 g de sílica, 2 g de alumina e 1g de sulfato de sódio, todos ativados. A coluna foi condicionada com 20 mL de hexano, e após a inserção das amostras, 20 mL de diclorometano foram eluídos eliminando a fração contendo os HPAs, após evaporação o extrato foi reconstituído em 2 mL. Posteriormente foram armazenadas em vials numa temperatura de aproximadamente -18°C até a análise cromatográfica. A Figura 3 mostra um esquema simplificado do procedimento de extração.

5.4 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Após a extração o soluto foi injetado em um cromatógrafo a gás (Agilent Technologies 7890) acoplado a um detector de massa triplo quadrupolo (Agilent Technologies 7000) e equipado com amostrador automático (Agilent Technologies 80), em DB-5MS (30m x 0.25mm x 0.25 µm). O gás de arraste utilizado foi o Hélio a um fluxo de 1 mL/min.

Para a análise dos HPAs a temperatura inicial do forno foi de 70°C durante 4 min, após, uma elevação de 15 °C min⁻¹ até 150 °C, seguido de uma elevação de 3°C min⁻¹ até 225°C e então uma elevação de 5°C min⁻¹ até 310°C permanecendo em 310°C por 10 minutos, totalizando 61,33 min de análise. A temperatura do injetor

foi ajustada para 290°C e a injeção foi realizada no modo Pulsed Splitless, injetando 1 µL. A temperatura da fonte do detector foi ajustada para 250°C.

Para a quantificação, uma curva de calibração externa em triplicata com concentrações de 0,01; 0,10; 0,50; 0,75; 1,00; 2,00; 5,00 e 10,00 µg/ml será preparada a partir de uma solução padrão contendo os 16 HPAs prioritários segundo a EPA (SupelcoSigmaAldrichCo.).

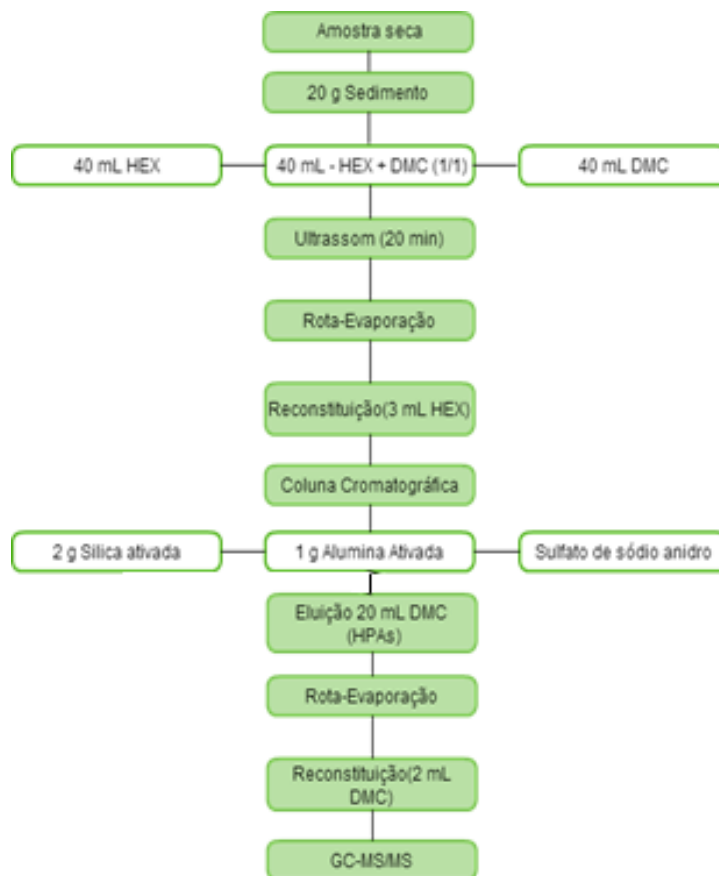


Figura 4 - Esquema simplificado da extração de HPAs

Fonte: Adaptado de Mizukawa (2012).

5.5 Limite de Detecção e Quantificação

O LD e LQ do método proposto serão realizados utilizando parâmetros da curva de calibração e o desvio padrão da resposta de uma triplicata de branco (Equações 1 e 2) (YAMADA, 2006).

$$LD = \frac{3 S_a}{b} \quad (1)$$

$$LQ = \frac{10 S_a}{b} \quad (2)$$

Onde: S_a = a estimativa do desvio padrão da resposta de uma triplicatas de amostras sem os analitos de interesse; b = O coeficiente angular da curva de calibração.

5.6 Testes de Recuperação

Os testes de recuperação serão realizados fazendo uma adição de padrão com duas concentrações conhecidas na matriz de interesse, ambas em triplicata. Serão adicionadas na concentração de 2 e 20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e o cálculo da recuperação (%) será realizado como mostra a Equação 3.

$$\text{Rec \%} = \left[\frac{\text{valor obtido} - \text{valor real}}{\text{valor real}} \right] \times 100 \quad (3)$$

5.7 Caracterização das Possíveis Fontes de Emissão

Razões entre HPAs isômeros podem auxiliar na identificação de possíveis origens desses compostos e também podem ser empregadas para interpretar a distribuição de HPAs e diagnosticar as fontes predominantes (SOUZA, 2010).

Segundo Yunker *et al.* (2002), essas razões são possíveis devido às características termodinâmicas dos HPAs empregados, pois ocorre diferenciação no calor de formação entre eles e assim distingui-se o isômero mais estável do menos estável, tornando-se possível a diferenciação das fontes. Na maioria dos casos, a caracterização está voltada para a identificação de HPAs com origem petrôgenicas ou de combustão por serem associadas às atividades antrópicas (PAGE *et al.*, 1999; YUNKER *et al.*, 2002).

Nesse contexto as razões serão realizadas conforme já apresentados na Tabela 2, utilizando a somatória das concentrações dos compostos especificados em cada razão.

6. RESULTADOS

As distribuições dos 16 HPAs nas amostras de sedimento tiveram grandes variações entre os locais de amostragem. As concentrações totais dos HPAs variam de 41,94 a 2039,9 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e os resultados obtidos durante as três campanhas de amostragem estão representados nas Tabelas 4, 5 e 6.

Para a validação dos resultados através da metodologia aplicada, foram calculados os limites de detecção e de quantificação, sendo apresentados na Tabela 04. Os LD variaram de 0,001 a 0,052 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e os LQ variaram de 0,002 até 0,174 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Foram realizados testes de recuperação em dois diferentes níveis, primeiramente em 2,0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e também em 20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. As recuperações para as amostras de sedimentos, no nível inferior ficaram entre 60 e 91%.

