

CENTRO DE ESTUDOS GERAIS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
MESTRADO EM GEOQUÍMICA AMBIENTAL

*RAPHAEL PIETZSCH*

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM  
SEDIMENTOS RECENTES DA BAÍA DE GUARATUBA PR**



**NITERÓI**  
2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**RAPHAEL PIETZSCH**

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM  
SEDIMENTOS RECENTES DA BAÍA DE GUARATUBA – PR**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação  
em Geociências da Universidade Federal Fluminense,  
como requisito parcial para obtenção do **Grau de  
Mestre**. Área de Concentração Geoquímica Ambiental.

Orientador: **Prof. Dr. SAMBASIVA RAO PATCHINEELAM**

Co-orientador: **Prof. Dr. JOÃO PAULO MACHADO TORRES**

NITERÓI  
2007

P626 Pietzsch, Raphael  
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos recentes da Baía de Guaratuba - PR. / Raphael Pietzsch – Niterói: [s.n.], 2007.

76 f.: il; color, 30 cm.

Dissertação (mestrado em Geoquímica Ambiental) – Universidade Federal Fluminense, 2007. Orientador: Prof. Dr. Sambasiva Rao Patchineelam. Co-orientador: Prof. Dr. João Paulo Machado Torres.

1. Sedimentos 2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos 3. Estuários 4. Baía de Guaratuba 5. Ambientes costeiros 6. Tese 7. Produção Intelectual I.  
Título

CDD 574.5263

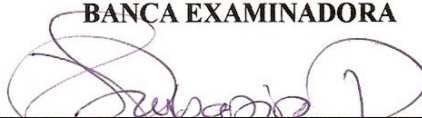
**RAPHAEL PIETZSCH AMÓRA**

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM  
SEDIMENTOS RECENTES DA BAÍA DE GUARATUBA - PR**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós - Graduação  
em Geociências da Universidade Federal Fluminense,  
como requisito parcial para a obtenção do **Grau  
de Mestre**. Área de Concentração: **Geoquímica  
Ambiental**.

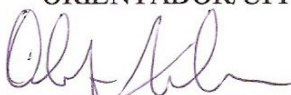
Aprovada em Julho de 2007.

**BANCA EXAMINADORA**



---

PROF. DR. SAMBASIVA RAO PATCHINEELAM  
ORIENTADOR/UFF



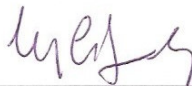
---

PROF. DR. OLAF MALM  
UFRJ



---

PROF. DR. BASTIAAN ADRIAAN KNOPPERS  
UFF



---

PROF. DR. MARCELO CORRÊA BERNARDES  
UFF

NITERÓI  
2007

Dedico este trabalho a pessoas muito especiais: minha mãe, minha namorada, toda a minha família e todos os meus amigos, pelo tempo que deixei de estar com eles entre este estudo e o trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

Nenhum trabalho é feito sozinho, sem poder contar, principalmente, com o apoio das pessoas ao redor. Por isso, gostaria de expressar meus agradecimentos às seguintes pessoas e instituições:

Aos meus orientadores Prof. Dr. Sambasiva Patchineelam e Prof. Dr. João Torres, pela paciência, auxílio em tudo, desde a solução de dúvidas à solução de problemas logísticos e pelo apoio ao longo desta dissertação.

À minha querida Ursula, minha flor, companheira de todos os momentos, dos finais de semana no laboratório aos mais difíceis, e cujo apoio foi muito importante.

À minha mãe, pelo incentivo nos momentos em que o cansaço dificultava o raciocínio e tudo parecia perdido.

Aos estagiários Max e Carlos, sem os quais não poderia concluir os trabalhos no laboratório, para preparar tantas amostras.

Aos companheiros de laboratório Rodrigo, Cláudio Eduardo e Natascha por compartilhar as experiências adquiridas no laboratório, e pelos momentos de descontração.

À Nilva Brandini e ao Christian Sanders pelo auxílio na coleta dos testemunhos, bem como pela concessão de referências sobre o local de estudo. À Nilva, ainda, pelas discussões e informações adicionais sobre a região de Guaratuba.

Aos membros da pré-banca, os Professores Bastiaan Knöppers e Marcelo Bernardes, pelas críticas positivas e sugestões adicionais para enriquecer este trabalho.

Ao Centro de Estudos do Mar, da Universidade Federal do Paraná, pela assistência no trabalho de campo.

À todos os amigos feitos logo no primeiro ano de mestrado, que compartilharam os momentos em sala de aula, as correrias para entregar trabalhos, as excursões e os churrascos na Geoquímica.

Ao CNPq pelo apoio financeiro, através da bolsa concedida.

E também à Petrobras, em particular ao Marcelo, à Paola e à equipe da Geofísica, por me conceder tempo e espaço no trabalho e fora, a fim de que eu pudesse conduzir esta dissertação.



“Failure is always crowned by success *if you persist*”

Bradford Washburn

## RESUMO

O presente estudo teve como objetivo analisar hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), em diversas seções de dois testemunhos de sedimentos recentes, no estuário de Guaratuba, Paraná, a fim de avaliar os possíveis impactos decorrentes da crescente ocupação humana ao redor e de suas atividades na região. Este sistema estuarino está situado dentro dos limites de uma Área de Proteção Ambiental, um local considerado ainda relativamente preservado. Com esta finalidade, se buscou quantificar quatorze HPAs selecionados nos testemunhos, de aproximadamente 40 cm cada, os quais foram coletados na parte interna – próxima à área de desembocadura dos principais rios da região, Cubatão e São João – e na parte mais externa, próxima à saída para o mar. A identificação e quantificação destes hidrocarbonetos foi realizada empregando-se um cromatógrafo à líquido de alto desempenho (HPLC – “High Performance Liquid Chromatography”), acoplado a um detector de fluorescência. Além disso, buscou-se quantificar o teor de matéria orgânica nestes sedimentos, para observar se poderia haver uma correlação entre esta e os HPAs. A concentração total de HPAs encontrada nas amostras variou de 1,5 a 3.272,1 ng·g<sup>-1</sup> (mediana 364,2) de sedimento seco, o que coloca a baía de Guaratuba como um ambiente pouco poluído a moderadamente poluído, se comparada com outras regiões similares do globo. Na parte mais externa, uma tendência atual é parece ocorrer, em função de um crescente acúmulo destes hidrocarbonetos no sedimento, nas seções mais superficiais. Esta área é a que sofre maior urbanização nas proximidades do estuário nas últimas décadas. As concentrações de HPAs são, contudo, menores do que na base, a qual apresenta as maiores concentrações. A partir disso, pode-se julgar que a região esteve sujeita a impactos consideráveis no passado sem, no entanto se demonstrar alarmante no presente. Um nível dos sedimentos, registrado no interior da baía, em que diversos HPAs estão presentes, indica que houve pelo menos um momento de significativa contribuição de queimadas. Além disso, os dados sugerem que processos biogênicos ou a diagênese inicial podem ter uma parcela de contribuição na produção natural de HPAs.

**Palavras-chave:** sedimentos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, estuários, baía de Guaratuba, ambientes costeiros.

## ABSTRACT

The present study aims to analyze polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in several sections of two cores of recent sediments, from the Guaratuba estuary, Parana State, to evaluate the degree of impact in the area from increasing human occupation and activities. An Area of Environmental Preservation encloses this estuarine system, a location considered still pristine. Fourteen selected PAHs were analyzed. The cores had roughly 40 centimeters, one collected in the inner part of the estuary and the other in the outer section, close to the sea. The identification and quantification of these hydrocarbons was conducted using a HPLC – High Performance Liquid Chromatography coupled to a fluorescence detector. Besides, the total organic matter was quantified in order to see if there was any correlation with the PAHs. The concentration of total PAHs ranged from 1.5 and 3272.1 ng·g<sup>-1</sup> (median 364,2) dry weight, which characterizes Guaratuba bay between a low polluted to moderately polluted environment, when compared to similar environments around the globe. In the outer sector of the estuary, a trend in the present days is observed, showing an increase in the concentration of these hydrocarbons in the surface sediments. The outer sector is also the area that has been experiencing the fastest urbanization process in recent decades. Despite of that, the PAH concentrations are lower than in the bottom, which has the highest concentrations. This suggests that the region has been subjected to considerable impacts in the past, although it does not seem to be alarming in the present times. Within a level of the sediment cores, recorded in the inner sector of the bay, several PAHs are present in higher concentrations, indicating that at least in one moment there was a contribution of forest fires. Besides that, the data also suggest that biogenic processes or early diagenesis may have a slightly contribution to the natural production of PAHs.

**Keywords:** sediments, polycyclic aromatic hydrocarbons, estuaries, Guaratuba bay, coastal environments.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	14
<b>2 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO</b>	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
<b>3 BASE TEÓRICA</b>	21
3.1 ORIGENS E CARACTERÍSTICAS	21
3.2 MECANISMOS DE ACUMULAÇÃO NOS SEDIMENTOS	24
3.3 ASPECTOS ANALÍTICOS	26
<b>4 ÁREA DE ESTUDO</b>	30
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	33
5.1 AMOSTRAGEM E ACONDICIONAMENTO	33
5.2 DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	34
<b>5.2.1 Extração</b>	35
<b>5.2.2 Purificação</b>	35
<b>5.2.3 Fracionamento</b>	36
<b>5.2.4 Condições cromatográficas</b>	36
5.3 TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA	39
5.4 QUALIDADE ANALÍTICA	39
<b>5.4.1 Limpeza do material</b>	39
<b>5.4.2 Solventes e reagentes</b>	39
<b>5.4.3 Solução padrão</b>	40
<b>5.4.4 Exatidão</b>	40

<b>5.4.5 Precisão</b>	41
<b>5.4.6 Limite de detecção</b>	41
5.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA	42
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	44
6.1 TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS	44
6.2 CONCENTRAÇÃO E PADRÃO DE HPAs NOS TESTEMUNHOS	47
6.3 FONTES DE HPAs PARA O SISTEMA ESTUARINO	54
<b>7 CONCLUSÕES</b>	66
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Razões entre compostos não alquilados freqüentemente utilizadas para determinar a fonte de origem de HPAs. Fen: fenantreno, Ant: antraceno, Flt: fluoranteno, Pir: pireno, Naf: naftaleno, Ind: indeno[123cd]pireno, B[ghi]P: benzo[ghi]perileno.	22
Tabela 2.	Propriedades físico-químicas para 16 HPAs selecionados. <i>PM</i> : peso molecular, <i>S</i> : solubilidade, <i>PV</i> : pressão de vapor, <i>H</i> : constante de Henry, <i>Kow</i> : coeficiente de partição octanol/água. Adaptado de LATIMER; ZHENG (2003).	25
Tabela 3.	Coordenadas (UTM) dos locais de amostragem.	33
Tabela 4.	Condições de programação do detector de fluorescência para a determinação dos HPAs selecionados.	37
Tabela 5.	Recuperação analítica do método; n=3.	40
Tabela 6.	Repetitividade do método; n=3.	41
Tabela 7.	Limite de detecção para os 14 HPAs estudados, em ng·g <sup>-1</sup> .	42
Tabela 8.	Granulometria referente ao ponto interior do estuário (GT4), segundo Sanders (2005).	45
Tabela 9.	Granulometria referente ao ponto mais externo do estuário (GT12), segundo Sanders (2005).	46
Tabela 10.	Concentrações de HPAs individuais no testemunho GT4, em ng·g <sup>-1</sup> de sedimento seco.	49
Tabela 11.	Concentrações de HPAs individuais no testemunho GT12, em ng·g <sup>-1</sup> de sedimento seco.	50
Tabela 12.	Valores para as razões FEN/ANT, FLT/PIR, ANT/(ANT+FEN) e FLT/(FLT+PIR), nos testemunhos GT4 e GT12.	56
Tabela 13.	Peso dos componentes principais e porcentagem da variância total explicada.	63

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	HPAs listados como os 16 poluentes primários, de acordo com a USEPA.	24
Figura 2.	Localização da baía de Guaratuba. Fonte: Laboratório de Oceanografia Costeira e Geoprocessamento CEM-UFPR.	31
Figura 3.	Localização dos pontos de amostragem.	34
Figura 4.	Fluxograma representando as etapas dos procedimentos laboratoriais.	38
Figura 5.	Teor de matéria orgânica no testemunho GT4.	44
Figura 6.	Teor de matéria orgânica no testemunho GT12.	45
Figura 7.	Relação entre a matéria orgânica e a concentração total de HPAs, no testemunho GT4.	46
Figura 8.	Relação entre a matéria orgânica e a concentração total de HPAs, no testemunho GT12.	47
Figura 9.	Abundância relativa de cada HPA analisado no testemunho GT4.	48
Figura 10.	Abundância relativa de cada HPA analisado no testemunho GT12.	48
Figura 11.	Distribuição de fenantreno, fluoranteno e do somatório dos HPAs, com relação à profundidade e à data aproximada, em GT4.	52
Figura 12.	Distribuição de fenantreno, fluoranteno e do somatório dos HPAs, com relação à profundidade e à data aproximada, em GT12.	53
Figura 13.	“Cross plot” dos valores da razão FEN/ANT contra os valores da razão FLT/PIR para as amostras de sedimento. A amostra GT4 10 cm está destacada na figura.	57
Figura 14.	“Cross plot” dos valores da razão ANT/(FEN+ANT) contra os valores da razão FLT/(FLT+PIR) para as amostras de sedimento. Amostras destacadas para maior clareza no gráfico.	58
Figura 15.	Dendrograma para os HPAs individuais encontrados em GT4.	60
Figura 16.	Dendrograma para os HPAs individuais encontrados em GT12.	61
Figura 17.	Projeção de ACP para variáveis de HPAs (concentrações individuais). A variância atribuída para cada CP é indicada nos eixos.	62
Figura 18.	Correlação entre os perfis das secções interna e externa do estuário.	63
Figura 19.	Projeção dos componentes principais para as 43 amostras de sedimento.	65

## LISTA DE SIGLAS

ACEN	Acenaftileno
ANT	Antraceno
APA	Área de Proteção Ambiental
B[a]A	Benzo[a]antraceno
B[a]PIR	Benzo[a]pireno
B[b]FLT	Benzo[b]fluoranteno
B[K]FLT	Benzo[k]fluoranteno
B[ghi]PE	Benzo[g,h,i]perileno
DB[ah]A	Dibenzo[a,h]antraceno
FEN	Fenantreno
FLUO	Fluoreno
FLT	Fluoranteno
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
I[123cd]P	Indeno[1,2,3-c,d]pireno
NAF	Naftaleno
PCBs	Bifenilas policloradas
PIR	Pireno
POPs	Poluentes orgânicos persistentes
UNEP	<i>United Nations Environment Programme</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>



## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da sociedade humana caminhou em passos lentos e mais ou menos regulares durante muito tempo, desde o estabelecimento das primeiras grandes civilizações. Após as duas Revoluções Industriais, entretanto, a aceleração das descobertas e do avanço de novas tecnologias ganhou um ritmo impressionante. Independente da época, contudo, o auge e o declínio de sociedades inteiras sempre estiveram associados, entre outros fatores, à disponibilidade de recursos naturais e a sua capacidade de empregá-los em benefício próprio.

