

UNIVERSIDADE REGIONAL DE BLUMENAU

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MESTRADO EM QUÍMICA

**DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS EM SOLOS NA REGIÃO DA SERRA CATARINENSE**

- **COMPARAÇÃO ENTRE METODOLOGIAS DE EXTRAÇÃO E
AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL**

OROZIMBO FURLAN JÚNIOR

BLUMENAU

2006

OROZIMBO FURLAN JÚNIOR

**DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS EM SOLOS NA REGIÃO DA SERRA CATARINENSE**

- **COMPARAÇÃO ENTRE METODOLOGIAS DE EXTRAÇÃO E
AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL**

**Dissertação apresentada
como requisito parcial à
obtenção do grau de
Mestre ao curso de
Mestrado em Química da
Universidade Regional de
Blumenau – FURB.**

Orientador: Dr. Marcos Rivail da Silva.

BLUMENAU

2006

OROZIMBO FURLAN JÚNIOR

**DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS EM SOLOS NA REGIÃO DA SERRA CATARINENSE
• COMPARAÇÃO ENTRE METODOLOGIAS DE EXTRAÇÃO E
AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL**

**Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de
Mestre ao curso de Mestrado em Química da Universidade Regional
de Blumenau – FURB, pela comissão formada pelos professores:**

Prof. Dr. Marcos Rivail da Silva

Prof. Dr. Paulo César de Jesus

Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior

BLUMENAU, 22 DE MARÇO DE 2006

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha esposa Carla e meu filho Ayan que nos momentos mais difíceis me apoiaram e incentivaram para que assim finalizasse meus trabalhos de pesquisa.

Ao meu orientador professor Marcos Rivail da Silva pela oportunidade de realizar este trabalho e por fazer seu papel de orientador ir muito além, auxiliando, motivando e principalmente aconselhando pacientemente nos momentos em que persistiam as dúvidas e se tornava difícil encontrar as respostas.

Ao meu amigo Alberto, responsável pelo Laboratório de Cromatografia com quem tive o prazer de passar algumas tardes discutindo dicas e analisando resultados.

Ao Laboratório de Geoprocessamento do CAV – Centro de Ciências Agro Veterinárias onde recebi todo o apoio para marcação dos pontos de coleta em GPS, trabalho de campo realizado com o auxílio do meu amigo e colega de disciplina Leonardo Biff.

Agradeço a todos os colegas e amigos que, próximos ou distantes, contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho de pesquisa e análise.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	VI
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE ABREVIACÕES.....	X
RESUMO.....	XI
ABSTRACT	XII
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	4
OBJETIVO GERAL	4
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
CAPÍTULO I	
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
1.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA).....	5
1.2 ALGUMAS FONTES DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	7
1.3 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS	9
1.4 EFEITOS TÓXICOS E CARCINOGENÉTICOS DOS HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (HPA).....	11
1.5 IMPACTO AMBIENTAL DOS HPA	13
1.6 ALGUNS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE HIROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	16
1.7 CROMATOGRAFIA E HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	18
CAPÍTULO II	
2. MATERIAIS E MÉTODOS	22
2.1. ÁREA DE ESTUDO.....	22
2.2. COLETA DAS AMOSTRAS	23
2.3. PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS	26

2.4. LIMPEZA DOS MATERIAIS.....	26
2.5. ATIVAÇÃO DO SULFATO DE SÓDIO ANIDRO.....	26
2.6. REAGENTES, SOLVENTES E MATERIAIS UTILIZADOS NA EXTRAÇÃO.....	26
2.7. EXTRAÇÕES	27
2.7.1 Técnica De Extração Por Ultrasom	27
2.7.2 Técnica De Extração Por Agitação	28
2.7.3 Técnica De Extração Por Soxhlet	28
2.8 INSTRUMENTO E CONDIÇÕES ANALÍTICAS	29
2.9 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO	30
CAPÍTULO III	
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
3.1 TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR ULTRA-SOM	33
3.2 TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR AGITAÇÃO.....	37
3.3 TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOXHLET	39
3.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS TRÊS TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO	42
3.5 APLICAÇÃO DO MÉTODO ULTRASOM PARA ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE SOLO	43
3.5.1 Resultado Da Análise Das Amostras Coletadas em 2003	44
3.5.2 Resultado Da Análise Das Amostras Coletadas em 2005	46
3.5.3 Comparação Entre Os Resultados Obtidos Em 2003 e 2005 para as Amostras de Solo	48
CAPÍTULO IV	
4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	56
4.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1: Classificação dos HPA quanto a sua carcinogenicidade.	12
TABELA 2: Pontos de coleta numerados, coordenadas Latitude Sul (Lati-S); Longitude Oeste (Long–W)	24
TABELA 3: Tempo de retenção em minutos dos 14 HPA encontrados no padrão SUPELCO juntamente com seus respectivos íons quantificados.....	33
TABELA 4: Teores dos HPA e do contaminante d-10 fluoranteno detectados nas três extrações utilizando a técnica do ultra-som. Os valores dos HPA encontrados juntamente com os valores do d-10 fluoranteno estão expressos em mg/kg de solo seco.	34
TABELA 5: Teores dos HPA e do contaminante d-10 fluoranteno detectados nas três extrações utilizando a técnica de agitação. Os valores dos HPA encontrados juntamente com os valores do d-10 fluoranteno estão expressos em mg/kg de solo seco.	37
TABELA 6: Teores dos HPA e do contaminante d-10 fluoranteno detectados nas três extrações utilizando a técnica do soxhlet. Os valores dos HPA encontrados juntamente com os valores do d-10 fluoranteno estão expressos em mg/kg de solo seco.	40
TABELA 7: Teores dos HPA encontrados nas amostras de solo coletadas em 2003. Os valores dos HPA encontrados estão expressos em µg/kg de solo seco	44
TABELA 8: Teores dos HPA encontrados nas amostras de solo coletadas em 2005. Os valores dos HPA encontrados estão expressos em µg/kg de solo seco	46

ÍNDICE DE FIGURAS

- FIGURA 1:** Fórmula estrutural e nomenclatura de alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA 6
- FIGURA 2:** Mapa do Município de Lages indicando os locais de coleta das amostras de solo para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em torno do foco de contaminação. O mapa foi fornecido por WEBRASKA DO BRASIL, 2005..... 23
- FIGURA 3:** Pontos (amostras numeradas), coordenados em latitude sul e longitude oeste. Escala 1:3000. 25
- FIGURA 4:** Cromatograma referente ao padrão interno d-10 fluoranteno da SUPELCO, contendo 12,3 mg/L 31
- FIGURA 5:** Cromatograma da mistura de 16 HPA padrões rastreáveis pelo NIST, utilizados na calibração do CG-EM com os seus respectivos tempos de retenção 32
- FIGURA 6:** Eficiência de recuperação dos HPA em solo seco, expressos em mg/kg utilizando o método de extração por ultrassom..... 36
- FIGURA 7:** Eficiência da recuperação dos HPA em solo seco, expressos em mg/kg utilizando o método de extração por agitação 39
- FIGURA 8:** Eficiência de recuperação dos HPA em solo seco, expressos em mg/kg utilizando o método de extração por soxhlet 41
- FIGURA 9:** Cromatograma comparando as recuperações do contaminante deuterado d-10 fluoranteno entre a extração 1 da agitação,

extração 2 do soxhlet e extração 2 do ultra-som. Os valores estão em mg/kg43

FIGURA 10: Cromatograma com os tempos de retenção dos HPA (A) obtidos de solo em 2005, para o ponto 4 e cromatograma com os íons seletivos destas moléculas (B)47

FIGURA 11. Distribuição dos HPA encontrados no ponto 1 nos anos de 2003 e 2005 respectivamente48

FIGURA 12. Distribuição dos HPA encontrados no ponto 2 nos anos de 2003 e 2005 respectivamente49

FIGURA 13. Distribuição dos HPA encontrados no ponto 3 nos anos de 2003 e 2005 respectivamente50

FIGURA 14. Distribuição dos HPA encontrados no ponto 4 nos anos de 2003 e 2005 respectivamente51

FIGURA 15. Distribuição dos HPA encontrados no ponto 6 nos anos de 2003 e 2005 respectivamente52

FIGURA 16. Distribuição dos HPA encontrados no ponto 7 nos anos de 2003 e 2005 respectivamente52

FIGURA 17. Distribuição dos HPA encontrados no ponto 8 nos anos de 2003 e 2005 respectivamente53

FIGURA 18. Distribuição dos HPA encontrados no ponto 9 nos anos de 2003 e 2005 respectivamente54

LISTA DE ABREVIACÕES

HPA: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

BPC: Bifenilas policloradas

HCB: hexacloro benzenos

EPA: Environmental Protection Agency

NIST: National Institute of Standards and Technology

CG/MS: Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Naf: Naftaleno

Ace: Acenaftileno

Fen: Fenantreno

Flt: Fluoranteno

Pir: Pireno

Flu: Fluoreno

IARC: International Agency for Research on Cancer

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

VDLUFA: Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs und Forschungsanstalten

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi comparar as metodologias de extração de HPA em solo, (ultra-som, soxhlet e agitação mecânica) e a eficiência de cada uma, além de verificar a distribuição, ocorrência e os níveis de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em camadas superficiais do solo próximo a uma indústria de biomassa na cidade de Lages, região serrana do Estado de Santa Catarina. A realização dos experimentos envolveu a recuperação do d-10 fluoranteno adicionado a uma amostra de solo. As extrações foram realizadas em triplicata. Em outra etapa deste trabalho aplicou-se o método de extração com o ultrassom para verificar os teores de HPA nas amostras de solo coletadas na serra catarinense. Dos resultados obtidos na primeira etapa, destacamos o método de extração por ultrassom que apesar de fornecer a menor recuperação do contaminante entre os métodos estudados, é superior ao soxhlet e a agitação no que diz respeito à recuperação de alguns HPA, menor consumo de solvente e um tempo de extração reduzido. Na segunda etapa, os resultados obtidos nos permitiram concluir que houve um impacto ambiental na área em estudo com o aumento das concentrações de HPA de natureza tóxica após a implantação da indústria de biomassa. Foram encontrados HPA como o naftaleno, o fenantreno e o pireno em altas concentrações, provenientes de atividades antrópicas envolvendo a queima de combustíveis petrogênicos e pirolíticos e que possuem efeito tóxico, com características carcinogênicas e mutagênicas. É de extrema importância o desenvolvimento de métodos de abertura e análise de amostras assim como a verificação dos teores de micropoluentes orgânicos nos compartimentos ambientais.

ABSTRACT

The purpose of this work went to compare the efficiency of extraction of PHA in soil, applying the methodologies of the ultrasound, soxhlet and shaking besides to verify the distribution, occurrence and the amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons (PHA) in superficial layers of the soil near to an industry of biomass in the city of Lages, mountain region of the Santa Catarina State. In the first stage of our work, we compare three different methods of extraction of PAH (ultrasound, shaking and soxhlet). The realization of the experiments wrapped the recuperation of d-10 fluoranthene added to a sample of soil. The extractions were carried out in triplicate. The second stage of this work consisted of the application of the method of extraction with the ultrasound to verify the amounts of PAH in samples of soil collected in the mountain region. Of the results obtained in the first stage, we detach the method of extraction for ultrasound that in spite of supplying the least recuperation of the contaminant between the studied methods is superior to a soxhlet and the shaking what concerns recuperation of some PAH, consumption of less solvent and a time of extraction also. In the second stage, the obtained results allowed us to end that there was an environmental impact in the area in study with the increase of the concentrations of PAH of toxic nature after the introduction of the industry of biomass. HPA was found like the naphthalene, the phenanthrene and the pyrene in high concentrations originating from activities anthropogenic wrapping the burning of petrogenic and pyrolytic fuels and what have toxic effect, with characteristics carcinogenic and mutagenic. It is of extreme importance the development of methods of opening and analysis of samples as well as to verify the amounts of organic micropollutants in the environmental compartments.

INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA, formam um grupo de compostos que apresentam dois ou mais anéis aromáticos condensados. Estas estruturas, bem como seus derivados nitrados e oxigenados, encontram-se como participantes em misturas complexas com grande distribuição em vários compartimentos ambientais. Os HPA são poluentes orgânicos persistentes (POPs), resistindo a degradação ambiental. Com isto, os HPA se acumulam no meio ambiente, podendo alcançar níveis prejudiciais a saúde.

Os HPA são introduzidos no meio ambiente por fontes naturais e antrópicas (causadas pelo homem). Fontes naturais incluem queima acidental de combustíveis fósseis e florestas. Fontes antrópicas incluem produção de plásticos, borrachas sintéticas, fibras, fertilizantes e a queima de combustível fóssil. A quantidade de HPA no meio ambiente tem crescido dramaticamente, tendo como maior fonte de emissão a queima de combustíveis fósseis, principalmente em motores de automóveis e máquinas. Numa menor escala, estão as atividades diárias que utilizam a madeira e o carvão como combustíveis em lareiras, grelhas de carne, churrasqueiras entre outros. O uso de equipamentos com gasolina (cortador de grama), têm contribuído para a presença de HPA em áreas urbanas. Os HPA estão amplamente distribuídos num extenso grupo de compostos, e são contaminantes ambientais extremamente perigosos devido ao efeito carcinogênico de alguns de seus compostos.

Concentrações de HPA têm sido medidas no meio ambiente desde antes da década de 70. Porém nos últimos anos o estudo e a pesquisa de HPA tem atraído muita atenção de profissionais da área de química e de órgãos de proteção ambiental em todo mundo, devido ao seu alto poder carcinogênico e mutagênico e da existência de HPA numa imensa gama de amostras ambientais.

A ingestão de HPA por seres humanos ocorre por diversas vias como a inalação de ar, a ingestão de águas e alimentos, presença nos solos e poeiras, contato através da pele e outros, com graus de intensidade diferentes.

A região da serra catarinense possui muitas madeiras, as quais, liberam como resíduo industrial serragem, cavacos e maravalha. A cidade de Lages localizada na serra catarinense é um dos maiores pólos madeireiros do Brasil e a serragem, principal resíduo de madeira, é produzida em quantidades consideráveis,

provocando com isso seu acúmulo em terrenos espalhados pela periferia do município. A grande quantidade de resíduo produzida e a falta de destino adequado levaram o setor privado de energia a instalar uma unidade de geração de energia elétrica e térmica em Lages, classificada como *Indústria de Biomassa*. Seu processo de produção resume-se à combustão de resíduos de madeira (serragem, galhos, maravalha e cavacos) produzindo vapor da água que pode acionar um turbo gerador de energia elétrica ou ser fornecido diretamente as empresas (energia térmica). Em pleno funcionamento a empresa queima em torno de 400 mil toneladas de resíduo de madeira por ano.

Estudos realizados em outros locais sugerem que a cinza resultante da combustão da madeira, serragem e outras matérias orgânicas, são um grande agente influenciador na concentração de HPA no solo. Levando em consideração os dados pesquisados, trabalhos científicos que tratam deste assunto e a quantidade de matéria orgânica queimada, torna-se óbvia a necessidade de serem realizadas pesquisas que visem destacar aspectos ligados à qualidade ambiental quanto à presença de HPA.

A primeira etapa deste trabalho consistiu em testar a eficiência analítica de metodologias a serem empregadas para a extração dos HPA em solo, ou seja, os métodos de extração por soxhlet, ultra-som e agitação mecânica. O método que demonstrou ser mais eficiente e vantajoso foi utilizado para extrair, analisar e quantificar os HPA em amostras de solo, onde os mesmos encontram-se geralmente adsorvidos no material constituinte.

Uma vez testado o método mais eficiente, verificamos a presença e a concentração destas substâncias na região da serra catarinense, provocada principalmente pela queima de resíduos da madeira (serragem) em indústria de biomassa próxima na cidade de Lages. Inicialmente foram coletadas nove amostras de solo em locais estratégicos antes da empresa de queima de biomassa entrar em funcionamento. Os pontos de coleta foram numerados e suas coordenadas registradas com aparelho GPS. Depois de aproximadamente dois anos de funcionamento da Indústria de Biomassa, coletamos novamente nove amostras de solo nos mesmos locais utilizando as coordenadas registradas. Com base nos resultados obtidos através das análises foram comparadas as concentrações de cada HPA encontrado no solo da região com os valores determinados em outras

regiões. Esta comparação nos permitiu avaliar as condições ambientais e desta forma verificar se existiu a ocorrência de impacto ambiental no referido local.

OBJETIVOS

OBJETIVOS GERAIS

- Extrair HPA de amostras de solo seco por soxhlet, ultrasom e agitação mecânica;
- Verificar a distribuição, ocorrência e os níveis de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em camadas superficiais do solo próximo a uma industria de biomassa na cidade de Lages, região serrana do Estado de Santa Catarina.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar os métodos de extração por soxhlet, ultrasom e agitação mecânica;
- Realizar análises quantitativas para verificar se os níveis de HPA encontrados no solo estão em concentrações elevadas;
- Verificar o impacto ambiental causado pela queima de serragem quanto à presença de HPA.

CAPÍTULO I

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)

Dentre os hidrocarbonetos existem os que apresentam dois ou mais anéis benzênicos e são denominados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Os HPA são classificados como apresentando núcleos isolados como as bifenilas e núcleos condensados como o naftaleno, antraceno e fenantreno (Figura 1) (XUE e WARSHAWSKY, 2004). Existe uma imensa variedade de HPA no meio ambiente, grande parte deles possuindo características estruturais e propriedades muito similares, sendo comum à existência de estruturas isoméricas. Muitas vezes certos isômeros são mais carcinogênicos ou mutagênicos do que outros (RIBEIRO, 2001).

As propriedades químicas e físico-químicas dos HPA são em grande parte determinadas por seus sistemas de duplas conjugadas, que variam com o número de anéis e, portanto, com sua massa molecular (COSTA, 2001). Os HPA são compostos relativamente inertes e suas reações mais comuns são as reações de substituição ou de adição eletrofílica.

As reações de adição destroem a aromaticidade do sistema conjugado, diminuindo assim a estabilidade da molécula. Muitas vezes, elas são acompanhadas por reações de eliminação, que regeneram o sistema aromático e dão origem a um produto final de substituição (COSTA, 2001).

Os compostos aromáticos são tóxicos, porém alguns apresentam maior toxicidade (GUILLEN e SOPELANA, 2003). Evidentemente a gravidade da intoxicação depende da natureza do composto aromático, da quantidade ingerida ou inalada e do tempo de exposição a ele.

Os HPA podem apresentar ainda em sua estrutura átomos de oxigênio e nitrogênio, estas estruturas participam como misturas complexas e podem ser identificadas em segmentos ambientais variados. Segundo Wania e Mackay (1996), HPA são poluentes orgânicos persistentes, ou seja, resistem a degradação ambiental. Devido a este fator os HPA podem acumular-se no meio ambiente atingindo concentrações que podem prejudicar a saúde, sendo o caso mais

conhecido o do benzopireno, presente na queima de combustível fóssil bem como no tabaco do cigarro e que possui efeito carcinogênico comprovado, pois interage diretamente no DNA das células provocando mutações e conseqüentemente câncer (JUHASZ e NAIDU, 2000; SAMANTA et al., 2002; BENGTTSSON e ZERHOUNI, 2003;).


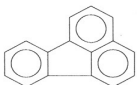
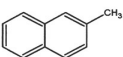

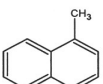
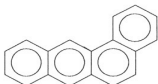

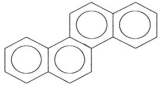
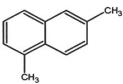
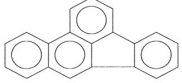

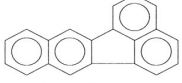


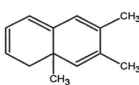

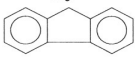

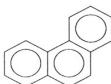
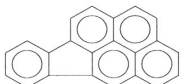
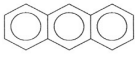
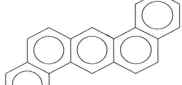
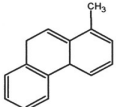

Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura
Naftaleno		Fluoranteno	
1-metilnaftaleno		Pireno	
2-metilnaftaleno		Benzo(a)antraceno	
Bifenil		Criseno	
2,6-dimetilnaftaleno		Benzo(b)fluoranteno	
Acenaftileno		Benzo(k)fluoranteno	
Acenafteno		Benzo(e)pireno	
2,3,5-trimetilnaftaleno		Benzo(a)pireno	
Fluoreno		Perileno	
Fenantreno		Indeno[1,2,3-cd]pireno	
Antraceno		Dibenzo(ah)antraceno	
1-metil-fenantreno		Benzo(ghi)perileno	

FIGURA 1: Fórmula estrutural e nomenclatura de alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPA (COSTA A.F., 2001).