Tabela 4 – Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) dos 16 HPAs analisados em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, Testes de Recuperação em dois níveis: (REC1) para 2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e (REC2) para 20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

HPAs	LD/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	LQ/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	REC1(%) 2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	REC2(%) 20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
Acenaphthene	0,008	0,028	73	80
Acenaphthylene	0,002	0,006	61	90
Naphthalene	0,001	0,002	67	90
Fluorene	0,001	0,004	63	75
Phenanthrene	0,003	0,008	61	85
Anthracene	0,003	0,010	71	88
Fluoranthene	0,008	0,027	60	81
Pyrene	0,017	0,057	68	89
Chrysene	0,001	0,005	75	76
Benz[a]anthracene	0,002	0,005	69	88
Benzo[k]Fluoranthene	0,008	0,027	62	80
Benzo[b]Fluoranthene	0,005	0,018	73	87
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0,007	0,022	65	82
Benzo[ghi]perylene	0,052	0,174	62	91
Dibenzo(ah) anthracene	0,022	0,074	65	75
Benzo[a]pyrene	0,009	0,029	69	77

Os intervalos de recuperação sugeridos pela literatura e aceitos internacionalmente, geralmente estão entre 70 e 120%, (Ribani, et al; 2004). Como mostrado na tabela 4, o método utilizado apresenta valores de recuperação dentro do intervalo que torna a metodologia válida.

Pires em 2012 encontrou valores de LDs que variaram entre os 2 e 14 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ e os LQs entre 8 e 45 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, e dos Santos em 2014 encontrou limites de detecção que variaram de 0.10 a 23.57 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ e limites de quantificação que variaram de 0,29 a 62,16 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, ambos para os mesmos compostos.

O Ponto mercado do Iguape as margens do Mar Pequeno (N3) foi o que apresentou a maior concentração de HPAs, chegando a 2039,9 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ na coleta 3. Este elevado valor pode ser decorrente ao maior impacto da atividade antrópica na região e também uma possível influência do Canal do Valo Grande.

Além desse ponto, na região sul, o ponto Cidade de Cananéia as margens do Mar da Cananéia (S2) também apresentou valores expressivos na coleta dois e três. De um modo geral, o ponto S1 localizado na Ilha do Cardoso, teve os menores valores de concentração encontrados, podendo ser atrelado por ser uma região com baixa densidade demográfica, sendo uma região mais turística e por consequência mais conservada ambientalmente.

Por serem mais estáveis, menos sujeitos a degradação, e devido a propriedades físicas que evitam sua solubilização compostos com maior número de anéis aromáticos tendem a ser predominantes em sedimentos. Adicionalmente maiores concentrações desses HPAs podem estar ligadas a fontes em áreas de maior pressão urbana.

6.1 PRIMEIRA COLETA (C01)

Os resultados analisados para a primeira campanha amostral são apresentados na Tabela 5, em concentração de HPAs ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) pelos pontos amostrados.

Tabela 5 – Concentração dos 16 HPAs analisados em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, nos sedimentos no Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia durante a primeira coleta amostral.

HPAs/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	S1	S2	S3	S4	S5	N1	N2	N3
Acenaphthene	2,1	2,1	2,3	2,1	2,1	2,2	2,2	2,3
Acenaphthylene	3,1	3,1	3,2	3,2	3,2	3,2	3,1	3,2
Naphthalene	1,4	1,4	1,6	1,5	1,5	1,4	1,5	1,5
Fluorene	2,1	2,1	2,2	2,3	2,1	2,2	2,7	2,9
Phenanthrene	1,9	3,1	2,7	2,5	2,2	31,7	41,1	56,0
Anthracene	3,3	5,3	4,5	6,1	3,0	61,9	81,0	108,9
Fluoranthene	1,8	3,0	2,1	6,2	2,1	2,4	1,7	11,8
Pyrene	2,6	3,2	2,8	6,3	2,5	2,6	3,0	8,0
Chrysene	2,5	2,6	3,8	7,2	2,3	4,2	2,3	13,9
Benz[a]anthracene	2,9	2,7	3,1	3,1	2,6	2,9	2,7	26,0
Benzo[k]Fluoranthene	3,6	3,6	3,9	11,9	3,3	5,8	3,4	38,7
Benzo[b]Fluoranthene	3,7	3,5	5,1	8,9	3,0	5,4	3,2	26,7
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	4,9	5,0	7,0	18,7	3,9	5,5	4,1	70,7
Benzo[ghi]perylene	2,5	3,0	2,5	12,1	2,4	9,0	2,4	31,2
Dibenzo[ah]anthracene	3,9	3,8	5,6	34,9	3,5	11,2	3,2	2,4
Benzo[a]pyrene	3,2	5,6	13,6	109,0	3,2	68,3	5,2	98,9
Σ HPAs	45,5	53,2	65,9	236,0	42,9	220,0	162,8	503,1

Na Figura 5 consta a somatória da concentração dos HPAs nos pontos analisados durante a primeira campanha amostral. Fica evidente que a concentração no ponto N3 se destaca dos demais pontos, chegando a 503,1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. O ponto S4 e o ponto N1 apresentaram concentrações somadas bem próximos chegando em torno de 230 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

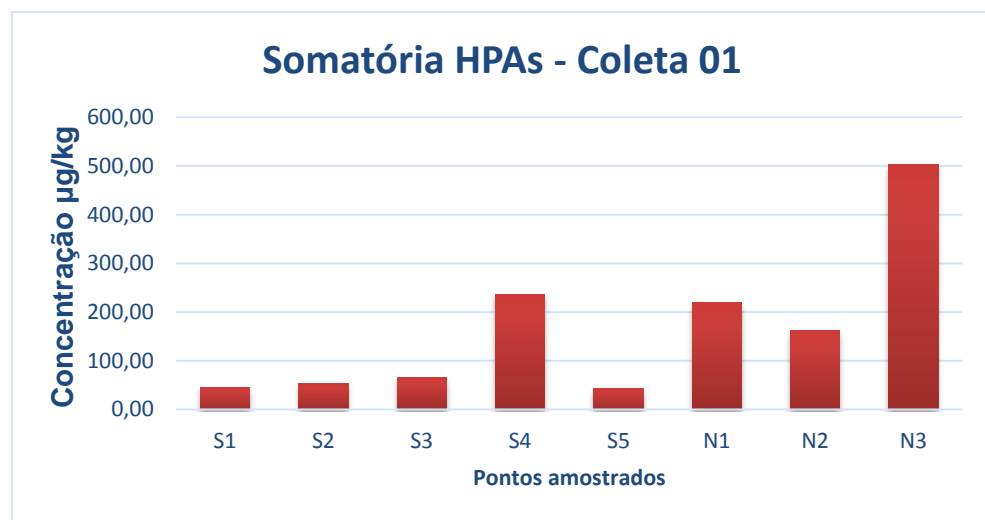


Figura 5 – Somatória da concentração de HPAs nos pontos analisados durante a primeira coleta amostral.

