

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MÔNICA GULCZYNSKI

DETERMINAÇÃO DE HPAS E N-ALCANOS NO RIO BARIGUI, CURITIBA, PARANÁ

CURITIBA

2022

MÔNICA GULCZYNSKI

DETERMINAÇÃO DE HPAS E N-ALCANOS NO RIO BARIGUI, CURITIBA, PARANÁ

Determination of PAHs and n-alkanes in the Barigui river, Curitiba, Paraná

Trabalho de conclusão de curso de graduação como requisito para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Curitiba (UTFPR).
Orientador: Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo

CURITIBA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

MÔNICA GULCZYNSKI

DETERMINAÇÃO DE HPAS E N-ALCANOS NO RIO BARIGUI, CURITIBA, PARANÁ

Trabalho de conclusão de curso de graduação como requisito para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Curitiba (UTFPR).

Data de aprovação: 21 de julho de 2022

Maria Teresa Garcia Badoch
Mestrado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Maurici Luzia Del Monego
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Julio César Rodrigues de Azevedo (orientador)
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

CURITIBA

2022

RESUMO

Devido ao aumento da população e industrialização, a contaminação nos corpos hídricos tem sido crescente, podendo ser encontrados contaminantes persistentes no meio. Dentre estes contaminantes, se encontram os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e os n-alcanos, compostos provenientes do processo de combustão e do petróleo, e sua presença no meio ambiente pode ser indícios de contaminação. Foi estudado a presença destes em quatro pontos do rio Barigui, afluente do rio Iguaçu. Foi realizada a detecção dos HPAs e n-alcanos em matriz sedimentar através de CG/MSMS. As maiores concentrações de HPAs foram encontradas no ponto P4, além de não ser detectado n-alcanos provenientes de plantas superiores e gramíneas, indicando influência da ETE na qualidade do rio.

Palavras-Chave: HPAs, n-alcanos, rio Barigui.

ABSTRACT

Due to the increase in population and industrialization, the occurrence of persistent water bodies has been increasing, and contaminants can be found in the environment. Among these contaminants are polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and n-alkanes, compounds from the combustion process and from petroleum, and their presence in the environment can be signs of contamination. Their presence was studied in four points of the Barigui River, a tributary of the Iguaçu River. Detection of PAHs and n-alkanes in sedimentary matrix was performed using GC/MSMS. The highest concentrations of PAHs were found at point P4, in addition to not detecting n-alkanes from higher plants and grasses, indicating the influence of ETE on river quality.

Keywords: PAHs, n-alkanes, Barigui River.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	6
2 OBJETIVOS	7
2.1 Objetivos gerais	7
2.2 Objetivos específicos	7
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
3.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	8
3.2 N-alcanos	11
4 MATERIAIS E MÉTODOS	14
4.1 Área de estudo	14
4.2 Método de amostragem	16
4.3 Extração de HPAs e n-alcanos	17
4.4 Análise cromatográfica	17
4.5 Controle de qualidade do método cromatográfico	18
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
5.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	20
5.2 N-alcanos	21
6 CONCLUSÕES	23
REFERÊNCIAS	24
APÊNDICE A.....	30
APÊNDICE B.....	31
APÊNDICE C.....	32
APÊNDICE D.....	33
APÊNDICE E.....	34
APÊNDICE F.....	35

1 INTRODUÇÃO

A água tem grande importância na nossa vida, sendo utilizada para diversas finalidades, desde o consumo humano, geração de energia, produção agrícola, atividades industriais, navegação, entre outros usos, porém as atividades antrópicas vêm atingindo os ecossistemas aquáticos (SILVA et al., 2019; MARQUES, 2019). Alguns dos motivos são o lançamento de efluentes domésticos e industriais nos corpos hídricos, e derramamentos de petróleo no meio ambiente (LOCKWOOD, 2019).

Dentre os poluentes que afetam o meio aquático encontram-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e os n-alcanos, compostos lipofílicos que tendem a se unir aos sedimentos de rios e estuários, e que podem se introduzir no meio ambiente de forma natural ou através de fontes antrópicas (LIMA, 2019). Pelo fato de estes compostos estarem afetando química, física ou biologicamente o ecossistema, mesmo encontrados em baixas concentrações (FREITAS, 2021), a contaminação ambiental por estes hidrocarbonetos tem se tornado, nas últimas décadas, um dos maiores problemas ambientais existentes (SOUZA, 2020). Assim, através de relações entre os hidrocarbonetos é possível avaliar as fontes geradores destes compostos e compreender sua dinâmica nos ecossistemas (LIMA, 2019).

Através destas relações, Lima (2019) observou n-alcanos de aportes mistos de contaminação e HPAs de origem pirogênica na análise de amostras de sedimento coletadas no Complexo Estuarino de Paranaguá. Andrade (2020) analisou mexilhões da espécie *Perna perna* em três municípios do Rio de Janeiro, encontrando altos valores de n-alcanos nos espécimes, constatando contaminação por petróleo. Santos (2021) analisando n-alcanos e isoprenóides em sedimentos superficiais da zona litorânea da praia de Icaraí, Tabuba e Cumbuco, município de Caucaia (CE), observou que estes compostos alifáticos provêm de esgotos sanitários e lançamento de petróleo de navios.

Neste trabalho, foi realizada a extração e detecção dos HPAs e n-alcanos em matriz sedimentar utilizando a metodologia de Mizukawa (2012), a fim de determinar a fonte destes contaminantes presentes no rio Barigui.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Este trabalho tem objetivo de determinar a presença de HPAs, n-alcanos, esteróis e algumas classes de contaminantes emergentes na água e no sedimento do Rio Barigui.

2.2 Objetivos específicos

- Quantificar a presença de nutrientes em amostras de água superficial do Rio Barigui;
- Quantificar a presença de contaminantes emergentes nas amostras de água dos pontos coletados;
- Quantificar a presença de HPA's, n-alcanos e esteróis nas amostras de sedimento dos pontos coletados;
- Aplicar metodologia de análise dos compostos através de cromatografia gasosa;
- Verificar, através das análises realizadas, a qualidade da água do Rio Barigui.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os HPAs são compostos orgânicos constituídos exclusivamente de átomos de carbono e hidrogênio (MEIRE et al., 2007), formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados (MIZUKAWA, 2012; BREHM, RICHTER, 2013; KRAMER, 2016; LIMA, 2019; LOCKWOOD, 2019; SOUZA, 2021; FREITAS, 2021). Porém, átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio podem substituir ligações nos grupos aromáticos, formando HPAs heterocíclicos, podendo ser encontrados também com grupos alquil substituídos (GRAF, 2019). São compostos hidrofóbicos que apresentam baixa pressão de vapor devido à sua estrutura altamente apolar, e possuem altas temperaturas de fusão e ebulição, sendo compostos semivoláteis (GRAF, 2019; SOUZA, 2021; FREITAS, 2021). Os HPAs menos voláteis tendem a se aderir aos sólidos e se acumular em organismos (KRAMER, 2016).