Sabe-se, por exemplo, que os romanos tinham conhecimento à respeito do carvão e provavelmente o teriam queimado. Apesar disso, este recurso, a princípio, era empregado principalmente para a fundição de ferro e queima da greda. Somente a partir do final do século XV, quando o clima na Europa se tornou mais frio, no período conhecido genericamente como “Pequena Idade do Gelo”, e a demanda por madeira para a construção de casas aumentou consideravelmente, que se começou a usar o carvão para o aquecimento dos lares (SCHOBENHAUS; MANTESSO-NETO, 2004; WINCHESTER, 2004).

Já em meados do século XIX, todas as minas de carvão da Grã-Bretanha estavam produzindo milhões de toneladas de vários tipos de carvão a cada ano (WINCHESTER, 2004), a fim de alimentar as fábricas recém nascidas da primeira Revolução Industrial. O desenvolvimento durante esta etapa foi proporcionado, em grande parte, em virtude da geologia local, cujos depósitos em tempos remotos resultaram na abundância de rochas carboníferas de boa qualidade, além, é claro, de minério de ferro disponível também em grande quantidade.

Entre os séculos XIX e XX, uma onda de avanços técnicos impulsionou a segunda Revolução Industrial, movida à eletricidade, produtos químicos e óleos.

Juntas, estas descobertas tornariam as indústrias mais limpas e eficientes do que as fábricas movidas a vapor e carvão da etapa anterior (DANIELS; HYSLOP, 2004).

A humanidade tornou-se cada vez mais dependente do uso de combustível de origem fóssil para gerar energia para as indústrias e residências. E, após a implantação do uso em larga escala de carvão no cotidiano do ser humano, seguiu-se a demanda pelo petróleo, agora não apenas para gerar energia, como também para se produzir uma infinidade de novos produtos.

Além de evidentes benefícios para os diversos setores de engenharia, esta evolução do conhecimento – acompanhada sempre da dependência de recursos naturais – trouxe também grandes aperfeiçoamentos para a indústria em geral. Novas condições surgiram e as demandas da sociedade aumentaram. Aprofundaram-se as buscas por recursos energéticos e novos produtos químicos puderam ser sintetizados, a fim de facilitar o cotidiano do ser humano. Entre outras coisas, estes novos conhecimentos favoreceram o impulsionamento da agricultura, a otimização de atividades industriais e também o crescimento das grandes cidades.

Todos estes avanços e desenvolvimento não vieram, no entanto, desacompanhados de alguns custos. Custos para a saúde humana e para o ambiente, quando se considera que esta expansão segue acompanhada de um proporcional crescimento na geração de resíduos freqüentemente indesejados, cuja disposição e manejo acabam se tornando um problema para o gerenciamento ou para a tomada de medidas mitigadoras de liberação no ambiente.

Seguindo esta tendência, os estudos ambientais se intensificaram, os conhecimentos da relação entre o homem e meio natural se aprofundaram e os impactos das atividades humanas passaram a ser reconhecidos. Porém, o conhecimento ainda é restrito em muitos aspectos, pois esta relação com o meio físico é complexa, envolvendo várias disciplinas do conhecimento humano. E, como se não bastasse, a cada instante novas substâncias são produzidas e toneladas de outras continuam a ser emitidas através de diversos meios, dificultando ainda mais a prevenção e a previsão dos impactos decorrentes dessas atividades.

Dentre as diversas substâncias produzidas pelo homem nos últimos séculos, direta ou indiretamente, talvez nenhum outro grupo tenha sido foco de tamanha atenção em estudos voltados para o meio ambiente quanto os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, ou HPAs. Diferente de outras substâncias químicas orgânicas que foram banidas ou tiveram restrições quanto a sua liberação, os HPAs

continuam a ser liberados no ambiente, em razão de sua onipresente formação durante a queima de combustíveis fósseis, e através de sua perda durante as etapas de recuperação, transporte e uso do petróleo (BURGUESS et al., 2003). Além disso, pelo menos desde 1921 os HPAs são compostos reconhecidos como componentes carcinogênicos do alcatrão de carvão (BLOCH; DREIFUSS, 1921, apud CAVALIERI; ROGAN, 1992). Em 1930 o dibenzo[a,h]antraceno foi a primeira substância química demonstrada como carcinogênica (CAVALIERI; ROGAN, 1992). Diversos outros HPAs isolados a partir do carvão em 1933 também foram demonstrados como altamente carcinogênicos (WISE et al., 1988). Em virtude disso e de outros fatores discutidos mais abaixo, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos se tornaram cada vez mais alvo de intensa pesquisa, e se percebeu que os HPAs são contaminantes bastante difundidos entre quase todos os compartimentos ambientais.

Estudos para determinar os níveis de HPAs no ar, águas, solos, sedimentos e biota contribuíram para compreender um pouco melhor as origens e os mecanismos de distribuição e de interação destas substâncias no ambiente. De fato, se pôde observar que os HPAs podem ter origem tanto natural como antrópica, se caracterizando como subprodutos da combustão incompleta da matéria orgânica (origem pirogênica) (CERECEDA-BALIC et al., 2002), incluindo queimadas naturais, queima de carvão, madeira e derivados de óleo, ou a descarga, natural ou não, de petróleo e seus associados (origem petrogênica). Os HPAs podem, também, estar presentes naturalmente em sedimentos, como produtos da transformação de precursores naturais formados durante os estágios iniciais da diagênese (WAKEHAM et al., 1980b; MAZEAS; BUDZINSKI, 2002). Mais recentemente, novos estudos mostram ainda evidências de que alguns HPAs específicos, como o naftaleno, fenantreno e perileno podem ser sintetizados naturalmente por alguns seres vivos (DAISY et al., 2002; WILCKE et al., 2003; KRAUSS et al., 2005).

Em todo caso, a contribuição de HPAs provenientes da deposição atmosférica, em virtude da queima de biomassa e do uso de combustíveis fósseis, é considerada predominante dentre as outras formas, salvo para alguns tipos de HPAs e em regiões específicas do globo (CERECEDA-BALIC et al., 2002; KRAUSS et al., 2005). Assim, os HPAs não deixam de ser substâncias que estão intimamente ligadas com as atividades humanas e o desenvolvimento da indústria, conforme demonstrado em trabalhos como o de Page et al. (1999). Segundo Schwarzenbach et al. (2002), a produção anual global de produtos líquidos de petróleo (e.g. gasolina,

querosene, óleos de aquecimento) é de cerca de três bilhões de toneladas métricas, e isto não deveria causar surpresa que a produção, o transporte, o processo, a estocagem, o uso e a disposição de hidrocarbonetos representem um grande problema. Tais substâncias orgânicas são liberadas para a atmosfera quando se bombeia gasolina para o tanque dos automóveis, ou são introduzidos na superfície das ruas quando os mesmos carros têm vazamento de óleo. Dessa forma, não é apenas em circunstâncias espetaculares, tais como o naufrágio do Exxon Valdez, que hidrocarbonetos de petróleo poluem o ambiente (SCHWARZENBACH et al., 2002).

Ainda no que tange às origens e fontes de emissão, em particular dos HPAs, trabalhos experimentais como os de Williams et al. (1986), Nelson et al. (1988) e Benner et al. (1990), ou estudos como o de Masclet et al. (1987), realizados em usinas de energia onde a queima de combustíveis resulta em gases liberados para a atmosfera, são de grande importância para a compreensão da natureza diversa dos HPAs. Os primeiros buscam reproduzir condições em que os HPAs possam ser gerados por pirólise de combustíveis fósseis, o que diz respeito diretamente ao homem como agente poluidor, enquanto que os anteriores evidentemente procuram quantificar a contribuição de HPAs para o ambiente observando fontes de emissão.

Os sedimentos aquáticos são freqüentemente empregados em estudos voltados para a determinação de fontes e de impactos provocados por diversos materiais. O mesmo ocorre para os HPAs, uma vez que os sedimentos são considerados depositórios naturais destas substâncias (LATIMER; ZHENG, 2003). Os sedimentos permitem, em tese, avaliar o fluxo destes poluentes para um sistema, uma vez que estes últimos são considerados majoritariamente alóctones. Isto se baseia, essencialmente, em características particulares, como pressão de vapor (que pode variar de elevada a baixa – e.g., para compostos voláteis como naftaleno e relativamente pouco voláteis como o dibenzo[a,h]antraceno), e a baixa solubilidade em água, o que confere aos HPAs em geral características lipofílicas. A maioria dos HPAs se associa rapidamente às partículas orgânicas em suspensão ou ressuspendidas, e depositam-se no sedimento, uma vez que entram num ambiente aquático (BURGUESS et al., 2003). Em virtude principalmente destas últimas características, compartilhadas com outros poluentes orgânicos persistentes (POPs), a contaminação de sedimentos marinhos por compostos orgânicos hidrofóbicos, tais como os próprios hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e bifenilas policloradas

(PCBs), é motivo de preocupação em portos, estuários, lagos e rios em todo o mundo (ZIMMERMAN et al, 2004).

Em razão de serem poluentes que merecem destacada atenção e por apresentarem associação à presença e atividade humanas, já se discutiu que os HPAs pudessem ser empregados também como marcadores temporais, assim como outros indicadores, como o  $^{137}\text{Cs}$ , PCBs e DDT (GSCHWEND; HITES, 1981). Contudo, com a possibilidade de origens distintas para os mesmos HPAs, isto acaba não sendo uma tarefa simples ou viável muitas vezes. Mesmo assim, pelas razões anteriores, em décadas recentes o uso de sedimentos estuarinos, fluviais, lacustres e marinhos tem sido empregado em estudos a fim de se determinar os níveis destes compostos no ambiente e de tentar elucidar as questões relativas às suas origens.

Dentre os sistemas citados acima, os sistemas estuarinos representam um importante foco de estudos, em função de sua natureza e posição entre ambientes terrestres e marinhos. Estuários constituem o segmento inferior de um rio que sofre influência apreciável de marés, caracterizando-se como importantes zonas de transferência de sedimentos entre sistemas fluviais e marinhos, formando depósitos naturais para estes (DELLA FÁVERA, 2001; RIDGWAY; SHIMMIELD, 2002).

Em função disto e de sua geomorfologia, estuários são atrativos para a realização de diversas atividades, uma vez que oferecem abrigo a portos e à própria ocupação humana ao seu redor. A agricultura também costuma se desenvolver nas planícies às suas margens, além da pesca, já que desempenham um papel de berçário natural para muitas formas de vida aquática (RIDGWAY; SHIMMIELD, 2002), o que os caracteriza também como um importante ecossistema. Como consequência destas peculiaridades, sedimentos provenientes de ambientes estuarinos podem oferecer um registro dos impactos provocados pelas atividades humanas no passado recente.

## 2 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Sabe-se que os sedimentos são de grande importância ambiental porque são o local onde se depositam diversos produtos químicos, especialmente metais pesados e compostos orgânicos, como HPAs e pesticidas (BAIRD, 1999). E, nesse caso, os produtos tóxicos podem ser transferidos para os organismos que habitam uma dada região. Dessa forma, estudando-se os sedimentos do interior da baía de Guaratuba, tornar-se-á possível avaliar o impacto a que a área está sujeita em virtude da ocupação humana e das atividades realizadas em seu entorno. A região de estudo está inserida numa Área de Proteção Ambiental e, no entanto, experimenta um rápido crescimento urbano, além da expansão de atividades agrícolas e de aqüicultura. Estes fatores aliados podem degradar a qualidade deste estuário caso não haja o devido planejamento e controle.

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Neste trabalho, tem-se como objetivo quantificar a distribuição vertical e espacial de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no sedimento superficial do estuário (até 40 cm), em dois pontos distintos – um no interior e outro próximo à abertura para o mar – e estabelecer as possíveis fontes contribuintes destas substâncias para dentro do sistema.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar testemunhos de sedimentos retirados da baía de Guaratuba a fim de se determinar a concentração natural e devida às atividades humanas de 14 HPAs em diversas secções dos mesmos;

- Permitir uma reconstrução do passado recente com relação às origens e/ou destino destes poluentes neste sistema estuarino, baseando-se em dados de datação e taxas de acumulação dos sedimentos, disponíveis na literatura.

### **3 BASE TEÓRICA**

#### **3.1 ORIGENS E CARACTERÍSTICAS**

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são considerados poluentes orgânicos persistentes (POPs), os quais englobam um grande grupo de substâncias, a maioria delas produzidas artificialmente, sem no entanto compartilharem muitas características em comum além do fato de normalmente terem significativa resistência à degradação, podendo assim permanecer no ambiente por um longo intervalo de tempo uma vez liberadas.

De acordo com a UNEP (2002), os POPs são representados por dois importantes subgrupos, que incluem os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e hidrocarbonetos halogenados. Abaixo, o primeiro subgrupo, e de principal relevância para este trabalho, é discutido em maior detalhe.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos representam uma classe de contaminante já bem documentada, encontrada em sedimentos aquáticos ao redor do mundo inteiro (LAFLAMME; HITES, 1978). Aos HPAs se atribui origem tanto natural como antrópica, caracterizando-se principalmente como produtos da queima incompleta da matéria orgânica, assim como de combustíveis, incluindo derivados de petróleo, carvão e madeira. O intervalo de geração destes HPAs pirogênicos é durante a queima de curta duração a altas temperaturas, como a que ocorre no coqueamento de carvão, em motores automotivos e no aquecimento doméstico. Acredita-se que estes HPAs se formem a partir da quebra, ou craqueamento, da matéria orgânica para radicais de menor peso molecular durante a pirólise, seguida de um rápido rearranjo em estruturas de HPAs não alquilados (YOUNGBLOOD; BLUMER, 1975; NEFF, 1979, apud BURGUESS et al., 2003). A geração de HPAs petrogênicos, por outro lado, ocorre em virtude de processos diagenéticos – ou seja,



em temperaturas relativamente baixas e ao longo do tempo geológico – os quais acarretam na formação de petróleo e outros combustíveis fósseis contendo estes HPAs. Estes processos geram, primariamente, moléculas alquiladas, as quais remetem à composição de matéria vegetal, e cuja origem destes HPAs é atribuída (NEFF, 1979, apud BURGUESS et al., 2003).

Dois outros tipos de HPAs também são relatados em diversas fontes: HPAs de origem diagenética e de origem biogênica. Os primeiros se distinguem dos HPAs petrogênicos por se considerar que já nos estágios iniciais da diagênese, alguns destes hidrocarbonetos possam ser produzidos, a exemplo do fenantreno. Estes HPAs são, provavelmente, produzidos a partir de precursores biogênicos, em reações intermediadas por microorganismos (WAKEHAM et al., 1980b). Nesse caso, o fator tempo geológico não é estritamente necessário, mas apenas o intervalo de algumas gerações. A última e ainda bastante discutida fonte de HPAs é atribuída puramente à atividade biológica, de bactérias, fungos, plantas ou animais em ambientes sedimentares, sem qualquer contribuição de processos diagenéticos (BURGUESS et al., 2003). No entanto, trabalhos como o de Daisy et al. (2002) comprovam que ao menos alguns HPAs, como o naftaleno, são de fato sintetizados por organismos vivos para fins biológicos específicos.