6.2 Segunda Coleta (C02)

Os resultados encontrados para a segunda campanha amostral são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Concentração dos 16 HPAs analisados em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, nos sedimentos no Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia durante a segunda coleta amostral.

HPAs/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	S1	S2	S3	S4	S5	N1	N2	N3
Acenaphthene	2,1	2,5	2,7	2,2	2,1	2,2	2,4	2,6
Acenaphthylene	3,0	4,1	4,5	3,4	3,1	3,3	3,1	5,0
Naphthalene	2,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,6	1,8	2,2
Fluorene	2,2	2,1	2,1	2,2	2,2	2,1	2,2	2,1
Phenanthrene	2,3	7,4	4,4	3,0	2,1	2,0	2,4	3,1
Anthracene	3,8	10,5	7,2	4,1	3,6	3,3	3,5	4,1
Fluoranthene	2,1	12,4	4,5	2,3	1,8	1,8	1,6	1,6
Pyrene	2,9	10,3	5,4	3,0	2,6	2,6	2,7	4,1
Chrysene	2,3	28,2	2,3	3,1	2,6	2,2	2,3	3,7
Benz[a]anthracene	2,6	32,7	2,6	3,1	2,7	2,5	2,6	3,5
Benzo[k]Fluoranthene	3,5	57,3	3,3	3,3	3,5	3,3	3,4	4,5
Benzo[b]Fluoranthene	2,8	77,6	2,9	2,8	3,2	3,3	3,3	6,2
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	3,8	4,0	3,9	3,9	3,9	3,8	3,9	4,0
Benzo[ghi]perylene	2,4	2,5	2,5	7,4	2,5	2,4	2,4	54,9
Dibenzo[ah]anthracene	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,5
Benzo[a]pyrene	3,1	64,3	3,2	3,2	3,2	3,1	3,2	3,2
Σ HPAs	43,6	319,7	55,2	50,7	42,7	41,9	43,3	107,5

A Figura 6 têm-se a somatória da concentração dos HPAs nos pontos analisados durante a segunda campanha amostral. Fica evidente que a concentração no ponto S2 se destaca dos demais pontos, chegando a $319,7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. O demais pontos apresentaram concentrações somadas bem semelhantes, exceto o ponto N3 que apresentou valores em torno de $107 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

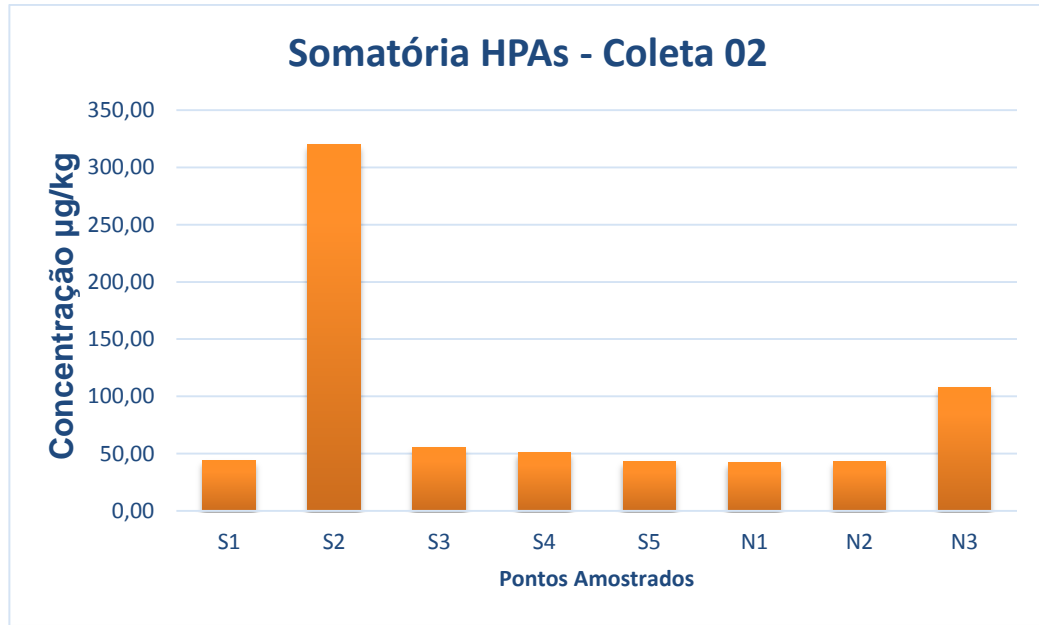


Figura 6 – Somatória da concentração de HPAs nos pontos analisados durante a segunda coleta amostral.

6.3 Terceira Coleta (C03)

Os resultados encontrados para a terceira campanha amostral são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Concentração dos 16 HPAs analisados em $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, nos sedimentos no Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia durante a Terceira coleta amostral.

HPAs/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	S1	S2	S3	S4	S5	N1	N2	N3
Acenaphthene	3,2	5,4	3,7	2,7	5,2	2,2	4,4	51,5
Acenaphthylene	6,5	11,2	6,9	3,7	7,7	3,4	7,6	134,7
Naphthalene	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	1,4	1,4	1,4
Fluorene	2,1	2,1	2,5	2,1	3,7	2,1	2,1	6,9
Phenanthrene	2,2	44,3	5,6	5,9	30,9	2,1	2,9	23,9
Anthracene	3,6	53,1	11,3	14,1	32,1	42,9	4,6	31,8
Fluoranthene	2,0	93,5	4,9	17,3	10,5	124,1	2,3	162,4
Pyrene	3,3	60,6	5,2	11,4	13,7	2,6	3,4	140,7
Chrysene	2,8	41,9	3,7	3,7	2,3	2,3	2,3	109,3
Benz[a]anthracene	2,8	2,6	4,0	4,1	2,5	2,6	2,6	83,2
Benzo[k]Fluoranthene	3,5	35,2	5,2	4,2	3,7	3,4	3,8	545,5
Benzo[b]Fluoranthene	3,7	55,7	5,8	6,1	2,8	3,3	4,3	550,0
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	4,0	3,9	3,9	3,9	3,8	3,9	4,0	4,0
Benzo[ghi]perylene	2,5	63,2	2,5	2,4	2,4	2,4	2,5	2,5
Dibenzo[ah]anthracene	2,5	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	121,1
Benzo[a]pyrene	3,2	3,2	3,2	3,2	3,1	3,2	3,2	71,2
Σ HPAs	49,2	479,7	72,5	88,6	128,2	204,3	53,8	2039,9