1.2 ALGUMAS FONTES DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

A introdução no meio ambiente dos HPA pode ocorrer por fontes naturais e antrópicas. Combustão acidental em florestas, materiais orgânicos diversos e combustíveis fósseis são considerados fontes naturais. As fontes antrópicas (causadas pelo homem) incluem queima de combustível fóssil (indústria petrolífera e carvoeira), produção de plásticos, borrachas sintéticas, fibras e fertilizantes (KO et al., 2003 e PALM et al., 2004).

A quantidade de HPA no meio ambiente tem crescido dramaticamente, tendo como maior fonte de emissão a queima de combustíveis fósseis, principalmente em veículos automotivos (MAZZERA et al., 1999; MASTRAL e CALLEN, 2000; PISUPATI et al., 2000;). Vazamentos de petróleo tão comum atualmente, apesar de provocarem grandes impactos ambientais localizados, não são os maiores responsáveis pela presença destes hidrocarbonetos na contaminação de ambientes. Segundo Apitz e colaboradores (1999), processos industriais relacionados a combustíveis fósseis, sua exaustão e escoamento ainda depositam uma quantidade maior destes compostos no meio ambiente.

O petróleo constitui uma das fontes mais importantes de hidrocarbonetos. O petróleo é um líquido oleoso, pouco denso ($d=0,65$ a $0,9$ g/cm³) e não miscível em água. Dependendo da região onde foi formado pode apresentar cor negra ou avermelhada, sendo constituído por milhares de compostos orgânicos, com grande predominância de hidrocarbonetos diversos (ZAKARIA et al., 2002 e STOUT et al., 2004). O petróleo tem sua origem em pequenos seres vegetais e animais da orla marítima, que foram soterrados há milhões de anos. Pela ação de microorganismos, da pressão, do calor e do tempo, essa matéria orgânica foi transformada em petróleo. A palavra petróleo vem do latim (petrae, pedra; oleum, óleo), lembrando que é um material oleoso extraído das rochas. É encontrado em bolsões profundos, às vezes em terra firme, outras vezes abaixo do fundo do mar. Acredita-se que 50% das jazidas mundiais de petróleo estejam sob o mar.

O petróleo, depois de retirado pelo homem dessas bacias petrolíferas, não pode ser substituído, ou seja, ele é fonte de recursos não-renováveis. A indústria utiliza o petróleo como matéria prima, contudo, seu aproveitamento produz substâncias que podem contaminar ambientes aéreos, aquáticos e terrestres

podendo ainda atingir animais e vegetais. Segundo Connell e colaboradores (1988) os principais contaminantes orgânicos nocivos a saúde que derivam principalmente do petróleo são as bifenilas policloradas (BPC); os hexaclorociclohexanos (HCH); os hidrocarbonetos clorados empregados como inseticidas por exemplo o DDT; os hexaclorobenzenos (HCB) e o objeto de estudo do nosso trabalho os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Os HPA são contaminantes orgânicos semivoláteis e são encontrados no petróleo com diferentes massas moleculares (BENLAHCEN et al., 1997; BISPO et al., 1999; OLLIVON et al., 1999).

Outra fonte de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos é a hulha, também conhecida como carvão mineral (SCHAUER et al., 1996; DIDYK et al., 2000), e o xisto betuminoso (LÓPEZ-RAMOS, 1979; MORENO GARCÍA e FUNES, 1991), formado por rochas sedimentares orgânicas impregnadas de material oleoso (5% a 10%) semelhante ao petróleo. O xisto é muito abundante na natureza; calcula-se que a quantidade total de óleo que pode ser produzida do xisto é quatro vezes maior que o total das reservas mundiais de petróleo, contudo seu uso para obtenção de compostos orgânicos é pequeno, pois comparada ao petróleo sua extração é economicamente inviável.

A combustão natural ou provocada de material orgânico como madeira, serragem e derivados por sua vez também liberam quantidades significantes de HPA na atmosfera. Segundo estudos realizados por Kim e colaboradores (2003) os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos também são formados pela combustão da madeira, estudo este de interesse para nós, pois nosso trabalho visa identificar HPA liberados pela combustão da serragem derivada do beneficiamento da madeira. Kim e colaboradores verificaram que um mês após uma floresta queimar, as concentrações de HPA no solo queimado eram mais elevadas do que no solo antes da queimada da floresta. Resultados adicionais sugerem que a cinza resultante da combustão da madeira e demais matérias orgânicas é o agente principal que influencia a concentração de HPA no solo.

Vários estudos tem sido realizados com o objetivo de analisar a presença de HPA em resíduos provenientes da combustão da madeira e seus derivados (NESTRICK e LAMPARSKI, 1982; THOMA, 1988; BACHER *et al.*, 1992 e WUNDERLI *et al.*, 1996). Estes estudos revelaram níveis significativos de HPA nos produtos da combustão da madeira, sugerindo assim que a combustão natural de madeira (fogos em florestas) pudesse ser a principal fonte ambiental de HPA. Para

um estudo mais concreto o ideal seria que a investigação incluísse amostras diretas do ar no momento da queimada da floresta. Entretanto, a amostragem do ar durante fogos na floresta é difícil porque não se sabe quando, onde e como os fogos na floresta ocorrerão. Sendo assim nosso trabalho se concentrará na análise do solo próximo ao local da incineração dos derivados da madeira (serragem, galhos e maravalha).

1.3 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM COMPARTIMENTOS AMBIENTAIS

Os HPA podem ser encontrados em diversos compartimentos ambientais tais como atmosfera, solo, sedimento e por bioacumulação pode também estar incorporado aos organismos vegetais e animais.

Os HPA em amostras de solo encontram-se geralmente adsorvidos no material particulado constituinte. Sua deposição nas camadas superiores de solo ocorre por ação da gravidade (BOUCHEZ et al., 1996). Resultados obtidos por Kim e colaboradores (2003), sugerem que a cinza resultante da combustão da madeira, serragem e outras matérias orgânicas são o maior agente influenciador na concentração de HPA no solo, contudo a emissão veicular em torno das estradas que apresentam tráfego pesado e intenso pode contribuir para a presença de HPA em solos de áreas urbanas.

Wild e Jones (1995) estimaram que aproximadamente 90% da contaminação ambiental por HPA na Grã Bretanha esteja armazenada nos solos. Esta estimativa exclui locais contaminados tais como minas de carvão, refinarias de petróleo entre outros. Os níveis de HPA total contidos nos solos estão intimamente relacionados com queimadas naturais (EDWARDS, 1983). Entretanto, as concentrações de HPA variam entre os solos de clima temperado e tropical. Isto ocorre devido à volatilização e a fotooxidação que ocasionam a degradação mais rápida dos HPA em solos tropicais é (SMITH et al., 1995, WILCKE et al., 2002 e WILCKE et al., 2003).

Os HPA também podem ser facilmente encontrados em sedimentos marinhos ou de rios apresentando concentrações altas ou baixas dependendo das propriedades de sedimentação. O caráter lipofílico e sua grande persistência nestes ambientes são os grandes responsáveis pela acumulação, que aumentam

proporcionalmente com o aumento da massa molecular dos HPA. A acumulação de substâncias no sedimento torna-os disponíveis à biota, podendo ocasionar a bioacumulação nestes organismos (FERNANDEZ et al., 1997). Isto ocorre com maior frequência por meio dos compostos de baixo peso molecular que são mais solúveis. Segundo Law e colaboradores (1997) a degradação dos HPA nos sedimentos é muito lenta, principalmente se o sedimento for anaeróbico. Em grandes profundidades os sedimentos funcionam como depósitos destes compostos, mas a dinâmica das águas costeiras tende a movimentá-los, devido a este fator podemos considerar os sedimentos como fontes contaminantes e não como depósitos permanentes.

Em compartimentos ambientais como o ar atmosférico à presença de HPA resulta principalmente da queima de combustíveis fósseis e queimadas de florestas. Contudo, em vários países vem crescendo sobremaneira a tecnologia de incineração, usada atualmente como um dos principais meios para destruição de resíduos orgânicos e inorgânicos nas cidades. Aproximadamente 45% dos resíduos domésticos são incinerados na França. (ADEME, 1997). As vantagens principais deste tratamento destrutivo consistem em uma redução grande do volume e uma possível produção de energia térmica, contudo o saldo para o meio ambiente na maioria dos casos é negativo.

Nosso trabalho assemelha-se em parte com as pesquisas realizadas na França, pois detectaremos a presença de HPA no solo que precipitaram do ar atmosférico por meio da adsorção de suas moléculas e posterior ação da gravidade. O solo inseriu em seu compartimento estes HPA, os quais tiveram origem na incineração industrial de resíduos da madeira (serragem, galhos e maravalha). É sabido que a incineração destes resíduos, emite vários poluentes atmosféricos tais como; metais pesados tóxicos, compostos orgânicos tóxicos e material particulado. Particularmente, no que diz respeito aos compostos orgânicos o nosso interesse está focalizado nos HPA.

HPA são produzidos por reações de alta temperatura tais como a combustão incompleta ou a pirólise de materiais orgânicos (NIKOLAOU et al., 1984). São emitidos principalmente como gases durante estes processos, mas os HPA rapidamente se condensam ou adsorvem em partículas existentes no ar. Conseqüentemente, as partículas de HPA possuem diâmetro em escala micrômica. Estas pequenas partículas podem penetrar no aparelho respiratório onde se

depositam podendo comprometer a saúde devida suas características cancerígenas e mutagênicas. (VENKATARAMAN e KAO, 1999).

1.4 EFEITOS TÓXICOS E CARCINOGÊNICOS DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)

A poluição do meio ambiente vem sendo assunto de interesse geral, nos preocupando principalmente a identificação dos focos contaminantes. Observou-se, contudo que o meio ambiente tem a capacidade de perceber interferências mínimas na concentração das diversas substâncias que o compõe. Dentre estas substâncias que mesmo presente em baixas concentrações podem ser prejudiciais à saúde humana, estão os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Segundo Pereira e colaboradores (2000), os HPA (FIGURA 1) representam um grupo de compostos aromáticos que possuem alta toxicidade.

Os HPA encontram-se distribuídos em um grupo grande de compostos, e segundo Grimmer, (1983) alguns de seus compostos são contaminantes ambientais que representam grande toxicidade devido ao seu efeito carcinogênico.

Segundo Matzner, (1984), as concentrações de HPA vem sendo detectadas desde antes da década de 70. Contudo, apenas recentemente profissionais da química e órgãos de proteção ambiental tem voltado suas pesquisa para a análise e detecção de HPA. Este interesse demonstrado pelo estudo de HPA justifica-se devido á existência deste compostos numa grande quantidade de compartimentos ambientais, e principalmente por sua alta toxicidade juntamente com seu poder carcinogênico e mutagênico (LEE et al., 1992; DENISSENKO et al., 1996). O contato de seres humanos com os HPA pode ocorrer de diversas formas, dentre elas podemos citar o consumo de água, partículas de solo, carnes grelhadas, gases atmosféricos e contato direto com os contaminantes com graus de intensidade diferentes. Muita atenção deve ser dada às pessoas que trabalham em indústrias petroquímicas, consumidores de cigarros e operários que operam incineradores de resíduos orgânicos. Segundo Yaws, et al., (1995) observou-se através de estudos de saúde pública, quem inalar freqüentemente estas substâncias comprovadamente aumenta a possibilidade de desenvolvimento do câncer de pulmão e garganta nos trabalhadores de indústrias de processamento de coque e carvão.

A International Agency for Research on Cancer (IARC, 2002), a United States Environmental Protection Agency (US EPA, 1995) e a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) estabeleceram uma classificação de HPA, conforme os dados disponíveis sobre carcinogenicidade e que são apresentados na Tabela I.

TABELA 1: Classificação dos HPA quanto a sua carcinogenicidade*

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

(*) **Denominações utilizadas pela IARC:** **2A** = Provável carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e suficiente em animais; **2B** = Possível carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e insuficiente em animais; **3** = Não é classificado como carcinogênico para humanos. **Denominação utilizadas pela US EPA:** **P** = HPA de controle prioritário. **Denominações utilizadas pela ABNT:** **CP** = Confere periculosidade; **NM** = Não mencionado.

1.5 IMPACTO AMBIENTAL DOS HPA

Atualmente o reconhecimento de grandes quantidades de agentes tóxicos e seus subprodutos originados de atividades industriais aliado à persistência deste compostos no ambiente e sua influência nas atividades biológicas demonstra a necessidade e a importância de avaliar seus riscos aos ecossistemas (rios, ambiente litorâneo aquático, lagos, atmosfera e solo), (ISCAN, 2004). Certamente, compreender os impactos dos contaminadores no ambiente, incluindo os organismos que vivem nele, é bastante complicada. Não obstante, a necessidade para a proteção dos recursos naturais escassos no ambiente e o uso mais sábio deles traz a necessidade e a importância de focalizar mais atenção ao assunto. Contudo o processo da avaliação de risco ambiental (ERA) evoluiu muito desde que a agência de proteção ambiental (United States Environmental Protection Agency US EPA); elaborou um sistema para a avaliação de riscos ambientais em 1992. A avaliação de risco ambiental envolve três estágios em um processo contínuo:

- Identificação do problema;
- análise da exposição e dos efeitos toxicológicos;
- caracterização do risco.

Dentre estes estágios, a identificação do problema é o mais crítico, pois estabelece o sentido e o espaço da avaliação do risco ambiental. O estágio envolve identificar o verdadeiro compartimento ambiental a ser protegido e selecionar as maneiras com que estes riscos podem ser medidos e avaliados. A exatidão na estimativa do risco é baseada em sua maior parte na disponibilidade da informação chave sobre as características do contaminante. A informação chave requerida durante esta fase do processo de avaliação de risco é como segue (KENDALL, 1996 e FAIRBROTHER *et al.*, 2001).

- potência do contaminante de interesse;
- fonte do contaminante, procedência e histórico;
- modalidade de ação do contaminante;
- características do contaminador (propriedades físico-químicas, comportamento ambiental, persistência no meio ambiente, produtos originados da sua transformação e bioacumulação),
- potência do risco ao meio ambiente;

- áreas de incerteza.

Como comentado anteriormente, a avaliação dos impactos causados por produtos químicos ambientais (contaminantes) no ambiente, incluindo a influência nos organismos que vivem nele, é bastante complicado, devido a isto nosso trabalho estará focado no contaminante e no foco de contaminação, contudo é de nosso interesse relatar os procedimentos e tarefas envolvidas na avaliação completa do impacto ambiental.

Tanto a água como o solo e os ambientes marinhos contêm sistemas complexos. Cada um destes sistemas contém sua própria biota, que pode ser representada por milhares de animais, plantas, microrganismos e até mesmo o homem. Além disto estes sistemas interagem com as condições físico-químicas do ambiente e do clima. Assim, se a saúde total do ambiente dever ser avaliada e compreendida corretamente, o impacto dos produtos químicos nas interações entre organismos e seus respectivos ambientes deve ser avaliado além de seus efeitos individuais. O solo, nosso compartimento ambiental de estudo, por exemplo, é exposto freqüentemente a uma variedade de agentes tóxicos que na maioria dos casos resultam das atividades antrópicas. Estes contaminantes são produtos químicos orgânicos, tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). As fontes mais comuns de liberação destes compostos são: (a) resíduos produzidos na combustão natural de produtos orgânicos, (b) queima de combustíveis fósseis, (c) mineração, (d) vazamento de óleo e (e) utilização inadequada de agroquímicos em geral. Em consequência disso, o impacto no meio ambiente pode provocar até a eliminação dos organismos que vivem nele. O nível de exposição e a concentração do contaminante no meio ambiente são os responsáveis pelo impacto a biota. (FAIRBROTHER *et al.*, 2001).

Desde que a agência de proteção ambiental (US EPA) elaborou um sistema para a avaliação de risco ao meio ambiente em 1992 (Agência de Proteção Ambiental dos E. U), o processo de avaliação de risco ambiental (ERA) está sendo considerado com mais seriedade e responsabilidade.

Para os contaminantes sólidos como os HPA as propriedades físico-químicas e o comportamento ambiental do contaminante são de grande importância. Estas propriedades são: (i) solubilidade em água e lipofilidade, (ii) adsorção no solo e (iii) vaporização.

Para os HPA uma propriedade fundamental é a adsorção em solo e sedimentos. Sabe-se bem que os contaminantes altamente solúveis são transportados em quantidades grandes através do ciclo hidrológico e assim encontram-se distribuídos extensamente a grandes distâncias de seus pontos de introdução no meio ambiente. Em contraste, os compostos hidrofóbicos tendem a serem mais estáticos com pouca movimentação através do ciclo hidrológico (ISCAN, 2004). Contaminantes que estão em fase aquosa podem ser adsorvidos pelo solo ou sedimento.

O fator de persistência de um contaminante no meio ambiente depende da velocidade de degradação deste contaminante. Alguns poluentes estão sujeitos à ação metabólica de microorganismos que transformam produtos químicos orgânicos complexos em substâncias inorgânicas, estas transformações também podem ser provocadas pela ação da luz ou substâncias químicas existentes no próprio ecossistema. Alguns compostos, entretanto, não podem ser degradados totalmente (KENDALL, 1996 e FAIRBROTHER *et al.*, 2001). Assim, esses que não são degradados facilmente persistem no meio ambiente como é o caso de certos HPA.

Os compostos originados nestas transformações são os produtos da degradação dos contaminantes. As exposições de animais, vegetais e do homem a esses intermediários também devem ser avaliadas. Alguns produtos metabólicos poderiam ser mais tóxicos do que os produtos químicos originais (por exemplo, HPA). A foto-oxidação pode também realçar a toxicidade de vários contaminantes como no caso do efeito mutagênico dos HPA.

Determinados contaminantes tendem a bioacumulação em organismos aquáticos, com sua concentração movimentando-se pela cadeia alimentar gerando efeitos tóxicos em organismos que não tiveram nenhuma exposição direta ao contaminante químico. (KENDALL, 1996 e FAIRBROTHER *et al.*, 2001).

As áreas de incerteza representam aquelas áreas em que falta conhecimento sobre os fatores que afetam os riscos de impacto ambiental. Estas áreas de incerteza podem conduzir a estimativas incorretas (SOLOMON *et al.*, 1996 e PAUSTENBACH, 2001).

Após várias pesquisas relacionadas ao estudo do impacto ambiental podemos concluir que o meio ambiente é muito sensível a determinado composto químico e que sua ação em certos compartimentos ambientais pode ser altamente prejudicial à flora e a fauna. Porém a identificação do contaminante e sua fonte são as etapas

mais críticas no processo de análise do impacto ambiental, o que nos faz entender a importância de considerarmos o meio ambiente como sujeito ativo e diretamente responsável pela manutenção e melhoramento da qualidade de vida em nossa comunidade.

Com relação ao impacto ambiental nosso trabalho visa identificar o contaminante (HPA), o foco de contaminação e avaliar se ocorreu aumento nas concentrações de HPA no solo próximo ao foco contaminante.

1.6 ALGUNS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Vários estudos tem sido realizados com o objetivo de detectar HPA em compartimentos ambientais. Shimmo e colaboradores (2002) descrevem varias técnicas de extração de HPA em sólidos, dentre elas a extração por microondas, soxhlet, ultra-som e fluídos supercríticos, contudo Bouloubassi e Saliot, (1991) utilizam o método de agitação mecânica para suas extrações em solo seco. Com relação a algumas destas técnicas citadas na literatura podemos observar também resultados satisfatórios nos trabalhos de Xu e colaboradores (2001) e Ricking e Schulz (2002), utilizando a técnica do ultra-som; Budzinski e colaboradores (1997) utilizando a técnica de extração por soxhlet e Kim e colaboradores (2003) e Dupeyron e colaboradores (1999) a técnica do microondas.