Tabela 1. Razões entre compostos não alquilados freqüentemente utilizadas para determinar a fonte de origem de HPAs. Fen: fenantreno, Ant: antraceno, Flt: fluoranteno, Pir: pireno, Naf: naftaleno, Ind: indeno[123cd]pireno, B[ghi]Pe: benzo[ghi]perileno.

Razão	Fonte		Referência
	Petrogênica	Pirogênica	
Fen/Ant	>15	<10	Budzinski et al. (1997)
Flt/Pir	<1	>1	Budzinski et al. (1997)
Naf/Fen	>>1	~0,2-1,5	Steinhauer; Boehm (1992)
Ind/B[ghi]P	>1	<1	Wasserman et al. (2001)
Ant/(Ant+Fen)	<0,1	>0,1	Yunker et al. (2002)
Flt/(Flt+Fen)	<0,1	>0,1	Yunker et al. (2002)
Flt/(Flt+Pir)	<0,5	>0,5	Yunker et al. (2002)
Ind/(Ind+B[ghi]Pe)	<0,2	>0,5	Yunker et al. (2002)

Em função destas variáveis, a maioria dos estudos que buscam avaliar a concentração de HPAs em solos ou sedimentos, bem como identificar as fontes destes poluentes, se restringe às origens petrogênicas e pirogênicas (PAGE et al., 1999; YUNKER et al., 2002). Com esta finalidade, a utilização de razões entre HPAs específicos é um procedimento freqüentemente empregado em diversos trabalhos (tabela 1).

Estes hidrocarbonetos também exibem uma ampla diversidade estrutural, o que se reflete na grande variabilidade relativa à estabilidade ambiental destes compostos. Contudo, a maioria é suficientemente persistente para tomar parte em complexos processos de dispersão, envolvendo transporte atmosférico, por meio aquático e via cadeia alimentar (YOUNGBLOOD; BLUMER, 1975). Isto se evidencia em estudos que relatam a presença de HPAs pais e seus homólogos (alquilados) em aerossóis sobre o Mediterrâneo, provenientes do norte da Europa (SICRE et al., 1987), ou mesmo em regiões remotas como o Ártico (HUNG et al., 2005; MACDONALD et al., 2005). Como se não bastasse, os HPAs representam também um potencial risco ambiental, em função de propriedades mutagênicas e de sua carcinogenicidade potencial ou comprovada (TORRES, 1998; GU et al., 2003).

HPAs, do mesmo modo que muitos POPs, são substâncias químicas hidrofóbicas (SCHNEIDER et al., 2001). Em função de a afinidade de HPAs por fases orgânicas ser maior do que pela água, os coeficientes de partição entre solventes orgânicos (e.g octanol) e a água são altos. Alinhados a isto, a afinidade dos HPAs por frações orgânicas em sedimentos, solo e biota também é alta, com conseqüências para a bioacumulação (DOUBEN, 2003). Pelas mesmas razões, eles tendem a se associar às partículas finas, tais como as existentes nos solos e em material sólido particulado (IKENAKA et al., 2005), e serem drenados para lagos e estuários através de rios ou, ainda, por meio de deposição atmosférica (MOTELAY-MASSEI et al., 2007), acumulando-se nos sedimentos.

Em virtude destas características e do seu risco em potencial, a Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA), identificou 16 HPAs como particularmente importantes devido à sua toxicidade aos mamíferos e organismos aquáticos: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-c,d]pireno (figura 1). Estes compostos têm entre dois e seis anéis e peso molecular entre 128 e

278 g/mol. A solubilidade e a pressão de vapor são as principais características que controlam a distribuição destas substâncias entre os componentes solúveis e particulados da atmosfera, hidrosfera e biosfera (tabela 2) (LATIMER; ZHENG, 2003).

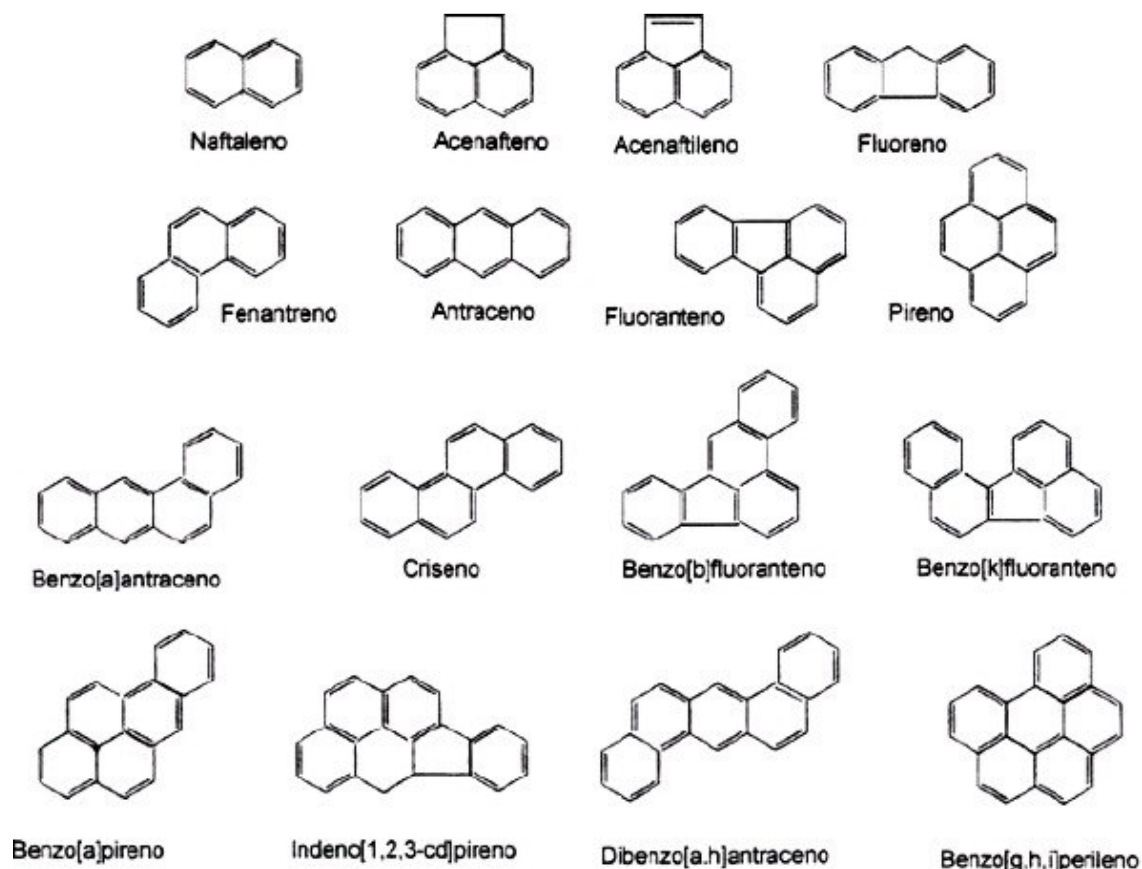


Figura 1. HPAs listados como os 16 poluentes primários, de acordo com a USEPA.

### 3.2 MECANISMOS DE ACUMULAÇÃO NOS SEDIMENTOS

No sedimento, a fração argila, em particular, pode contribuir com a retenção ou eventual mobilidade dos contaminantes. Conforme Faure (1998), os argilominerais do grupo dos filossilicatos têm uma ampla variação em sua composição química, o que costuma resultar em excesso de carga negativa. Esse excesso pode ser neutralizado pela adsorção direta de íons ou moléculas carregados positivamente, às superfícies externas das camadas tetraédricas dos minerais de argila.

Tabela 2. Propriedades físico-químicas para 16 HPAs selecionados. PM: peso molecular, S: solubilidade, PV: pressão de vapor, H: constante de Henry, K<sub>ow</sub>: coeficiente de partição octanol/água. Adaptado de Latimer; Zheng (2003).

HPA	No. de anéis	PM (g.mol <sup>-1</sup> )	S (mg.L <sup>-1</sup> )	PV (Pa)	H (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Log K <sub>ow</sub>
Naftaleno	2	128	31	10,4	43,01	3,37
Acenaftileno	3	150	16,1	0,9	8,4	4,00
Acenafteno	3	154	3,8	0,3	12,17	3,92
Fluoreno	3	166	1,9	0,09	7,87	4,18
Fenantreno	3	178	1,1	0,02	3,24	4,57
Antraceno	3	178	0,045	0,001	3,96	4,54
Fluoranteno	4	202	0,26	0,00123	1,037	5,22
Pireno	4	202	0,132	0,0006	0,92	5,18
Benzo(a)antraceno	4	228	0,011	0,011	0,581	5,91
Criseno	4	228			0,065	5,86
Benzo(b)fluoranteno	5	252	0,0015	0,00015		5,80
Benzo(k)fluoranteno	5	252	0,0008	0,0008	0,016	6,00
Benzo(a)pireno	5	252	0,0038	0,0038	0,046	6,04
Benzo(g,h,i)perileno	6	268	0,00026	0,00026	0,075	6,50
Dibenzo(a,h)antraceno	5	278	0,0006	0,0006		6,75
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	278			0,003	

Por sua vez, a adsorção e a dessorção de moléculas orgânicas em solos ou sedimentos é controlada pelas propriedades químicas das mesmas e pelas propriedades das superfícies do material em particular. As propriedades relevantes do sorbato orgânico são: a identidade dos grupos funcionais anexados à molécula; a acidez ou alcalinidade dos grupos funcionais; o tamanho molecular e a forma; a polaridade e a carga da molécula; e a capacidade de polarização da molécula (MCBRIDE, 1994).

Além da concentração de material fino como argilominerais, ambientes estuarinos tendem a concentrar uma quantia significativa de matéria orgânica. Segundo Schwarzenbach et al. (2002), a matéria orgânica é o principal tipo de material ao qual substâncias apolares, como os HPAs por exemplo, costumam se associar.

Uma vez no meio aquático, os principais mecanismos que controlam o destino dos HPAs são a oxidação fotoquímica, a volatilização, a biodegradação, a sedimentação e a dissolução. Entretanto, se considera que HPAs pirogênicos e petrogênicos sejam influenciados diferencialmente por estes processos (BURGUESS et al., 2003). Isto está relacionado, principalmente, ao fato de que HPAs de origem pirogênica freqüentemente estão associados à fuligem, da qual estes HPAs são considerados precursores, em termos termodinâmicos (MASCLET et al., 1987). Esta associação torna os HPAs pirogênicos mais resistentes e menos reativos no ambiente à degradação biológica ou fotoquímica, enquanto que os HPAs petrogênicos não compartilham da presença da fuligem, que é produzida durante a queima de combustíveis e outros materiais. Por isso, HPAs petrogênicos de baixo peso molecular são, geralmente, imediatamente degradados por microorganismos, enquanto os HPAs de maior peso molecular tendem a ser removidos da coluna d'água por sedimentação (BURGUESS et al., 2003).

Pelas razões mencionadas acima, testemunhos de sedimento datado podem representar um registro histórico da entrada destas substâncias nestes sistemas. Para se obter uma compreensão melhor da dispersão e distribuição de poluentes como os HPAs no ambiente e para se desenvolver medidas remediadoras eficazes contra a sua acumulação, a análise de testemunhos de sedimento tem sido amplamente empregada, à fim de elucidar suas tendências históricas. Por essa razão, trabalhos assim foram realizados em diferentes países, incluindo no Brasil (WAKEHAM et al., 1980a;b ; JAPENGA et al., 1988; CHIARENZELLI et al., 2001; MASUNAGA et al., 2001; ROSE; RIPPEY, 2002; HOSOMI et al., 2003; ZHANG; JIANG, 2005; RICKING et al., 2005). Recentemente, Sanders (2005) realizou a datação de testemunhos de sedimentos superficiais empregando os radionuclídeos  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{137}\text{Cs}$ , a fim de reconstruir as tendências de acumulação de mercúrio, considerado um contaminante de origem antrópica, na baía de Guaratuba, litoral do Paraná. Com base nestes dados, torna-se possível reconstruir também as tendências de acúmulo de HPAs nesta região.

### 3.3 ASPECTOS ANALÍTICOS

No que tange à parte analítica, diversas técnicas para a determinação destas substâncias em amostras de sedimentos são empregadas por diferentes autores. A

premissa universal, entretanto, é que rigorosos procedimentos de limpeza são utilizados, de forma que todos os instrumentos laboratoriais que entrem em contato com as amostras devem ser descontaminados e armazenados sob condições livres desses poluentes. Para o armazenamento das amostras, se um tempo muito longo for necessário, estas devem ser mantidas em local escuro e sob baixas temperaturas (SIMPSON et al., 1995; FILIPKOWSKA et al., 2005; OREN et al., 2006). Para uso imediato, as amostras são freqüentemente armazenadas em torno de 4°C (ROSE; RIPPEY, 2002; TORRES et al., 2002).

Diferentes técnicas de extração e combinação de reagentes têm sido empregadas. Considerando que uma amostra pode conter, além da fração de interesse, diversas outras substâncias, e que isso irá refletir na variabilidade da polaridade dos analitos, é necessário utilizar um solvente orgânico ou uma mistura de solventes orgânicos de polaridade intermediária, tal como acetona, benzeno, acetonitrila, hexano, etc. Alguns autores empregam éter dietílico, éter de petróleo, diclorometano, ou uma combinação destes. Tais métodos são discutidos, por exemplo, em Oren et al. (2006), Burkhardt et al. (2005), Torres (1998), Noordkamp et al. (1997) e Simpson et al. (1995).

Variados procedimentos de extração são também empregados, variando desde a extração tradicional à Soxhlet, extração à quente, até o uso de microondas, ultra-som, extração à líquido pressurizado, com fluido supercrítico, etc. Brito et al. (2005), Burkhardt et al. (2005), Noordkamp et al. (1997), Reimer; Suarez (1995), Japenga et al. (1988), dentre outros, discutem detalhadamente estes procedimentos. Burkhardt et al. (2005), por exemplo, comparam a extração a líquido pressurizado, seguindo metodologia desenvolvida pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos, com a Soxhlet tradicional. Neste trabalho, relatam que o primeiro método tem vantagens sobre o segundo, uma vez que resulta em redução do tempo de extração, redução de volume de solventes e mais automação. Loeper (1995) se refere à extração com fluido supercrítico como uma técnica que possivelmente substituirá a extração clássica com solventes orgânicos, visto que também tem vantagens como aceleração do processo de extração, baixas temperaturas de trabalho, eliminação de solventes perigosos e a possibilidade de descartar a etapa de concentração, a qual sucede a extração. Entretanto, do ponto de vista da difusão de novas tecnologias e substituição de métodos já bem consolidados, parece que a extração com Soxhlet ou ultra-som permanecerão as formas mais comuns de se realizar esta etapa ainda

por algum tempo, já que são formas mais simples e baratas, no que diz respeito à instrumentação empregada.