A Figura 7 a seguir mostra o gráfico da somatória da concentração dos HPAs, em escala logarítmica, nos pontos analisados durante a terceira e última campanha amostral. Novamente os pontos N3 e S2 se destacam dos demais por apresentarem valores bastante significativos desses compostos, no ponto N3 chegando a mais de 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

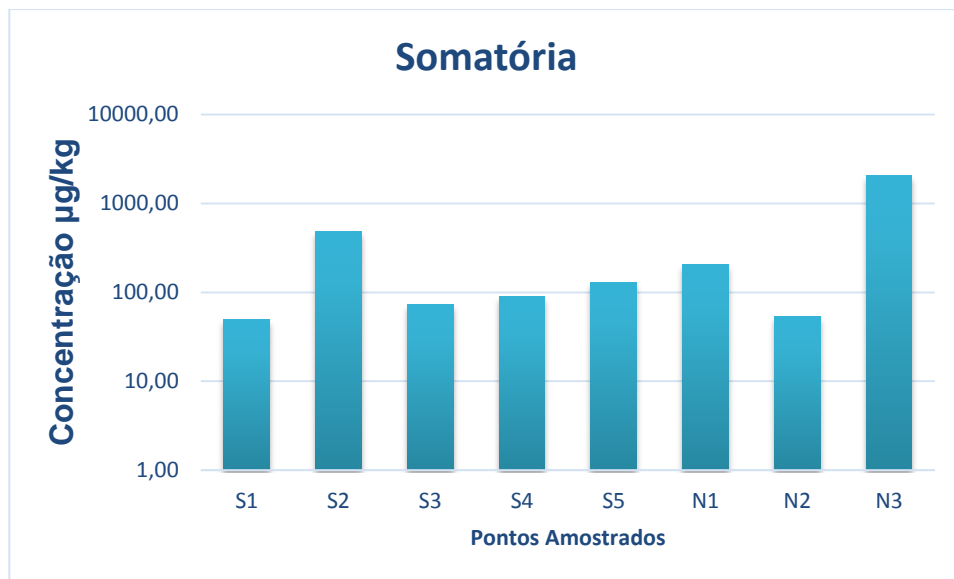


Figura 7 –Somatória da concentração de HPAs nos pontos analisados durante a segunda coleta amostral.

Com a finalidade de avaliar todas as campanhas amostrais e relacioná-las de acordo com a concentração em somatória dos HPAs, plotou-se o gráfico da concentração em relação às campanhas amostrais na Figura 8.

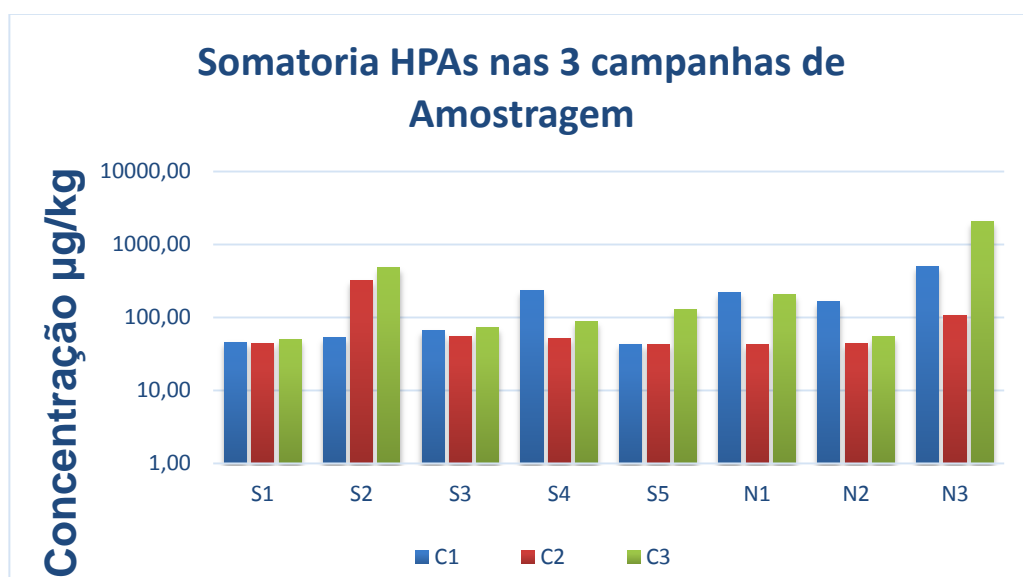


Figura 8 – Somatória da concentração de HPAs nos pontos analisados durante toda a campanha amostral.

Em geral os compostos que apresentam maior massa molecular, entre 4 e 6 anéis aromáticos (Criseno ao Benzo(ghi)perileno), foram encontrados em maiores concentrações que os compostos de menor massa molecular, com 2 a 4 anéis aromáticos (Naftaleno ao Benzo(a)antraceno), indicando, de maneira geral, misturas de HPAs formados durante a combustão em altas temperaturas de combustíveis fósseis (SOCLO *et al.*, 1999; GOGOU *et al.*, 2000).

No contexto geral o ponto N3 apresentou concentrações mais expressivas em todas as coletas, muito provavelmente pela questão demográfica, pois o mesmo localiza-se no final da cidade de Iguape. O ponto N1 também se destacou na primeira e na última coleta, ficando com uma concentração mais correlata com as demais na segunda campanha.

Dos pontos amostrados ao sul do complexo o S2 mostrou-se com a maior predominância de concentração, sendo observada um aumento progressivo com o passar das campanhas, provavelmente pela sua localização estar atrelada a uma cidade também, no caso, Cananéia. As concentrações dos demais pontos da região sul do complexo pouco variaram com o passar das campanhas, exceto o S4 durante a primeira coleta, pouco se pode afirmar sobre essa variação, pois o S4 localizado na Ilha Comprida é uma região com baixa concentração demográfica.

6.4 Distinção das possíveis fontes dos HPAs

Para a identificação das possíveis fontes de HPAs na área de estudo, foram utilizadas razões entre HPAs isômeros. Segundo Yunker *et al.* (2002), essas relações são possíveis devido às características termodinâmicas dos HPAs empregados, pois ocorre diferenciação no calor de formação entre eles e assim distingue-se o isômero mais estável do menos estável, tornando-se possível a diferenciação das fontes.