Segundo Dupeyron, a metodologia que oferece melhores resultados envolve a extração por microondas. Todos os métodos descritos são amplamente utilizados para extração de HPA em solos e outros materiais sólidos encontrados no meio ambiente. Os métodos citados também foram descritos como sendo muito eficientes na recuperação de HPA em solos por Searl e colaboradores (1970), Coates e colaboradores (1985), Kicinski e colaboradores (1989), ISO, (1995), Song e colaboradores (1995) e Offenbacher e colaboradores (1996). Contudo, extrações utilizando diferentes métodos feitos por Sun (2004) demonstraram que o peso molecular dos HPA pode influenciar na eficiência destes métodos.

Com relação aos solventes utilizados nos métodos descritos, segundo Jonker e Koelmans (2002) o mais utilizado nas extrações de sólidos é o diclorometano. A utilização de mistura de solventes com proporções fixas também é muito utilizada.

Vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de aprimorar as técnicas de extração e com isto conseguir uma recuperação maior destes poluentes. Recentemente Sun e colaboradores (2005) utilizando diclorometano como solvente comparou as técnicas de extração por ultra-som e soxhlet tradicional chegando a resultados que identificavam o soxhlet como o método mais eficiente.

Para a técnica de extração em soxhlet, Besombes e colaboradores (2001) obtiveram bons resultados analisando a concentração das partículas de HPA no ar atmosférico coletadas nos arredores de um incinerador municipal na França. Besombes utilizou uma mistura de solventes com diclorometano e ciclohexano na proporção de 2/1 respectivamente e tempo de extração de três horas. Os solventes então foram evaporados e reduzidos a 2 mL, conseguindo assim detectar 11 HPA com estimativa de erro entre 7% e 34% dependendo do HPA.

Korenková, (2005) também utilizando cinzas para a extração de HPA e fez uso da técnica de ultra-som pesando 5g de amostra e misturando ao sólido 10 mL de acetonitrila com tempos de sonicação diferentes 1, 2 e 4h. A mistura foi resfriada e centrifugada a 4000 rpm por 10min. O sobrenadante foi filtrado e reduzido com nitrogênio para 1mL. Os resultados obtidos foram satisfatórios, contudo Korenková conclui que mais estudos deveriam ser feitos utilizando novas misturas de solventes.

Song e colaboradores (2002) realizaram um estudo comparando métodos de extração para determinar a contaminação de solos e sedimento por HPA. Os métodos comparados foram dois por agitação; o alemão VDLUFA (Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs und Forschungsanstalten) utilizando uma mistura de água (50mL), acetona (100mL) e dicloro metano - DCM (75mL) e o ISO A da International Organization for Standardization no qual utilizou 100mL de acetona e 100mL de éter de petróleo. Foram utilizados 20g de amostras para ambos os métodos. Song e colaboradores utilizou também a técnica de extração por ultra-som com 25mL de diclorometano para amostras de solo seco sonicadas por duas horas a 35°C e por fim utilizou para comparação um terceiro método o soxhlet (ISO B), também da International Organization for Standardization utilizando 15-30g de amostra de solo seco dissolvidos em 50-100mL de tolueno com tempo de extração de 4-8 h.

Verificou-se, contudo que para amostras com baixo nível de contaminação não houve diferenças significativas na comparação entre a eficiência de extração dos métodos descritos, mas para amostras com alto nível de contaminação a

eficiência de extração decresce segundo a ordem: agitação VDLUFA > agitação (ISO A) > ultra-som > soxhlet (ISO B).

Os dados obtidos para este estudo indicaram a extração por agitação como sendo mais eficiente, contudo nossa pesquisa irá avaliar as técnicas de extração por ultra-som, agitação e soxhlet respectivamente. Estas técnicas serão comparadas levando em consideração fatores como eficiência de extração, economia de solvente e tempo de extração. A técnica que associar estes três fatores da forma mais completa será aplicada na extração de HPA em amostras de solo seco.

1.7 CROMATOGRAFIA E HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Dentre os métodos mais utilizados na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos estão a cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), ambas associadas a diversos tipos de detectores que auxiliam na identificação destes compostos (COLLINS *et al.*, 1995). De um modo geral estes tipos de cromatografia são aplicáveis à separação e análise de misturas cujos constituintes sejam voláteis com pontos de ebulição de até 300°C e que sejam termicamente estáveis (VOLLHARDT e SCHORE, 2004).

Existem dois tipos de cromatografia gasosa: cromatografia Gás - Sólido (CGS) e cromatografia Gás - Líquida (CGL). A cromatografia Gás - Sólido se baseia na fase sólida estacionária, na qual a retenção das substâncias analisáveis é a consequência da absorção física. A cromatografia Gás -Líquido é útil para separar íons ou moléculas dissolvidas em um solvente. A cromatografia basicamente é uma separação de misturas por interação diferencial dos seus componentes entre uma fase estacionária (líquido ou sólido) e uma fase móvel (líquido ou gás). Na cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) a fase móvel é líquida e na cromatografia gasosa (CG) a fase móvel é gasosa, contudo para a CG sua fase estacionária pode ser sólida (cromatografia gás-sólido; CGS) ou líquida (cromatografia gás-líquido; CGL), (BROWN *et al.*, 2005).

A identificação de um hidrocarboneto policíclico aromático – HPA por cromatografia pode ser confirmada também através da análise das características físico-químicas do composto, fornecidas por:

a. Reações químicas - Reações químicas específicas são capazes de modificar as características cromatográficas do composto identificado. O tempo de

retenção do composto e do padrão deve mudar de maneira idêntica e os picos originais devem sumir ou reduzir substancialmente (a reação de confirmação não precisa ser quantitativa) (SCOTT 1991).

b. Espectrometria de Massa - O espectrômetro de massa ioniza as moléculas e separa íons de acordo com a razão m/z (massa/carga) e nos fornece um histograma das abundâncias relativas de íon individuais com diferentes razões massa/carga geradas por um composto em condições especificadas. Obtemos através deste processo um padrão de fragmentação característico e informações sobre características estruturais do composto. Muitas vezes consegue-se também o peso molecular. O monitoramento de um íon isolado não constitui confirmação e a presença de 20% de impurezas no composto após a separação cromatográfica inviabiliza a comparação com o padrão durante a confirmação. Contudo sua aplicação é grande na análise de hidrocarbonetos aromáticos (DE RUIG *et al.*, 1989).

Estudos realizados por Xu (2001), que utilizou para detectar HPA em amostras de sedimentos o cromatógrafo gasoso da Hewlett-Packard (HP) acoplado ao espectrofotômetro de massa (CG/EM), obtiveram bons resultados utilizando como padrões internos o d-8 naftaleno e o d-10 fenantreno com níveis de recuperação acima dos 80%.

c. Espectroscopia Ultravioleta – Em cromatografia líquida o detector de arranjo de diodos é cada vez mais empregado e cumpre bem as funções de quantificar e confirmar a identidade do composto de interesse. Porém, para que haja confiabilidade é necessário que o comprimento de onda máximo do padrão coincida com o do composto de interesse dentro de $\pm 2\text{nm}$ e que nos demais aspectos do espectro haja coincidência. Alguns instrumentos possuem “softwares” que fornecem o grau de pureza do pico sendo examinado comparando os espectros em diversos pontos do pico cromatográfico, como por exemplo, na subida, no ápice e na descida. Este cálculo fornece um dado extra para o analista que assim saberá se há ou não interferentes eluindo ao mesmo tempo em que o analito (De Ruig *et al.* 1989).

Pino e colaboradores (2001) extraíram por ultra-som com tempo de sonicação de 30 min HPA de sedimentos marinhos utilizando como detector o ultravioleta com nível de recuperação entre 86,7% e 106,6%.

Utilizando o método soxhlet com tempo de extração de 20h Verrhiest e colaboradores (2002) com análise ultravioleta conseguiu detectar o fluoranteno e criseno em sedimentos provenientes de água doce.

d. Espectroscopia em Infravermelho – Na espectroscopia por infravermelho devemos procurar máximos de absorção no espectro do padrão que preencham os seguintes critérios: o máximo de absorção aparecendo entre $1800 - 500 \text{ cm}^{-1}$, a intensidade não deve ser menos que 12,5% do pico mais intenso da região e um mínimo de 6 picos são requeridos para esta comparação entre os espectros do padrão e do composto que está sendo identificado (De Ruig et al. 1989).

e. Detector de Fluorescência – Um único detector pode fornecer confirmação de identidade através da razão entre as fluorescências em cromatografia líquida de alta eficiência (SCOTT 1991). O espectro de fluorescência do analito deve possuir comprimentos de onda suficientemente distintos e significativos onde ocorrem máximos ou mínimos de fluorescência. O padrão e o analito devem ser analisados no mesmo sistema cromatográfico.

Em seu trabalho de comparação da eficiência de três diferentes técnicas de extração, agitação, ultra-som e soxhlet, Song e colaboradores (2002) utilizou o detector de fluorescência para quantificar 16 HPA com base no tempo de retenção obtendo assim bons resultados para a extração de HPA em solo seco e sedimentos contaminados.

Besombes e colaboradores (2001) extraíram pelo método soxhlet com tempo de duração de 3 h HPA coletados da atmosfera em região próxima a um incinerador. Utilizando detector de fluorescência para quantificação de HPA obteve bons resultados conseguindo detectar 11 HPA nas amostras de ar atmosférico.

f. Detector de Ionização de Chama (FID ou DIC) - Consiste em uma chama de hidrogênio (H_2) e um prato coletor. O efluente passa da coluna do cromatógrafo gasoso através da chama, a qual divide em moléculas orgânicas e produz íons. Os íons são recolhidos em um eletrodo negativo e produzem um sinal elétrico. O FID é extremamente sensível com uma faixa dinâmica grande.

A amostra a ser analisada mistura-se com hidrogênio (H_2), hidrogênio mais hélio (He) ou hidrogênio mais nitrogênio (N_2). Os íons e elétrons que se formaram na chama ficam presos em um eletrodo coletor permitem que uma corrente flua no circuito externo. A corrente é proporcional aos íons formados, o que depende da

concentração de hidrocarbonetos nos gases e é detectada por um eletrômetro e mostrado na saída análoga. O FID oferece uma leitura rápida, precisa e contínua da concentração total dos hidrocarbonetos para níveis baixos como ppb. (POOLE e POOLE 1991).

Zang e colaboradores (2005) detectaram HPA em amostras de solo seco utilizando para análise um detector de ionização de chama (GC/FID) com gás nitrogênio em alto grau de pureza (99,99%). A identificação e a quantificação de 16 HPA foram baseadas combinando seu tempo de retenção com uma mistura de padrões do HPA. Entre os 16 compostos analisados 15 foram identificados por este método.

Podemos observar nos estudos citados que todos os métodos descritos demonstraram-se eficientes para a detecção de HPA tanto em solos, sedimentos ou ar atmosférico. Desta forma, em nosso trabalho o método de detecção de HPA nas amostras de solo seco será efetuado utilizando a cromatografia gasosa (CG) com aparelho da marca Varian[®] acoplado ao Espectrômetro de Massas Saturn[®].

CAPÍTULO II

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. ÁREA DE ESTUDO

O foco de contaminação estudado (Figura 2) localiza-se as margens da BR 116, em área urbana do município de Lages, região central do estado de Santa Catarina, na serra catarinense distante 206 Km da capital Florianópolis. Segundo dados oficiais da prefeitura de Lages, o município possui uma área total de 2.651,4 Km² com cerca de 165.000 habitantes. Suas coordenadas compreendem latitude 27° e 48' sul e longitude 50° e 20' oeste, com altitude de 916m. O clima é subtropical com temperatura média de 14,3°C. A região é conhecida pelo inverno rigoroso, onde são registradas temperaturas abaixo de zero com formação de geada e neve.

O foco de contaminação encontra-se a aproximadamente 10 km do centro da cidade. O solo nesta região em sua grande maioria, deriva de rochas ácidas e básicas com baixos teores de matéria orgânica. Dada às características dos materiais de origem e do clima, os solos da região são ácidos com teor de cátions trocáveis de médio a alto, esta característica denomina-se capacidade de troca catiônica (CTC), ou seja, quantidade total de cátions trocáveis adsorvidos pelo complexo coloidal do solo.

Segundo PELLUSO, 1991, geologicamente o município é formado por rochas sedimentares (arenitos, siltitos e argelitos) que foram depositadas na era Permianiana. Uma pequena região é coberta por rochas ígneas. A maior parte do município apresenta acentuada uniformidade geológica, sendo coberta pelos derrames de lavas de origem vulcânicas na formação da serra geral. Quanto às classes de solo, predominam os Cambissolos e os Nitossolos predominando neste as terras Bruna Estruturadas.

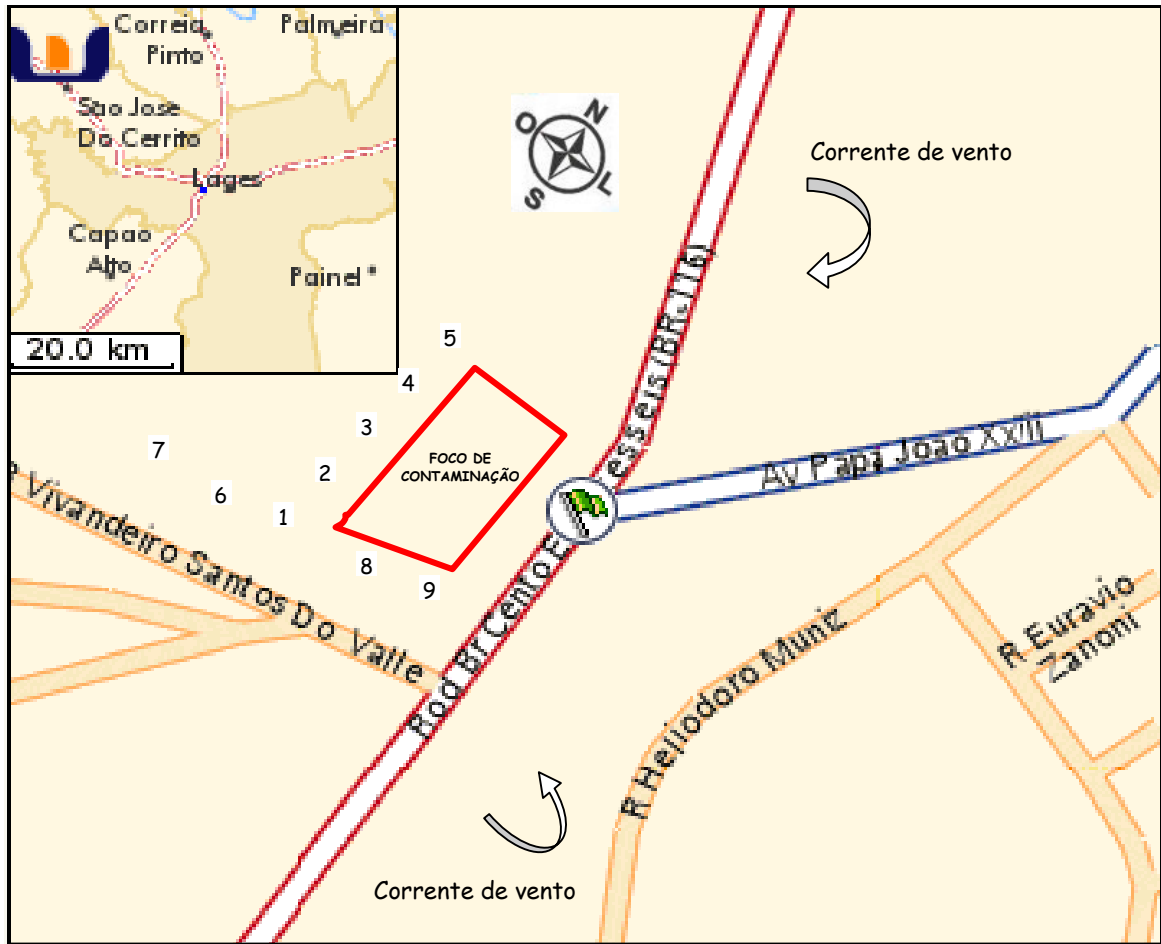


FIGURA 2: Mapa do Município de Lages indicando os locais de coleta das amostras de solo para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em torno do foco de contaminação. O mapa foi fornecido por WEBRASKA DO BRASIL, 2005.

2.2. COLETA DAS AMOSTRAS

Foram coletadas nove amostras em locais estratégicos conforme indicado na Figura 2, em uma área industrial sobre a qual estava iniciando suas atividades uma indústria de biomassa que desenvolve a queima de serragem. Estas nove amostras foram devidamente registradas e conservadas. Após a biomassa ter completado 24 meses de atividade, coletamos pela segunda vez nove amostras nos mesmos locais

que foram coletadas as primeiras. Devido ao tempo de intervalo entre as duas coletas ter sido muito extenso e em se tratando de uma área industrial sujeita a mudanças, demarcamos as amostras como pontos e registramos suas coordenadas em aparelho GPS. Assim sendo, em posse das coordenadas retornarmos com mais precisão aos mesmos locais da primeira coleta. A Tabela 2 registra as coordenadas sul e oeste dos nove pontos de coleta.

TABELA 2: Pontos de coleta numerados, coordenadas Latitude Sul (Lati-S); Longitude Oeste (Long-W).

Pontos	Lati - S	Long - W
1	27° 48' 36"	50° 22' 25"
2	27° 48' 35"	50° 22' 24"
3	27° 48' 34"	50° 22' 23"
4	27° 48' 31"	50° 22' 23"
5	27° 48' 30"	50° 22' 22"
6	27° 48' 37"	50° 22' 27"
7	27° 48' 36"	50° 22' 29"
8	27° 48' 31"	50° 22' 18"
9	27° 48' 44"	50° 22' 13"

Para facilitar a visualização dos pontos demarcados pelas coordenadas, a Figura 3 apresenta um mapa com a localização exata dos pontos de coleta das nove amostras bem como suas longitudes, latitudes e escala.

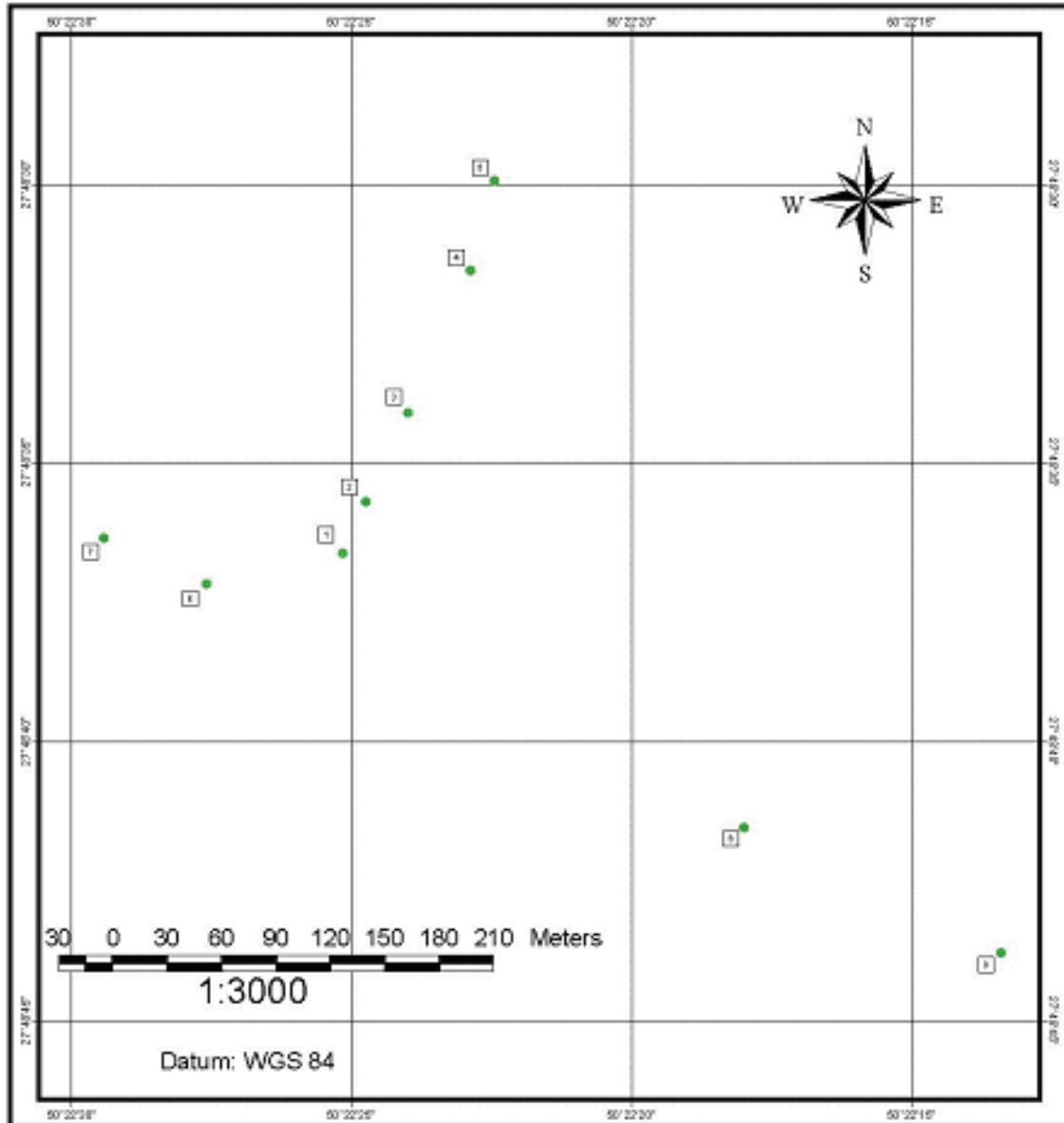


FIGURA 3: Pontos (amostras numeradas), coordenados em latitude sul e longitude oeste. Escala 1:3000.