Uma vez que o extrato tenha sido obtido, ainda é necessário realizar uma limpeza para purificação do material. Isto se faz necessário por que outras substâncias podem ser co-extraídas, como o enxofre elementar, uma vez que este tem solubilidade em solventes orgânicos muito similar à de HPAs e pesticidas organoclorados (USEPA, 1996), e substâncias húmicas (TORRES et al., 2002; RIIS; BABEL, 1999), e podem interferir na análise subsequente. De acordo com Smedes; De Boer (1997), existem muitas formas de remoção do enxofre: por meio de uma reação do S com  $\text{SO}_3^{-2}$  para  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ , contato do S com algum metal pesado (Hg, Cu, Cd, Ag, etc.) para formar um sulfeto metálico, cromatografia de permeação com gel, e saponificação. Um método alternativo foi desenvolvido por Japenga et al. (1987), consistindo na mistura, em solução aquosa, de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mais uma quantidade de NaOH com o objetivo de aumentar a reação com o enxofre. Este material deve ser seco até que reste apenas 11% de água. Eluir o extrato através de uma coluna preenchida com este material resulta na remoção do enxofre.

Após a extração e a purificação para a remoção do enxofre e material húmico, uma etapa essencial ainda é necessária, uma vez que outros grupos de substâncias orgânicas podem ser co-extraídas juntamente com o analito de interesse, neste caso, os HPAs. O fracionamento do extrato purificado é importante, pois a injeção do mesmo diretamente no instrumento de cromatografia resultaria em dificuldades para a interpretação, tais como a sobreposição de picos, ou picos “memória” sendo co-eluídos. Frequentemente, utilizam-se colunas cromatográficas estreitas de vidro preenchidas com sílica gel previamente aquecida em estufa a  $130^\circ\text{C}$  (TORRES et al., 2002). O procedimento completo permite separar a fração de interesse, no caso os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, das outras substâncias que podem, eventualmente, estar presentes.

Finalmente, para a análise dessas substâncias, se empregam técnicas de cromatografia gasosa ou líquida. No caso dos HPAs, o uso de cromatografia gasosa (GC) com um detector de ionização por chama (FID), acoplado a um espectrômetro de massa (MS), ou cromatografia à líquido de alto desempenho (HPLC) com detector de fluorescência ou de UV é mencionado em diferentes trabalhos (FILIPKOWSKA et al., 2005; BRITO et al., 2005; RAMOS et al., 2000; LETELLIER et al., 1999; SIMPSON et al., 1995).

Conforme Loeper (1995), padrões químicos são necessários tanto para a calibração de instrumentos, bem como para a preparação de amostras de controle do método e adição em amostras. Eles são parte integral da análise, uma vez que proporcionam os dados necessários para a identificação e quantificação de contaminantes químicos. Para o fim de certificar as análises, algumas instituições, agências ou laboratórios, tais como a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), o Instituto para Estudos Ambientais (RIZA, Holanda) e o Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST, Gaithersburgh, EUA), fornecem materiais de referência para a análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Ainda com relação ao controle de qualidade, é necessário definir o limite de detecção (LD), o qual é geralmente calculado com base nos níveis de background laboratoriais, com estes sendo determinados pela análise dos brancos. Dessa maneira, o LD é estabelecido como sendo três vezes o desvio padrão das concentrações observadas nos brancos (BRITO et al., 2005; COVACI et al., 2005).



#### **4 ÁREA DE ESTUDO**

A baía de Guaratuba é um estuário encaixado na planície costeira do litoral do Paraná. Está localizada no litoral sul do Estado ( $25^{\circ} 51,80'S$ ;  $48^{\circ} 38,20'W$ ). A baía tem uma área de  $48,57 \text{ km}^2$ , sendo delimitada na margem sul pelo município de Guaratuba, o qual possui uma população de 33.058 habitantes, e na margem norte pelo município de Matinhos, com população de 32.240 habitantes (IBGE, 2006) (figura 2).

O município de Guaratuba, propriamente dito, possui uma área de  $1.316,5 \text{ km}^2$ , dos quais 99,2% deste total (cerca de  $1.306 \text{ km}^2$ ) fazem parte da Área de Proteção Ambiental de Guaratuba, criada pelo Decreto Estadual 1.234, de 27 de março de 1992, que abrange ainda, parte dos municípios adjacentes de Matinhos, Tijucas do Sul, São José dos Pinhais, Morretes e Paranaguá. A APA de Guaratuba, com  $1.995,86 \text{ km}^2$ , compreende boa parte do litoral centro-sul do Estado do Paraná, da região da Serra do Mar e uma porção do Primeiro Planalto Paranaense. O município de Guaratuba abriga outros dois parques, o Parque Estadual do Boguaçu (com  $60,52 \text{ km}^2$ ), criado pelo Decreto Estadual 4.056, de 26 de fevereiro de 1998, e o Parque Estadual de Saint Hilaire-Lange (com  $250 \text{ km}^2$ , compartilhados com os municípios vizinhos de Matinhos e Paranaguá), criado pela Lei Federal 10.227, de 23 de maio de 2001 (TEIXEIRA, 2005). Estas áreas de conservação têm como objetivo proteger recursos hídricos e ecossistemas importantes como manguezais, restingas e mata atlântica, além de incentivar o desenvolvimento regional, por meio da conservação e uso sustentável dos recursos naturais.

A agricultura é uma das principais atividades econômicas da região, destacando-se o cultivo de milho, mandioca, cana-de-açúcar, arroz, laranja, gengibre e banana, com este último representando a maior plantação do Estado do Paraná (TEIXEIRA, 2005; TODESCHINI, 2004). A aqüicultura também é uma importante

atividade econômica nessa região, focada principalmente no cultivo de ostras e camarão. Outras fontes de receita para o município são o turismo e esportes náuticos, especialmente no verão, e a pesca artesanal e esportiva.

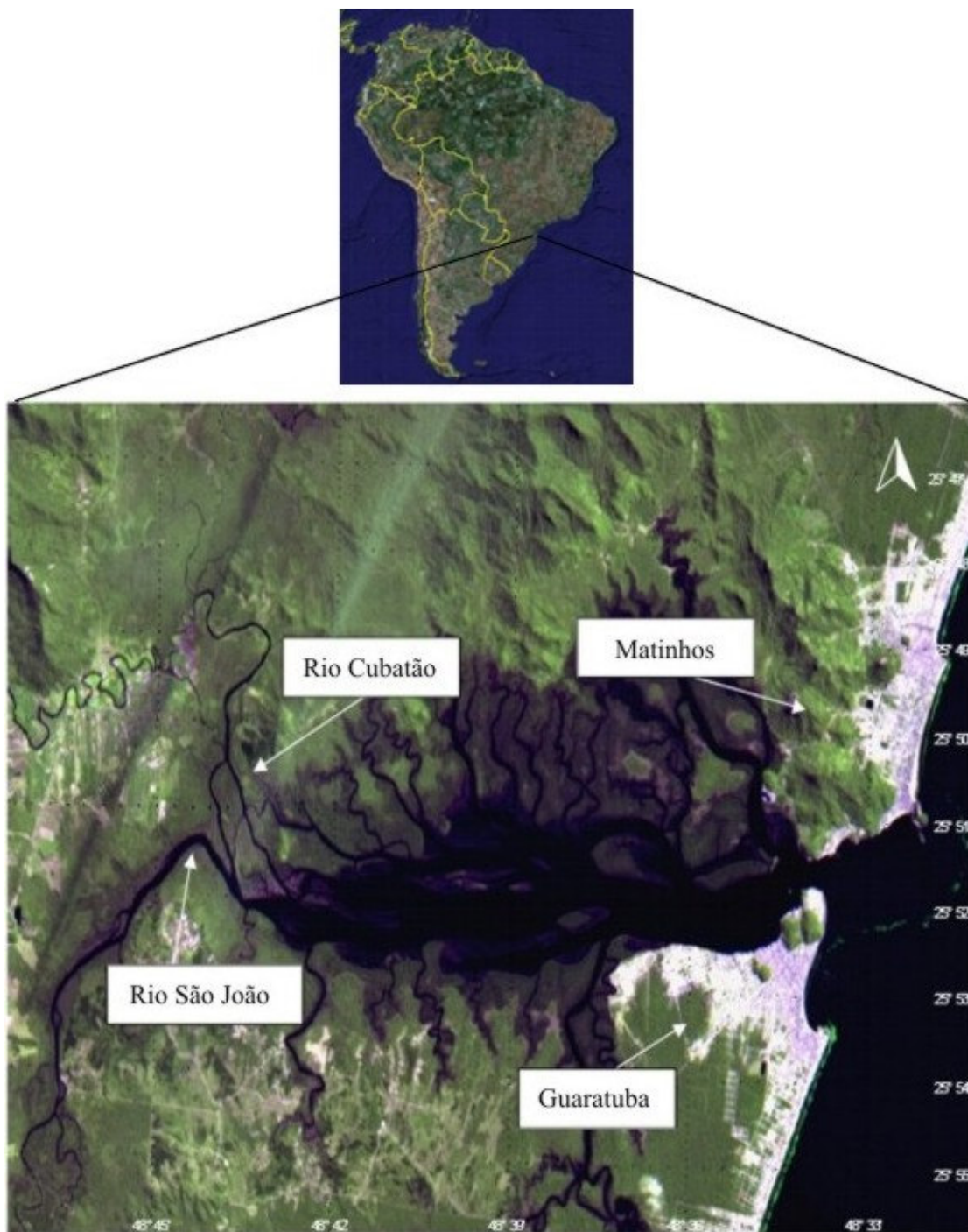


Figura 2. Localização da baía de Guaratuba. Fonte: Laboratório de Oceanografia Costeira e Geoprocessamento CEM-UFPR.

Alguns trabalhos recentes na área de estudo já mostraram a importância de se reconhecer a relação das atividades humanas com o possível impacto das mesmas sobre a região de Guaratuba (TEIXEIRA, 2005; KRUEGER, 2004; HOSTIN, 2003). Todeschini (2004), em seu estudo sobre o rio Cubatão, principal rio a descarregar suas águas na baía em questão, salienta que a utilização de produtos agroquímicos no cultivo de banana e de arroz merece atenção especial, pois há a possibilidade de estar contaminando os cursos de água da região.

O uso de pesticidas na agricultura local é notório (TODESCHINI, 2004). Isto, aliado à pressão provocada pelo crescimento urbano e pelas atividades humanas nos arredores da área de estudo, pode contribuir para o despejo tanto de pesticidas como de HPAs no interior da baía, visto que estes últimos podem ser produzidos em queimadas, um procedimento ainda bastante empregado nas lavouras brasileiras

Esta baía recebe água doce proveniente de uma bacia de drenagem de 1.724 km<sup>2</sup>, composta por dois rios principais, Cubatão e São João, ambos originados na Serra do Mar. O rio Cubatão, por sua vez, apresenta considerável grau de inclinação, revelando um elevado potencial de erosão (TODESCHINI, 2004). A dragagem e o lançamento de esgotos sem tratamento ao longo dos rios, a eliminação da vegetação ciliar e a instalação de duas usinas hidroelétricas, Chaminé e Guaricana, inauguradas em 1930 e 1957, respectivamente, são outros fatores de origem antrópica que podem ter contribuído ao longo dos anos para impactar a qualidade desse estuário.

Assim, mais uma vez ressalta-se a importância do estudo dos sedimentos, por serem capazes de proporcionar um diagnóstico ambiental amplo e, no caso de testemunhos, ainda possibilitarem obter conhecimento em escala temporal da influência das atividades humanas sobre determinada região.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 AMOSTRAGEM E ACONDICIONAMENTO

Com o fim de se realizar este estudo, testemunhos de sedimentos da baía de Guaratuba foram coletados em dois pontos distintos – um na parte mais interna da baía e outro nas proximidades de sua desembocadura para o mar (tabela 3 e figura 3). Os testemunhos foram retirados com tubos de acrílico, cravados à mão sobre o sedimento. Em cada um desses pontos, propriamente, retirou-se dois testemunhos com cerca de 40 cm de profundidade, um ao lado do outro, cujas fatias foram misturadas às suas correspondentes com o propósito de se obter massa suficiente de amostras para as análises a serem realizadas.

Esses testemunhos foram então, fatiados, centímetro a centímetro, nos primeiros dez centímetros. Daí em diante, foram fatiados de dois em dois centímetros, até chegar a 30 centímetros, a partir de onde se fatiou os testemunhos de cinco em cinco centímetros, até o fim.

As amostras fatiadas foram acondicionadas em sacos plásticos e congeladas para, posteriormente, serem submetidas à determinação dos micropoluentes em questão, no Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Tabela 3. Coordenadas (UTM) dos locais de amostragem.

<b>Testemunho</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>
GT4	730428	7136734
G12	742292	7138141

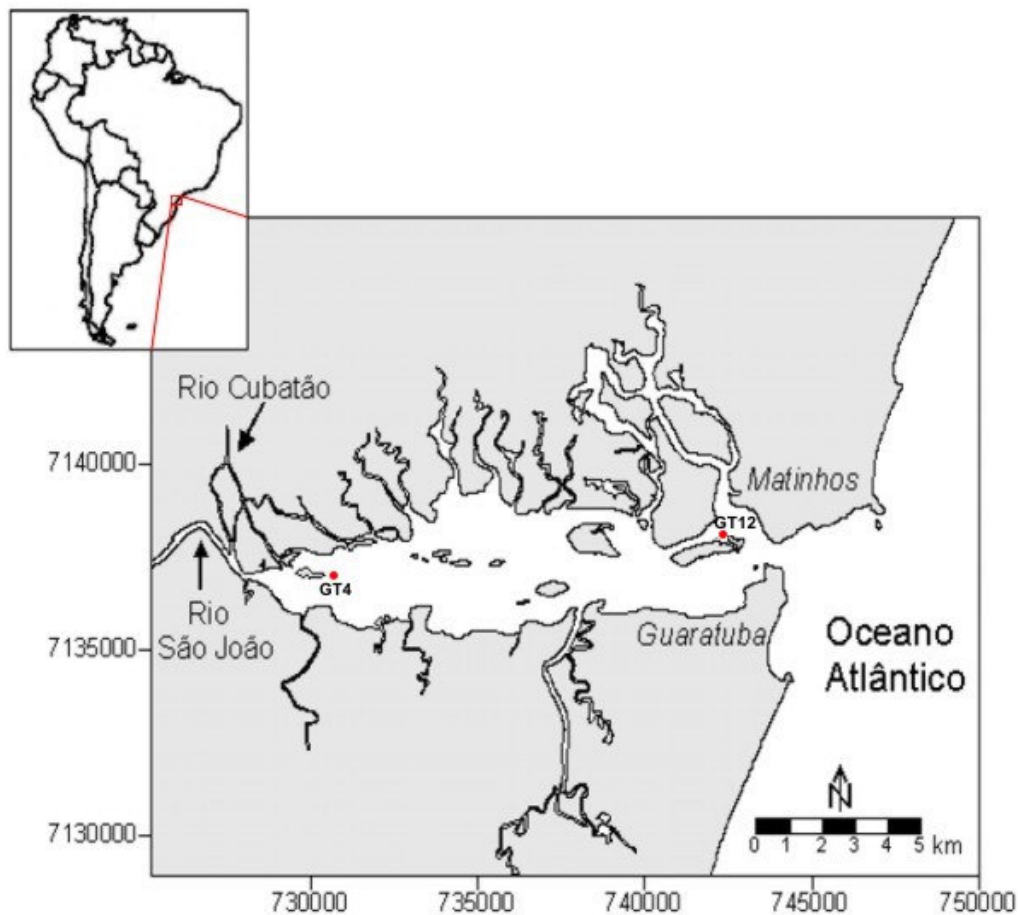


Figura 3. Localização dos pontos de amostragem dos testemunhos GT4 e GT12.