Os HPAs são poluentes persistentes que podem ser encontrados em diversos compartimentos no meio ambiente, podendo ter origem natural ou antrópica, sendo esta última a mais comum, principalmente em regiões urbanizadas e industrializadas (MIZUKAWA, 2012; KRAMER, 2016). Os HPAs de origem natural são provenientes da combustão incompleta de incêndios florestais, atividade vulcânica, da diagênese de precursores naturais e da biossíntese realizada por algas, bactérias e fungos (MIZUKAWA, 2012; LOCKWOOD, 2019; FREITAS, 2021).

Os HPAs provenientes de atividades antrópicas ocorrem através da queima de combustíveis fósseis, carvão, madeira, emissões de motores de veículos, atividades industriais, e também através de derramamento de petróleo e seus derivados (MIZUKAWA, 2012; LOCKWOOD, 2019; VIANA, 2021; FREITAS, 2021). Pelo fato de a principal via de HPAs no meio ambiente estar ligada às atividades humanas presentes em grandes centros urbanos e complexos industriais, diversas pesquisas são feitas quanto à sua presença e impactos causados (MEIRE et al., 2007; BREHM, RICHTER, 2013). Devido à sua persistência, os HPAs podem ser transportados por longas distâncias (FREITAS, 2021). No meio aquático, estes compostos tendem a se depositar nos sedimentos, podendo ser transferidos aos organismos, afetando os processos

biológicos essenciais e ocasionando a acumulação destes compostos na cadeia alimentar (VIANA, 2021).

Razões entre HPAs específicos são utilizadas em estudos de contaminação para a identificar se estes compostos possuem origem pirogênica ou petrogênica (BREHM, RICHTER, 2013). Ocorre diferenciação no processo de formação entre os HPAs gerados através de processos de combustão e os HPAs provenientes do petróleo, sendo possível a identificação de suas fontes (MIZUKAWA, 2012; BREHM, RICHTER, 2013). Algumas dessas razões estão representadas no Quadro 1.

Quadro 1 – Razões existentes para determinação da fonte dos HPAs e suas respectivas referências.

Razões	Valores	Origem	Referências
LMW / HMW	> 1	Petrogênica	SOCLO; GARRIGUES; EWALD (2000); ROCHER et al. (2004);
	< 1	Pirogênica	WANG et al. (2006).
An / (Fen + An)	> 0,10	Pirogênica	YANG (2000); MAGI et al. (2002);
	< 0,10	Petrogênica	YUNKER et al. (2002).
FI / (FI + Pir)	> 0,50	Pirogênica	YUNKER et al. (2002);
	< 0,40	Petrogênica	ZHANG et al. (2004);
	0,40 - 0,50	Não há distinção de fonte	LI et al. (2006).
BaA / (BaA + Cri)	> 0,35	Combustão de petróleo e biomassa	YUNKER et al. (2002);
	< 0,20	Petrogênica	ZHANG et al. (2004);
	0,20 - 0,35	Não há distinção de fonte	LI et al. (2006).
Incd / (Incd + BgHip)	> 0,50	Combustão de biomassa	YUNKER et al. (2002).
	< 0,20	Petrogênica	
	0,20 - 0,50	Combustão de combustíveis líquidos	

Legenda: LMW/HMW: \sum HPAs com 2, 3 e 4 anéis aromáticos/ \sum HPAs com 5 e 6 anéis aromáticos; An: Antraceno; Fen: Fenantreno; FI: Fluoranteno; Pir: Pireno; BaA: Benzo(a)antraceno; Cri: Criseno; Incd: Indeno(1,2,3-cd)pireno; BgHip: Benzo(ghi)perileno.

Fonte: Mizukawa (2012).

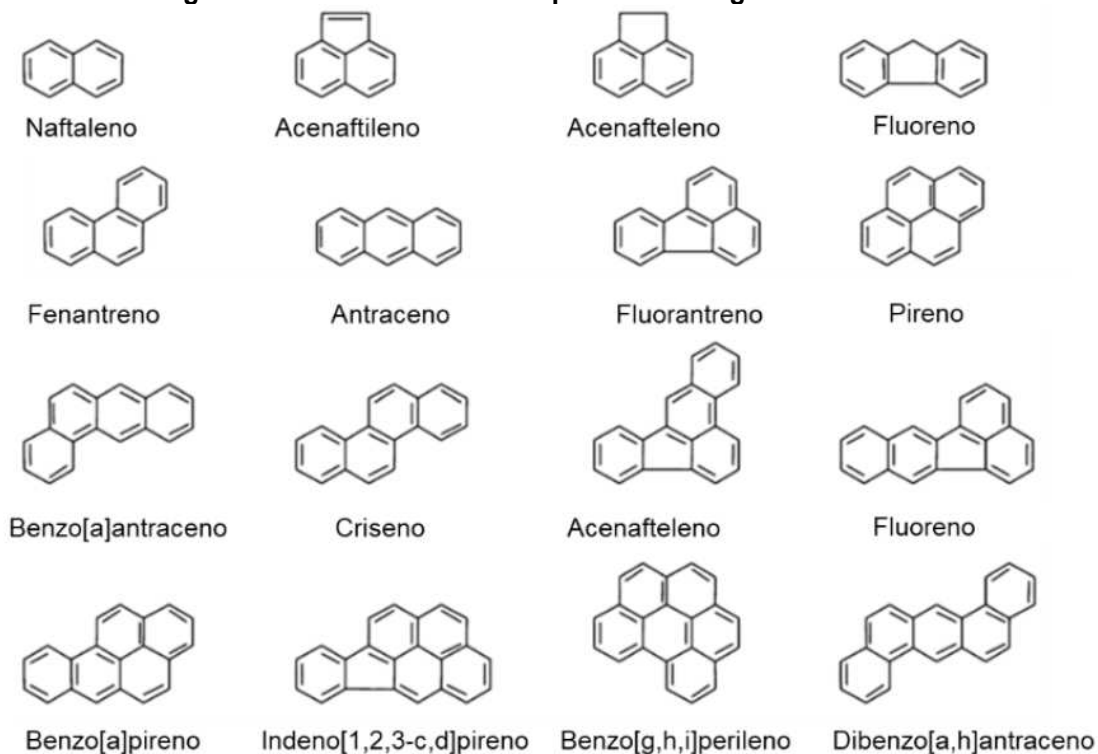
Os HPAs podem ser classificados de acordo com a massa molecular: HPAs de baixo peso molecular, compostos por dois a três anéis benzênicos em sua cadeia, e HPAs de alto peso molecular, compostos por quatro a seis anéis (LIMA, 2019).