Entre as razões pode-se citar: a relação entre o antraceno e a soma dos isômeros de peso molecular 178 (Ant/Ant+Fen). O fenantreno é menos estável termodinamicamente do que antraceno, de modo que maiores concentrações de fenantreno são encontrados no petróleo, caracterizando HPAs de fonte petrogênica, enquanto que maiores valores da razão reportam a processos de combustão (BUDZINSKI *et al.*, 1997; YANG, 2000; MAGI *et al.*, 2002).

Também pode-se citar a razão Benzo(a)antraceno e criseno (BaA/BaA+Cri) aonde valores inferiores à 0,20 indicam fontes de petróleo enquanto que valores superiores à 0,35 indicam fontes de combustão de petróleo e biomassa, sendo que para valores entre 0,20 e 0,35 não há uma distinção bem definida de fonte. Para a razão indeno[1,2,3- c,d]pireno e benzo(g,h,i)perileno (IcdP/IcdP+BghiP), os valores inferiores a 0,20 são atribuídos a fontes petrogênicas, superiores a 0,50 correspondem a processos de combustão envolvendo biomassa e valores entre 0,20 e 0,50 indicam combustão de combustíveis fósseis líquidos (YUNKER *et al.*, 2002).

A razão fluoranteno por somatório de fluoranteno e pireno (Fl/Fl+Pir), valores inferiores a 0,50 indica predominância de fontes petrogênicas, enquanto que valores superiores a 0,50 são associados a fontes pirogênicas, valores intermediários não distingue a fonte.

Assim os resultados das razões estão dispostos na Tabela 8. Aonde de acordo com os resultados obtidos para a distinção de fonte, nota-se que, de modo geral, todos os pontos analisados demonstram predomínio de fonte pirogênica, em relação às fontes petrogênicas de HPAs.

Tabela 8 – Principais razões aplicadas no diagnóstico das fontes de HPAs durante a primeira, segunda e terceira coleta amostral. Aonde: An: Antraceno; Fen: Fenantreno; Flu: Fluoranteno; Pir: Pireno; BaA: Benzo(a)antraceno; Cri: criseno; BghiP: Benzo(g,h,i)perileno; IcdP: Indeno(1,2,3-cd)pireno.

Pontos/ Coleta	An/(Fen+An)	Flu/(Flu+Pir)	BaA/(BaA+Cri)	IcdP/(IcdP+BghiP)
S1/C1	0,64	0,4	0,54	0,66
S2/C1	0,63	0,5	0,51	0,62
S3/C1	0,63	0,4	0,45	0,74
S4/C1	0,71	0,5	0,30	0,61
N1/C1	0,57	0,5	0,53	0,62
N2/C1	0,66	0,5	0,41	0,38
N3/C1	0,66	0,4	0,54	0,63
S1/C2	0,62	0,4	0,53	0,62
S2/C2	0,59	0,5	0,54	0,62
S3/C2	0,62	0,5	0,53	0,62
S4/C2	0,58	0,4	0,50	0,35
N1/C2	0,63	0,4	0,52	0,62
N2/C2	0,62	0,4	0,53	0,62
N3/C2	0,59	0,4	0,53	0,62
S1/C3	0,62	0,4	0,50	0,62
S2/C3	0,55	0,6	0,1	0,06
S3/C3	0,67	0,5	0,52	0,62
S4/C3	0,70	0,6	0,52	0,62
N1/C3	0,51	0,4	0,53	0,62
N2/C3	0,95	1,0	0,53	0,62
N3/C3	0,61	0,4	0,53	0,62

Para todas as razões os valores apontaram para fontes pirogênicas dos HPAs exceto a Fluoranteno por somatório de fluoranteno e pireno (FI/FI+Pir), essa por sua vez indicou principalmente para os pontos amostrados no sul em todas as campanhas origem petrogênica, ou seja proveniente do petróleo.

Em geral os compostos que apresentam maior massa molecular, entre 4 e 6 anéis aromáticos (Criseno ao Benzo(ghi)perileno), foram encontrados em maiores concentrações que os compostos de menor massa molecular, com 2 a 4 anéis aromáticos (Naftaleno ao Benzo(a)antraceno), indicando, de maneira geral, misturas de HPAs formados durante a combustão em altas temperaturas de combustíveis fósseis (SOCLO *et al.*, 1999; GOGOU *et al.*, 2000).

Durante todas as campanhas de amostragens fica mais viável dizer que a probabilidade da origem dos HPAs seja Pirogênica e ainda por queima de biomassa, confirmado pela razão indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo(g,h,i)perileno (IncdP/IncdP+BghiP), embora ainda com algumas exceções em coletas distintas.

7 CONCLUSÕES

O monitoramento de HPAs pode fornecer dados valiosos para o entendimento da condição ambiental de um determinado local. As concentrações observadas de HPAs nos sedimentos do Complexo estuarino de Iguape-Cananéia mostraram-se bastante expressivas para os pontos N3 e S2, estando localizados nas cidades de Iguape e Cananéia respectivamente, sendo que essas concentrações nesses pontos variaram de 470 a 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ para sedimentos, indicando que os ambientes encontram-se sob uma elevada pressão urbana e atividades humanas estariam afetando o aporte de HPAs.

Apesar da coexistência de diferentes fontes de contaminação de hidrocarbonetos nos sedimentos do complexo estuarino lagunar de Iguape-Cananéia, os índices de distribuição utilizados neste estudo, foram bastante eficientes na discriminação e identificação da origem desses compostos, como mostraram os resultados obtidos. O predomínio dos HPAs de alta massa molecular e alguns dos índices aplicados, apontam para uma significativa presença de hidrocarbonetos de origem pirogênica, derivados da queima incompleta de combustíveis fósseis. Essas relações mostrou-se uma ferramenta esclarecedora para a atribuição de fontes de contaminação petrogênicas ou pirogênica, o que pode auxiliar na implantação de medidas para o controle de emissões.

De um contexto geral ainda necessita-se de análises complementares para avaliar o atual estado de contaminação do complexo estuário estudado.

8 REFERÊNCIAS

ABOUL-KASSIM, T. A. T.; SIMONEIT, B. R. T. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons – characterization and sources. **Marine Chemistry**. V. 54, p. 135-158, 1996.

ALMEIDA, F.V. **Base Técnico-Científica para Desenvolvimento de Critérios de Qualidade de Sedimentos Referentes a Compostos Orgânicos Persistentes**. 114f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual de Campinas - Campinas, 2003.