## 5.2 DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Para as análises dos HPAs, triplicatas de laboratório foram eventualmente preparadas, em amostras escolhidas ao acaso, a fim de certificar a precisão do método entre uma batelada de análises e outra. Não são preparadas triplicatas para todas as amostras em função do tempo e do custo da análise envolvidos. O método empregado nessas análises envolve quatro etapas consecutivas, adaptadas de Torres (1998) e Meire (2006), e descritas sucintamente a seguir: 1) a extração quantitativa dos poluentes da matriz; 2) a purificação do extrato, com o objetivo de remover compostos que poderiam interferir na análise instrumental (HPLC); 3) o fracionamento das substâncias contidas no extrato purificado, na fração contendo o grupo de interesse; e 4) análise por HPLC dos hidrocarbonetos.

### 5.2.1 Extração

Para extrair poluentes orgânicos de polaridade variável de uma matriz que contenha muito material orgânico, é necessário usar um solvente orgânico ou uma mistura de solventes orgânicos com polaridade intermediária (acetona, benzeno, acetonitrila, etc). Para realizar a extração das substâncias de interesse no presente estudo, utilizou-se entre 4 e 5 gramas de sedimento previamente aquecido em estufa à 40 °C, durante 24 horas, a fim de se eliminar a água das amostras. Estas, por sua vez, eram acondicionadas em tubos de vidro identificados onde, então, adicionava-se uma mistura de 12 mL de n-hexano/acetona em três diferentes momentos, com duração de 40 minutos. Em cada momento, utilizando-se um aparelho de ultra-som com banho quente (cerca de 90 °C), a extração era realizada adicionando-se uma proporção diferente dessa mistura: 1) 1:4 v/v n-hexano/acetona (3 mL de hexano e 9 mL de acetona), 2) 1:1 v/v n-hexano/acetona (6 mL de hexano e 6 mL de acetona) e 3) 4:1 v/v n-hexano/acetona (9 mL de hexano e 3 mL de acetona). Entre cada procedimento, a amostra era centrifugada e o extrato, então, transferido para balões de vidro.

### 5.2.2 Purificação

Seguindo a etapa descrita acima, o extrato obtido contém, além dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, muitos outros componentes, incluindo poluentes e macrocomponentes naturais. Dentro dos componentes naturais, há dois tipos de materiais que interferem na análise: o material húmico e o enxofre elementar. É necessário, então, fazer a purificação da amostra extraída, o que tem por finalidade remover quantitativamente esses dois tipos de interferentes. Para este fim, se empregou reagentes com ação dessulfurizante, segundo as técnicas desenvolvidas por Japenga et al. (1987).

Para esta etapa, o volume dos extratos deve ser previamente reduzido para 0,5 mL, com a finalidade de concentrar os poluentes, com o auxílio de um evaporador rotatório. Após isso, se transfere os extratos para uma coluna cromatográfica aberta, preenchida com 7 gramas de agente dessulfurizante. Este último é previamente ativado com a eluição de 15 mL de n-hexano através da coluna, o qual é então descartado. Em seguida, elui-se o extrato através da coluna, utilizando-se 20 mL de n-hexano. O eluato, já purificado, é recolhido e avolumado em balões volumétricos de 50 mL, novamente com n-hexano.

### 5.2.3 Fracionamento

O fracionamento tem como objetivo separar os analitos de interesse de outras substâncias orgânicas que ainda permanecem no extrato purificado. É um procedimento indispensável, uma vez que injetar o extrato purificado diretamente no HPLC apresenta duas desvantagens. Em primeiro lugar, o extrato purificado pode conter componentes com alto ponto de ebulição que conduzem a uma eluição incompleta, a qual provoca picos “memória” nos cromatogramas seguintes. Em segundo, o cromatograma sairá muito complexo, com picos de diferentes componentes quase coincidindo entre si. Por isso, o extrato é fracionado, de tal modo que resulta num “sub-extrato” contendo exclusivamente o grupo de poluentes de interesse.

Para este fim, 25 mL da solução obtida na etapa anterior são destinados ao preparo da fração que contém unicamente os HPAs. A seguir, estes 25 mL são evaporados para cerca de 0,5 mL, com a finalidade de concentrar as amostras, no evaporador rotatório. Em colunas cromatográficas estreitas abertas preenchidas com 3 g de sílica gel, previamente lavada com hexano e seca em estufa a 180 °C, transfere-se o extrato concentrado e utiliza-se 7 mL de hexano para a eluição. Este eluato é descartado. A seguir, utiliza-se 35 mL de solução 9:1 de hexano/éter dietílico e recolhe-se o eluato contendo os HPAs. Por fim, o volume precisa ser novamente reduzido, com o auxílio de um evaporador rotatório, transferidos para *vials*, e solubilizados em 0,5 mL de acetonitrila.

### 5.2.4 Condições cromatográficas

Para as análises de HPAs, empregou-se um cromatógrafo à líquido de alto desempenho, composto por duas bombas, LC-10AT e LC-10AS, uma coluna CLC-ODS-II (fase reversa) obtida junto à Shimadzu com 25 cm de comprimento, com diâmetro interno de 4,6 mm, partícula com 5µm e poro de 120 Å, e um detector de fluorescência da marca Shimadzu (RF-10 AxL). A fase móvel constitui uma mistura de acetonitrila/água MilliQ (80:20 v/v), com fluxo isocrático de 1,5 mL·min<sup>-1</sup>. A fim de quantificar os HPAs de interesse, o detector seguiu duas programações distintas de excitação/emissão, com a primeira podendo distinguir entre 11 HPAs, e a segunda permitindo a identificação de outros três, fenantreno, fluoranteno e benzo[g,h,i]perileno (abaixo e tabela 4).

Tabela 4. Condições de programação do detector de fluorescência para a determinação dos HPAs selecionados.

Mudança de comprimento de onda	Comprimento de onda de excitação	Comprimento de onda de emissão	HPAs detectados
	<b>Prog 1</b>	<b>Prog 1</b>	
1	255	325	naftaleno fluoreno acenaftileno
2	333	390	antraceno pireno benzo[a]antraceno
3	280	430	benzo[b]fluoranteno
4	294	404	benzo[k]fluoranteno benzo[a]pireno
5	200	200	dibenzo[ah]antraceno
6	300	500	indeno[123cd]pireno
	<b>Prog 2</b>	<b>Prog 2</b>	
1	253	350	fenantreno
2	287	462	fluoranteno
3	300	401	benzo[ghi]perileno

O programa utilizado para a integração dos cromatogramas e o cálculo da concentração dos analitos de interesse foi o Borwin 2.0<sup>®</sup>. A identificação e a quantificação dos compostos foram realizadas comparando-se o tempo de retenção e a altura de pico do cromatograma de cada composto com os de um cromatograma de uma solução padrão injetada na mesma seqüência.

Essas análises permitem definir concentrações individuais dos seguintes HPAs: naftaleno (NAF), acenaftileno (ACEN), fluoreno (FLUO), fenantreno (FEN), antraceno (ANTR), fluoranteno (FLT), pireno (PIR), benzo[a]antraceno (B[a]A), benzo[b]fluoranteno (B[b]FLT), benzo[k]fluoranteno (B[k]FLT), benzo[a]pireno (B[a]PIR), dibenzo[ah]antraceno (DB[ah]A), benzo[ghi]perileno (B[ghi]PE) e indeno[1,2,3cd]pireno (I[123cd]P), listados entre os “16 priority pollutants” pela Agência de Proteção Ambiental Americana.

A figura 4 abaixo ilustra as etapas de preparação das amostras.



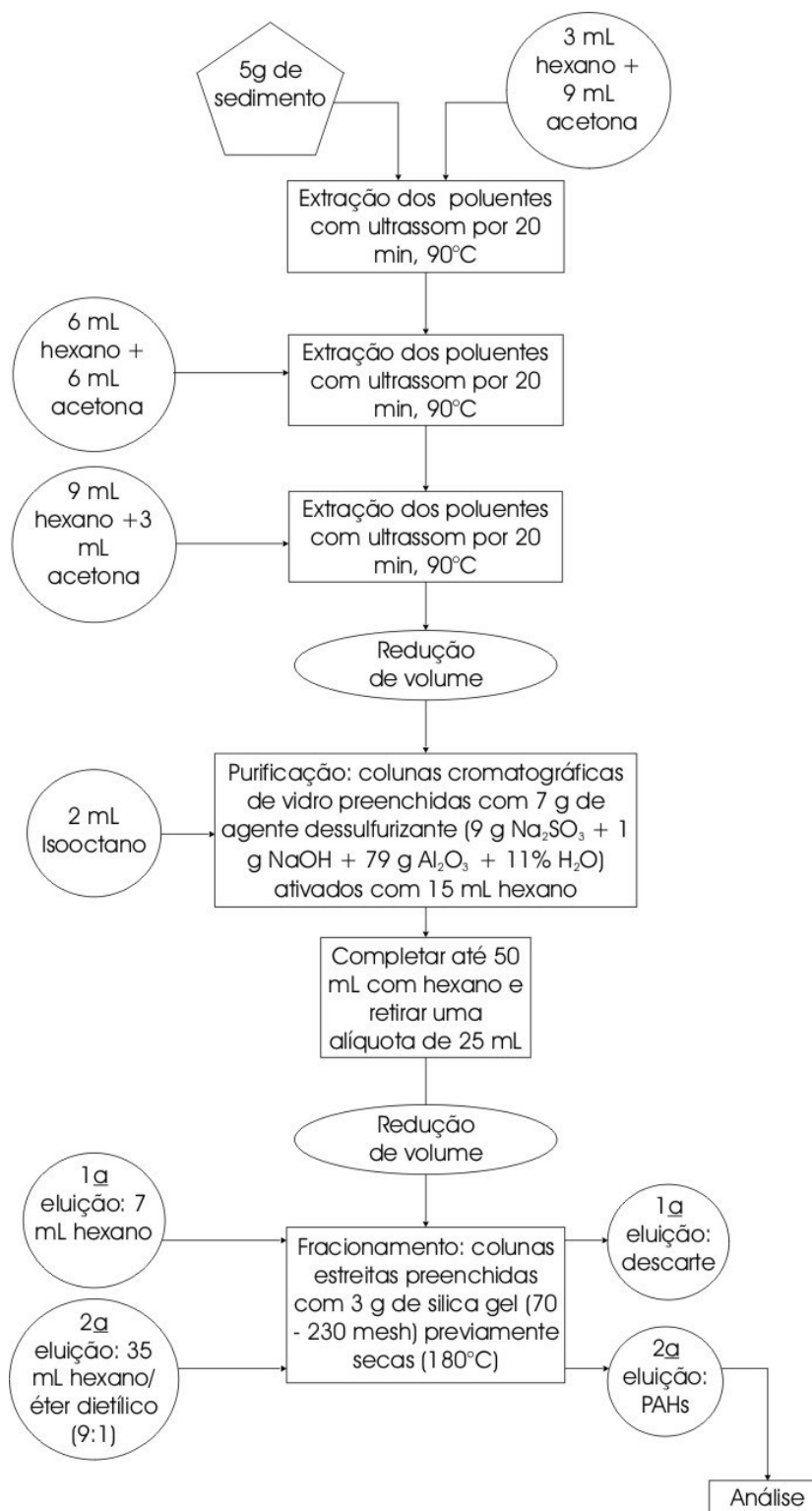


Figura 4. Fluxograma representando as etapas dos procedimentos laboratoriais.

### 5.3 TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA

Também se determinou o teor de matéria orgânica presente nos sedimentos. Inicialmente, cadinhos foram levados à mufla, a 450 °C, por cerca de 48 horas, pesando-os até alcançar um peso constante. Posteriormente, cerca de um grama de sedimento por amostra foi também levada à mufla a 450 °C, por 48 horas, a fim de realizar a quantificação pelo método gravimétrico. Os resultados foram expressos em porcentagem do peso seco das amostras.

### 5.4 QUALIDADE ANALÍTICA

A fim de demonstrar que os métodos de ensaio executados produziram resultados confiáveis e adequados, parâmetros de validação, como exatidão, precisão e limite de detecção do instrumento foram testados. Amostras de sedimento marinho para exercícios de intercalibração, provenientes da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA-417) foram analisados como material de referência (MEIRE, 2006).

#### 5.4.1 Limpeza do material

Toda a vidraria utilizada neste estudo era lavada com detergente comum em água corrente e, em seguida, imersa em banho preparado com detergente para uso laboratorial (Detertec – Vetec®) neutro a 5%, por cerca de 24 horas. Após isso, a vidraria era enxaguada com água deionizada e seca em estufa à aproximadamente 150 °C por cerca de 12 horas. A vidraria destinada a aferições volumétricas era seca em temperatura ambiente. Posteriormente, antes da preparação das amostras, toda a vidraria era limpa com acetona P.A.

#### 5.4.2 Solventes e reagentes

Os solventes e reagentes utilizados no presente estudo compreenderam os seguintes: acetona P.A. Tedia®, n-hexano (absolv) Tedia®, isooctano (absolv) Tedia®, éter dietílico Tedia®, acetonitrila (gr HPLC) Tedia®, água deionizada (MilliQ Water System®), sílica gel 60 (70-230 mesh) Merck®, óxido de alumínio Merck®, sulfito de sódio Merck®, hidróxido de sódio Merck®.

### 5.4.3 Solução padrão

A solução padrão contendo os HPAs utilizada nos experimentos é suprida pela Supelco (Sigma-Aldrich Co.) N.º 49156.

### 5.4.4 Exatidão

A exatidão do método é definida como a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como verdadeiro. A exatidão implica numa combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos (tendência). Esta tendência pode ser avaliada através da recuperação analítica, expressa pela razão entre o valor observado e o valor esperado (MEIRE, 2006; INMETRO, 2003):

$$REC_{\%} = (Conc_1 \times Conc_2^{-1}) \times 100$$

Em que  $REC_{\%}$  é o valor da recuperação analítica, expresso em porcentagem,  $Conc_1$  é o valor da concentração encontrada e  $Conc_2$  é o valor da concentração esperada. A tabela 5 dispõe os valores percentuais de recuperação encontrados para a amostra IAEA-417, conforme em Meire (2006).

Tabela 5. Recuperação analítica do método; n=3.

HPA	REC%
naftaleno	71,5
fluoreno	86,4
acenaftileno	178,9
fenantreno	89,0
antraceno	76,2
fluoranteno	83,5
pireno	93,2
benzo[a]antraceno	84,2
benzo[b]fluoranteno	98,1
benzo[k]fluoranteno	89,1
benzo[a]pireno	117,3
dibenzo[ah]antraceno	57,6
indeno[123-cd]pireno	66,7
benzo[ghi]perileno	44,6

#### 5.4.5 Precisão

Precisão é um termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre várias medidas repetidas, de uma mesma amostra, amostras semelhantes, ou padrões, em condições definidas (INMETRO, 2003). É normalmente determinada para circunstâncias específicas de medição, podendo ser avaliada em condições de repetitividade (MEIRE, 2006; INMETRO, 2003). Este parâmetro avalia o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo mensurando, efetuadas sob as mesmas condições de medição, isto é, seguindo o mesmo procedimento de medição, empregando o mesmo observador, o mesmo instrumento, o mesmo local e realizando repetições em curto espaço de tempo (INMETRO, 2003). A repetitividade do método do presente trabalho (tabela 6) está expressa em função do coeficiente de variação (CV).