As amostras foram coletadas a uma distância considerável do aterro sanitário, esgoto, asfalto, ou qualquer tipo de interferência humana ou natural que possa comprometer a qualidade das amostras. Para a coleta, foram utilizados materiais previamente limpos com água e detergentes, sendo rinsados com acetona. A camada de solo a ser coletada tinha uma profundidade média de 100 mm, sendo as mesmas coletadas com espátula de teflon.

2.3. PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram coletadas e acondicionadas em sacos plásticos transparentes devidamente limpos com água e detergentes, sendo alojadas em uma caixa de isopor refrigerada. As amostras coletadas antes e depois do funcionamento da empresa, nove na primeira coleta e nove na segunda coleta, foram armazenadas em freezer a temperatura de -10°C . Antes da utilização, todas as amostras foram secas a 40°C por 24h em estufa.

2.4. LIMPEZA DOS MATERIAIS

Todo material utilizado nos métodos de extração empregados foi previamente lavado com detergente, água destilada e logo após com solução alcoólica de hidróxido de potássio (100g/L), sendo rinsados com acetona. As vidrarias foram aquecidas a 400°C em forno mufla por quatro horas. Ao serem retiradas do forno mufla foram imediatamente isoladas com papel alumínio e preservada em caixa de papelão fechada.

2.5. ATIVAÇÃO DO SULFATO DE SÓDIO ANIDRO

O sulfato de sódio anidro da VETEC, grau PA, utilizado para o processo de secagem durante o método de extração foi calcinado em forno mufla a 400°C por 24h, sendo armazenado em pesa filtro.

2.6. REAGENTES, SOLVENTES E MATERIAIS UTILIZADOS NA EXTRAÇÃO.

O sulfato de sódio utilizado foi adquirido junto a VETEC, sendo grau PA. Os solventes, Diclorometano e Hexano foram grau HPLC sendo adquiridos junto a JT Baker. Os fios de cobre utilizados foram devidamente limpos antes de sua utilização. Em cada amostra, foi utilizado um contaminante d-10 Fluoranteno

(SUPELCO), para medir a eficiência de extração. Para a calibração do cromatógrafo gasoso foi utilizada uma mistura contendo dezesseis HPA padrão, rastreáveis pelo NIST obtido junto a Ultra Scientific.

Os pontos de coleta das amostras foram individualmente registrados com suas coordenadas por aparelho GPS da marca RAVEN (Laboratório de Geoprocessamento do Centro Agro Veterinário-CAV). As amostras depois de moídas em moinho de ágata foram peneiradas apresentando granulometria final menor que 0,063 mm. As micropipetas utilizadas foram da marca Gilson, sendo calibradas antes do uso. As análises foram realizadas em um cromatógrafo gasoso da marca VARIAN com detector de espectrometria de massa, modelo Saturn 2000 GC/MS/MS e CP-3800 CG. Para as extrações por agitação foi utilizado agitador magnético da marca Micro Lab. Os extratores soxhlet são da marca pirex com capacidade de refluxo para 200mL. Para o aquecimento foram utilizadas mantas da marca QUIMIS, modelo Q321A22. As amostras foram pesadas em balança analítica A & D COMPANY, modelo GR-200 e após extração, seus volumes foram reduzidos em rotavapor BÜCHI 120, acoplado ao aparelho de vácuo FISATOM 300W230V modelo 820. As amostras foram secas a 40^oC por 24 horas em estufa FANEM 315 SE. Para a sonicação foi utilizado o ultra-som da ODONTOBRAS com potência de 300W (25 MHz).

2.7. EXTRAÇÕES

Foram realizadas no total nove extrações sendo três extrações para cada método (método por agitação mecânica, ultra-som e soxhlet). O objetivo das extrações é comparar os métodos quanto à eficiência na recuperação de HPA. Para as nove extrações foram utilizadas a mesma amostra de solo.

2.7.1. TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR ULTRA-SOM

As amostras previamente secas foram trituradas, moídas e peneiradas. Em um frasco de 50mL pesou-se 10g de amostra, sendo adicionados alguns fios finos

de cobre para retirada de enxofre, em seguida utilizando uma micropipeta, a amostra foi contaminada com 50 μ L de d-10 fluoranteno. Finalmente, foram adicionados 10mL de diclorometano. O frasco foi fechado com tampa de rosca e levado ao ultra-som por 20min. O sobrenadante foi filtrado em filtro de papel com pequena quantidade de sulfato de sódio anidro previamente calcinado. Adicionou-se novamente 10mL de diclorometano no frasco e repetiu-se o procedimento anterior por mais duas vezes, ou seja, 3x de 20min no ultra-som sempre retirando e filtrando o sobrenadante como descrito. O extrato foi transferido diretamente do filtro para o balão de fundo redondo e levado ao rotavapor à temperatura de 40°C em rotação de 70rpm e reduzido a secura. O extrato resultante (seco) foi recuperado utilizando-se 1mL de hexano. O volume de 1mL coletado do balão foi transferido para um vial e posteriormente guardado em freezer a temperatura de -20 °C até análise.

2.7.2. TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR AGITAÇÃO

As amostras previamente secas foram trituradas, moídas e peneiradas. Em um frasco de 50mL pesaram-se 10g de amostra, adicionou-se alguns fios finos de cobre, em seguida utilizando uma micropipeta a amostra foi contaminada com 50 μ L de d-10-fluoranteno. Foram adicionados ao frasco 15mL de diclorometano. O frasco foi levado ao agitador automático por 24h a temperatura de 25°C e velocidade constante. Após este período, o sobrenadante foi filtrado em filtro de papel com sulfato de sódio anidro previamente calcinado. O extrato foi transferido diretamente do filtro para o balão de fundo redondo e levado ao rotavapor a temperatura de 40°C em rotação de 70rpm e reduzido a secura. O extrato resultante (seco) foi recuperado utilizando-se 1mL de hexano. O volume de 1mL coletado do balão foi transferido para o vial e posteriormente guardado em freezer a temperatura de -20 °C até análise.

2.7.3. TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOXHLET

As amostras previamente secas foram trituradas, moídas e peneiradas. Em um béquer pesaram-se 10g de amostra e 10g de sulfato de sódio anidro

previamente calcinado e alguns fios finos de cobre e em seguida transferiu-se para um cartucho feito com papel filtro quantitativo. Com uma micropipeta, a amostra dentro do cartucho, foi contaminada com 50µL de d-10-fluoranteno e introduzida no interior do soxhlet. Foram adicionados pela parte superior do soxhlet 100mL de diclorometano. A temperatura da manta foi mantida em 80°C. A extração teve duração de 18h. Após as 18h retirou-se o balão de fundo redondo com o extrato e o mesmo foi levado ao rotavapor com temperatura de 40°C em rotação de 70rpm e reduzido até securo. O extrato resultante (seco) foi recuperado utilizando-se 1mL de hexano. O volume de 1mL coletado do balão foi transferido para o vial e posteriormente guardado em freezer a temperatura de -20 °C até análise.

2.8. INSTRUMENTO E CONDIÇÕES ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DOS HPA

Nestes experimentos, foi utilizado um Cromatógrafo Gasoso Varian® modelo CP-3800 acoplado ao Espectrômetro de Massas Saturn® 2000 – Autosample CP-8410, equipado com uma coluna: CP-Sil 8 CB Low Bleed/MS 30 m x 0.25mm – filme 0.25µm. As condições analíticas utilizadas foram:

Temp. injetor: 230°C

Aquecimento da coluna: 100°C – 2 min.

270°C – 15°C/min – 17 min.

Carrier gas He – Constant Flow 1 mL/min

MS

Temp. Íon Trap: 220°C

Temp. Manifold: 80°C

Temp. Transfer-line: 240°C

Software de gerenciamento:

Saturn® GC/MS Workstation 5.51

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho foi efetuado em duas etapas. A primeira etapa consistiu em realizar uma comparação entre os métodos de extração envolvendo a extração com o soxhlet, com o ultra-som e finalmente a extração por agitação visando determinar qual apresenta maior rendimento e economia na extração de HPA em solos. Para determinar o rendimento citado anteriormente, contaminamos as amostras de solo coletadas com o contaminante d-10 fluoranteno. O d-10 fluoranteno é um hidrocarboneto polinuclear aromático deuterado. O objetivo é verificar quanto deste contaminante é recuperado após o processo de extração. A recuperação ideal deve estar situada entre 80% e 120% (12,3 mg/L). Muitas técnicas analíticas envolvendo a extração de micropoluentes orgânicos tem sido apresentadas na literatura, porém, em muitas, faltam informações concretas sobre sua eficiência. Neste trabalho, verificamos três técnicas de larga aplicação na extração destas espécies químicas, observando qual delas é mais eficiente.

Em uma segunda etapa, coletamos e analisamos amostras de solo antes e após o início das atividades de uma indústria de biomassa (queima de serragem para produção de energia elétrica e térmica) na região da serra catarinense, no município de Lages. Verificamos o impacto ambiental causado por esta unidade quanto à deposição de HPA no solo. Para esta etapa, iremos aplicar a metodologia de extração mais eficiente e econômica, determinada anteriormente. Identificada como uma possível fonte de contaminação por HPA, as empresas de biomassa que queimam quantidades muito grandes de madeira, devem ser investigadas quanto ao impacto ambiental produzido, logo, este também é um dos objetivos deste trabalho.

Os resultados obtidos neste estudo estão relacionados com a escolha de um método eficiente e econômico para verificação da presença de HPA em amostras de solo seco, bem como a avaliação do impacto ambiental provocado pela combustão de matéria orgânica (serragem) na serra catarinense. Inicialmente comparamos a eficiência dos métodos de extração por ultra-som, agitação e soxhlet com relação à recuperação do padrão interno d-10 fluoranteno, consumo de solvente e tempo de

extração. Para os três métodos de extração testados utilizamos a mesma amostra de solo seco.

Os resultados de análises de HPA podem ser influenciados por diversas variáveis, entre elas o tempo de extração, o número de anéis aromáticos e o peso molecular das moléculas (BLANKENHORN et al., 1992; SONG, et al., 2002).

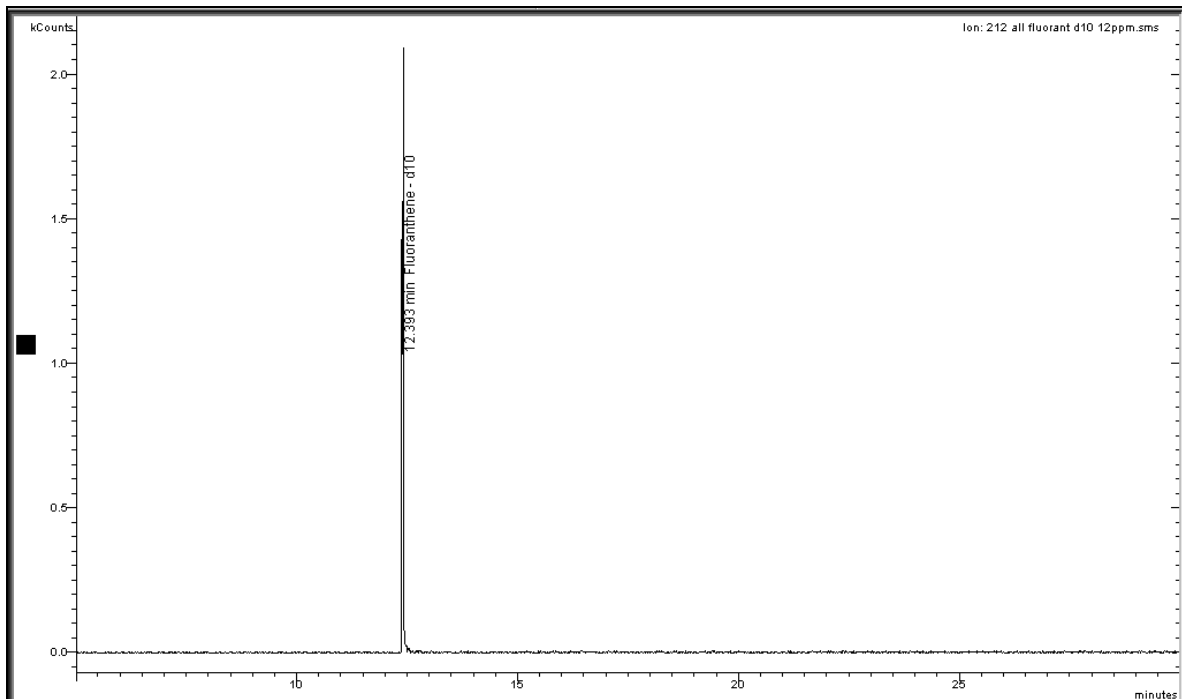


FIGURA 4: Cromatograma referente ao padrão interno d-10 fluoranteno da SUPELCO, contendo 12,3 mg/L.

Para comparar a eficiência dos métodos com relação à recuperação, usamos o padrão interno d-10 fluoranteno da SUPELCO como contaminante que produz um cromatograma com um pico cujo tempo de retenção é bem definido (Figura 4).

O cromatograma obtido para esta mistura padrão de HPA é apresentado na Figura 5, com os seus respectivos tempos de retenção. Devido à rampa de aquecimento, bem como a coluna escolhida, não foi possível identificar todos os dezesseis compostos da mistura de HPA, por isso, é possível apenas a visualização de catorze picos. As leituras foram realizadas em quintuplicata. Os coeficientes de correlação obtidos para as moléculas em estudo ficaram acima de 0,9930 e o desvio padrão relativo encontrado foi em média inferior ao apresentado na literatura (PINO, et al., 2001) e considerados como ótimos.

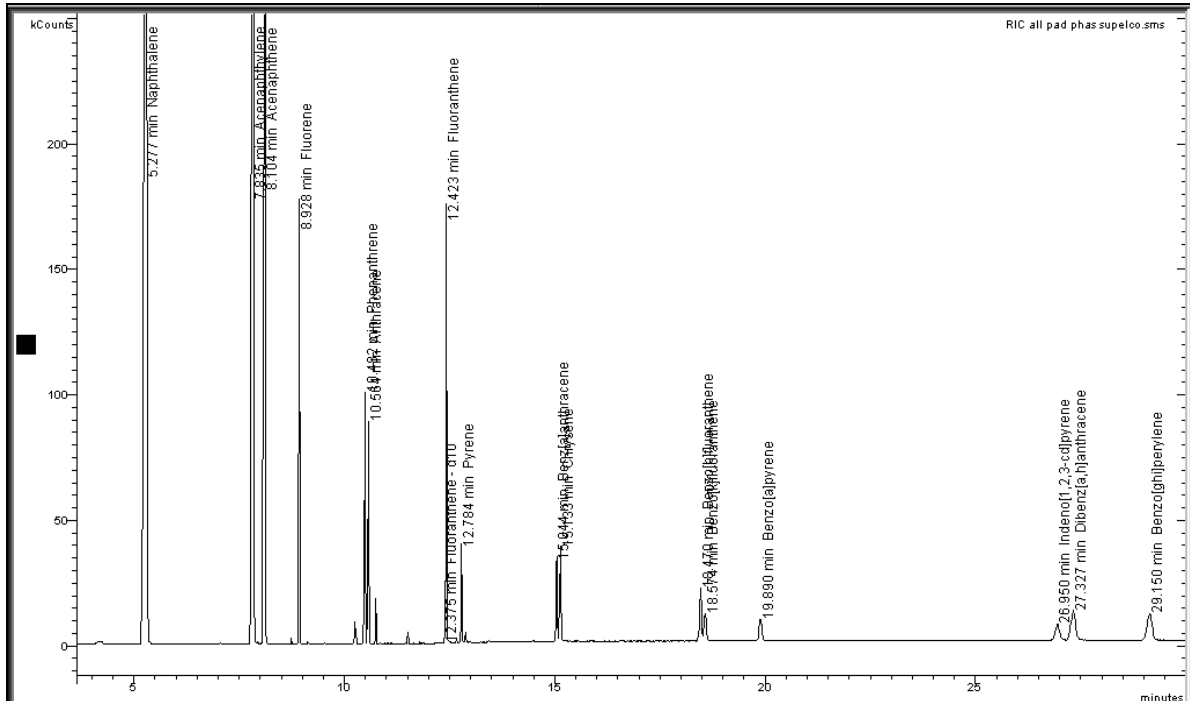


FIGURA 5: Cromatograma da mistura de 16 HPA padrões rastreáveis pelo NIST, utilizados na calibração do CG-EM com os seus respectivos tempos de retenção.

Da análise de cada extrato, incluindo a mistura dos dezesseis HPA, obteve-se um cromatograma, com os picos dos compostos de interesse, sendo identificados pelo detector de massa através do fragmentograma específico para cada composto (Tabela 3). O equipamento forneceu, portanto, os cromatogramas juntamente com as áreas dos picos, a quantidade encontrada para cada composto identificado e o espectro de massa para cada composto o qual foi comparado pelo sistema com outro espectro já conhecido e armazenado na biblioteca do instrumento.

Uma vez calibrado o cromatógrafo gasoso com o detector de espectrometria de massa, e conhecido o tempo de retenção do d-10 fluoranteno, iniciamos nossos estudos, avaliando os resultados obtidos na recuperação do d-10 fluoranteno e relacionando com o consumo de solvente e o tempo de extração, para os métodos de extração por ultra-som, agitação mecânica e soxhlet respectivamente.

TABELA 3: Tempo de retenção em minutos dos 14 HPA encontrados no padrão SUPELCO juntamente com seus respectivos íons quantificados.

Picos	Tempo de Retenção (min)	Composto	Ions Quant.
1	5,277	"Naftaleno"	128
2	7,835	"Acenafitileno"	152
3	8,104	"Acenafteno"	154
4	8,928	"Fluoreno"	165
5	10,482	"Fenantreno"	178
6	10,564	"Antraceno"	178
7	12,375	"Fluoranteno - d10"	212+213
8	12,423	"Fluoranteno"	202
9	12,784	"Pireno"	202
10	15,044	"Benzo[a]antraceno"	228
11	15,133	"Criseno"	228
12	18.470	"Benzo[b]fluoranteno"	252
13	18,574	"Benzo[k]fluoranteno"	252
14	19,890	"Benzo[a]pireno"	252

3.1. TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR ULTRA-SOM

A extração sólido-líquido utilizando a técnica do ultra-som tem sido comentada como uma alternativa na preparação de vários tipos de amostras e apresenta-se como uma técnica que requer menor volume de solvente, melhora a precisão da recuperação analítica e diminui os custos. (ISO, 1995; OFFENBACHER et al., 1996; SONG et al., 2002).

Neste trabalho, foram realizadas três extrações em solo seco, utilizando a técnica do ultra-som, com duração de vinte minutos cada, repetidas três vezes, totalizando uma hora de sonicação para cada extração. Foi utilizada a mesma amostra de solo para as três extrações. O solvente utilizado nestas extrações foi o diclorometano e a diluição final do extrato foi realizada com n-hexano. A escolha destes solventes foi devido ao fato de serem os solventes mais utilizados em procedimentos de extração. Os resultados obtidos utilizando esta técnica são apresentados na Tabela 4. Os extratos foram analisados por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massa. Foram considerados aqui, os resultados dos HPA encontrados e do contaminante d-10 fluoranteno adicionado à amostra

conforme descrito no capítulo anterior. A quantidade do contaminante d-10 fluoranteno adicionado foi de 12,3 mg/kg.