ACQUAVITA, A., FALOMO, J.; PREDONZANI, S.; TAMBERLICH, F.; BETTOSO, N.; MATTASSI, G. The PAH level, distribution and composition in surface sediments from a Mediterranean Lagoon: The Marano and Grado Lagoon (Northern Adriatic Sea, Italy) **Marine Pollution Bulletin**. 2014.

AFONSO, C. M. **Uso e ocupação do solo na zona costeira do Estado de São Paulo: uma análise ambiental**. 180 p. São Paulo: Annablume, 1999 .

AMORIM, E. P.; FÁVARO, D. I. T.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S. Assessment of metal and trace element concentrations in the Cananéia estuary, Brazil, by neutron activation and atomic absorption techniques. **Journal of radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 278, n. 2, 2008.

BARCELLOSS, R. L. **Distribuição da matéria orgânica sedimentar e o processo sedimentar atual no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (SP)**. 89 f. Tese (Doutorado em Oceanografia física), Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005

BAUMARD, P.; BUDZINSKY, H; GARRIGUES, P.; DIZER, H. & HANSEN, P.D. “Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations”. **Marine Environmental Research**. 47: 17, 1999.

BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., MICHON, Q., GARRIGUES, P., BURGEOT, T., AND BELLOCQ, J. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records .Estuarine. **Coastal and Shelf Science**. 47 ,77-90. 1998

BABIC, S., PETROVIC, M., KASTELAN-MACAN, M. Ultrasonic solvent extraction of pesticides from soil. **Journal of Chromatographic**. 823, 3-9. 1998.

BANJOO, D.R. & NELSON, P.K. "Improved ultrasonic extraction procedure for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments". **Journal of Chromatography**. 1066: 9, 2005.

BARBOSA, A. C. A. Avaliação da influência do canal do Valo Grande na composição molecular e isotópica da matéria orgânica depositada no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape-SP. (Doutorado), p-147; 2013.

BERSET, J.D.; EJEM M.; HOLZER, R. & LISCHER, P. "Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples". **Analytica Acta**. 383: 263,1999.

BERLINSKI, N.; BOGATOVA. Y; GARKAVAYA, G. Estuary of Danube. **The handbook of Environmental Chemistry**. nº 5: p. 233-264. 2006

BÉRGAMO, A. L. **Características da hidrografia, circulação e transporte de sal: Barra de Cananéia, sul do Mar de Cananéia e Baía do Trapandé**. 254f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

BETTENCOURT, A.; RAMOS, L. Estuários Portugueses. Instituto da Água. Minist. das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente. **Lisboa**. Cap. 4 e 5, 2003.

BÉRGAMO, A. L. **Características da hidrografia, circulação e transporte desal:** Barra de Cananéia, sul do mar de Cananéia e Baía do Trapandé. 254f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia), Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 2000.

BETTIN, S. M. e FRANCO, D. W. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em aguardentes. **Ciência e Tecnologia em Alimentos**. Campinas, V. 25, nº 2, p.234-238, 2005.

BECEGATO, J. L. **Impacto ambiental antrópico na APA (Área de Proteção Ambiental) da Ilha Comprida (SP), da Pré-história à atualidade**. 111f. Dissertação (Mestrado em Análise Geoambiental). Universidade de Guarulhos, Guarulhos, 2007.

BRITO, N.M., AMARANTE JÚNIOR, O.P, POLESE, L., RIBEIRO, M.L. Validação de métodos analíticos: Estratégia e Discussão. Pesticidas: **R. Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, 13, 129-146, 2003.

BRITO, C. F. Desenvolvimento E Validação De Metodologia Analítica Para Determinação De Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (Hpas) Em Sedimentos. Avaliação Da Represa Do Parque Pedroso. Dissertação (Mestrado). Santo André, São Paulo, 2009.

BONETTI FILHO, J.; MIRANDA, L. B. Estimativa da descarga de água doce no sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape. **Revista Brasileira de Oceanografia**, v. 45, n. 112, p. 89-94, 1997.

BOULOUBASSI, I., SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). **Oceanology Acta**. V.16, p.145 –161, 1993.

BOULOUBASSI, I.; FILLAUX, J.; SALIOT, A. Hydrocarbons in Surface Sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea. **Marine Pollution Bulletin**. V.42, p.1335-1346, 2001.

BIACHEA, C., MANSUY-HUAULTA, L, FAUREA, P. Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications **Journal of Hazardous Materials** 267 31– 39. 2014

BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, C. & GARRIGUES P."Evaluation of sediment conamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in Gironde estuary". **Marine Chemistry**,58: 85, 1997.

CAETANO, M. Biogeoquímica do manganês, ferro, cobre e cádmio em sedimentos da Ria Formosa. 181f. Tese (Doutorado), Universidade do Algarve, 1998.

CEC, A. N. A.; ALBERGARIA-BARBOSA, Avaliação da influência do canal do Valo Grande na composição molecular e isotópica da matéria orgânica depositada no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape-SP. Tese (Doutorado), 2013.

CHRISTENSEN, J.H; TOMASI, G.; SCOFIELD, A.DE L.; MENICONI, M. DE F. G. Anovel approach for characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)pollution patterns in sediments from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil.**Environmental Pollution**, V. 158, p. 3290-3297, 2010.

CUNHA, F. G. **Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos Estados de São Paulo e Paraná.** 2003. 111f. Tese (Doutorado em Geociências). Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

CUNHA-LIGNON, M. **Dinâmica do manguezal no Sistema de Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo –Brasil.** 105 f. Dissertação (Mestrado). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 2001.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Contaminação do Sistema Estuarino Santos/ São Vicente (SP) – Brasil. 183f. **Relatório Técnico.** São Paulo, 2001.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Avaliação de compostos orgânicos provenientes da queima da palha de cana de açúcar na região de Araraquara e comparação com medições efetuadas em São Paulo e Cubatão. **Relatório Interno**, 2002.

COMMENDATORE, M.G., ESTEVES, J.I., COLOMBOS, J.C. Hydrocarbons incoastal Sediments of Patagonia, Argentina: Levels and probable sources. **Marine Pollution Bulletin**. V. 40, p.989–998, 2000.

DEL GRANDE, M. **Determinação de Compostos Organoclorados, Pentaclorofenol, Hexaclorobenzeno e Bifenilas Policloradas em Água, Sedimentos e Peixes da Bacia do Rio Piracicaba/SP**. 107f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de São Paulo – Campus: São Carlos, 2001.

DEL ROSSO, C. **Avaliação dos aportes de hidrocarbonetos à lagoa dos Patos (RS - Brasil)**. 118f. Dissertação (Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica)- Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2005

DOSKEY, P. V. E AANDREN. A. W. Aliphatic Hydrocarbons in Sediment Cores from the Southern Basin of Lake Michigan. 1991.