Tabela 6. Repetitividade do método; n=3.

HPA	CV%
naftaleno	5,2
fluoreno	3,3
acenaftileno	3,4
fenantreno	0,5
antraceno	5,1
fluoranteno	0,6
pireno	0,7
benzo[a]antraceno	2,1
benzo[b]fluoranteno	1,2
benzo[k]fluoranteno	3,5
benzo[a]pireno	4,0
dibenzo[ah]antraceno	2,0
indeno[123-cd]pireno	7,9
benzo[ghi]perileno	4,5

#### 5.4.6 Limite de detecção

Quando se realizam medidas em amostras com baixos níveis do analito, é importante saber qual o menor valor de concentração deste que pode ser detectado pelo método. Assim, o limite de detecção expressa a concentração ou quantidade derivada da menor medida de um analito é definido como a menor concentração de

uma substância química que pode ser detectada por um procedimento analítico ou que possa ser estatisticamente diferenciada do ruído (INMETRO, 2003; MASSENA, 2003; CHASIN et al., 1998). Dessa forma, calculou-se o limite de detecção do equipamento, definido como a concentração de uma determinada substância química que produz um sinal maior que três vezes o desvio padrão do branco das amostras (MEIRE, 2006; INMETRO, 2003; MASSENA, 2003).

$$LD = 3 \times DP_{BRANCO}$$

Onde LD é o limite de detecção do equipamento e DP é o desvio padrão. Abaixo, estão apresentados os limites de detecção para os 14 hidrocarbonetos analisados.

Tabela 7. Limite de detecção para os 14 HPAs estudados, em  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .

HPA	LD
naftaleno	2,073
fluoreno	0,225
acenaftileno	1,573
fenantreno	0,166
antraceno	0,615
fluoranteno	3,823
pireno	0,303
benzo[a]antraceno	0,757
benzo[b]fluoranteno	0,341
benzo[k]fluoranteno	0,066
benzo[a]pireno	0,042
dibenzo[ah]antraceno	0,213
indeno[123-cd]pireno	0,032
benzo[ghi]perileno	0,072

## 5.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os valores das concentrações de cada HPA, para cada amostra de sedimento geram muitos dados, o que os torna difíceis de serem compreendidos olhando-se uma simples tabela. Por essa razão, buscou-se empregar alguns métodos estatísticos que pudessem tornar mais visíveis as relações entre os HPAs

encontrados. Para essa finalidade, a análise estatística multivariada costuma ser freqüentemente utilizada, uma vez que avaliar individualmente a correlação existente para cada dois compostos não permite abranger toda a complexidade envolvendo a geração e dispersão dos HPAs. Assim, se optou por realizar dois testes estatísticos, com o auxílio do programa STATISTICA 6.0, StatSoft Inc. (2001).

Primeiro, utilizou-se a análise de *cluster*, na qual as concentrações de HPAs nas amostras de GT4 e GT12, respectivamente, foram agrupadas de modo hierárquico, empregando-se o algoritmo de agrupamento em árvore (ligação completa, distâncias euclidianas), sem transformação dos dados.

Por último, a fim de se relacionar os HPAs com possíveis fontes, bem como verificar a contribuição de fontes distintas para todas as amostras de sedimento, utilizou-se um modelo de Análise de Componentes Principais (ACP). O modelo de ACP adotado teve autovalores  $> 1,0$  até o quarto componente principal (CP), ou fator, indicando que a variância explicada no conjunto de dados se estendia até este CP (SHESKIN, 2004; YUNKER et al., 1999). Em função de os dois primeiros CPs representarem metade (ou mais) de toda a variância, maior atenção será dada apenas a estes dois.

Nos procedimentos acima, se comparou os resultados produzidos utilizando-se os dados brutos e normalizados pela maior concentração detectada para cada composto. Os resultados não diferiram de maneira expressiva, de modo que se optou por utilizar neste trabalho os resultados conforme gerados pelos dados brutos.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA NOS TESTEMUNHOS

Abaixo, são apresentados os perfis de matéria orgânica (em % do peso seco de sedimento) com relação à profundidade, observados no presente estudo (figuras 5 e 6).

Pode-se observar que a matéria orgânica segue uma tendência de aumento com a profundidade. Em campanha anterior, Sanders (2005) coletou testemunhos nos mesmos locais (pontos georreferenciados), a fim de realizar a datação dos sedimentos empregando os radionuclídeos  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{137}\text{Cs}$  e de avaliar as taxas de acumulação de mercúrio no estuário.

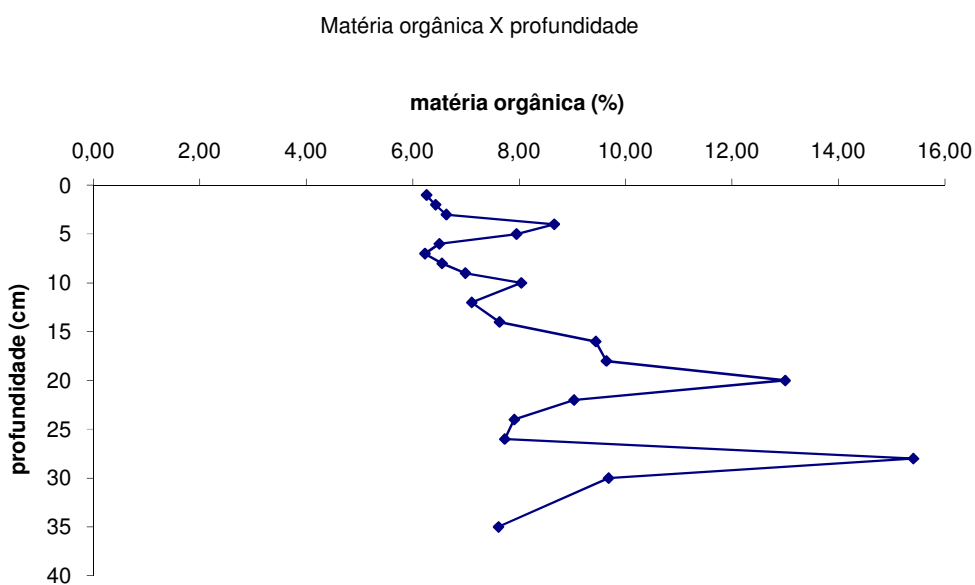


Figura 5. Teor de matéria orgânica no testemunho GT4.

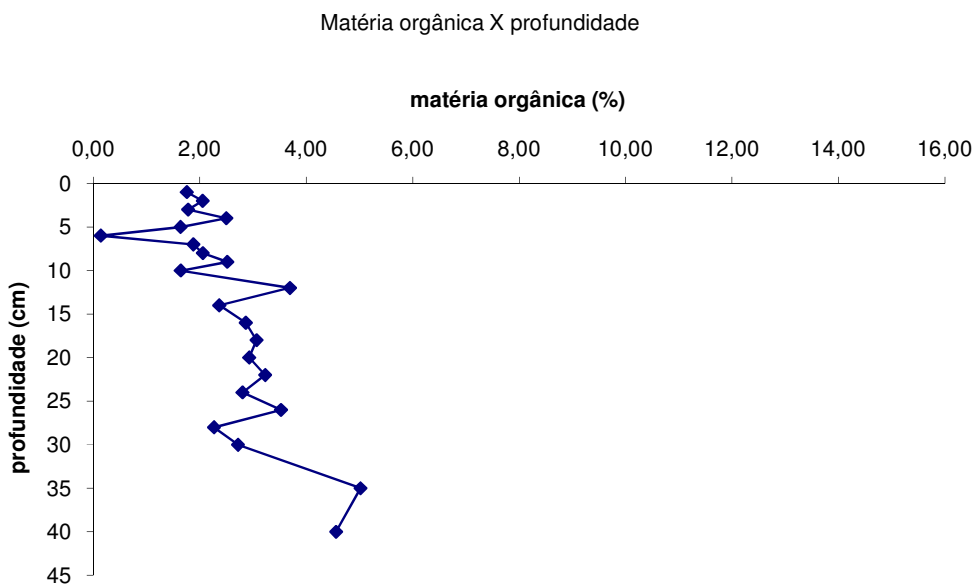


Figura 6. Teor de matéria orgânica no testemunho GT12.

O mesmo autor realizou, ainda, a análise granulométrica e do teor de matéria orgânica nos sedimentos, além da análise dos metais Fe e Mn. Com relação à granulometria, a parte interna do estuário (GT4) apresenta um teor maior de finos (silte e argila), enquanto que a parte próxima à saída para o mar apresenta uma proporção maior de areia e cascalho, inclusive (tabelas 8 e 9). Os valores de matéria orgânica encontrados no presente estudo e os relatados por Sanders (2005) mostram concordância em termos de ordem de grandeza. Pequenas diferenças podem ser devido à diferença na resolução de amostragem realizada entre estes dois trabalhos, feita de cinco em cinco centímetros pelo autor citado.

Tabela 8. Granulometria referente ao ponto interior do estuário (GT4), segundo Sanders (2005).

Prof (cm)	Classificação	Cascalho (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	MO (%)
0-5	Silte grosso	0	65,2	20,03	14,76	11,34
5-10	Silte grosso	0	66,66	20,84	12,5	10,36
10-15	Silte grosso	0	73,28	15,41	11,3	8,66
15-20	Silte grosso	0	72,37	18,42	9,21	8,01
20-25	Areia muito fina	0	77,90	17,08	5,02	11,74
25-30	Areia muito fina	8,10	74,35	12,38	5,16	7,12
30-35	Areia média	15,70	76,21	6,07	2,023	6,41



Além disso, se buscou observar o grau de correlação da matéria orgânica com os hidrocarbonetos. No entanto, ambos os testemunhos GT4 e GT12 apresentaram baixa correlação, com coeficientes  $r=0,157$  ( $r^2=0,0249$ ) e  $r=0,494$  ( $r^2=0,2445$ ), respectivamente. Pode-se perceber isto também pelos gráficos de regressão apresentados a seguir (figuras 7 e 8).

Tabela 9. Granulometria referente ao ponto mais externo do estuário (GT12), segundo Sanders (2005).

Prof (cm)	Classificação	Cascalho (%)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	MO (%)
0-5	Areia muito fina	0	89,9	5,05	5,05	2,73
5-10	Areia fina	0	87,92	10,07	2,01	3,30
10-15	Areia muito fina	0	87,51	6,24	6,244	3,00
15-20	Areia muito fina	0,42	85,35	10,17	4,07	3,75
20-25	Areia muito fina	1,47	88,33	7,15	3,06	4,01
25-30	Areia média	23,04	67,78	6,12	3,06	3,82
30-35	Areia muito fina	4,48	81,47	9,03	5,09	4,06
35-40	Areia muito fina	7,65	76,22	10,08	6,05	4,70

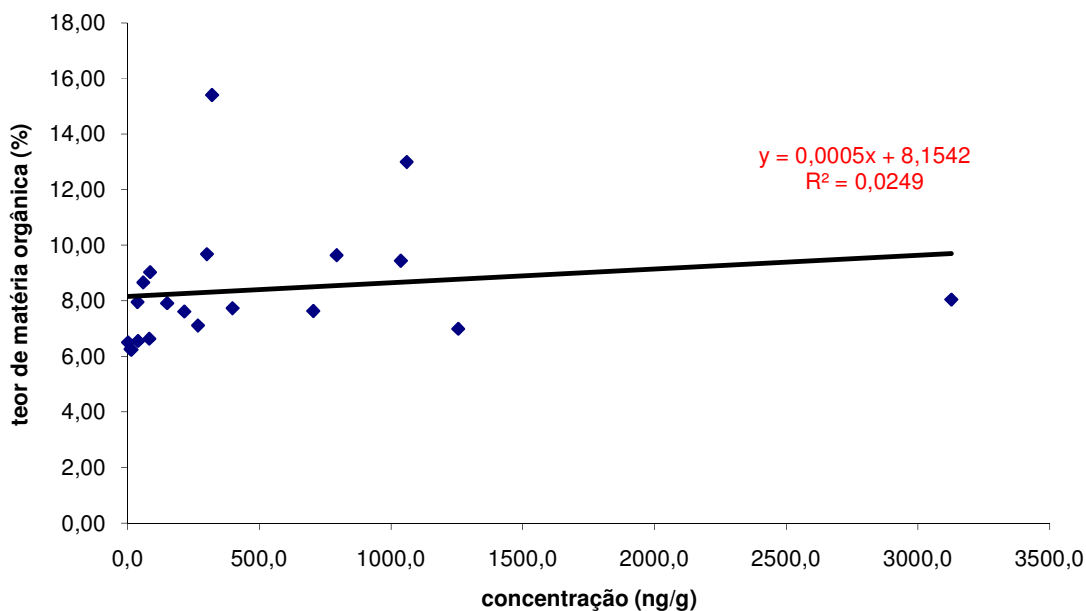


Figura 7. Relação entre a matéria orgânica e a concentração total de HPA's, no testemunho GT4.

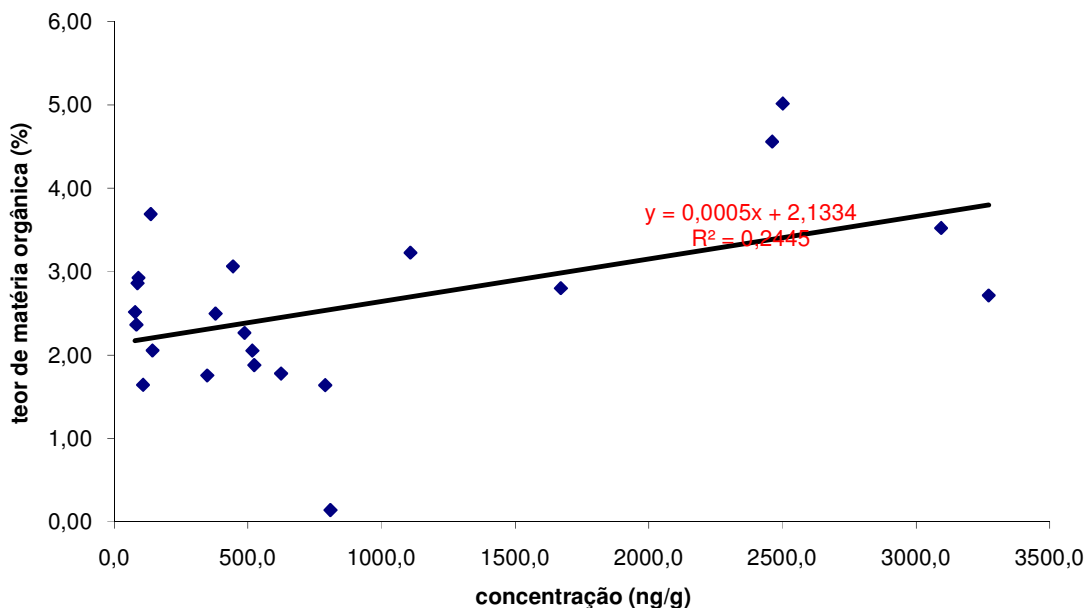


Figura 8. Relação entre a matéria orgânica e a concentração total de HPAs, no testemunho GT12.