Os HPAs de baixo peso molecular possuem uma toxicidade aguda significativa (MIZUKAWA, 2012) sendo, em sua maioria, solúveis em água, aumentando o risco de contaminação e espalhamento desses contaminantes (LIMA, 2019). São frequentemente encontrados no petróleo e derivados. Quando encontrados no ambiente, estão mais associados às fontes petrogênicas de contaminação (LEAL, 2018). Compostos mais leves como o naftaleno volatilizam mais facilmente e são mais suscetíveis a degradações químicas (GRAF, 2019).

Os HPAs de alto peso molecular possuem temperaturas de ebulição mais altas e maior hidrofobicidade, desta forma sendo mais estáveis e persistentes quimicamente (GRAF, 2019). Devido à formação desses compostos se dar através de altas temperaturas, a presença deles no ambiente geralmente está associada com processos de combustão de biomassa vegetal, carvão ou de outros combustíveis fósseis (LEAL, 2018). Os HPAs de alto peso molecular possuem propriedades carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas (MIZUKAWA, 2012).

Devido à ameaça ao meio ambiente e à saúde humana, o órgão de proteção ambiental dos Estados Unidos, a United States Environmental Protection Agency (USEPA), considerou 16 HPAs como prioritários (USEPA, 2013), estes representados na Figura 1 (BREHM, RICHTER, 2013; LIMA, 2019; LOCKWOOD, 2019, FREITAS, 2021). Entre os HPAs prioritários de baixo peso molecular estão o naftaleno, fluoreno, acenafteno, acenaftileno, fenantreno e antraceno e entre os HPAs prioritários de alto peso molecular estão o fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[g,h,i]perileno (CELINO et al., 2006; LIMA, 2019). Desses compostos, o benzo[a]pireno, de elevado grau de toxicidade e é considerado como um poluente de grande potencial carcinogênico para o homem (SOUZA, 2020), é utilizado como referência para reportar a toxicidade de outros HPAs. Ou seja, há fatores de toxicidade que são relacionados à toxicidade de benzo[a]pireno, e as toxicidades dos demais HPAs são reportados em relação a ele (ATSDR, 2005).

Figura 1 – Estrutura dos HPAs prioritários segundo a USEPA.



Fonte: USEPA¹ (1987) apud Mizukawa (2012).

3.2 N-alcenos

Pertencentes a família de hidrocarbonetos alifáticos que possuem cadeias abertas não ramificadas (MIZUKAWA, 2012; BREHM, RICHTER, 2013; LIMA, 2019; SANTOS, 2021), os n-alcenos são compostos de possuem baixa solubilidade em água e são em sua maioria apolares (MIZUKAWA, 2012; BREHM, RICHTER, 2013; LIMA, 2019). Devido ao baixo grau de degradação, estes compostos podem sofrer adsorção nas partículas do material em suspensão, aumentando a tendência de se acumularem ao sedimento (MIZUKAWA, 2012; BREHM, RICHTER, 2013; LIMA, 2019; SANTOS, 2021). Os n-alcenos são encontrados em diversos compartimentos, podendo ter origem tanto de fontes biogênicas como de fontes antrópicas, derivados do petróleo (MIZUKAWA, 2012; BREHM, RICHTER, 2013; LEAL, 2018; LIMA, 2019; SANTOS, 2021).

Os n-alcenos de fontes biogênicas são sintetizados de plantas terrestres, fitoplâncton, zooplâncton, microalgas, bactérias e macrófitas aquáticas (MIZUKAWA, 2012; BREHM, RICHTER, 2013; LEAL, 2018; LIMA, 2019; SANTOS, 2021). Geralmente,

os organismos marinhos produzem n-alcenos de cadeias menores em relação aos organismos terrestres, apesar de haver algumas espécies de bactérias e zooplânctons em ambientes marinhos que podem produzir cadeias longas (ANDRADE, 2020). As algas e bactérias fotossintetizantes produzem maiores concentrações dos n-alcenos C15, C17 e C19; as macrófitas aquáticas submersas e flutuantes, em geral, estão associadas aos n-alcenos ímpares, predominando os n-alcenos C21, C23 ou C25; e plantas superiores e gramíneas com preponderância de C27, C29 e C31 (FARRINGTON; TRIPP, 1977; VOLKMAN et al., 1992; PRAHL et al., 1994).

Dependendo de suas fontes específicas, como o petróleo bruto ou seus derivados, os n-alcenos de origem antrópica apresentam diversas distribuições (ANDRADE, 2020). Os diferentes tipos de petróleo apresentam cadeias de n-alcenos que variam de 1 a 40 átomos de carbono, não apresentando a dominância de cadeias carbônicas pares ou ímpares (ANDRADE, 2020; SANTOS, 2021). Considerando os inúmeros usos do petróleo, a contaminação do meio ambiente por este tem aumentado, sendo a determinação de seus componentes um indicativo de atividade antrópica (BREHM, RICHTER, 2013). Por esta razão, eles têm sido utilizados para avaliar contaminações orgânicas de compostos derivados de petróleo, permitindo que se crie o contexto de poluição a que o meio está submetido (LIMA, 2019).

Diversas relações de distribuição de n-alcenos, baseados em razões, permitem verificar se esses hidrocarbonetos têm origem natural, a partir da síntese biogênica envolvendo vegetais superiores, ou se tem origem antropogênica, sendo um biomarcador devido à poluição advinda do petróleo e seus derivados (MIZUKAWA, 2012; LIMA, 2019). Algumas dessas relações são o Índice Preferencial de Carbono (IPC) e a razão do somatório das concentrações de n-alcenos de baixo peso molecular (LMW, *low molecular weight*) sobre os de alto peso molecular (HMW, *high molecular weight*) (MIZUKAWA, 2012; BREHM, RICHTER, 2013; LIMA, 2019).