ESTEVES, F. A. Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro: **Editora Interciência/Financiadora de Estudos e Projetos**. 1988.

EUROPEAN COMMISSION, SCIENTIFIC COMMITTEE ON FOOD. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Occurrence in Foods, Dietary Exposure and Health Effects**. 2002. - http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out154_en.pdf. Acessado em Setembro de 2015.

FILIPKOWSKA, A., LUBECKI L., KOWALEWSKA G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Analysis in Different Matrices of the Marine Environment. **Analytica Chimica Acta**, 547, 243-254, 2005.

FROEHNER, S., AND MARTINS, R. F. Avaliação da composição química de sedimentos do Rio Barigui na Região Metropolitana de Curitiba. **Química Nova**. 31, 8, 2020-2026, 2008.

GARBAM, B.; BLANCHOU, H.; MOTELAY-MASSEI, A.; CHEVREUIL, M.; OLLIVON, D. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. **Atmospheric Environment**, v.36, p. 5395–5403, 2002.

GEARING, P.; GEARING, J.; LYTLE, T.F.; LYTLE, J. Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. V. 40, p. 1005–1017, 1976.

HARRISON, R. M. Pollution, Causes, Effects and Control. 3^aEd. **London: The Royal Society of Chemistry**, 1996.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA. **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Rio de Janeiro. DOQ-CGCRE-008. Revisão 02. Jun. 2007.

KENNISH, M.J. Pollution Impacts on Marine Biotic Communities. **Boca Raton: CRC Press**, 310, 1997.

KILLOPS, S. D.; KILLPS, V.. Introduction to organic geochemistry. 2^o Edição **Malden: Blackweel**, 2005.

LANÇAS, F. M. Validação de métodos cromatográficos de análise. São Carlos: RiMa, 2004a.

LAVRADO, J.P. Distribuição e reatividade de mercúrio em sedimentos do Estuário do Tejo. 172f. Tese (Doutorado em Licenciatura), Universidade de Lisboa, 2003.

LAW, R.J.; BISCAYA, J.L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) - problems and

progress in sampling, analysis and interpretation. **Marine Pollution Bulletin**, V.29,p.235-241, 1994.

LEE, B.G., LEE J.S., LUOMA J.N., CHOI H.J., KOH C.H. Influence of Acid volatile Sulfide and Metal Concentrations on Metal Bioavailability to Marine Invertebrates in Contaminated Sediments. **Environmental Science and Technology**, 34, 4517-4523, 2000.

LI, Q. L.; WANG, N. L.; WU, X. B.; PU, J. C.; HE, J. Q.; XIE, J. Compositional characteristics of *n*-alkanes of the glaciers over the Tibetan Plateau and their environmental and climatic significances. **Sciences China Series D: Earth Sciences**. V. 52, n 11, 1803-1812, 2009.

LUQUE-GARCÍA, J.L., LUQUE DE CASTRO, M.D. Ultrasound: a powerful tool for leaching? **Trends in Analytical Chemistry**, 22, 1, 41-47, 2003.

MACDONALD, D.D., IGERSELL, C.G. & BERGER, T.A. "Development and evaluation of consensus- based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems". **Arch.Environm. Contam. Toxicol**, 39: 20, 2005.

MATER, L.; ALEXANDRE, M. R.; HANSEL, F. A.; MADUREIRA, L. A. S. Assessment of Lipid Compounds and Phosphorus in Mangrove Sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. V. 15, n. 5, p. 725-734, 2004.

MALUF, J. C. C. **Estudo dos metais traço (zinco, cádmio e chumbo) em duas regiões do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (SP) sob diferentes pressões antrópicas**. 125f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009..

MAHIQUES, M. M.; BURONE, L.; FIGUEIRA, R. C. L.; LAVENÉRE-WANDERLEY, A. A. O.; CAPELLARI, B.; ROGACHESKI, C. E.; BARROSO, C. P.; SANTOS, L. A. S.; CORDERO, L. M.; CUSSIOLI, M. C. Anthropogenic influences in a lagoonal environment: a multiproxy approach at the Valo Grande mouth, Cananeia-Iguape system (SP Brazil). **Brazilian Journal of the Oceanography**, v. 57, p. 325-37, 2009

MARTINEZ, E.; GROS, M.; LACORTE, S. & BARCELÓ, D. "Simplified procedures for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussel". **Journal of Chromatography A**, 1047: 181, 2004.

MEYER, P.A.; ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry**. V. 20, p.867-900, 1993.

MEYERS, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. **Organic Geochemistry**. V. 34, p. 261–289, 2003

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes **Organic Geochemistry**. V. 27, n. 5/6, p.213-250, 1997.

MIRANDA, L. B.; MESQUITA, A. R.; FRANÇA, C. A. S. Estudo da circulação e dos processos de mistura no extremo sul do mar de Cananéia: Condições de dezembro de 1991. **Bolm. Inst. Oceanogr.** v. 43, n. 2, p. 153-164. 1995.

MIZUKAWA, A. **Avaliação De hidrocarbonetos no litoral do Paraná, através de análises de HPAs e *n*-alcanos no sedimentos e de alguns parâmetros abióticos na água.** 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). Universidade Federal do Paraná, 2012.

MISHIMA, M.; YAMANAKA, N.; PEREIRA, O. M.; SOARES, F. C.; SINQUE, C.; AKABOSHI, S.; JACOBSEN, O. Hidrografia do complexo estuarino-lagunar de Cananéia (25° S, 48° W), São Paulo, Brasil. **Boletim do Instituto de Pesca**, São Paulo, v. 12, n. 3, p. 109-121, 1985.

MOSTERT, M.M.R., AYOKO, G.A., KOKOT, S. Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. **Trends in Analytical Chemistry**. V. 29, p. 430-435, 2010.

NASCIMENTO, R.F.; CAVALCANTE, R.M.; FIHO, N.S.M.; VIANA, R.B.; OLIVEIRA, I.R.N. Utilização da extração em fase sólida (SPE) na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em matrizes aquosas ambientais. **Química Nova**. V 30,n 3, 560-564, 2007.

NEFF, J.M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment Sources, fate, and biological effects. **Applied Science Publishers, London**, 262f, 1979.

NETTO, A. D. P.; MMOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRARA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, V. 23, n 6, 765- 773, 2000.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MLONDOWAN, J. M. The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Vol. 2. **Cambridge University Press**, 2005.

PIRES, B. A. **Otimização De Um Método Analítico Para A Determinação De Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (Hpas) Em Sedimentos Estuarinos**. 75f. Dissertações (Mestrado), 2012.