Isto, contudo, não contradiz necessariamente a afirmação de que os HPAs têm afinidade pela matéria orgânica. Apenas indica que a deposição e/ou formação dos HPAs deve ter ocorrido independentemente do teor disponível de M.O. em suspensão e no momento da deposição no sedimento. Isto é, a entrada de HPAs no sistema pode não ter sido concomitante com a de M.O., acontecendo em momentos em que havia menor chegada ou menor deposição de matéria orgânica no ambiente.

## 6.2 CONCENTRAÇÃO E PADRÃO DE HPAs NOS TESTEMUNHOS

O resultado de todos os quatorze HPAs analisados em GT4 e GT12 pode ser observado nas tabelas 10 e 11, respectivamente, com valores de concentração (ng/g de peso seco de sedimento) em função da profundidade. Valores do teor de matéria orgânica deste trabalho e HPAs totais (soma das concentrações de HPAs para uma amostra) também são apresentados nestas tabelas.

Pode-se notar um padrão com relação aos HPAs, em termos de abundância de HPAs individuais. O fenantreno costuma ser o mais freqüente, representando, na maioria das vezes, mais de cinquenta por cento do valor total, e atingindo valor em torno de 90% em GT4 entre 20 e 22 centímetros de profundidade. Essa contribuição é especialmente alta na base de ambos os testemunhos, em que a freqüência

relativa de fenantreno em comparação aos demais HPAs costuma ser maior. As figuras 9 e 10 ilustram a abundância relativa de cada HPA nos testemunhos analisados.

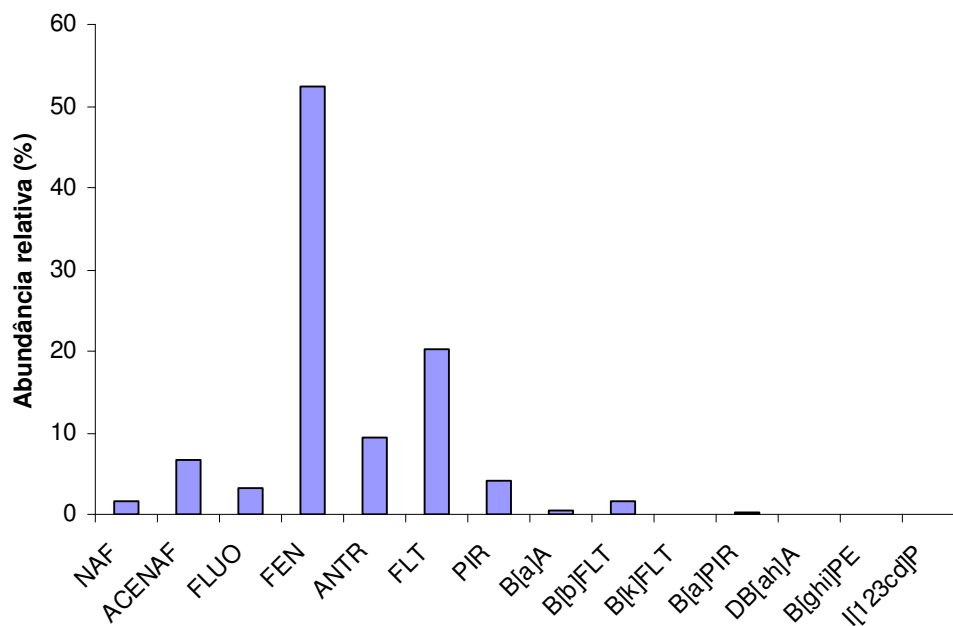


Figura 9. Abundância relativa de cada HPA analisado no testemunho GT4.

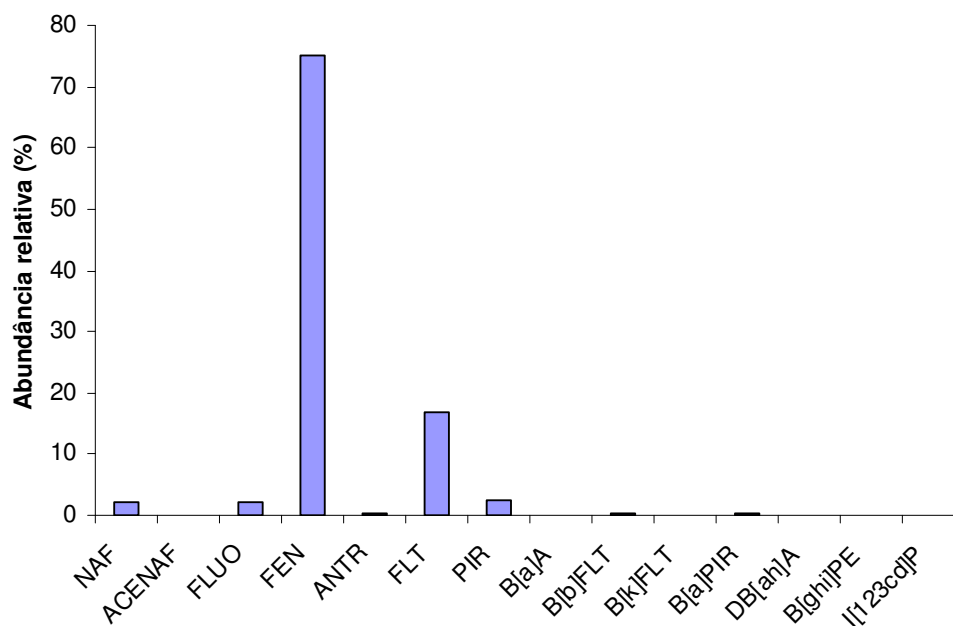


Figura 10. Abundância relativa de cada HPA analisado no testemunho GT12.

Tabela 10. Concentrações de HPAs individuais no testemunho GT4, em ng.g<sup>-1</sup> de sedimento seco.

Prof (cm)	NAF	ACEN	FLUO	FEN	ANT	FLT	PIR	B[a]A	B[b]FLT	B[k]FLT	B[a]PIR	DB[ah]A	B[ghi]PE	I[123cd]P	M.O. (%)	ΣHPAs
0-1	<LD	<LD	6,5	ND	<LD	ND	3,3	<LD	0,6	<LD	0,1	ND	ND	ND	6,26	10,5
1-2	<LD	ND	<LD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6,43	-
2-3	<LD	ND	0,2	60,3	6,2	<LD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,1	ND	6,63	68,8
3-4	17,6	ND	0,4	29,5	1,3	<LD	1,8	1,1	ND	0,1	ND	ND	0,3	ND	8,66	52,2
4-5	7,6	<LD	<LD	18,5	2,5	<LD	<LD	ND	0,6	ND	ND	ND	0,3	ND	7,95	29,5
5-6	ND	ND	<LD	ND	ND	<LD	ND	<LD	1,3	<LD	0,2	ND	ND	ND	6,50	1,5
6-7	ND	ND	9,9	3,7	ND	ND	ND	ND	ND	<LD	ND	ND	0,2	ND	6,23	13,8
7-8	ND	ND	7,9	26,7	ND	<LD	<LD	ND	ND	ND	ND	ND	0,2	ND	6,55	34,9
8-9	<LD	<LD	<LD	859,6	4,8	362,1	20,4	ND	5,6	1,2	0,9	ND	ND	ND	6,99	1254,5
9-10	<LD	644,6	<LD	788,6	897,3	470,2	199,0	32,1	87,4	1,8	5,7	ND	ND	ND	8,04	3126,8
10-12	23,1	11,4	22,8	158,2	1,5	41,9	7,7	<LD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7,11	266,6
12-14	10,1	ND	28,6	472,8	6,3	165,0	20,9	ND	ND	ND	0,6	ND	ND	ND	7,63	704,3
14-16	1,8	ND	35,2	594,6	6,9	332,7	27,4	2,3	10,8	0,6	1,7	ND	ND	ND	9,44	1014,0
16-18	<LD	ND	37,7	520,2	2,2	211,5	18,9	<LD	1,4	0,4	1,0	ND	ND	ND	9,64	793,2
18-20	3,9	ND	127,1	567,2	8,2	244,9	64,8	8,9	30,9	1,1	2,3	ND	ND	ND	13,00	1059,2
20-22	6,5	ND	<LD	77,4	<LD	<LD	<LD	ND	ND	ND	ND	0,2	0,7	ND	9,03	84,8
22-24	22,9	ND	4,0	118,8	<LD	<LD	2,8	ND	ND	ND	ND	ND	1,2	ND	7,91	149,7
24-26	26,3	ND	9,1	294,4	1,0	60,2	5,1	ND	ND	ND	ND	ND	1,9	ND	7,73	398,0
26-28	23,0	ND	3,4	245,4	<LD	44,1	3,3	ND	ND	ND	<LD	ND	1,1	ND	15,41	320,2
28-30	ND	ND	<LD	251,5	<LD	46,4	2,1	ND	ND	ND	ND	ND	0,9	ND	9,68	300,9
30-35	19,0	ND	26,0	137,4	ND	<LD	<LD	ND	31,7	ND	ND	ND	0,8	ND	7,61	214,8

NAF – naftaleno; ACEN – acenaftileno; FLUO – fluoreno; FEN – fenantreno; ANT – antraceno; FLT – fluoranteno; PIR – pireno; B[a]A – benzo[a]antraceno; B[b]FLT – benzo[b]fluoranteno; B[k]FLT – benzo[k]fluoranteno; B[a]PIR – benzo[a]pireno; DB[ah]A – dibenzo[a,h]antraceno; B[g,h,i]PE – benzo[g,h,i]perileno; I[123cd]P – indeno[1,2,3-c,d]pireno; M.O. – matéria orgânica; ΣHPAs – total de HPAs; <LD – abaixo do limite de detecção; ND – não detectado.

Tabela 11. Concentrações de HPAs individuais no testemunho GT12, em ng.g<sup>-1</sup> de sedimento seco.

Prof (cm)	NAF	ACENAF	FLUO	FEN	ANT	FLT	PIR	B[a]A	B[b]FLT	B[k]FLT	B[a]PIR	DB[ah]A	B[ghi]PE	I[123cd]P	M.O. (%)	ΣPAHs
0-1	3,2	<LD	ND	281,4	ND	60,9	ND	ND	1,6	0,2	ND	ND	1,5	ND	1,76	348,8
1-2	40,2	ND	ND	406,6	ND	65,8	ND	ND	1,1	0,2	ND	ND	1,7	1,8	2,05	517,3
2-3	107,5	ND	ND	380,9	<LD	131,9	ND	ND	3,2	<LD	ND	ND	1,2	ND	1,78	624,8
3-4	ND	ND	17,0	294,6	2,3	52,1	10,8	<LD	0,9	0,1	0,1	0,3	1,3	ND	2,50	379,6
4-5	48,6	ND	ND	619,2	ND	119,6	ND	<LD	0,7	0,2	0,1	ND	1,7	ND	1,64	790,0
5-6	74,5	ND	ND	595,0	ND	136,0	ND	ND	1,4	0,3	ND	ND	2,2	ND	0,14	809,4
6-7	<LD	ND	12,1	363,1	<LD	143,3	5,8	ND	ND	ND	0,1	ND	ND	ND	1,88	524,5
7-8	10,4	ND	12,4	77,8	<LD	36,9	5,7	<LD	ND	ND	0,1	ND	0,6	ND	2,06	143,9
8-9	ND	ND	6,3	48,9	ND	19,4	2,6	<LD	0,7	ND	0,1	ND	0,4	ND	2,52	78,5
9-10	<LD	ND	9,7	65,5	<LD	28,3	4,6	<LD	ND	ND	0,1	ND	0,5	ND	1,64	108,6
10-12	2,2	ND	13,7	78,9	<LD	35,8	6,1	<LD	ND	ND	0,1	ND	0,6	ND	3,69	137,4
12-14	4,0	ND	18,6	40,4	<LD	16,2	3,0	<LD	0,8	ND	0,1	ND	0,5	ND	2,36	83,8
14-16	9,1	ND	20,8	36,2	<LD	16,1	4,1	<LD	0,8	ND	0,1	ND	0,5	ND	2,86	87,8
16-18	8,2	ND	28,0	127,7	4,4	146,4	33,9	<LD	8,7	0,6	83,5	ND	3,6	ND	3,07	445,1
18-20	20,2	ND	23,8	ND	2,0	ND	25,5	<LD	10,8	0,5	1,6	ND	3,6	3,3	2,93	91,2
20-22	8,3	ND	11,7	952,9	1,3	121,4	13,1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3,23	1108,8
22-24	33,4	ND	47,3	1300,7	4,1	244,6	41,3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,80	1671,2
24-26	15,6	ND	23,9	2774,1	5,3	158,1	116,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3,52	3093,9
26-28	17,0	ND	32,2	327,1	1,4	92,3	18,1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,27	488,1
28-30	18,3	ND	58,1	2320,9	12,8	791,0	71,1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,72	3272,1
30-35	12,6	ND	40,4	2102,2	5,2	269,2	72,1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5,02	2501,7
35-40	<LD	ND	64,8	1661,5	12,4	663,2	59,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4,56	2461,8

O litoral nas proximidades de Guaratuba ainda hoje não é densamente povoado, conforme dados do IBGE (2006). A isto, soma-se o fato de que a cidade de Guaratuba, propriamente dita, era consideravelmente isolada do restante do Estado do Paraná, até a implantação da estação de “*ferry-boat*” em 1960 (DER, 1996), entre as cidades de Matinhos e esta. As atividades agrícolas, ao menos numa proporção acentuada, também só tiveram início na década de 1960 (RIBEIRO, 2005). Estes dados sugerem que não se deve esperar uma contaminação significativa de HPAs em função de atividades antrópicas anteriores a esta data, principalmente de HPAs petrogênicos.

As figuras 9 e 10 também revelam nitidamente que o fenantreno é significativamente o HPA mais abundante. Processos de combustão ou derrame de petróleo e derivados costumam resultar numa produção/contribuição mais ou menos equilibrada de outros HPAs, sem discrepâncias significativas nas concentrações entre os isômeros (WILLIAMS et al., 1986; MASCLET et al., 1987; NELSON et al., 1988; COLOMBO et al., 1989).

Com relação aos perfis de HPAs totais nos sedimentos, Gschwend; Hites (1981) observaram, em sedimentos marinhos e lacustres do nordeste dos Estados Unidos, que fluxos de HPAs de aproximadamente 50 anos atrás eram até 2-3 vezes maiores e que fluxos em torno de 1900 eram 5-10 vezes menores do que o presente. Conforme os autores, este registro histórico de HPAs mostra claramente que as atividades do homem ao longo do século passado resultaram num aporte de HPAs para o ambiente. Além disso, segundo os mesmos, estes dados sustentam a conclusão de que a energia derivada do uso de carvão contribui muito mais para a poluição de HPAs do que a energia obtida a partir de óleo ou gás.

Entretanto, Yang; Chen (2004) apresentam evidências contrárias a esta idéia. Analisando amostras do ar coletadas no subúrbio de Taiwan de cinco fontes emissoras, os autores relatam uma contribuição de 49%, 14%, 22%, 12% e 2% na emissão de HPAs, proveniente de veículos, combustão de óleo pesado, combustão de gás natural, combustão de carvão e combustão de diesel, respectivamente, estes últimos empregados em indústrias e usinas locais.