TABELA 4: Teores dos HPA e do contaminante d-10 fluoranteno detectados nas três extrações utilizando a técnica do ultra-som. Os valores dos HPA encontrados juntamente com os valores do d-10 fluoranteno estão expressos em mg/kg de solo seco.

HPA	naftaleno	acenaftileno	fenantreno	fluoranteno	d-10 fluoranteno (recuperação %)
extração 1	0,349	0,040	0,098	0,071	8,66 (70,40%)
extração 2	0,247	0,034	0,096	0,065	10,24 (83,25%)
extração 3	0,167	0,044	0,155	0,070	12,63 (102,68%)

Observa-se nas três extrações, teores de recuperação do d-10 fluoranteno variando de 70,40% até 102,68%. A literatura reporta que os percentuais de recuperação ótimos ficam na faixa de 80% a 120% (BOULOUBASSI E SALIOT, 1991). O desvio padrão observado nas três extrações foi de 1,99 considerando a quantidade adicionada do d-10 fluoranteno à amostra de 12,3 mg/kg. Os resultados da extração 2 e 3 fornecem os valores de recuperação mais próximos ou seja, 83,25% (10,24 mg/kg) para a amostra 2 e 102,68% (12,63 mg/kg) para a amostra 3. A média de recuperação nas três amostras para o d-10 fluoranteno foi superior a 80% ou seja, 85,44% o que faz do método ultra-som um método eficiente e confiável. Zhang (2005) utilizou outro padrão interno o 9-fenilantraceno (20 mg/kg) e sua média de recuperação foi melhor, variando de 90% a 116%. A recuperação dos HPA também foi muito boa, entre os 16 HPA analisados recuperou 15 HPA com exceção do dibenzo(ah)antraceno. Em nosso trabalho, utilizamos um solo cuja concentração de HPA era desconhecida, motivo pelo qual nos baseamos somente na recuperação do d-10 fluoranteno.

Embora nesta etapa do trabalho, nosso objetivo seja verificar a recuperação do d-10 fluoranteno, a amostra utilizada foi obtida na área onde realizamos o estudo, deste modo, a verificação da presença de HPA torna-se interessante. Utilizando a técnica do ultra-som foram identificados na amostra de solo, quatro HPA; o naftaleno, o acenaftileno, o fenantreno e o fluoreno. Podemos observar que os teores baixos para o acenaftileno podem ser explicados pela solubilidade em água e alta volatilidade deste composto (AUER e MALISSA, 1990; MARTENS et al., 1997).

Song e colaboradores (2002) realizaram estudos semelhantes em solo seco com baixo teor de contaminação, comparando os mesmos métodos de extração, ultra-som, agitação e soxhlet. Utilizando o ultra-som conseguiu recuperar 16 HPA sendo que o total de HPA extraído variou de 838 a 844 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Dentre os HPA detectados, obteve boas médias de recuperações para os mesmos HPA encontrados em nossas análises, ou seja, o naftaleno (329 $\mu\text{g}/\text{kg}$), acenaftileno (78 $\mu\text{g}/\text{kg}$), fenantreno (695 $\mu\text{g}/\text{kg}$) e fluoreno (131,33 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Song utilizou o mesmo solvente diclorometano, porém em menor quantidade 25 mL. Suas amostras pesavam de 2 a 5 g e seu tempo de sonicação foi de 2h a temperatura de 30°C a 35°C enquanto que nossas amostras pesaram 10g e foram sonicadas por 1h apenas, sob a mesma temperatura.

Segundo Blankenhorn et al., (1992) e Song, et al., (2002) o tipo de solvente é um fator decisivo na eficiência de extração de HPA. Com relação ao tipo de solvente, trabalho interessante foi realizado por Zhang, et al., (2005), obtendo bons resultados na análise da concentração de HPA em amostras de solo seco utilizando em vez de diclorometano puro uma mistura de solventes contendo 20mL de n-hexano, 5mL de metanol e 5mL de água destilada. As amostras de Zhang pesavam em torno de 7,5g contudo, seu tempo de sonicação foi de 1h. A mesma extração foi repetida uma outra vez adicionando 20mL de n-hexano ao resíduo filtrado. Zhang também usou misturada a solução do extrato, sulfato de sódio anidro para retirada da água e concentrou o extrato para 1mL com um rotavapor.

A Figura 6 mostra a eficiência na extração dos HPA encontrados na amostra de solo em estudo. O naftaleno foi o HPA com maior variação nas três extrações realizadas. O desvio padrão calculado foi de 91,22. O acenaftileno apresentou um desvio padrão de 5,04, o fenantreno apresentou um desvio padrão de 33,50% e o fluoranteno, um desvio padrão de 3,21.

A eficiência da extração de HPA em solos e sedimentos utilizando o método do ultra-som pode ser influenciada por fatores, tais como a umidade do solo, propriedades polares dos solventes usados, índice do HPA nas amostras, e a textura dos solos (FISHER et al., 1994; NOORDKAMP et al., 1997).

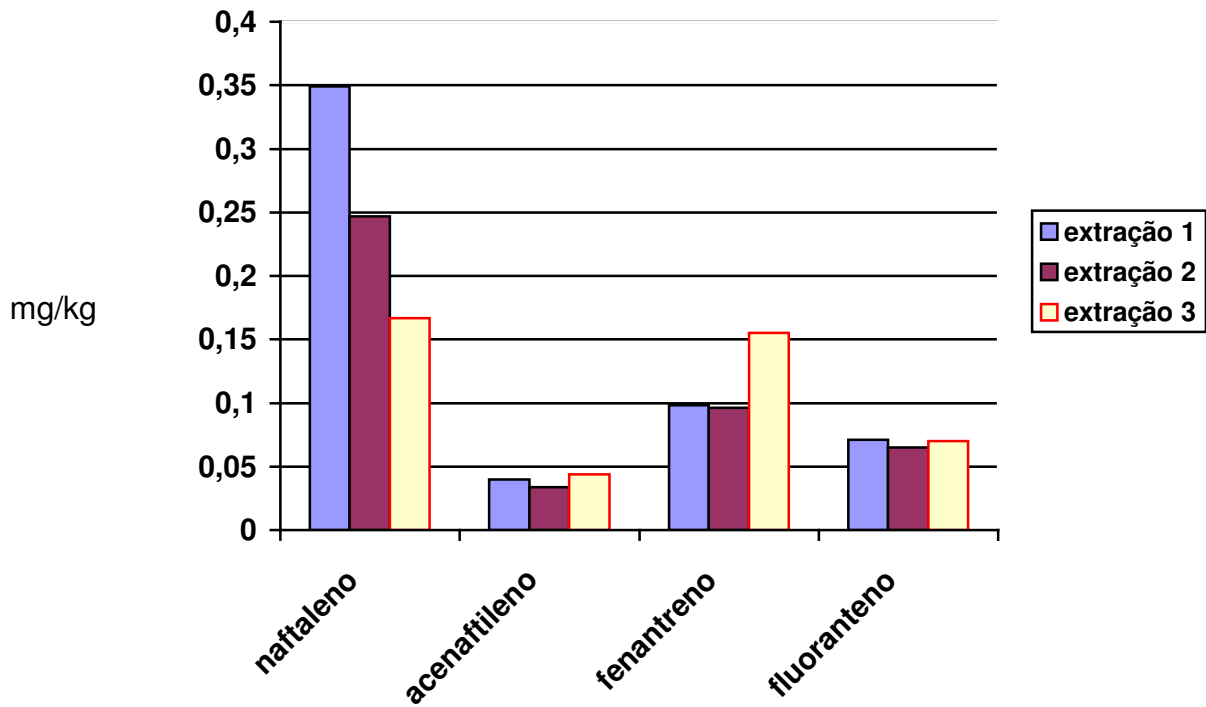


FIGURA 6: Eficiência de recuperação dos HPA em solo seco, expressos em mg/kg utilizando o método de extração por ultra-som.

3.2. TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR AGITAÇÃO

Os resultados obtidos utilizando a técnica de extração por agitação são apresentados na Tabela 5. As extrações foram realizadas com agitação durante vinte e quatro horas utilizando como solvente o diclorometano, seguido do processo de redução de volume, ajuste com n-hexano e finalmente determinação por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massa. As extrações foram realizadas em triplicata, sendo considerados aqui, os resultados dos HPA

encontrados e do contaminante d-10 fluoranteno adicionado às amostras conforme descrito no capítulo anterior. A quantidade do contaminante d-10 fluoranteno adicionado foi de 12,3 mg/kg.

TABELA 5: Teores dos HPA e do contaminante d-10 fluoranteno detectados nas três extrações utilizando a técnica de agitação. Os valores dos HPA encontrados juntamente com os valores do d-10 fluoranteno estão expressos em mg/kg de solo seco.

HPA	naftaleno	acenaftileno	fenantreno	fluoranteno	D-10 fluoranteno (recuperação %)
extração 1	0,188	0,064	0,172	0,098	10,31 (83,82%)
extração 2	0,272	0,073	0,221	-	13,82 (112,35%)
extração 3	0,169	0,067	0,204	-	13,20 (107,31%)

Observa-se que os resultados obtidos para o d-10 fluoranteno mostram uma recuperação variando de 83,82% a 112,35%. O desvio padrão observado foi de 1,87 o que torna este método de extração interessante para HPA. A recuperação média do padrão interno para a agitação foi mais eficiente (101,16%), que a obtida no ultra-som (85,44%).

Utilizando esta técnica, foi possível detectar os HPA, naftaleno, acenaftileno, fenantreno e fluoranteno, os mesmos encontrados na extração por ultra-som. O naftaleno e o fenantreno como no método anterior, aparecem com teores mais elevados do que os outros dois detectados, contudo para o fluoranteno, não foi possível reproduzir os resultados de forma adequada.

A recuperação de HPA em amostras de solo seco pelo método de agitação mecânica demonstrou ser altamente eficiente no estudo realizado por Song et al., (2002), que utilizou dois métodos distintos, o alemão VDLUFA (Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs und Forschungsanstalten) testando uma mistura de solventes com água (50mL), acetona (100mL) e diclorometano (75mL) em vez de

diclorometano puro e o ISO -A da International Organization for Standardization que utilizou uma mistura de solventes com 100mL de acetona e 100mL de éter de petróleo. Nos dois métodos foram utilizados 20g de amostra, 10g a mais que o utilizado em nosso trabalho, porém o tempo de agitação foi bem menor, 1h se comparado ao nosso que levou 24h com a mesma velocidade de 125 rpm. O método de Song et al., (2002) demonstrou ser muito eficiente para amostras com alto teor de HPA. Dezesesseis HPA foram detectados por Song et al., utilizando o método por agitação sendo o fenantreno a molécula dominante com melhor índice de recuperação. O tempo de agitação de 24h, realizado em nosso trabalho, é uma tentativa de melhorar o processo de extração utilizando uma quantidade menor de diclorometano. Os resultados encontrados demonstram que as moléculas detectadas são as mesmas encontradas quando da extração por ultra-som, porém, observou-se uma diminuição nos teores de naftaleno e praticamente a ausência de fluoranteno. Por outro lado, os teores de fenantreno são superiores aos encontrados no método do ultra-som. Esta disparidade nos resultados pode estar relacionada às características das moléculas frente ao solvente e à agitação.

A Figura 7, mostra a eficiência de extração para os HPA detectados na amostra de solo seco. Observa-se que o acenaftileno possui uma reprodutibilidade muito boa com o desvio padrão situado em 4,58 enquanto o fenantreno apresenta um desvio padrão de 24,88. O naftaleno como no método anterior apresentou uma variação maior com o desvio padrão situado em 54,81. As moléculas com concentração mais baixa apresentam variações menores quanto a reprodutibilidade da extração, ou seja, quanto maior a concentração menor a eficiência do processo de extração.

Finalmente, apesar da boa recuperação do d-10 fluoranteno e da economia de solvente, o método por agitação mecânica teve seu tempo de extração estimado em 24h o que o tornou um método demorado e laborioso.

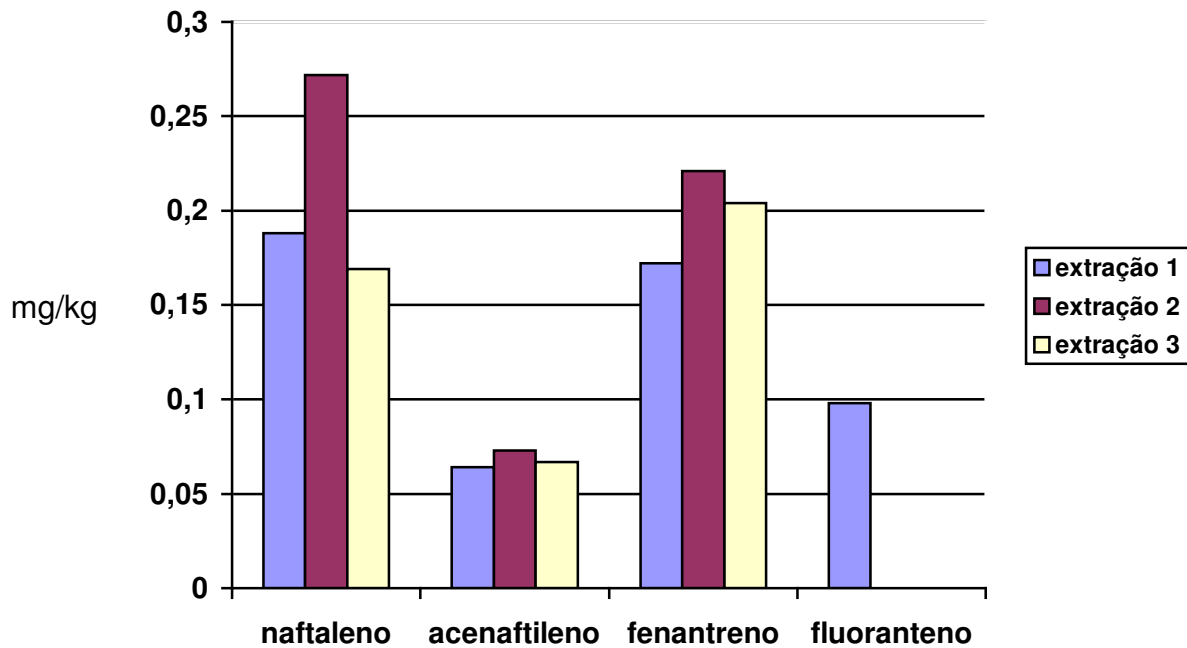


FIGURA 7: Eficiência da recuperação dos HPA em solo seco, expressos em mg/kg utilizando o método de extração por agitação.

3.3. TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOXHLET

Foram realizadas três extrações em soxhlet com duração de dezoito horas cada. Foi utilizada a mesma amostra de solo seco para as três extrações. A quantidade do contaminante d-10 fluoranteno adicionado foi de 12,3 mg/kg.

A Tabela 6 indica percentuais de recuperação do d-10 fluoranteno variando de 83,33% a 182,92%, apresentando um desvio padrão de 50,36. Analisando os valores da tabela verificamos que a recuperação do d-10 fluoranteno foi relativamente eficiente para as três amostras com média de recuperação de 128,88% embora tenhamos uma variação maior entre as extrações quando comparada aos outros métodos em estudo. O método de extração por soxhlet utilizou um grande volume de solvente, entre 100 e 150mL, o que dificulta sua redução e posterior recuperação.

TABELA 6: Teores dos HPA e do contaminante d-10 fluoranteno detectados nas três extrações utilizando a técnica do soxhlet. Os valores dos HPA encontrados juntamente com os valores do d-10 fluoranteno estão expressos em mg/kg de solo seco.

HPA	naftaleno	acenaftileno	fenantreno	fluoranteno	pireno	fluoreno	d-10 fluoranteno (recuperação %)
extração 1	0,189	0,072	0,297	0,197	-	-	14,81 (120,40%)
extração 2	-	-	0,282	0,206	-	-	10,25 (83,33%)
extração 3	0,122	0,0123	0,601	0,384	1,055	0,051	22,50 (182,92%)

Com este método detectamos a presença de seis HPA; naftaleno, acenaftileno, fenantreno, fluoranteno, pireno e fluoreno. Estes dois últimos não haviam sido detectados nos métodos anteriores embora não tenhamos tido uma boa reprodutibilidade já que foram detectados em apenas uma extração.

Besombes e colaboradores (2001) obtiveram bons resultados analisando HPA em particulados atmosféricos, coletados nos arredores de um incinerador municipal na França. Diferente de nosso trabalho, Besombes utilizou uma mistura de solventes com diclorometano e ciclohexano na proporção de 2:1 respectivamente e tempo de extração de apenas três horas. Os solventes então foram evaporados e reduzidos a 2mL, conseguindo assim detectar 11 HPA com estimativa de erro entre 7% e 34% dependendo do HPA.

Song et al., (2002) estudando a eficiência de três métodos de extração diferentes, obteve a recuperação de 15 HPA utilizando soxhlet em solos secos altamente contaminados. Song utilizou 15-30g de solo seco dissolvido em 50-100mL de tolueno com tempo de extração de 4-8 horas.

Segundo Ganzler e Szinai (1990), a técnica de extração líquido-sólido mais amplamente usada é a extração Soxhlet, contudo requer um tempo de extração de 6 a 48 horas, consumindo grande volume de solventes orgânicos e sendo extremamente laboriosa.

O tempo de extração do soxhlet é um obstáculo para seu uso, contudo se houver disponibilidade de material pode-se rodar vários aparelhos simultaneamente diminuindo o tempo total efetuando-se assim várias extrações (Decano e Xiong, 2000).

Sun e colaboradores (2005) utilizaram o soxhlet para extrair HPA de amostras de cinza provenientes principalmente da combustão da madeira. Sun usou 10g de cinza seca dissolvida em 70mL de diclorometano com tempo de extração de 16 h. Foi usado para a quantificação seis padrões deuterados; d-10 acenafteno, d-12 criseno, (d-4) 1,4-diclorobenzeno, d-8 naftaleno, d-12 perileno e d-10 fenantreno. Foram detectados nas amostras de cinza 13 HPA com eficiência de recuperação acima de 70%.

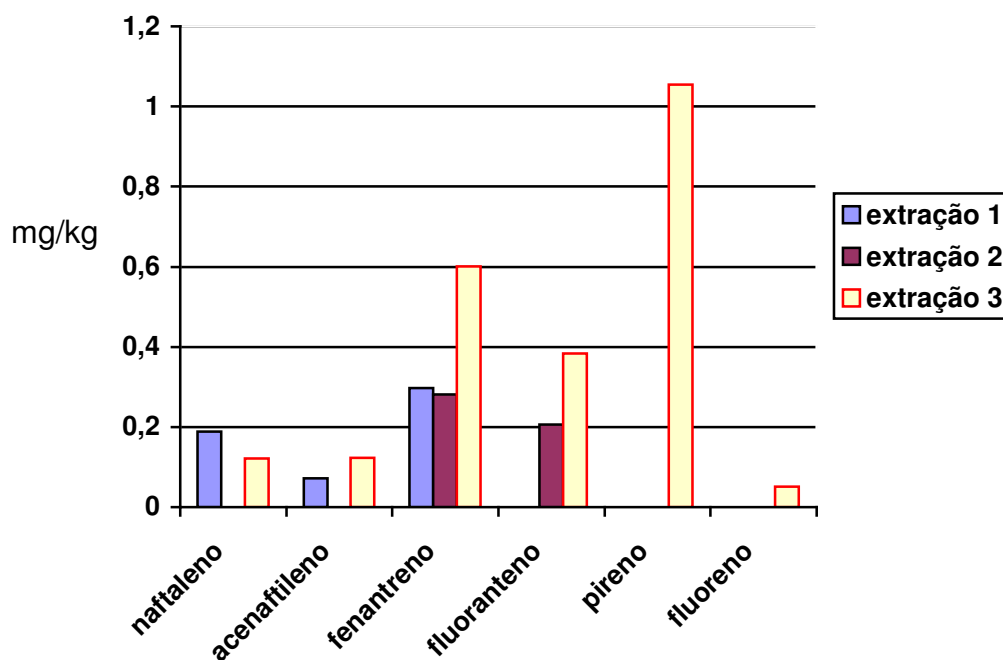


FIGURA 8: Eficiência de recuperação dos HPA em solo seco, expressos em mg/kg utilizando o método de extração por soxhlet.