O ICP, proposto por Bray e Evans (1961), é um indicador de ampla utilização, empregado na identificação de fontes de hidrocarbonetos a partir de plantas vasculares (fontes biogênicas) ou de contaminação por combustíveis fósseis em sedimentos marinhos. Este índice consiste na razão entre as concentrações de n-alcenos com número ímpar de carbonos sobre cadeias com número par, que pode ser calculado

utilizando a equação (1) (MIZUKAWA, 2012; BREHM, RICHTER, 2013). Valores de ICP maiores que 4 indicam n-alcenos terrestres de origem natural e valores de ICP menores que 1, n-alcenos de origem petrogênica (BRAY; EVANS, 1961). Os n-alcenos de valores intermediários representam ambas as fontes (MEDEIROS, BÍCEGO, 2004b).

$$ICP_{alc} = 0,5 \left[\frac{\sum(\text{ímpares C23 ao C31})}{\sum(\text{pares C22 ao C30})} + \frac{\sum(\text{ímpares C23 ao C31})}{\sum(\text{pares C24 ao C32})} \right] \quad (1)$$

A razão do somatório de concentração de cadeias de baixo peso molecular (C13 até C20) sobre alto peso molecular (C21 até C33), representada por LMW/HMW, é calculada utilizando-se a equação (2) (MIZUKAWA, 2012; BREHM, RICHTER, 2013). Esta razão tem sido utilizada para determinar se há contaminação por petróleo cru e seus derivados (COMMENDATORE et al., 2000; WANG et al., 2006). Índices menores que 1 indicam que os n-alcenos estão sendo sintetizados por plantas superiores, animais marinhos e bactérias sedimentares, valores próximos a 1 sugerem origem tanto petrogênica quanto planctônica, e índices maiores que 2 geralmente indicam a presença de óleos frescos no sedimento (COMMENDATORE et al., 2000).

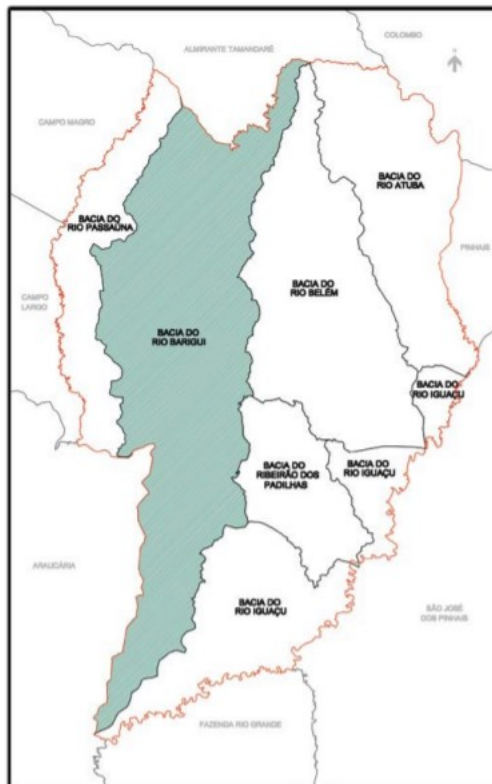
$$\frac{LMW}{HMW} = \frac{\sum(C13 \text{ ao } C20)}{\sum(C21 \text{ ao } C33)} \quad (2)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

A Bacia Hidrográfica do Rio Barigui (Figura 2) localiza-se no Primeiro Planalto Paranaense na Região Metropolitana de Curitiba (RMC) e percorre no sentido norte-sul os municípios de Almirante Tamandaré, Curitiba e Araucária. O Rio Barigui, afluente da margem direita do Rio Iguaçu, possui extensão de 67 km entre a nascente e a foz no rio Iguaçu e tem área total de drenagem de aproximadamente 279 km², sendo 120 km² no município de Almirante Tamandaré, 144 km² em Curitiba, e 15 km² em Araucária (SUDERHSA, 2002; FROEHNER, MARTINS, 2008; MORATO, JÚNIOR, 2021). Por toda a bacia hidrográfica a urbanização está presente, principalmente no município de Curitiba, onde há maior densidade populacional (AUER, 2010). Fatores decorrentes da urbanização, como ocupações irregulares nas margens, presença de lixo, infraestrutura de esgotamento sanitário precária, entre outros, acarretam desequilíbrios ambientais na bacia (Plano Diretor de Curitiba). Conforme a Portaria nº 020/92, baseada na Resolução CONAMA nº 020/1986, predecessora da Resolução CONAMA nº357/2005, o Rio Barigui é classificado como rio de água doce de Classe 2 e, a jusante do Parque Barigui, classificado como Classe 3 (MORATO, JÚNIOR, 2021).

Figura 2 – Localização da Bacia do rio Barigui na cidade de Curitiba.



Fonte: Plano Diretor de Curitiba (2022).

A coleta de amostras de água e sedimento foi realizada em 4 pontos ao longo do Rio Barigui (Figura 3), em outubro de 2019. Os pontos 1 e 2 localizam-se no parque Barigui, sendo o primeiro ponto localizado sob a ponte e o segundo ponto no lago do parque. O ponto 3 encontra-se sobre a ponte da rua João Alencar Guimarães e o ponto 4 sobre a ponte da rua Professor Ulisses Vieira, ambos no bairro Santa Quitéria, sendo estes pontos localizados a montante e a jusante da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Santa Quitéria, respectivamente.

Figura 3 – Pontos de amostragem: (A) Ponte do rio Barigui; (B) Lago do Parque Barigui; (C) Rua João Alencar Guimarães, a montante da ETE Santa Quitéria e (D) Rua Professor Ulisses Vieira, a jusante da ETE Santa Quitéria.



Fonte: Google Maps (2022).

4.2 Método de amostragem

As amostras de sedimento, para análise dos HPAs e n-alcanos, foram coletadas em draga e acondicionadas em embalagens de alumínio previamente mufladas para descontaminação das mesmas. As amostras de sedimento foram armazenadas em caixas térmicas com gelo e transportadas para o laboratório. Em campo, utilizando-se sonda multiparâmetros marca Hanna modelo HI9828, foram realizadas medições da temperatura da água, pH, concentração de oxigênio dissolvido (OD), saturação de oxigênio (% OD), entre outros parâmetros.