RAND, G.M.; WELLS, P.G. & MCCARRY, L.S. Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental fate and risk assessmen. 2^aed. p. 1125, Washington DC., **Taylor & Francis**, 1995.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

SAITO, R. T. **Radionuclídeos (²¹⁰Pb, ²²⁶Ra, ²¹⁰Po e ¹³⁷Cs) no sistema costeiro Cananéia-Iguape: estudos ambientais**. 2002. 163 f. Tese (Doutorado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; Universidade de São Paulo.

SAITO, R. T.; FIGUEIRA, R; TESSLER, M. G.; CUNHA, I. I. L. Geochronology of sediments in the Cananéia-Iguape estuary and in southern continental shelf of São

Paulo State, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 250, n. 1, p. 109-115, 2001.

SALGADO, L. D. **Avaliação da biodisponibilidade e a bioacumulação de metais em botos-cinza do complexo estuarino-lagunar avaliação da biodisponibilidade e a bioacumulação de metais em botos-cinza do complexo estuarino-lagunar de iguape-cananéia , SP.** 105f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.

SEKI, O.; NAKATASUKA, T.; SHIBATA, H.; KAWAMURA, K. A compound specific n-alkane $\delta^{13}C$ and δD approach for assessing source and delivery processes of terrestrial organic matter within a forested watershed in northern Japan. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. V. 74, 599–613, 2010.

SILVA, S.M.T. **Avaliação da contaminação por HPAs individuais e totais em sedimentos do Mesolitoral na Baía de todos os Santos. Salvador.** 105f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Bahia, 2002.

SKOOG D.A., WEST D. M. AND HOLLER F.J. **Fundamentals of Analytical Chemistry**, 7^a Ed. New York: **Saunders College Publishing**, 1996.

SUSLICK, K.S., DIDENKO Y., FANG M.M., HYEON, T., KOLBECK, K.J., MCNAMARA III, W.B., MDLELENI, M.M., WONG, M. Acoustic cavitation and its chemical consequences. **Royal Society**, 357, 1751, 335, 1999.

SZTUTMAN, M.; RODRIGUES, R. R. O mosaico vegetacional numa área de floresta contínua da planície litorânea, Parque Estadual da Campina do Encantado, Pariquera - Açu, SP. **Revista Brasileira de Botânica** , v. 25, n. 2, p. 61-176, 2002.

SOCLO, H.H., GARRIGUES, P., EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. **Marine Pollution Bulletin**. V.40, p. 387–396, 2000.

SUNDT, H., AND GOKWYR, A. In viva and in vitro biotransformation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Edible Crab cancer pagurus. **Marine Environmental Research**, 46, 515-519, 1998.

SILVA, S.M.T. **Avaliação da Contaminação por HPAs Individuais e Totais em Sedimentosdo Mesolitoral na Baía de Todos os Santos**.105f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Bahia, 2002.

SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEN, D.M. **Environmental Organic Chemistry**. Nova Iorque, Wiley, p. 681, 1991.

TEIXEIRA, C. **Estudo sobre algumas características do fitoplâncton da região de Cananéia e o seu potencial fotossintético**. 82f.Tese (Doutorado em Filosofia, Ciências e Letras). Universidade de São Paulo, 1969.

TESSLER, M. G.; FURTADO, V. V. Dinâmica de sedimentação das feições de Assoreamento da região lagunar Cananéia -Iguape, Estado de São Paulo. **Boletim do Instituto Oceanográfico**, São Paulo, v. 32, n.2, p. 117-124, 1983.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIESNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution**. V.162, p. 110-119, 2012.

U.S. EPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). Method 610. Acid digestion of sediments, sludges and solids, CAS EPA Contract 7440-66-6, EUA, 1998.

USDHHS – United States Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons**, 1995.

Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>. Acessado em 14 de novembro de 2015.

VANLOON, G.W. AND DUFFY, S. Environmental Chemistry: A Global Perspective, 2ª Ed. **Oxford University Press**, 2005.

WANG, X.C.; ZHANG, Y.X.; CHEN, R.F. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. **Marine Pollution Bulletin**. V. 42, p. 1139–1149, 2001.

WANG, Z.; YANG, C.; KELLY-HOOPER, F.; HOLLENBONE, B.P.; PENG, X.; BROWN, C. E.; LANDRIault, M.; SUN, J.; YANG, Z. Forensic differentiation of biogenic organic compounds from petroleum hydrocarbons in biogenic and petrogenic compounds cross contaminated soils and sediments. **Journal of Chromatography A**. v 1216, 1174–119. 2009.

WANG, L.; LEE, F. S. C.; WANG, X.; YIN, Y.; LI J. Chemical Characteristics and Source Implications of Petroleum Hydrocarbon Contaminants in the Sediments near Major Drainage Outfalls along the Coastal of Laizhou Bay, Bohai Sea, China. **Environ Monit Assess**. V. 125, 229–237, 2007.

WANG X-C, SUN S, MA H-Q, LIU Y. Sources and distribution of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. **Marine Pollution Bulletin**. V. 52, p.129–138, 2006.

WAKEHAM, S.G. “Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments”. **Marine Chemistry**, 53: 187, 1996.

WITT, G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment of the Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**. V. 31, n. 4-12, p. 237-248, 1995.

XIA, Z.; XU, B.; MUGLER, I.; WU, G.; GLEIXNER, G.; SACHSE, D.; ZHU L. Hydrogen isotope ratios of terrigenous *n*-alkanes in lacustrine surface sediment of the Tibetan Plateau record the precipitation signal. **Geochemical Journal**. V. 42, 331 - 338, 2008.

YAMADA, T. M. **Determinação de fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos de ambientes aquáticos**. 86f. (Mestrado em Química) Programa de pós graduação em Química- UFSCar, 2006.

YUNKER, R.W. MACDONALD, R. VINGARZAN, R.H. MITCHELL, D. GOYETTE, S.SYLVESTRE, PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, **Org. Geochem.** 33, 489–515, 2002.

ZAGATTO, P.A., AND BERTOLETTI, E. Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações. **Ed.Rima**, São Carlos , 478, 2006.

ZHANG, Z.; HUANG, J.; YU, G.; HONG, H. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. **Environmental Pollution**. V.130, p.249–261, 2004.

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 subtropical coastal wetland”. **Water Research**, 36: 1457, 2002.

ZHU, Y.; LIU, H.; CHENG, H.; XI, Z.; LIU, X.. & XU, X. “The distribution and source apportionment of aliphatic hydrocarbons in soils from the outskirts of Beijing”. **Organic Geochemistry**, 36: 475, 2005.