A Figura 8 mostra a eficiência de extração para as moléculas de HPA detectadas. Observa-se que não foi possível reproduzir as três determinações para a maioria das moléculas. Devido talvez ao grande volume de solvente utilizado e o tempo prolongado de extração. Foi possível reproduzir nas três extrações, apenas o fenantreno e mesmo assim, com uma variação grande em uma delas. Embora se

trate de um método muito utilizado (HWANG e CUTRIGHT, 2004; CAPOTE et al.; 2003; JOHANSSON e BAVEL, 2003), consome muito solvente e é muito demorado.

3.4. COMPARAÇÃO ENTRE AS TRÊS TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO.

Os três métodos estudados; ultra-som, agitação mecânica e soxhlet foram realizados em triplicata utilizando uma mesma amostra de solo seco. Para todas as extrações foram adicionados 12,3 mg/kg do contaminante d-10 fluoranteno.

Observando os dados obtidos nas Tabelas 4, 5 e 6, os métodos que demonstraram serem mais eficientes com relação à recuperação do contaminante d-10 fluoranteno foram: soxhlet > agitação > ultrasom com médias de recuperação situadas em 128,88%;101,16% e 85,44% respectivamente . As médias obtidas estão dentro dos valores médios considerados ótimos para este tipo de extração (BOULOUBASSI e SALIOT, 1991). No método de extração com o soxhlet, tivemos dificuldades relacionadas à reprodutibilidade das extrações e segundo Ganzler e Szinai (1990), é o método mais amplamente usado, porém, requer um tempo de extração de 6 a 48 horas, consumindo grande volume de solventes orgânicos e sendo extremamente laborioso. No método por agitação, tivemos uma eficiência de extração boa, porém, o tempo necessário para extrair as moléculas foi muito elevado. No método do ultrasom, tivemos a menor eficiência na recuperação do contaminante (85,44%), contudo sua recuperação para o naftaleno, acenaftileno, fenantreno e fluoranteno foram muito boas, além de consumir pouco solvente e apresentar um tempo de extração menos longo do que os outros métodos..

Para a escolha do método que utilizaremos na próxima etapa de nosso trabalho levamos em consideração itens tais como; recuperação do contaminante deuterado d-10 fluoranteno; volume de solvente utilizado; tempo de extração e quantidade de HPA identificados. Analisando os dados referentes aos itens listados optamos pelo método de extração por ultra-som que apesar de fornecer a menor recuperação do contaminante entre os métodos estudados, é superior ao soxhlet no que diz respeito à recuperação de alguns HPA, consumo de solvente menor e um tempo de extração também pequeno. O método de agitação apesar de ser o mais

eficiente após o soxhlet com relação à recuperação do contaminante, deixa a desejar devido ao tempo de extração que é bem mais longo do que o método do ultra-som. A FIGURA 9 mostra uma comparação entre as recuperações de algumas extrações do d-10 fluoranteno para os três métodos estudados.

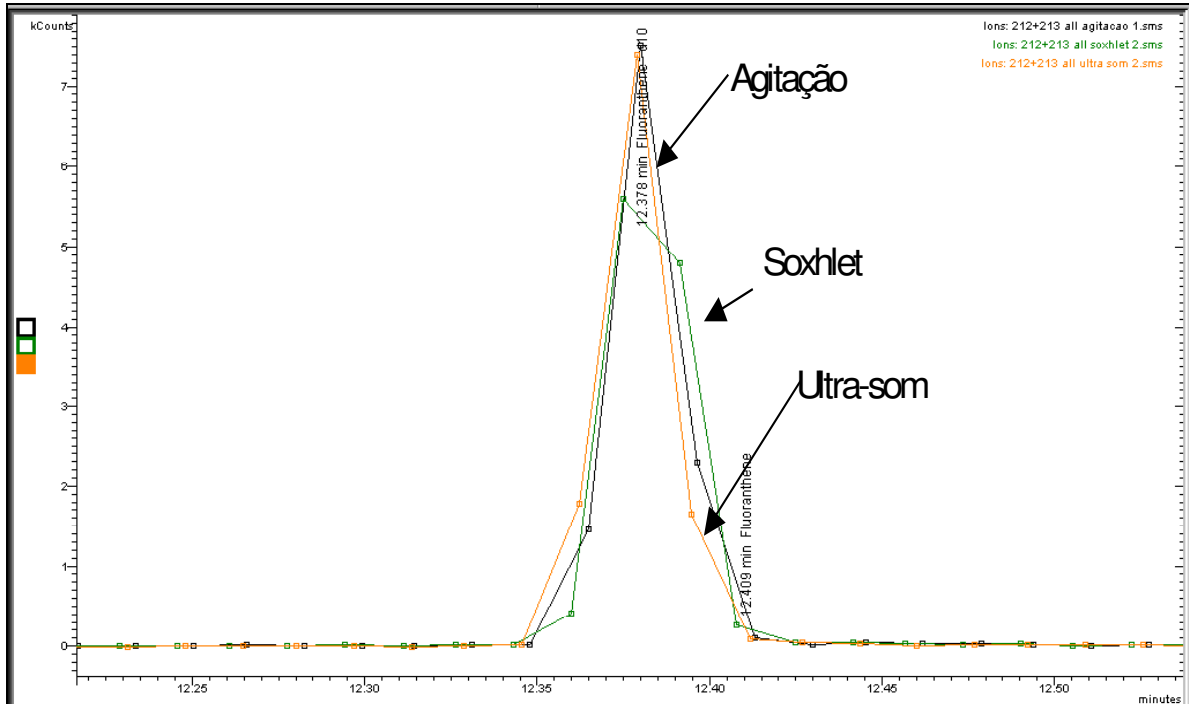


FIGURA 9: Cromatograma comparando as recuperações do contaminante deuterado d-10 fluoranteno entre a extração 1 da agitação, extração 2 do soxhlet e extração 2 do ultra-som. Os valores estão em mg/kg.

3.5. APLICAÇÃO DO MÉTODO DO ULTRA-SOM PARA ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE SOLO

Os dados obtidos na primeira etapa do nosso trabalho (escolha do método) demonstraram que o método de extração por ultra-som comparado com os métodos de agitação mecânica e soxhlet apresentou-se eficiente, mais econômico e menos laborioso na extração de HPA de amostras de solo seco. Iniciaremos agora a segunda etapa do nosso trabalho (impacto ambiental) que consiste na análise de nove amostras de solo coletadas no mês de março de 2003 e nove amostras de solo

coletadas em março de 2005 em torno do foco de contaminação indicado anteriormente na Figura 2.

3.5.1. RESULTADO DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS COLETADAS EM 2003.

Utilizando o método de extração por ultra-som analisamos nove amostras de solo seco coletadas antes do funcionamento da indústria de biomassa na serra catarinense no período de março de 2003. Os valores de recuperação de HPA aparecem descritos na Tabela 7.

TABELA 7: Teores dos HPA encontrados nas amostras de solo coletadas em 2003. Os valores dos HPA encontrados estão expressos em mg/kg de solo seco.

HPA	naftaleno	acenaftileno	fenantreno	fluoranteno	pireno
ponto 1	-	0,035	0,123	-	-
ponto 2	-	-	-	-	-
ponto 3	-	-	0,072	0,094	-
ponto 4	0,140	0,560	0,224	0,293	0,487
ponto 5	-	-	-	-	-
ponto 6	-	-	-	-	-
ponto 7	-	-	-	-	-
ponto 8	0,183	-	0,053	-	-
ponto 9	-	-	-	-	-

Como se observa na Tabela 7, os HPA que ocorreram na área de estudo são: naftaleno, acenaftileno, fenantreno, fluoranteno e pireno, sendo o acenaftileno o de maior concentração (0,560 mg/kg) no ponto 4. Dos nove pontos coletados, tivemos alguma incidência de HPA nos pontos 1, 3, 4 e 8. Nos demais pontos de coleta não foram detectados concentrações relevantes de HPA.

É interessante observar que alguns pontos em estudo, já apresentam concentrações de HPA mesmo antes da indústria de biomassa entrar em funcionamento. Isto pode ser explicado pelo fato desta região possuir um local de

depósito de material orgânico (serragem). Estes depósitos de serragem com o passar do tempo realizam reações de combustão espontânea, fator este que pode ter influenciado na presença de HPA destas amostras. Contudo, segundo Bixian e colaboradores (2001), HPA que possuem 3 ou 4 anéis benzênicos como o fenantreno, fluoranteno e pireno podem ser atribuídos tanto a fontes petrogênicas quanto a fontes pirogênicas. Podemos verificar também que as amostras 02, 05, 06, 07 e 09 não apresentaram nenhum HPA. Contudo a amostra 04 apresenta cinco HPA, naftaleno, acenaftileno, fenantreno, fluoranteno e pireno sendo o acenaftileno o de maior concentração (0,560 mg/kg). Observando o local de coleta da amostra 04 podemos verificar que este local comparado com os outros se encontra num nível de relevo um pouco mais baixo que os pontos 01, 02, 03 e 05. O fenantreno é o HPA de maior frequência nas amostras estando presente nos pontos 01, 03, 04 e 08. Para Irwin e colaboradores. (1997) este HPA é geralmente encontrado em quantidades expressivas nos produtos de refinaria. Devido a grande importância e toxicidade destes compostos a British Columbia Government elaborou um documento com as concentrações recomendadas de HPA para a verificação da qualidade em sedimentos, solos e em água de rio (wlapwww.gov.bc.ca, 2003). Os teores encontrados para o naftaleno nos pontos 4 e 8 são 14 e 18 vezes mais concentrados do que os valores preconizados no documento o que representa uma contaminação. Na classificação (www.acros.be, 2003) mutagênica e carcinogênica de HPA, o naftaleno é suspeito de ser carcinogênico. O teor de acenaftileno encontrado no ponto 4 é superior a 3 vezes o valor recomendado no documento. O fenantreno é um HPA, não classificado como carcinogênico, mas os teores encontrados foram todos superiores ao valor recomendado no documento. O pireno embora considerado carcinogênico não está classificado no documento e os teores encontrados para o fluoranteno, ficaram abaixo do valor recomendado no documento.

Segundo Maia e colaboradores (2002) em geral os HPA formados por combustão dependem da temperatura a qual foram submetidos. Observou-se que para temperaturas baixas ou médias como ocorre na queima da serragem ou de combustíveis fósseis os HPA são abundantes. Os HPA de baixo peso molecular produzidos naturalmente ou pela ação do homem têm tanto fontes petrogênicas quanto pirogênicas enquanto que os compostos de alto peso molecular são de fonte

predominantemente pirogênica. Para Gogou e colaboradores (2000) o fenantreno e o antraceno são derivados de fontes fósseis (petrogênicas).

Segundo Benlahcen (1997) muitos autores sugerem que os hidrocarbonetos de fonte petrogênica são mais biodisponíveis que os de fonte pirolítica. Os HPA petrogênicos são introduzidos no ambiente de forma dissolvida, coloidal ou fracamente associada ao material particulado em suspensão na água, enquanto que os compostos pirolíticos estão associados por processos de adsorção ou incorporação.

3.5.2. RESULTADO DA ANÁLISE DAS AMOSTRAS COLETADAS EM 2005.

Utilizando o método de extração por ultra-som analisamos uma segunda seqüência de nove amostras de solo coletadas após 24 meses de funcionamento da indústria de biomassa no período de março de 2005.

A Tabela 8 apresenta os teores dos HPA encontrados nas amostras de solo coletadas em março de 2005. Observa-se um aumento significativo na presença de HPA, em praticamente todos os pontos em estudo.

TABELA 8: Teores dos HPA encontrados nas amostras de solo coletadas em 2005. Os valores dos HPA encontrados estão expressos em mg/kg de solo seco.

HPA	naftaleno	acenaftileno	fenantreno	fluoranteno	pireno	fluoreno
ponto 1	0,248	-	0,075	-	-	-
ponto 2	0,167	-	0,060	-	-	-
ponto 3	0,115	-	-	-	-	-
ponto 4	0,148	0,123	0,580	-	0,948	0,040
ponto 5	-	-	-	-	-	-
ponto 6	-	-	0,061	-	-	-
ponto 7	0,165	-	-	-	-	-
ponto 8	0,167	0,044	0,155	0,070	-	-
ponto 9	0,156	0,070	0,222	-	-	-

A presença do naftaleno e do fenantreno em praticamente quase todos os pontos estudados nos leva a crer que além das fontes petrogênicas, adicionalmente, os HPA são dependentes da temperatura de combustão. Em baixas e moderadas temperaturas como queima de madeira ou de combustíveis fósseis são abundantes. Nos processos de altas temperaturas, como emissões de veículos os HPA são dominantes e seus alquilados praticamente ausentes. Entretanto, considerando as fontes antrópicas, os HPA de baixo peso molecular e seus alquilados têm fontes tanto petrogênicas quanto pirogênicas enquanto que os compostos de alto peso molecular são de fonte predominantemente pirogênica. (MAIA et al., 2002). Considerando os teores encontrados para o naftaleno, verificamos que estes estão em média 17 vezes mais concentrados do que reporta o documento citado no item anterior. O fenantreno está em praticamente todos os pontos em que foi detectado, com teores altos, principalmente no ponto 4 em que está pelo menos 11 vezes mais concentrado. Isto representa um quadro de contaminação por estas moléculas. A presença de pireno no ponto 4 com um teor de 0,948 mg/kg é preocupante pois, como já dito anteriormente, trata-se de uma molécula com características carcinogênicas e mutagênicas.

A Figura 10 mostra o cromatograma obtido no ponto 4 em estudo, indicando os tempos de retenção das moléculas encontradas (A) e o fragmentograma dos íons mais abundantes destas moléculas (B).

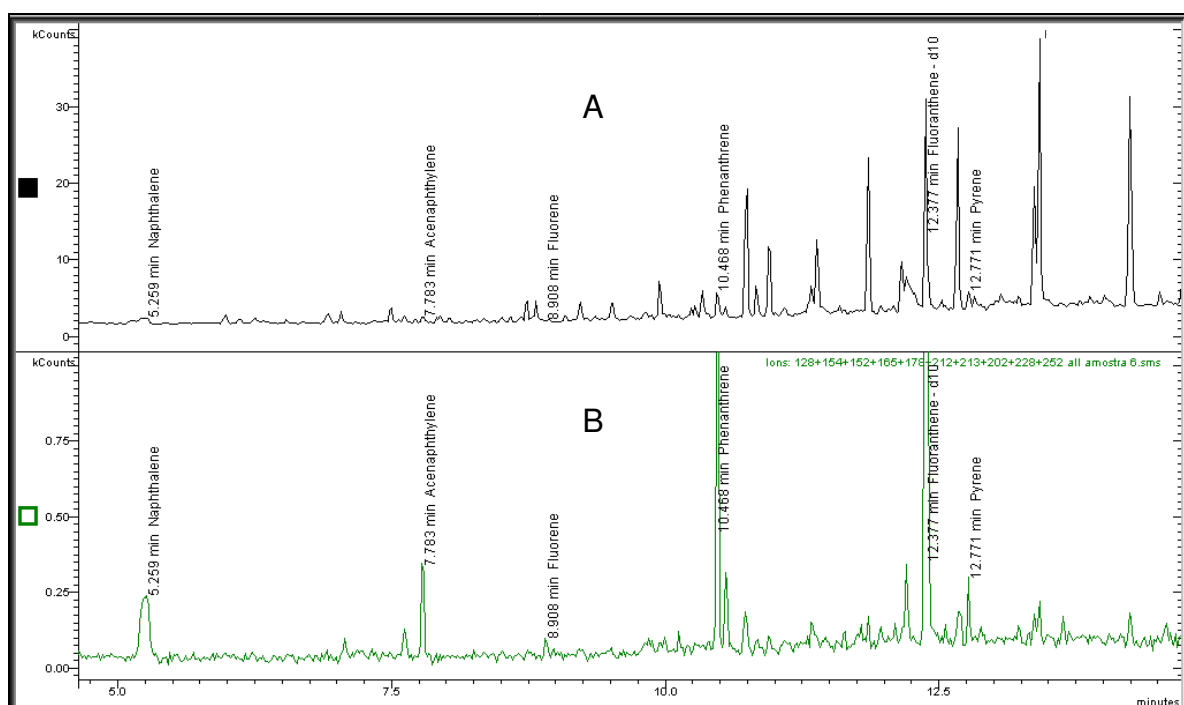


FIGURA 10: Cromatograma com os tempos de retenção dos HPA (A) obtidos de solo em 2005, para o ponto 4 e cromatograma com os íons seletivos destas moléculas (B).

3.5.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS EM 2003 E 2005 PARA AS AMOSTRAS DE SOLO.

Para que possamos comparar mais detalhadamente os resultados das análises da concentração de HPA dos pontos em 2003 e 2005 elaboramos para as amostras que apresentaram resultados, um gráfico comparativo entre os teores de 2003 e 2005 individualmente como mostram as Figuras 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18.

Na Figura 11, temos os HPA encontrados no ponto 1, tanto no ano de 2003 quanto no ano de 2005. Observa-se que a presença de naftaleno coletada no ano de 2005, com um teor elevado pode ser originário de fontes antrópicas provocadas pelas atividades da referida empresa na combustão de serragem. A presença do acenaftileno e do fenantreno na coleta realizada em 2003 pode ser originário de outros processos antrópicos que não o da referida indústria. A presença de fenantreno em menor quantidade em 2005 pode estar associada à volatilização e a fotooxidação, fenômenos que atuam na degradação do mesmo.

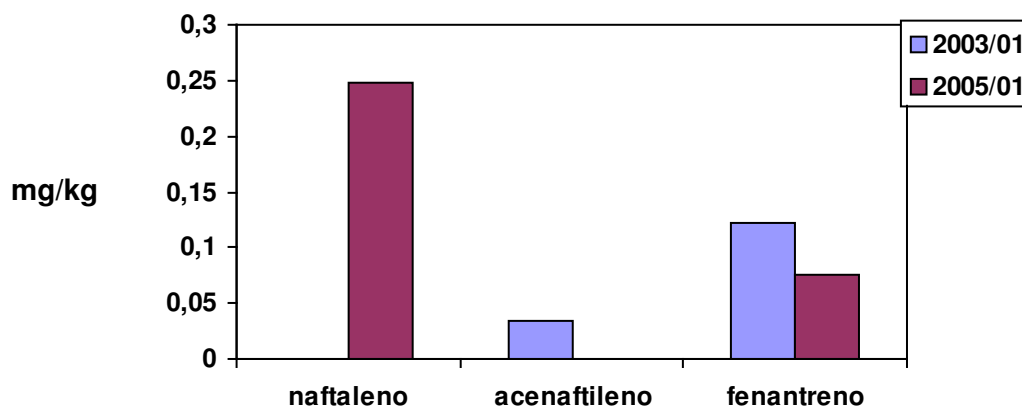


FIGURA 11. Distribuição dos HPA encontrados no ponto 1 nos anos de 2003 e 2005 respectivamente.

Na Figura 12, verificamos que no ano de 2003, nada foi encontrado no ponto 2, porém, em 2005, os teores de naftaleno e fenantreno apresentaram teores elevados e que podem ter sido causados pela atividade intensa da indústria de queima de serragem uma vez que o referido ponto recebe material particulado e gases provenientes da chaminé, trazidas pelas correntes de vento que sopram sempre nesta direção.