As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA) e no Núcleo Interdisciplinar de Pesquisa em Tecnologias Ambientais (NIPTA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

4.3 Extração de HPAs e n-alcenos

Para a extração dos HPAs e n-alcenos, foi utilizada a metodologia adaptada de Mater et al (2004). Após liofilização das amostras, foram pesados 10,0 g de sedimento de cada ponto amostral, os quais foram submetidos a três extrações sucessivas por meio de ultrassom. A primeira extração foi realizada com 20,0 mL de hexano, a segunda com 20,0 mL de mistura de diclorometano e hexano (1:1) e a terceira com 20,0 mL de diclorometano, por período de 20 minutos cada processo de sonicação. O sobrenadante das três extrações de cada ponto foi acondicionado no mesmo balão de fundo chato, onde a mistura dos sobrenadantes passou pelo processo de rotaevaporação, à temperatura de 40 °C e depois realizou-se a reconstituição da amostra em 3,0 mL de hexano. O material reconstituído passou por um *clean up* (eliminação dos interferentes) em uma coluna cromatográfica constituída de 1,0 g de sílica, 1,0 g de alumina e 0,5 g de sulfato de sódio, os quais foram previamente ativados em mufla à 550 °C, por 4 horas. Antes da passagem das amostras reconstituídas, a coluna foi previamente ativada com 10,0 mL de hexano. Após a passagem da amostra pela coluna, foi adicionado 10,0 mL de hexano para a eluição de n-alcenos, 10,0 mL de diclorometano para a eluição de HPAs e 10,0 mL de mistura de acetato de etila e metanol (3:1) para eluição de esteróis, onde os extratos foram recolhidos em balões de fundo chato para cada composto. As amostras passaram por rotaevaporação, foram reconstituídas em 1,0 mL de hexano e foram acondicionadas em vials e armazenadas em temperatura de -10 °C, para posterior leitura cromatográfica. Todos os solventes utilizados para as extrações foram de grau UV/HPLC.

4.4 Análise cromatográfica

As análises dos compostos estudados foram realizadas por cromatografia gasosa no GC-MSMS modelo 7890A (Agilent Technologies), equipado com coluna capilar de sílica HP-5msi (30 m, 0,25 mm, 0,25 µm), acoplado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo modelo 7000 com amostrador automático (PAL Sampler). Foram analisados os 16 HPAs prioritários da USEPA e os n-alcenos C10 ao C30. As condições cromatográficas para os HPAs e os n-alcenos estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições cromatográficas para a determinação de n-alcenos e HPAs utilizando CG-MSMS.

	n- Alcanos	HPAs
Temperatura do injetor	270°C	280°C
Temperatura do detector	320°C	330°C
Volume das amostras	1 µL	1 µL
Coluna	HP-5Ms (50m x 0.25mm x 0.25 µm)	HP-5Ms (50m x 0.25mm x 0.25 µm)
Tempo de corrida	60,67 min	44 min
Rampa de temperatura	Temperatura inicial de 60°C com elevação de 15°C/min até 310°C.	Temperatura inicial de 60°C por 1 min com elevação de 20°C/min até 120°C, permanecendo 1 min. em 120°C, elevação de 10°C/min até 200°C e então uma elevação de 5°C/min até 300°C.
Fluxo de gases	1 mL/min	1 mL/min
Gás de arraste	Hidrogênio	Hidrogênio

Fonte: MIZUKAWA (2012).

4.5 Controle de qualidade do método cromatográfico

No método adotado neste trabalho foram utilizados os critérios da ANVISA (2005) e do INMETRO (2018). Foram determinados a seletividade dos compostos, a partir da injeção dos padrões e análise dos cromatogramas. O gráfico analítico, a linearidade e a sensibilidade foram determinados através da plotagem da curva analítica, onde a sensibilidade (S) corresponde ao coeficiente angular da curva.

O limite de detecção (LD), a menor quantidade de analito que pode ser detectada na amostra (INMETRO, 2018), foi calculado de acordo com a Equação 3:

$$LD = \frac{3 \cdot s}{S} \quad (3)$$

onde:

s: desvio padrão dos brancos injetados

S: sensibilidade.

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração do analito que pode ser quantificada na amostra com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições

experimentais adotadas (INMETRO, 2018). O limite de quantificação foi calculado de acordo com a Equação 4:

$$LD = \frac{10 \cdot s}{S} \quad (4)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores obtidos para os limites de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), curvas analíticas e o coeficiente de determinação linear (R^2) se encontram nas tabelas dos Apêndices A e B.

5.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

As tabelas com os resultados obtidos para os HPAs encontram-se nos Apêndices C e D. Para todos os compostos foram encontrados valores acima do LD e do LQ. O benzo(a)pireno foi o composto encontrado com maior concentração em todos os pontos amostrados, principalmente no ponto P4, indicando a influência da ETE na qualidade do rio. A menor concentração do benzo(a)pireno encontrada foi no ponto P2, no lago do parque Barigui. Também foi observado a influência da ETE na concentração da maioria dos compostos no ponto P4 (fenantreno, antraceno, fluoranteno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenz(a,h)antraceno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(g,h,i)perileno)

Nos outros pontos de coleta, foram encontrados valores próximos de concentração, exceto o fluoranteno ($398,885535 \mu\text{g.kg}^{-1}$), em P2 e o benzo(b)fluoranteno ($72,963426 \mu\text{g.kg}^{-1}$), o benzo(k)fluoranteno ($65,600118 \mu\text{g.kg}^{-1}$), e o dibenz(a,h)antraceno ($126,171362 \mu\text{g.kg}^{-1}$) em P1.

Os resultados para determinação das possíveis fontes dos HPAs no sedimento encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados das razões para determinação das fontes dos HPAs.

Ponto de coleta	P1	P2	P3	P4
LMW/HMW	0,013	0,578	0,016	0,013
An/(An+Fen)	0,576	0,581	0,563	0,520
Fl/(Fl+Pir)	0,667	0,243	0,521	0,639
BaA/(BaA+Cri)	0,552	0,503	0,543	0,308
Incd/(IncdA+BgHip)	0,525	0,535	0,525	0,341

Fonte: Autoria própria (2022).

A razão entre os HPAs de baixa massa molar e alta massa molar (LMW/HMW) apresentou todos os valores abaixo de 1, indicando fonte pirogênica. Na relação

antraceno e fenantreno, todos os valores encontrados forma maior que 0,10, sugerindo fonte petrogênica. Na relação fluoranteno e pireno, os valores obtidos indicam fonte pirogênica (maior que 0,50), exceto no ponto P2, que indica fonte petrogênica. Na relação benzo(a)antraceno e criseno, os valores encontrados sugerem como fonte a combustão de petróleo e biomassa, exceto no ponto P4, que pelo valor obtido, não é possível determinar a fonte. Na relação indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(g,h,i)perileno, no ponto P4 tem como fonte combustão de combustíveis líquidos, e nos outros pontos tem como origem a combustão de biomassa.