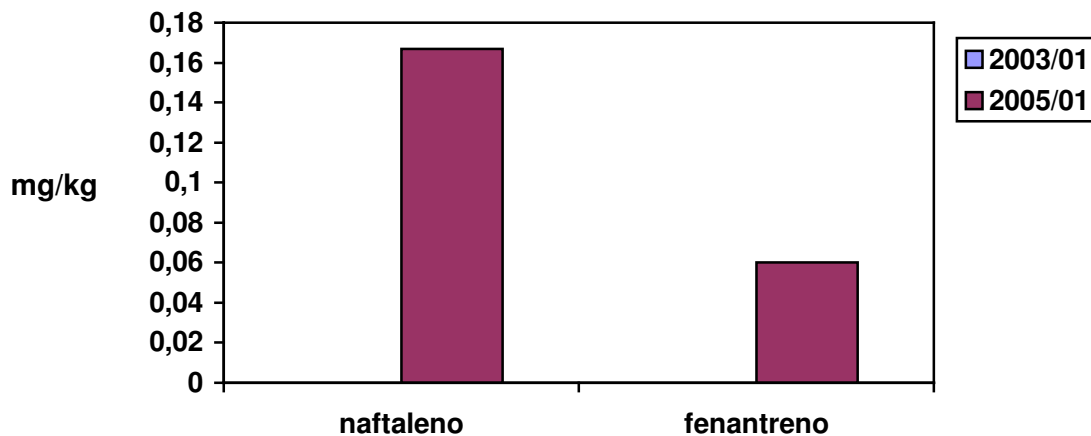


FIGURA 12. Distribuição dos HPA encontrados no ponto 2 nos anos de 2003 e 2005 respectivamente.

Na Figura 13, temos o ponto de coleta 3 onde tanto o fenantreno quanto o fluoranteno que aparecem em teores elevados em 2003, no ano de 2005 não foram detectados. Em se tratando de uma região plana, podemos ter o efeito do vento levando as partículas para mais longe ou até mesmo o efeito “run off” causado pela chuva que carrega as partículas contendo o HPA. Por outro lado, como nos pontos anteriores, a presença de naftaleno em teores bem elevados, se fez presente no ano de 2005. Como HPA de baixo peso molecular pode ser originário tanto de fontes petrogênicas quanto de fontes pirogênicas, consideramos ainda a possibilidade de um aporte antrópico proveniente da referida indústria.

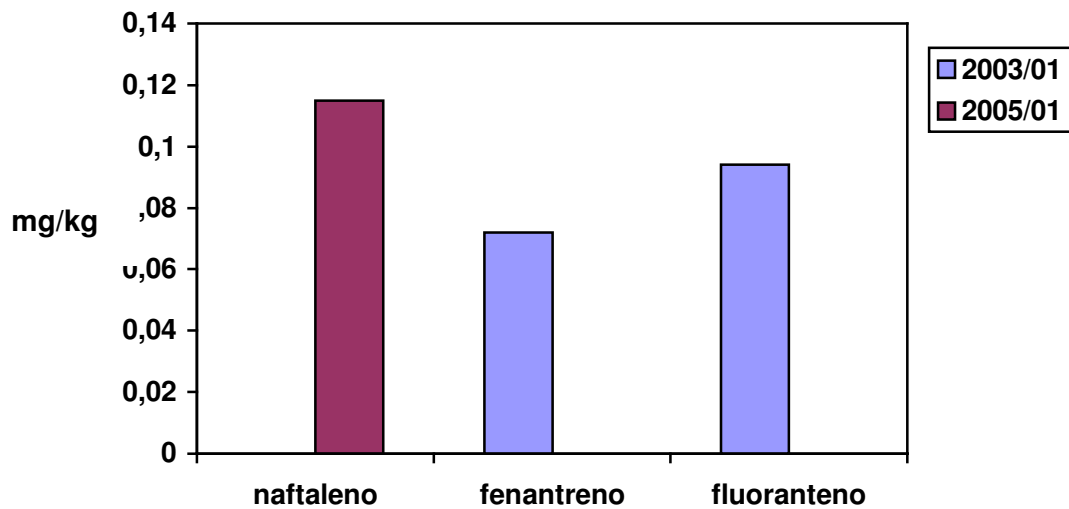


FIGURA 13. Distribuição dos HPA encontrados no ponto 3 nos anos de 2003 e 2005 respectivamente.

A Figura 14 apresenta os HPA encontrados no ponto 4. Este ponto está localizado em uma área de relevo bem mais baixo com relação aos outros pontos de modo que a tendência em armazenar espécies químicas é bem maior. De fato, neste ponto encontramos 6 HPA, todos em teores elevados e conforme discutido anteriormente, alguns com características carcinogênicas e mutagênicas. O fluoranteno foi encontrado neste ponto somente em 2003, enquanto o fluoreno, foi encontrado somente em 2005. Acenaftileno apresentou teor maior em 2003 enquanto os teores de naftaleno estavam muito próximos. Preocupante são os teores extremamente elevados de pireno sendo encontrado tanto em 2003 quanto 2005. Esta substância como já foi discutida, é tóxica podendo causar câncer. Os teores encontrados em 2005 foram quase o dobro dos encontrados em 2003.

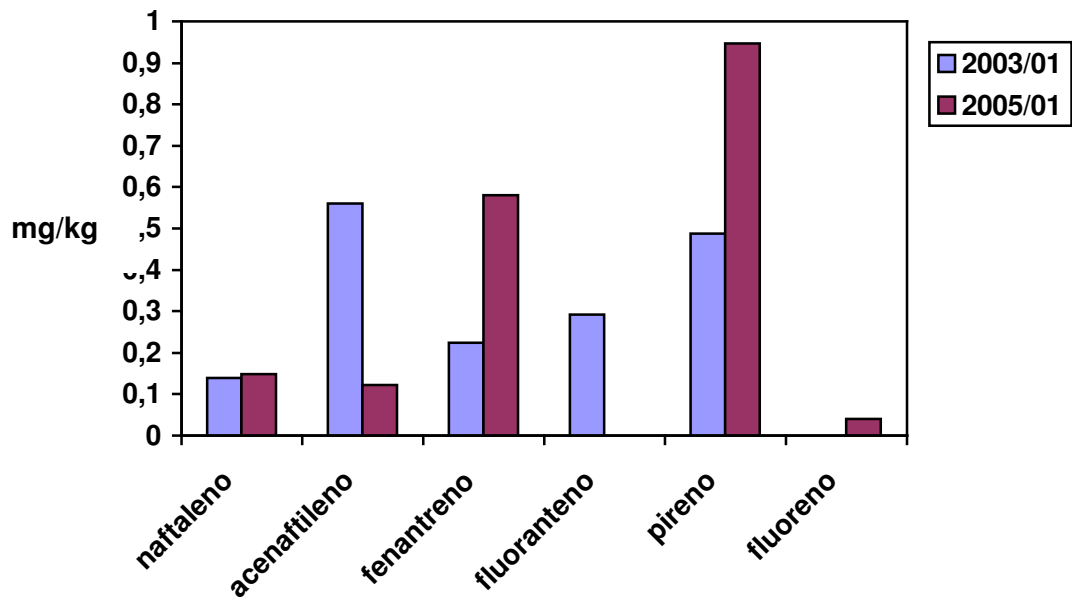


FIGURA 14. Distribuição dos HPA encontrados no ponto 4 nos anos de 2003 e 2005 respectivamente

Nas Figuras 15 e 16, foram detectados o fenantreno e o naftaleno, ambos somente em 2005. A presença destas moléculas é geral em praticamente todos os pontos e deve refletir as atividades antrópicas da indústria de biomassa. Para o acenaftileno observamos uma concentração alta em 2003, mas que diminuiu acentuadamente em 2005, esta diferença pode estar relacionada a fenômenos como lixiviação ou percolação do solo.

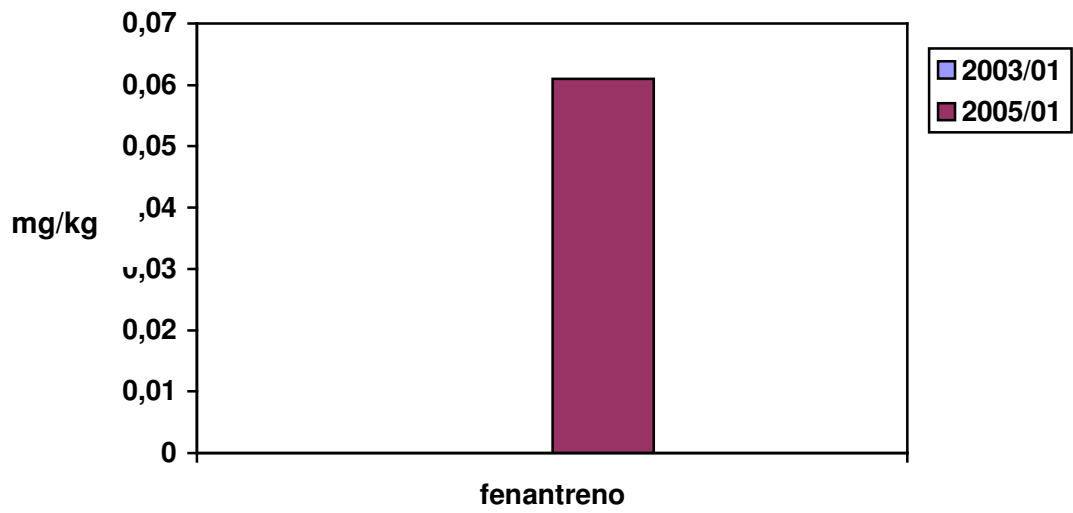


FIGURA 15. Distribuição dos HPA encontrados no ponto 6 nos anos de 2003 e 2005 respectivamente.

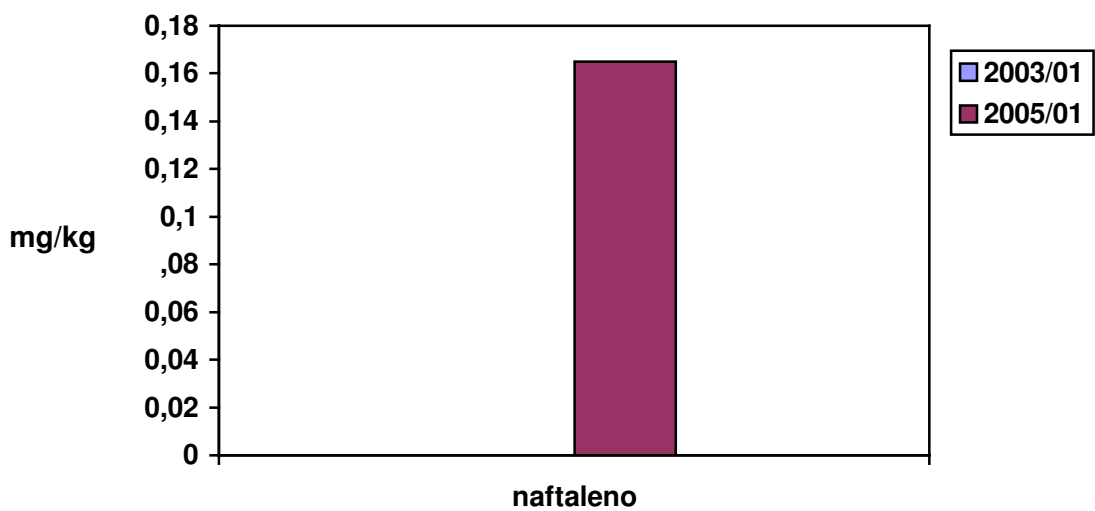


FIGURA 16. Distribuição dos HPA encontrados no ponto 7 nos anos de 2003 e 2005 respectivamente.

Na Figura 17, temos o ponto 8, contendo teores de naftaleno e fenantreno tanto no ano de 2003 quanto no ano de 2005. As outras moléculas foram encontradas somente em 2005, demonstrando um quadro de contaminação por atividades antrópicas conforme discutido anteriormente.

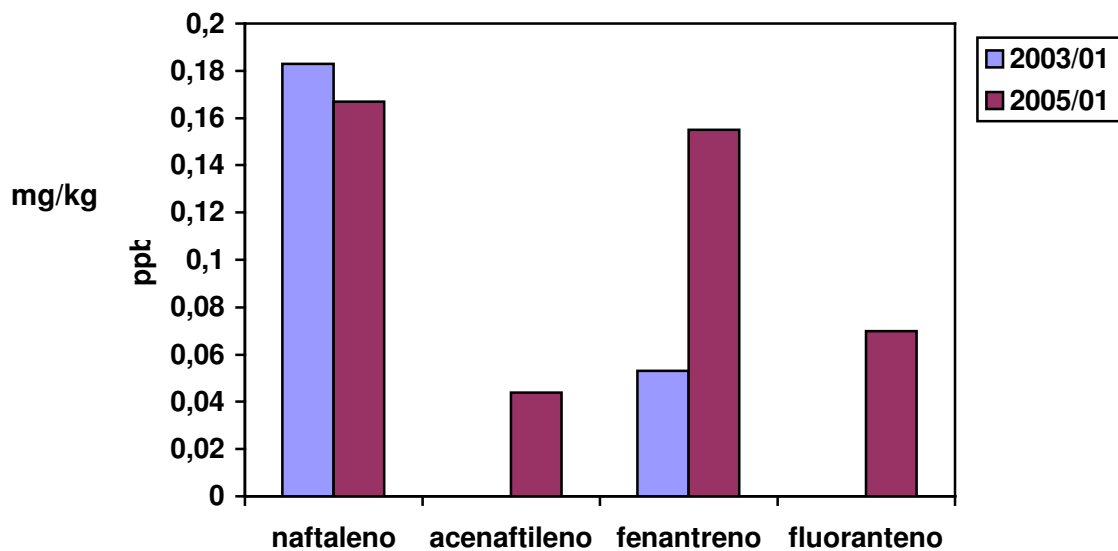


FIGURA 17. Distribuição dos HPA encontrados no ponto 8 nos anos de 2003 e 2005 respectivamente

Finalmente o ponto 9, representado na Figura 18, apresentou tanto o naftaleno quanto o fenantreno em quantidades elevadas além do acenaftileno somente no ano de 2005.

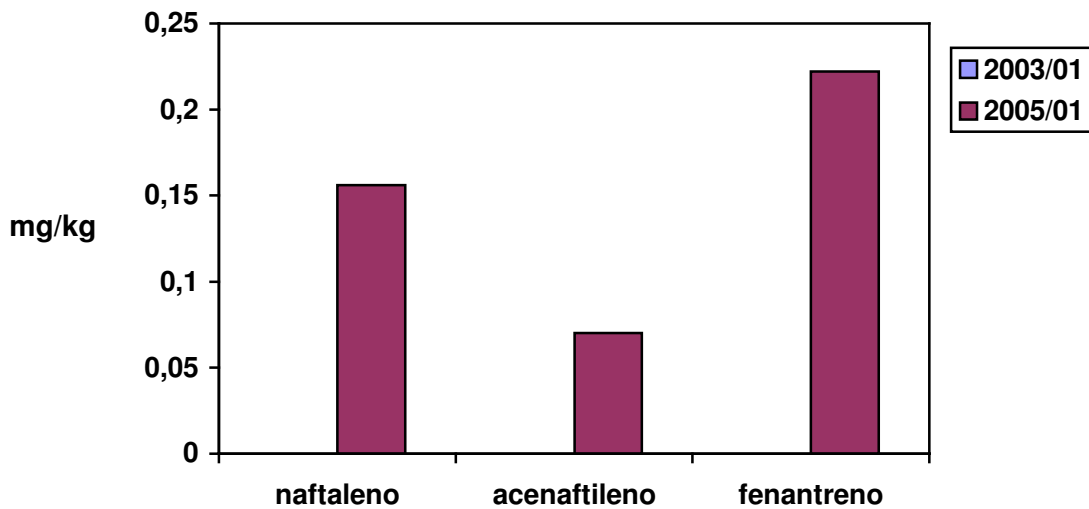


FIGURA 18. Distribuição dos HPA encontrados no ponto 9 nos anos de 2003 e 2005 respectivamente.

O objetivo geral deste trabalho reflete os resultados encontrados nos 9 pontos de coleta de amostras de solo, retiradas em pontos estratégicos e próximos a uma usina de biomassa, verificamos a presença de alguns HPA antes e depois do funcionamento da mesma. A presença de alguns HPA de natureza tóxica deve ser monitorada, pois poderão causar problemas sérios à população e futuros prejuízos a indústria. Áreas onde estas espécies químicas podem estar alojadas sem que fatores externos possam dispersá-las ou degradá-las como no ponto de coleta 4, mostram claramente que concentrações elevadas, principalmente de naftaleno, fenantreno e pireno serão sempre encontradas. Por outro lado, nos outros pontos, quando comparamos os resultados obtidos em 2003 com os obtidos em 2005, verificamos em vários deles um aumento significativo das concentrações e em outros uma diminuição que pode ser ocasionada pela degradação da molécula, mas também, pela sua dispersão para ambientes vizinhos, provocando processos de contaminação nos mesmos. Não devemos esquecer que estamos lidando com uma classe nova de moléculas conhecidas como micropoluentes orgânicos e que devem ser constantemente monitoradas, pois, mesmo em quantidades muito pequenas, pode causar danos sérios a saúde dos seres vivos.

CAPITULO IV

4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Na primeira etapa do nosso trabalho, comparamos três diferentes métodos de extração de HPA (ultra-som, agitação e soxhlet). O objetivo foi verificar qual deles era o mais eficiente, menos laborioso e menos dispendioso. A realização dos experimentos envolveu a recuperação do d-10 fluoranteno adicionado a uma amostra de solo. As extrações foram realizadas em triplicata. Desta etapa concluímos que:

- A eficiência com relação à recuperação do contaminante d-10 fluoranteno nas amostras de solo seguiram a seguinte ordem: soxhlet > agitação > ultra-som com médias de recuperação situadas em 128,88%; 101,16% e 85,44% respectivamente.
- No método de extração mais amplamente usado o soxhlet, encontramos dificuldades relacionadas à reprodutibilidade. Este método requer um tempo de extração de 6 a 48 horas, consumindo grande volume de solventes orgânicos e sendo extremamente laborioso.
- No método por agitação, tivemos uma eficiência de extração boa, porém, o tempo necessário para extrair as moléculas foi muito elevado.
- No método do ultra-som, tivemos a menor eficiência na recuperação do contaminante (85,44%), contudo sua recuperação para o naftaleno, acenaftileno, fenantreno e fluoranteno foram muito boas, além de consumir pouco solvente e apresentar um tempo de extração menos longo do que os outros métodos.
- Analisando os resultados obtidos, optamos pelo método de extração por ultra-som que apesar de fornecer a menor recuperação do contaminante entre os métodos estudados, é superior ao soxhlet no que diz respeito à recuperação de alguns HPA, consumo de solvente menor e um tempo de extração também pequeno.

A segunda etapa deste trabalho consistiu na aplicação do método de extração com o ultra-som para verificar os teores de HPA em amostras de solo coletados na

serra catarinense. O objetivo foi verificar o impacto causado pela instalação de uma indústria de biomassa na região. Desta etapa concluímos que:

- Foram encontrados HPA nos pontos de coleta 1, 3, 4 e 8 no ano de 2003, com destaque para o ponto 4 onde foram encontrados os HPA naftaleno, fenantreno, pireno, acenaftileno e fluoranteno em teores elevados.
- No ano de 2005, foram encontrados HPA em teores elevados em praticamente todos os pontos de coleta, a exceção do ponto 5.
- De maneira geral, observou-se que os teores de naftaleno, fenantreno e pireno aumentaram a partir do momento em que a indústria de biomassa começou a operar.
- A presença de alguns HPA de natureza tóxica deve ser monitorada, pois poderão causar problemas sérios à população e futuros prejuízos a indústria.
- Com base nos resultados obtidos, verificamos que houve um impacto ambiental na área em estudo com o aumento das concentrações de HPA de natureza tóxica.

Como sugestões para futuros trabalhos, lembramos a necessidade de continuarmos a verificar metodologias para abertura e análise de micropoluentes orgânicos que facilitem a determinação dos mesmos no meio ambiente, facilitando assim o entendimento destas substâncias nos diversos compartimentos ambientais.

4.1 . REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABNT: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6023: informação e documentação: referências, elaboração de normas técnicas. Rio de Janeiro, 2002. 24 .

ADEME, Le traitement des déchets ménagers et assimilés en centres collectifs en 1995–1997. **Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie**, Paris. 1997.

APITZ, S. E.; ARIAS, E.; SHERI A. C.; LIN, E. W.; MELCHER, R. J.; HEMMINGSEN, B. B. Aged Marine Sediment for Biodegradation Experiments: Chemical Results. **Organic Geochemistry**. n.30, p.891-900. 1999.

AUER, W. & MALISSA H. Jr., Determinação de Quantidades Traço de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos no Solo. *Journal Agriculture*. **Aliment Chemistry**. p.451-457. 1990.

BACHER R.; SWEREV, M.; BALLSCHMITER, K. Profile and Pattern of Monochloro-Through Octachlorodibenzodioxins and Dibenzofurans in Chimney Deposits from Wood Burning. **Environmental Science Technology**. n.26. p.1649–1655. 1992.