5.2 N-alcanos

As tabelas com os resultados obtidos para n-alcanos encontram-se nos Apêndices E e F. As maiores concentrações encontradas foram dos n-alcanos C15 ($252,245076 \mu\text{g.kg}^{-1}$) e C16 ($277,460401 \mu\text{g.kg}^{-1}$) no ponto P4, e do n-alcano C23 no ponto P2 ($346,091657 \mu\text{g.kg}^{-1}$), o que indica presença de macrófitas aquáticas no lago do parque Barigui. No ponto P4 (à jusante da ETE) não foram detectados os n-alcanos de cadeias C26 a C30, o que se pode concluir que o lançamento de efluentes no rio influencie na ausência desses compostos, uma vez que os n-alcanos de cadeias C27, C29 e C31 são associados a plantas superiores e gramíneas (FARRINGTON; TRIPP, 1977; VOLKMAN et al., 1992; PRAHL et al., 1994).

Para a determinação das possíveis fontes dos n-alcanos, foram utilizadas as equações de IPC (Equação 1) e da razão LMW/HMW (Equação 2). Os valores obtidos se encontram na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados do IPC e da LMW/HMW para os Pontos Amostrados.

Razões	P1	P2	P3	P4
IPC	0,324	0,320	0,305	2,418
Fonte sugerida	petrogênica	petrogênica	petrogênica	ambas as fontes
LMW/HMW	0,116	0,147	0,112	2,709
Fonte sugerida	biogênica	biogênica	biogênica	petrogênica

Fonte: Autoria própria (2022).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, não é possível determinar a fonte dos n-alcenos no sedimento, pois de acordo com as metodologias, valores de IPC maiores de 4 indicam fonte natural, valores menores de 1 indicam fonte petrogênica e valores intermediários podem indicar ambas as fontes. Na razão entre o LMW/HMW, valores menores que 1 indicam fonte biogênica e valores maiores que 2, fonte petrogênica.

6 CONCLUSÕES

Pelas análises realizadas, percebe-se a presença da ETE Santa Quitéria vem prejudicando a qualidade do rio Barigui, o que se pode avaliar pelas concentrações dos poluentes serem maiores no ponto à jusante em relação aos outros locais estudados. É importante que a ETE melhore a eficiência no tratamento dos efluentes para que estes contaminantes, entre outros, não sejam lançados no corpo hídrico. Além das altas concentrações de HPAs à jusante da ETE, destaca-se também não ser detectados n-alcanos provenientes de plantas superiores e gramíneas, o que corrobora com o lançamento de efluentes da ETE estar prejudicando a qualidade do rio Barigui.

Pelos valores encontrados nas razões de fontes dos HPAs, pode-se concluir que estes compostos são originários de processos de combustão. Em relação aos n-alcanos, não foi possível determinar a fonte destes compostos no sedimento.

Como as amostragens foram realizadas no ano de 2019, sugere-se para futuros trabalhos estudar se houve um aumento destes contaminantes no rio Barigui, uma vez que a cidade de Curitiba passou por um longo período de estiagem, e somente em 2022 os reservatórios voltaram aos seus níveis normais.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, A. F. O. **Avaliação de Esteróis e N-alcanos em Mexilhão *Perna perna* como Indicadores de Contaminação no Litoral do Estado do Rio de Janeiro.** 2020. 181f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Geociências – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2020.

ANVISA. **Guia para Qualidade em Química Analítica: Uma Assistência à Habilitação** ANVISA. Brasília/DF: 46 p. 2005.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons**, ATSDR's Toxicological Profiles on CD-ROM, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 020, de 18 de junho de 1986. Disponível em:

<https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Portaria/1986/res_conama_20_1986_revvd_classificacaoaguas_altrd_res_conama_274_2000_revvd_357_2005.pdf>

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais. Publicado no D.O.U. n.53, de 18/03/2005. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>

BRAY, E. E. e EVANS, E. D. Distributions of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. V. 22, p. 2–15, 1961.

BREHM, F. A.; RICHTER, L. **Avaliação da Contaminação dos Sedimentos do Rio Iguaçu e Barigui por Derivados do Petróleo.** 2013. 68f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica e Licenciatura em Química) -

Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

CELINO, J.J. & Queiroz, A.F.S. 2006. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da Baía de Todos os Santos, Bahia. **Revista da Escola de Minas**, 59(3): 265-270.

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

FREITAS, A. C. P. **Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Solos por Extração em Disco Rotatório, Espectrofluorimetria e Calibração de Ordem Superior**. 2021. 72f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2021.

FARRINGTON, J.W.; TRIPP, B.W. Hydrocarbons in western North Atlantic surface sediments. **Geochimica et Cosmochimic Acta**. V. 41, p.1627–1641, 1977.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F. Avaliação da Composição Química de Sedimentos do Rio Barigui na Região Metropolitana de Curitiba. **Química Nova**, Vol. 31, No. 8, 2020-2026, 2008.

GRAF, M. N. **Otimização de um Método de Extração para Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Água e Análise por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas**. 2019. 34 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Química Ambiental) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos; DOQ-CGCRE-008, 2018.

IAT. Instituto Água e Terra. Portaria SUREHMA nº020 de 12 de maio de 1992. Disponível em: <https://www.iat.pr.gov.br/sites/agua-terra/arquivos_restritos/files/documento/2020-07/enquadramento_b_iguacu_0.pdf>

KRAMER, R. D. **Avaliação do desempenho ambiental de uma ETE considerando a presença dos contaminantes**. 2016. 201 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

LEAL, I. D. G. **Análise Temporal da Distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e N-alcanos na Lagoa de Santo Antônio (SC, Brasil)**. 2018. 63 f. Monografia (Graduação em Oceanografia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018.

LI, G.; XIA, X.; YANG, Z.; WANG, R.; VOULVOULIS, N. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. **Environmental Pollution**. V.144, p. 985–993, 2006.

LIMA, B. A. **Estudo da Poluição Hídrica do Complexo Estuarino de Paranaguá-PR, Causado Pela Presença de HPAs, N-alcanos e Contaminantes Emergentes**. 2019. 97 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

LOCKWOOD, D. F. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no Recôncavo Baiano: Exposição Ambiental e Risco de Câncer em Humanos**. 2019. 208 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019.

MAGI, E.; BIANCO, R.; IANNI, C.; Di CARRO, M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. **Environmental Pollution**. V. 119, p. 91–98, 2002.

MARQUES, L. M. T. **Determinação de Contaminantes Emergentes - Estudo de caso: Rio Belém em Curitiba – PR.** 2019. 48 p. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia em Processos Ambientais) – Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO M. C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin.** V. 49, p. 892–899, 2004.

MEIRE, R. O.; AZEVEDO, A.; TORRES, J. P. M. Aspectos Ecotoxicológicos de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. **Oecol. Bras.**, 11 (2): 188-201, 2007.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/28224205_Aspectos_ecotoxicologicos_de_hidrocarbonetos_policiclicos_aromaticos>. Acesso em: 30 mar. 2022.