BENGTSSON, G. & ZERHOUNI, P. Effects of Carbon Substrate Enrichment and DOC Concentration on Biodegradation of PAHs in Soil. **Journal Appl. Microbiol. Elsevier**. n.94, p.608–617. 2003.

BENLAHCEN, K. T.; CHAOUI, A.; BUDZINSKY, H.; BELLOCQ, J.; GARRIGUES, P. H. Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Some Mediterranean Coastal Sediments. **Marine Pollution Bulletin**. v.34, n.5, 298-305. 1997.

BESOMBES, J. L.; MAÎTRE, A.; PATISSIER, O.; MARCHAND, N.; CHEVRON, N.; STOKLOV, M.; MASCLLET, P. Particulate PAHs Observed in the Surrounding of a Municipal Incinerator. **Atmospheric Environment**. n.35, p.6093-6104. 2001.

BISPO, A., JOURDAIN, M. J.; FAREED, K. H. Toxicity and Genotoxicity of Industrial Soil Polluted by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (HPA). **Organic Geochemistry**. n.30, p.947-952. 1999.

BIXIAN, M.; JIAMO, F.; GAN, Z.; ZHENG, L.; YUSHUN, MK. GUOYING, S.; XINGMIN, W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from the Pearl River and Stuary. **Applied Geochemistry**. N.16, p.1429-1445. 2001.

BLANKENHORN I.; MEIJER, D. Comparação Inter-laboratorial dos Métodos Usados para Análise de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos em Amostras do solo. **J. Anal De Fresenius'. Chemistry**. n.343, p.497-504. 1992.

BOUCHEZ, M.; BLANCHET, D.; HAESLER, F.; VANDECASTEELE, J-P. **Rev Inst. Fr. Petr.** n.51, p.407. 1996.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Sources and Transport of Hydrocarbons in the Rhone Delta Sediments (Northwestern Mediterranean). **Analytical Chemistry**. n.399, p.765 – 771. 1991.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURTEN, B. E. **Chemistry – The Central Science**. ed.9, p.919-921. 2005.

BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, J.; PIÉRARD, C.; GARRIGUES, P. Evaluation of Sediment Contamination by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Gironde Estuary. **Marine Chemistry**. n.58, p.85 – 97. França. 1997.

CAPOTE, F. P.; GARCÍA, J. L. L.; CASTRO, M. D. L. Automated Fast Extraction of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soil by Focused Microwave-Assisted Soxhlet Extraction Prior to Gas Chromatography–Electron-Capture Detection. **Journal of Chromatography**. n.994, p.159-167. 2003.

COATES, J.T.; ELZERMA, A.W.; GARRISON, A.W. PAH Uptake by Plants: Methodology and Initial Investigations. **EPA/600/D-85/036**. Estados Unidos. 1985.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. Editora da Unicamp. Campinas. S.P. ed.6, p.279. 1995.

CONNELL, D. W.; WU, R. S. S.; RICHARDSON, B. J.; LEUNG, K.; P. S. K.; CONNELL, P. A. Occurrence of Persistent Organic Contaminants and Related Substances in Hong Kong Marine Areas: an Overview. **Marine Pollution Bulletin**. v.36, n.5, p.376-384. 1998.

COSTA, A. F. de. **Avaliação da contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos : 1-hidroxi-pireno–urinário**. 2001. Dissertação de Mestrado-Centro de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana da Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2001.

DE RUIG, W.G.; STEPHANY, R.W.; DIJKSTRA, G. Criteria for the Detection of Analytes in Test Samples. **Journal Assoc. Off. Anal. Chemistry**. n.72, p.487 – 490. 1989.

DECANO, G. & XIONG, H. Extração de Poluentes Orgânicos das Matrizes Ambientais: Seleção da Técnica de Extração, Tendências Analíticas. **Chemistry**. n.19, p.553-564. 2000.

DENISSENKO, M. F.; PAO, A.; TANG, M. S. ; PFEIFER, G. P. Preferential Formation of Benzo[a]pyrene Adducts at Lung Cancer Mutational Hotspots in P53. **Science**. n.274, p.430-432. 1996.

DIDYK, B.M.; SIMONEIT, B.R.T.; PEZOA, L.A.; RIVEROS, M.L.; FLORES, A.A. Urban Aerosol Particles of Santiago, Chile: Organic Content and Molecular Characterization. **Atmospheric Environment**. n.34, p.1167–1179. 2000.

DUPEYRON, S.; DUDERMEL, P.M.; COUTURIER, D.; GUARINI, P.; DELATTRE, J.M. Extraction of PAHs from Soils - A Comparison Between Focused Microwave-Assisted Extraction, Supercritical- Fluid Extraction, Subcritical Solvent-Extraction Sonication and Soxhlet Techniques. *Int. J. Env. Anal. Chemistry*. n.73, p.191–210. 1999.

EDWARDS, N.T. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Terrestrial Environment—A Review. *J. Environ. Qual*. n.12, p.427–441. 1983.

FAIRBROTHER, A.; LEWIS, M. A.; MENZER, R. E. Methods in Environmental Toxicology. **Principles and Methods of Toxicology**. n.4, p.1759-1801. 2001.

FERNANDEZ, M. B.; SICRE, M. A.; BOIREAU, A.; TRONCZYNSKY, J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) Distributions in the Seine River and its Estuary. **Marine Pollution Bulletin**. v.34, n.11, p.857-867. 1997.

FISHER, R.; KREUZIG, R.; BAHADIR, M. Comportamento da Extração dos Hidrocarbonetos Aromaticos Policiclicos Adsorvidos nas Cinzas Provenientes de Incinerador. **Chemosphere**. n.29, p.311-317. 1994.

GANZLER, K. & SZINAI, I. Effective Sample Preparation Method for Extracting Biologically Active Compounds from Different Matrices by a Microwave Technique. **Journal of Chromatography**. n.520, p.257-262. 1990.

GOGOU, A.; BOULOUBASSI, I.; STEPHANOU, E. G. Marine Organic Geochemistry of the Eastern Mediterranean: Aliphatic and Polyaromatic Hydrocarbons in Cretan Sea Surficial Sediments. **Marine Chemistry**. n.68, p.265-282. 2000.

GRIMMER, G.; BRUNE, H.; DEUTSCH-WENZEL, R.; NAUJACK, K-W.; MISFELD, J.; TIMM, J. On the Contribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to the Carcinogenic Impact of Automobile Exhaust Condensate Evaluated by Local Application Onto Mouse Skin. **Cancer Letters**. Estados Unidos. n.21, p. 105-113. 1983.

GUILLEN, M.D. & SOPELANA, P. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diverse Food. In: J.P.F. D'Mello Editor. **Food Safety: Contaminants and Toxins**. 2003.

HWANG, S.; CUTRIGHT, T. J. Preliminary Evaluation of PAH Sorptive Changes in Soil by Soxhlet Extraction. **Environment International**. n.30, p.151-158. 2004.

IARC (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER). **Complete List of Agents, Mixtures and Exposures Evaluated and Their Classification**. 2002.

IRWIN, R. J.; VANMOUWERIK, L.; STEVENS, L.; SEESE, M. D.; BASSHAM, W. **Environmental Contaminants Encyclopedia**. National Park Service, Water Resources Division. Colorado. 1997.

ISCAN, M. Hazard Identification for Contaminants. **Toxicology**. n.205, p.195-199. 2004.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **Soil quality determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) – High Performance Liquid Chromatographic (HPLC) Method, ISO 13877.** 1995.

JOHANSSON, I. & BAVEL, B. V. Levels and Patterns of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Incineration Ashes. **The Science of The Total Environment.** n.311,p.221-231.2003.

JONKER, T.; KOELMANS, A. Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soot and Sediment: Solvent Evaluation and Implications for Sorption Mechanism. **Environmental Science Technology.** n.36, p.4107-4113. 2002.

JUHASZ, A.L. & NAIDU, R. Bioremediation of High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: a Review of the Microbial Degradation of Benzo[a]pyrene. **Int. Biodet. Biodeg.** n.45, p.57–88. 2000.

KENDALL, R. J. Aquatic and Terrestrial Ecotoxicology. **Toxicology.** n.5, p.883-905. New York. 1996.

KICINSKI, H.G.; ADAMEK, S.; KETTRUP, A. Trace Enrichment and HPLC Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples, Using Solid Phase Extraction in Connection with UV/VIS Diode-Array and Fluorescence Detection. **Chromatographia.** n.28, p.3-4. 1989.

KIM, E.J.; OH, J.E.; CHANG, Y.S. Effects of Forest Fire on the Level and Distribution of PCDD/Fs and PHAs in Soil. **The Science of the Total Environment.** n.311, p.177-189. 2003.

KO, L.P. & BAKER, J.E. Internal Cycling of Particle Reactive Organic Chemicals in the Chesapeake Bay Water Column. **Marine Chemistry.** n.81, p.163–176. 2003.

KORENKOVÁ, E.; MATISOVÁ, E.; SLOBODNÍK, J. Application of Large Volume Injection GC-MS to Analysis of Organic Compounds in the Extracts and Leachates of Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash. **Waste Management.** 2005.

LAW, R. J.; DAWES, V. J.; WOODHEAD, R. J.; MATTHIESSEN. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Seawater Around England and Wales. **Marine Pollution Bulletin.** v.34, n.5, p.306-322. 1997.

LEE, M.L.; NOVOTNY, M.V.; BARTLE, K.D. Analytical Chemistry of Polycyclic Compounds. **Academic Press.** p.462. New York. 1992.

LÓPEZ-RAMOS, E. **Geología de México.** Ed. Tesis Reséndiz. p. 28. 1979.

MAIA, B.; FUA, J.; SHENGA, G.; KANGA, Y.; LINA, Z.; ZHANGA, Z.; MINA, Y.; ZENGB, E. Chlorinated and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in River and Stuary Sediments from Pearl River Delta, China. **Environmental Pollution.** n.117, p. 457-474. 2002.

MARTENS, D.; MAGUHN, J.; SPIZAUER, P.; KETTRUP, A. Ocorrência e Distribuição de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos em um Ecossistema Agrícola. *J. Anal De Fresenius. Chemistry*. n.359, p.546-554. 1997.

MASTRAL, A. M.; CALLEN, M. S. A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) Emissions from Energy Generation. *Environment Science Technology*. n.34, p.3051-3057. 2000.

MATZNER, E. Annual Rates of Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Forest Ecosystems. *Water Air Soil Pollut.* n.21, p.425-434. 1984.

MAZZERA, D.; HAYES, T.; LOWENTHAL, D.; ZIELINSKA, B. Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil at McMurdo Station, Antarctica. *The Science of the Total Environment*. n.229, p.65-71. 1999.

MORENO GARCÍA AND FUNES, 1991 MORENO GARCÍA, H., FUNES, S., 1991. Chapala el lago. *Comisión del Agua*. México.

NESTRICK, T.J. & LAMPARSKI, L.L. Isomer-specific Determination of Chlorinated Dioxins for Assessment of Formation and Potential Environmental Emission from Wood Combustion. *Anal Chemistry*. n.54, p.2292–2299. 1982.

NIKOLAOU, K., MASCLLET, P.; MOUVIER, G. Sources and Chemical Reactivity of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere Critical Review. *The Science of the Total Environment*. n.32, p.103–132. 1984.

NOORDKAMP, E.R.; GROTENHUIS, J.T.C.; RULKENS, W.H. Seleção de um Método Eficiente de Extração para a Determinação de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos no Solo e em Sedimentos Contaminados. *Chemosphere*. n.35, p.1907-1917. 1997.

OFFENBACHER, G.; KALLWEIT, P.; SPODE, R.; PUCHWEIN, G.; JANN, E. Bestimmung von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Boden. Klarshlämmen und Komposten. Verband Deutscher Landwirtschaftlicher, Untersuchungs und Forschungsanstalten. Methodenbuch Band VII. Umweltanalytik Erste Auflage I. *Teillieferung VDLUFA-Verlag. Darmstadt*. n.4, p.5-12. 1996.

OLLIVON, D.; BLANCHARD, M.; GARBAN, B. PAH Flutuations in Rivers in the Paris Regions (France); Impacts of Flood and Rainy Events. *Water, Air and Soil Pollution*. n.115, p.429-444. França. 1998.

PALM, L.; COUSINS, Ö.; GUSTAFSSON, J.; AXELMAN, K.; GRUNDER, D.; BROMAN, E. Evaluation of Equentially-Coupled POP Fluxes Estimated from Simultaneous Measurements in Multiple Compartments of an Air–Water–Sediment System. *Environmental Pollution*. n.128, p.85–97. 2004.

PAUSTENBACH, D. J. *The Praticce of Exposure Assessment*. Principles and Methods of Toxicology. n.4, p.448. 2001.

PELLUSO, V. A. J. **Aspectos Geográficos de Santa Catarina**. Florianópolis: 1. ed.UFSC. p.284. 1991.

PEREIRA, N. A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. Avaliação da Contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e seus Derivados Nitrados (NHPAs): Uma Revisão Metodológica. **Química Nova**. n.23, p.765-773. Brasil. 2000.

PINO, V.; AYALA, J. H.; AFONSO, M. A.; GONZÁLES, V. Ultrasonic Micellar Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Marine Sediments. **Talanta**. n.54, p.15-23. 2001.

PISUPATÍ, S. V.; WASCO, R. S.; SCARONI, A. W. An Investigation on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emissions from Pulverized Coal Combustions Systems. *J. Hazard. Mater.* n.74, p.91-107. 2000.

POOLE, C.F. & POOLE, S.K. **Chromatography Today**. Amsterdam. Elsevier Science Publishers. p.1026. 1991.

RIBEIRO, F.A. **Aplicação de Método de Análise Multivariada no Estudo de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos**. 2001. **Dissertação de Mestrado** – Instituto de Química, Campinas, Unicamp. São Paulo. 2001.

RICKING, M.; SCHULZ, H–M. PAH – Profiles in Sediment Cores from the Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**. Alemanha. n.44, p565-570. 2002.

SAMANTA, S.K.; SINGH, O.V.; JAIN, R.K. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Environmental Pollution and Bioremediation. **Trends in Biotechnology**. n.20, p.243–248. 2002.

SCHAUER, J.J.; ROGGE, W.F.; HILDEMANN, L.M.; MAZUREK, M.A.; CASS, G.R.; SIMONEIT, B.R.T. Source Appointment of Airborne Particulate Matter Using Organic Compounds as Tracers. **Atmospheric Environment**. n.30, p.3837–3855. 1996.

SCOTT, P.M. Methods of Analysis for Mycotoxins – an Overview. Analysis of Oilseeds, Fats and Fatty Foods. **Elsevier Applied Science**. London. p.141 – 184. 1991.

SEARL, T. D.; CASSIDY, F. J.; KING, W. H.; BROWN, R. A. Analytical Method for Polycyclic Aromatic Compounds in Coke oven Effluentes by Combined Use of Gas Chromatography and Ultraviolet Absorption Spectrometry. **Analit. Chemistry**. n.42, p.954-958. 1970.

SHIMMO, M.; ADLER, H.; HYÖTYLÄINEN, T.; HARTONEN, K.; KULMALA, M.; RIEKKOLA, M-L. Analysis of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by on-line Coupled Supercritical Fluid Extraction–Liquid Chromatography–Gas Chromatography–Mass Spectrometry. **Atmospheric Environment**. n.36, p.2985-2995. 2002.

SMITH, D. J. T.; EDELHAUSER, E. C.; HARRISON, R. M. Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Concentrations in Road Dust and Soil Sample Collected in the United Kingdom and Pakistan. **Environmental Technology**. n.16, p.35-53. 1995.

SOLOMON, K. R.; BACKER, D. B.; RICHARDS, R. P.; DIXON, K. R.; KLAINÉ, S. J.; LAPOINT, T. W.; KENDALL, D. J. WISSKOPF, C. P.; GIDDINGS, J. M.; GIESSY, J. P.; HALL, L. W.; WILLIAMS, W. M. Ecological Risk Assessment of Atrazine in North American Surface Waters. **Environmental Toxicology Chemistry**. n.15, p.31-76. 1996.

SONG, Y. F.; JING, X.; FLEISCHMANN, S.; WILKE B. M. Comparative Study of Extraction Methods for the Determination of PAHs from Contaminated Soils and Sediments. **Chemosphere**. n.48, p.993-1001. 2002.

STOUT, S.A.; UHLER, A.D.; EMSBO-MATTINGLY, S.D. Comparative Evaluation of Background Anthropogenic Hydrocarbons in Surficial Sediments from Nine Urban Waterway. **Environmental Science and Technology**. n.38, p.2987–2994. 2004.

SUN, P. **Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Dry Flue Gas Desulfurization by-Products**. 2004. Ph.D dissertation. The Ohio State University. 2004.

SUN, P.; WEAVERS, K. L.; TAERAKUL, P.; WALKER, H. W. Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Lime Spray Dryer (LSD) Ash Using Different Extraction Methods. **Chemosphere**. 2005.

THOMA, H. PCDD/F-Concentrations in Chimney Soot from House Heating System. **Chemosphere**. n.17, p.1369–1379. 1988.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). Evaluation and Estimation of Potential Carcinogenic Risks of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Carcinogen Assessment Group. **Office of Health and Environmental Assessment**. Estados Unidos. 1985.

VENKATARAMAN, C.; KAO, A.S. Comparison of Particle Lung Doses from Fine and Coarse Fractions of Urban PM-10 Aerosols. **Inhalation Toxicology**. n.11, p.151–169. 1999.

VERRHIEST, G. J.; CLÉMENT, B.; VOLAT, B.; MONTUELLE, B.; PERRODIN, Y. Interactions Between a Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Mixture and the Microbial Communities in a Natural Freshwater Sediment. **Chemosphere**. n.46, p.187-196. 2002.

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Organic Chemistry: Structure and Function**. University of California. Estados Unidos. Bookman. ed.4, p.81-94. 2004.

WANIA, F.; MACKAY, D. T. Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. **Environment Science Technology**. n.30, p.390–396. 1996.

WILCKE, W.; AMELUNG, W.; KRAUSS, M.; MARTIUS, C.; BANDEIRA A.; GARCIA, M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Patterns in Climatically Different Ecological Zones of Brazil. **Organic Geochem.** n.34, p.1405–1417. 2003.

WILCKE, M. K. & AMELUNG, W. Carbon Isotope Signature of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): Evidence for Different Sources in Tropical and Temperate Environments. **Environment Science Technology.** n.36, p.3530–3536. 2002.

WILD, S.R. & JONES, K.C. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the United Kingdom Environment: a Preliminary Source Inventory and Budget. **Environment Pollution.** n.88, p.91–108. 1995.

wlapwww.gov.bc.ca, acessada em maio de 2003.

WUNDERLI, S.; ZENNEGG, M.; DOLEZAL, I.S.; NOGER, D.; HASLER, PH. Levels and Congener Pattern of PCDD/PCDF in Fly and Bottom Ash from Waste Wood and Natural Wood Burned in Small to Medium Sized Wood Firing Facilities in Switzerland. **Organohalogen Compounds.** n.27, p.231–236. 1996.

XU, S.; GAO, X.; LIU, M.; CHEN, Z. China's Yangtze Estuary II. Phosphorus and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Tidal Flat Sediments. **Geomorphology.** n.4, p.207 – 217. China. 2001.

XUE, W.L.; WARSHAWSKY, D. Metabolic Activation of Polycyclic and heterocyclic aromatic Hydrocarbons and DNA Damage: a Review. **Toxicology Appl. Pharmacol.** n.206, p.73-93. 2004.

www.acros.be, acessada em maio de 2003.

YAWS, C. L.; BU, LI.; NIJHAWAN, S. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 15 Listings. **Pollution Engineering,** v.1 1995.

ZAKARIA, M.P.; TAKADA, H.; TSUTSUMI, S.; OHNO, K.; YAMADA, J.; KOUNO E.; KUMATA, H. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Rivers and Estuaries in Malaysia: A widespread Input of Petrogenic PAHs. **Environmental Science and Technology.** n.36, p.1907–1918. 2002.

ZHANG, H.B.; LUO, Y.M.; WONG, M.H.; ZHAO, Q.G.; ZHANG, G.L. Distributions and Concentrations of PAHs in Hong Kong Soils. **Environmental Pollution.** p.1-8. 2005.