MIZUKAWA, A. **Avaliação de Hidrocarbonetos no Litoral do Paraná, Através de Análises de Hpas e N-Alcanos no Sedimento e de Alguns Parâmetros Abióticos na Água.** 2012. 96 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2012.

MORATO, C. S. R.; JÚNIOR, P. J. F. A. Poluentes de Interesse Emergente (Cafeína) no Rio Barigui. **Revista Processando o Saber.** eISSN: 2179-5150. v.13 - p. 01-16 – 2021

Disponível em: <<https://fatecpg.edu.br/revista/index.php/ps/article/view/136/129>>

Acesso em: 20 fev. 2022.

Prefeitura Municipal de Curitiba. **Plano Diretor de Drenagem Urbana de Curitiba - Relatório Técnico – Síntese.** Disponível em:

<<https://mid.curitiba.pr.gov.br/2021/00314152.pdf>>

ROCHER, V.; AZIMI, S.; MOILLERON, R.; CHEBBO, G. Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the Le Marais' catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins. **Science of the Total Environmental**. V. 323, p.107–122, 2004.

SANTOS, T. F. **Geoquímica Ambiental e Estimativa de Fontes de Hidrocarbonetos Alifáticos e Isoprenóides (Pristano e Fitano) no Litoral Oeste do Ceará**. 2021. 58 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial) – Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

SILVA, L. O.; MARQUES, P. M.; GARCIA, G. P. P. Estrogênios no Meio Ambiente: Seus Efeitos na Saúde Humana e na Biota Aquática. **Periódico da Universidade Vale do Rio Verde**. ISSN: 2526-690X. v. 3 | n. 1 | 2019

Disponível em: < <http://periodicos.unincor.br/index.php/sustentare/article/view/5744>>

Acesso em: 20 fev. 2022.

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**. V.40, p387–396, 1999.

SOUZA, J. A. B. **Avaliação do Comportamento do Benzo(a)pireno em Subsuperfície e de sua Degradação em Solo Contaminado por Oxidação**. 2020. 81 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

SOUZA, J. C. J. C. **Comparação da Técnica de Microextração Líquido-Líquido Assistida por Ar e a Microextração Líquido-Líquido Dispersiva para Determinação dos Principais Metabólitos Mono-hidroxilados dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Urina por GC-MS**. 2021. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Toxicologia – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2021.

SUDERHSA, Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. **Plano Diretor de Drenagem para a Bacia do Rio Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba**. Ed. final. Curitiba: SUDERHSA, v. 4 (Capacidades do Sistema de Atual e Medidas de Controle de Cheias), tomo 4.9 (Modelagem das Linhas de Inundação da Bacia do rio Barigui), 2002.

VIANA, R. A. **Avaliação da Qualidade Ambiental da Baía do Almirantado, Antártica, com Ênfase em Elementos Metálicos, Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos e Foraminíferos**. 2021. 154 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, G. D.; NEILL, G. P.; BAVOR, H. J. Jr. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Science of the Total Environment**. V. 112, p. 203-219, 1992.

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

YANG, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. **Environmental Pollution**. V. 108, p. 163-171, 2000.

YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, H.R.; 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**. V.33, n.4, p. 489–515, 2002.

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.

**APÊNDICE A - LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO PARA
HPAs E N-ALCANOS ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)**

Classe	Composto	LD	LQ
HPAs	Naftaleno	0,000973	0,002189
	Fluoreno	0,000048	0,000099
	Acenafteno	0,000088	0,000182
	Acenaftaleno	0,000025	0,000064
	Fenantreno	0,000905	0,002410
	Antraceno	0,003976	0,009848
	Fluoranteno	0,001774	0,004710
	Pireno	0,000098	0,000205
	Benz(a)antraceno	0,000239	0,000633
	Criseno	0,000281	0,000708
	Benzo(b)fluoranteno	0,000216	0,000452
	Benzo(k)Fluoranteno	0,000306	0,000683
	Dibenz(a,h)antraceno	0,001494	0,003856
	Benzo(a)pireno	0,080681	0,208625
	Indeno(1,2,3-dc)pireno	0,000397	0,001030
Benzo(g,h,i)perileno	0,000305	0,000550	
N-alcenos	C10	0,026592	0,063480
	C11	0,069641	0,146071
	C12	0,004367	0,009719
	C13	0,007793	0,016824
	C14	1,080345	2,762759
	C15	0,269498	0,727341
	C16	0,734093	2,045439
	C17	3,611665	10,033558
	C18	3,816457	10,493063
	C19	3,973422	11,099669
	C20	4,697535	12,725182
	C21	3,539431	9,676150
	C22	1,855976	4,314138
	C23	1,165679	3,062190
	C24	1,937479	5,536331
	C25	2,937939	7,897580
C26	5,096923	12,216695	
C27	9,367346	22,692088	
C28	8,113072	20,449897	
C29	10,723221	25,766812	
C30	88,653472	238,930362	

APÊNDICE B – CURVAS E R² DOS HPAS E N-ALCANOS ANALISADOS

Classe	Composto	Curva analítica	R ²
HPAs	Naftaleno	$y=9339007,603x-69311,47753$	0,99866
	Fluoreno	$y=3329365,06748x-29916,346$	0,99465
	Acenafteno	$y=1372501,54168x-4394,11437$	0,99388
	Acenaftaleno	$y=7379419,55757x-370913,9971$	0,99313
	Fenantreno	$y=592541,77092x-33104,16806$	0,99223
	Antraceno	$y=605089,17844x-57320,29317$	0,98799
	Fluoranteno	$y=94277,0123x-14805,31244$	0,97858
	Pireno	$y=1060196,61452x-361388,17477$	0,95831
	Benz(a)antraceno	$y=1268431,98104x-301360,54976$	0,98777
	Criseno	$y=1231875,77488x-277416,02844$	0,98883
	Benzo(b)fluoranteno	$y=482152,04502x-76812,19431$	0,99391
	Benzo(k)Fluoranteno	$y=390541,81517x-60329,36019$	0,99516
	Dibenz(a,h)antraceno	$y=133453,23823x-22410,46138$	0,98895
	Benzo(a)pireno	$y=3198,12106x-197,40833$	0,99817
Indeno(1,2,3-dc)pireno	$y=494820,36299x-122785,86935$	0,97951	
Benzo(g,h,i)perileno	$y=514493,3255x-109448,41951$	0,98778	
N-alcános	C10	$y=8876427,18511x-1003220,59506$	0,99345
	C11	$y=1,45348E7x+33556,44688$	0,97992
	C12	$y=1,10987E7x+1884513,28497$	0,98569
	C13	$y=6452243,68704x+701650,84265$	0,99437
	C14	$y=5430176,63966x+802833,41177$	0,99095
	C15	$y=5024878,53995x+905140,03828$	0,98933
	C16	$y=6573598,24675x+871365,42663$	0,98932
	C17	$y=9004178,84701x+2041675,6643$	0,97541
	C18	$y=5983268,73267x+1566797,30951$	0,97274
	C19	$y=6382779,57038x+1566797,30951$	0,99817
	C20	$y=6505479,41189x-95550,6531$	0,99940
	C21	$y=6575051,39782x-236693,22216$	0,99977
	C22	$y=5107343,27892x-236693,22216$	0,99977
	C23	$y=4896709,61037x+1063471,85903$	0,98415
	C24	$y=5084788,30983x-450116,96004$	0,99821
	C25	$y=5321379,78789x-1420621,39275$	0,99267
	C26	$y=5359968,17809x-1180296,10789$	0,99515
	C27	$y=5747981,46749x-2666078,93497$	0,98571
	C28	$y=6253576,57188x-1520156,54831$	0,99382
	C29	$y=6359728,23402x-1085844,1272$	0,99768
C30	$y=1400105,60448x-224979,51761$	0,99800	

APÊNDICE C - CONCENTRAÇÕES DE HPAS EM SEDIMENTO ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

Composto	P1	P2	P3	P4
Naftaleno	0,009077	0,007833	0,010306	0,013897
Fluoreno	0,012244	0,010358	0,017028	0,031601
Acenafteno	0,003203	0,003339	0,003282	0,003977
Acenaftaleno	0,050498	0,050409	0,050435	0,051866
Fenantreno	0,094007	0,104581	0,138697	0,403246
Antraceno	0,127772	0,145164	0,178847	0,436961
Fluoranteno	0,446574	3,989442	0,594531	5,839946
Pireno	0,364770	0,718628	0,380394	0,887759
Benz(a)antraceno	0,297972	0,239905	0,285130	0,347161
Criseno	0,242180	0,237482	0,240208	0,779780
Benzo(b)fluoranteno	0,729787	0,230785	0,414117	1,573308
Benzo(k)fluoranteno	0,656139	0,228144	0,392280	1,573544
Dibenz(a,h)antraceno	1,261979	0,182627	0,203091	15,433122
Benzo(a)pireno	123,709120	8,409232	117,265649	667,381785
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,438827	0,251278	0,348798	1,832339
Benzo(g,h,i)perileno	0,397236	0,218033	0,315103	3,546688

APÊNDICE D - CONCENTRAÇÕES DE HPAS EM SEDIMENTO ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)

Composto	P1	P2	P3	P4
Naftaleno	0,907488	0,783160	1,030171	1,389585
Fluoreno	1,224181	1,035691	1,702116	3,159778
Acenafteno	0,320232	0,333875	0,328027	0,397641
Acenaftaleno	5,048777	5,040112	5,041354	5,186115
Fenantreno	9,398686	10,456601	13,863750	40,320927
Antraceno	12,774491	14,514287	17,876998	43,692155
Fluoranteno	44,648006	398,885535	59,427588	583,942029
Pireno	36,469366	71,852257	38,023026	88,767919
Benz(a)antraceno	29,790970	23,987004	28,500787	34,712931
Criseno	24,212944	23,744686	24,010444	77,970977
Benzo(b)fluoranteno	72,963426	23,075122	41,393936	157,316612
Benzo(k)fluoranteno	65,600118	22,811027	39,211126	157,340230
Dibenz(a,h)antraceno	126,171362	18,259988	20,300353	1543,173330
Benzo(a)pireno	12368,314644	840,799593	11721,524644	66732,172604
Indeno(1,2,3-cd)pireno	43,873487	25,124120	34,864845	183,217388
Benzo(g,h,i)perileno	39,715289	21,800075	31,496762	354,636905

APÊNDICE E - CONCENTRAÇÕES DE N-ALCANOS EM SEDIMENTO ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

Composto	P1	P2	P3	P4
C10	0,117659	0,144916	0,117146	0,181907
C11	<LD	<LD	<LD	<LD
C12	0,176636	0,179524	0,177212	0,194362
C13	0,122313	0,128030	0,130064	0,136256
C14	<LD	<LD	<LD	<LD
C15	<LD	<LD	<LD	2,522678
C16	<LD	<LD	<LD	2,774854
C17	<LD	<LD	<LD	<LQ
C18	<LD	<LD	<LD	<LQ
C19	<LD	<LD	<LD	<LD
C20	<LD	<LQ	<LD	<LD
C21	<LD	<LD	<LD	<LD
C22	<LD	<LQ	<LD	<LD
C23	<LQ	3,461425	<LQ	<LQ
C24	<LQ	<LQ	<LQ	<LD
C25	<LQ	<LQ	<LQ	<LD
C26	<LD	<LD	<LD	ND
C27	<LD	<LD	<LD	ND
C28	<LD	<LD	<LQ	ND
C29	<LD	<LD	<LD	ND
C30	<LD	<LD	<LD	ND

Legenda: ND – Não detectado; <LD – Abaixo do limite de detecção; <LQ – Abaixo do limite de quantificação.

APÊNDICE F - CONCENTRAÇÕES DE N-ALCANOS EM SEDIMENTO ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)

Composto	P1	P2	P3	P4
C10	11,763464	14,489518	11,709538	18,189067
C11	<LD	<LD	<LD	<LD
C12	17,659933	17,949767	17,713599	19,434416
C13	12,228772	12,801120	13,000860	13,624342
C14	<LD	<LD	<LD	<LD
C15	<LD	<LD	<LD	252,245076
C16	<LD	<LD	<LD	277,460401
C17	<LD	<LD	<LD	<LQ
C18	<LD	<LD	<LD	<LQ
C19	<LD	<LD	<LD	<LD
C20	<LD	<LQ	<LD	<LD
C21	<LD	<LD	<LD	<LD
C22	<LD	<LQ	<LD	<LD
C23	<LQ	346,091657	<LQ	<LQ
C24	<LQ	<LQ	<LQ	<LD
C25	<LQ	<LQ	<LQ	<LD
C26	<LD	<LD	<LD	ND
C27	<LD	<LD	<LD	ND
C28	<LD	<LD	<LQ	ND
C29	<LD	<LD	<LD	ND
C30	<LD	<LD	<LD	ND

Legenda: ND – Não detectado; <LD – Abaixo do limite de detecção; <LQ – Abaixo do limite de quantificação.