No Brasil, em particular, um aspecto válido de menção é que o uso de carvão mineral em larga escala nunca foi o caso, uma vez que o país tem um histórico de possuir uma matriz energética diversificada, e especialmente derivada da hidroeletricidade. Além disso, na Europa e América do Norte o carvão costumava ser

muito empregado no aquecimento das casas, em virtude de os invernos serem freqüentemente mais rigorosos.

Ainda, o Brasil teve um forte impulso industrial somente a partir das décadas de 50 e 60, de forma que, antes disso, era um país essencialmente agrícola, principalmente no interior e distante do eixo Rio-São Paulo. Assim, se pode imaginar que HPAs de origem antrópica anteriores a este período, devem estar predominantemente ligadas ao cultivo de lavouras e à ocupação de áreas rurais (com a freqüente queima das matas para delimitar terras e plantio).

Por essa, entre outras razões, é de se esperar que o perfil de HPAs observado em sedimentos no Brasil não siga necessariamente a tendência observada em tantos estudos provenientes de regiões do hemisfério norte. No caso de Guaratuba, os perfis de HPAs nos testemunhos GT4 e GT12 podem ser observado nas figuras 11 e 12, com relação à profundidade e à data aproximada, conforme Sanders (2005). Para comparação, fenantreno e fluoranteno, os HPAs mais abundantes, também são mostrados.

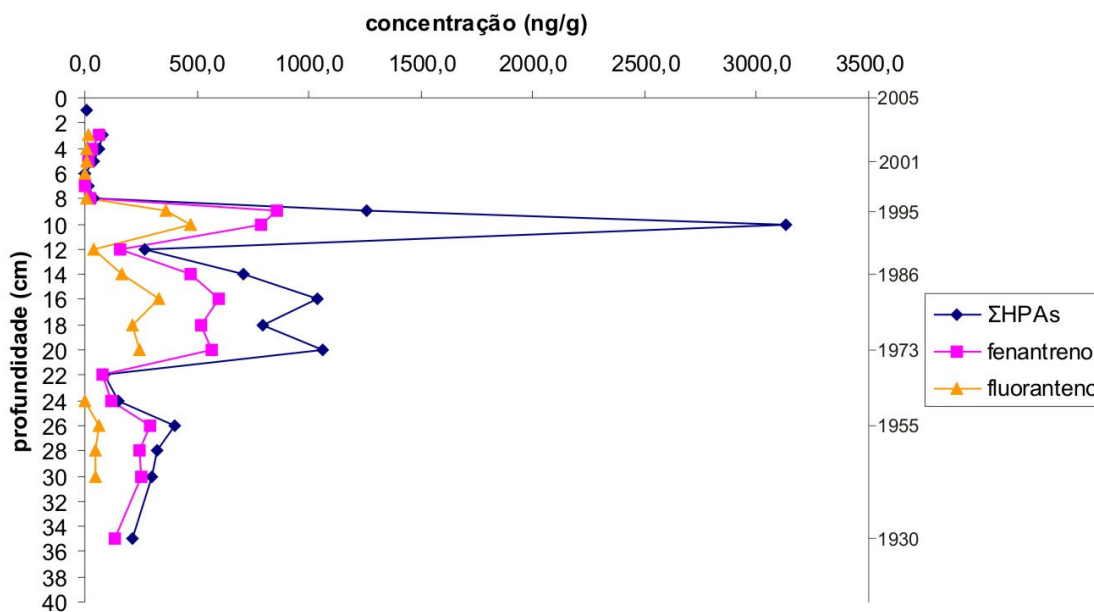


Figura 11. Distribuição de fenantreno, fluoranteno e do somatório dos HPAs, com relação à profundidade e à data aproximada, em GT4.

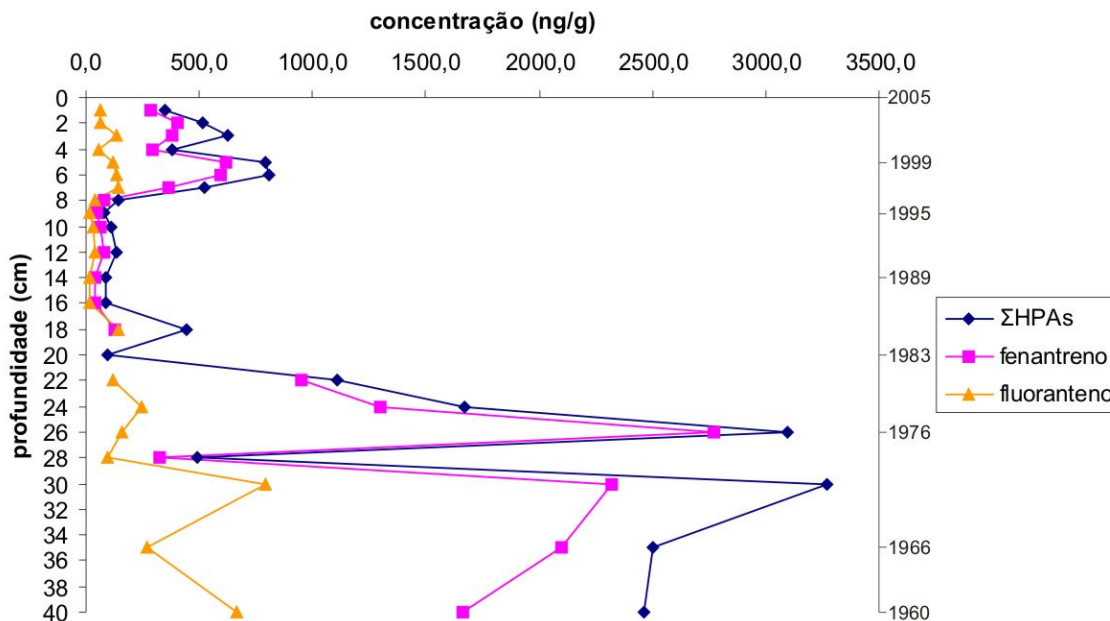


Figura 12. Distribuição de fenantreno, fluoranteno e do somatório dos HPA's, com relação à profundidade e à data aproximada, em GT12.

As concentrações totais nos testemunhos GT4 e GT12 variaram entre ND (não detectado) e  $3126,8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $78,5\text{-}3272,1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente (tabelas 10 e 11). Estudando os sedimentos superficiais do estuário de Santos, uma região industrializada e com intensa movimentação portuária, Nishigima et al. (2001) encontraram valores totais de HPA's entre  $0,08\text{-}42,39 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Fluoranteno, pireno e acenafileno foram os HPA's com as maiores concentrações ( $22,51 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  no primeiro caso e  $5,67 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  no segundo). Na zona costeira da plataforma, em São Sebastião, Zanardi et al. (1999) encontraram concentrações variando desde abaixo do limite de detecção até  $257,4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . No estuário da Lagoa dos Patos, Medeiros et al. (2005) observaram em sedimentos superficiais concentrações a partir de  $37,7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  até  $11.779,9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  de HPA's. Colombo et al. (1989) detectaram concentrações entre  $0,03\text{-}222,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de HPA's totais no lado argentino do estuário do Rio de La Plata, enquanto que Muniz et al. (2004) encontraram valores variando entre  $1,56 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $90,44 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , no lado uruguaio do mesmo estuário, no Porto de Montevideu. Comparados numericamente ainda com os resultados encontrados em sedimentos de outros lugares do mundo, como de lagos da Suíça, dos Estados Unidos, e dos mares Báltico e Mediterrâneo, pode-se considerar que os sedimentos de Guaratuba variam de muito pouco a moderadamente poluídos (WAKEHAM et al., 1980b; BUDZINSKI et al., 1997; RICKING; SCHULZ, 2002), dependendo da profundidade.



Com relação aos perfis de HPAs totais, a área correspondente ao testemunho GT12 (figura 12) parece sofrer um relativo maior impacto em tempos presentes, em comparação com GT4. Isto pode refletir a influência das atividades humanas mais intensas e mais próximas deste local (ver figuras 2 e 3). Isto também está de acordo com Sanders (2005), que observou, para este primeiro local, um aumento expressivo na taxa de acumulação de sedimentos a partir da década de 1990, enquanto que para o ponto anterior, a taxa permaneceu relativamente estável. Contudo, a influência antrópica no presente parece ser pequena.

Pode-se observar também, em GT12, um intervalo apresentando concentrações significativas de HPAs totais, entre aproximadamente 22 e 40 cm. De acordo com os dados de datação e taxa de acumulação de sedimentos relatados por Sanders et al. (no prelo), este intervalo corresponde ao período entre as décadas de 1960 e 1980, quando a urbanização se intensificou no litoral e nas margens externas do estuário próximas a este ponto.

Em GT4, a cerca de 10 cm de profundidade, se pode observar um evento atípico, inclusive com maior presença de HPAs de maior peso molecular, com 4 e 5 anéis. Nesta amostra, a presença destes HPAs, bem como as razões fenantreno/antraceno ( $FEN/ANT=0,9$ ) e fluoranteno/pireno ( $FLT/PIR=2,4$ ) são concordantes, indicando uma origem pirogênica para estes (ver tabela 1). É também o intervalo que registra a maior concentração destes hidrocarbonetos para o testemunho ( $3126,8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  de peso seco). Apesar disso, não se observa este comportamento em qualquer outra secção, levando a crer que se trata de um evento isolado. Vale ressaltar que a esta mesma profundidade Sanders (2005) relata um aumento expressivo de Fe, com um pico bem definido no perfil realizado no mesmo ponto. Ele também registra um pico para o Mn, ainda que não se destaque como o ferro. Brandini (2006) também registra um aumento de fósforo no mesmo local. Isto indica que não se trata de um *outlier*, ou um artefato analítico.

### 6.3 FONTES DE HPAs PARA O SISTEMA ESTUARINO

Fenantreno e antraceno são HPAs com baixa estabilidade termodinâmica (YUNKER et al., 2002). Embora sejam similares (tabela 2), há evidências de que o antraceno sofre degradação fotoquímica na atmosfera mais rapidamente que o fenantreno, conforme estudo de Fraser et al. (1998). Dessa forma, pelo menos em

parte, a disparidade entre os valores de fenantreno em detrimento do antraceno poderia ser explicada via deposição atmosférica. A alta variabilidade nas razões de antraceno e fenantreno entre diferentes amostras e áreas de estudo também está ligada à alta volatilidade e tipicamente baixas concentrações de antraceno (YUNKER et al.; 1993).

Fluoranteno é também encontrado em concentrações mais altas que os HPAs restantes, na maioria das vezes. Este hidrocarboneto é derivado de combustão, geralmente associada a processos antrópicos (queima de combustíveis fósseis) (WAKEHAM et al., 1980b; SICRE et al., 1987; WILCKE et al., 2003). Entretanto ele ainda é significativamente menos abundante que o fenantreno, cuja concentração é de cinco até mais de dez vezes maior do que a deste HPA, indicando que há mais processos envolvidos.

O uso de razões entre HPAs para determinar as suas fontes, segundo Gschwend; Hites (1981), Budzinski et al. (1997) e Benlahcen et al. (1997), por exemplo, apresentou muita variação, conforme pode ser observado na tabela 9 abaixo e nos gráficos a seguir. Os resultados entre razões por vezes contradizem umas às outras, indicando a existência de fontes difusas na região (tabela 12). Devido às concentrações abaixo do limite de detecção ou a valores não detectados em várias secções dos testemunhos, de alguns dos HPAs empregados nas razões, os gráficos apresentando as relações entre estas razões não contêm, evidentemente, todas as amostras (figuras 13 e 14).

Segundo Yunker et al. (1993; 2002), o uso de razões entre HPAs para atribuir fontes em sedimentos requer uma compreensão da relativa estabilidade termodinâmica dos diferentes HPAs pais, das características das diferentes fontes destes hidrocarbonetos, da relativa estabilidade de diferentes isômeros e de HPAs provenientes de diferentes origens. Ainda de acordo com os autores, fontes de combustão e/ou antrópicas são freqüentemente inferidas a partir de um aumento na proporção do isômero menos estável, “cinético”, em relação ao isômero mais estável, ou “termodinâmico”. Em outras palavras, o uso destas relações se baseia no conceito de que a estabilidade termodinâmica é alcançada através de uma maturação térmica lenta e gradual, a temperaturas relativamente baixas. Dessa forma, este conceito está diretamente associado ao processo geológico da diagênese, o qual engloba estas características.

Tabela 12. Valores para as razões FEN/ANT, FLT/PIR, ANT/(ANT+FEN) e FLT/(FLT+PIR), nos testemunhos GT4 e GT12.

prof. (cm)	FEN/ANT	FLT/PIR	ANT/(ANT+FEN)	FLT/(FLT+PIR)
<b>GT4</b>				
1	-	-	-	-
2	-	-	-	-
3	9,8	-	0,09	1,00
4	22,8	3,8	0,04	0,79
5	7,5	-	0,12	0,99
6	-	-	-	-
7	-	-	-	-
8	-	-	-	1,00
9	179,9	17,8	0,01	0,95
10	0,9	2,4	0,53	0,70
12	102,4	5,5	0,01	0,85
14	74,8	7,9	0,01	0,89
16	86,4	6,4	0,01	0,86
18	239,0	11,2	0,00	0,92
20	69,0	3,8	0,01	0,79
22	-	-	-	-
24	-	0,9	0,00	0,46
26	308,9	11,9	0,00	0,92
28	-	13,5	-	0,93
30	-	21,7	-	0,96
35	-	-	-	-
<b>GT12</b>				
1	-	-	-	1,00
2	-	-	-	1,00
3	-	-	-	1,00
4	128,9	4,8	0,01	0,83
5	-	-	-	1,00
6	-	-	-	1,00
7	-	-	0,00	0,96
8	320,7	6,5	0,00	0,87
9	-	7,3	-	0,88
10	205,4	6,2	0,00	0,86
12	215,6	5,9	0,00	0,85
14	204,8	5,3	0,00	0,84
16	109,3	3,9	0,01	0,80
18	28,8	4,3	0,03	0,81
20	-	-	1,00	-
22	706,1	9,3	0,00	0,90
24	321,1	5,9	0,00	0,86
26	520,8	1,4	0,00	0,58
28	235,7	5,1	0,00	0,84
30	181,5	11,1	0,01	0,92
35	406,4	3,7	0,00	0,79
40	133,7	11,1	0,01	0,92

O oposto deste processo envolve reações rápidas, instantâneas se comparadas à anterior, e a temperaturas mais altas também. Assim, isômeros menos estáveis termodinamicamente são produzidos. Dentre os isômeros de peso molecular 178, o fenantreno se enquadra no primeiro caso, enquanto que o antraceno se enquadra no último. Já para os isômeros de peso molecular 202, o pireno é o mais estável termodinamicamente, enquanto que o fluoranteno é o menos estável. Dessa forma, uma diminuição na razão FEN/ANT, bem como um aumento na razão FLT/PIR, é indicativo de contribuição pirogênica para o meio. As razões  $ANT/(ANT+FEN)$  e  $FLT/(FLT+PIR)$  também costumam ser utilizadas para o mesmo fim.

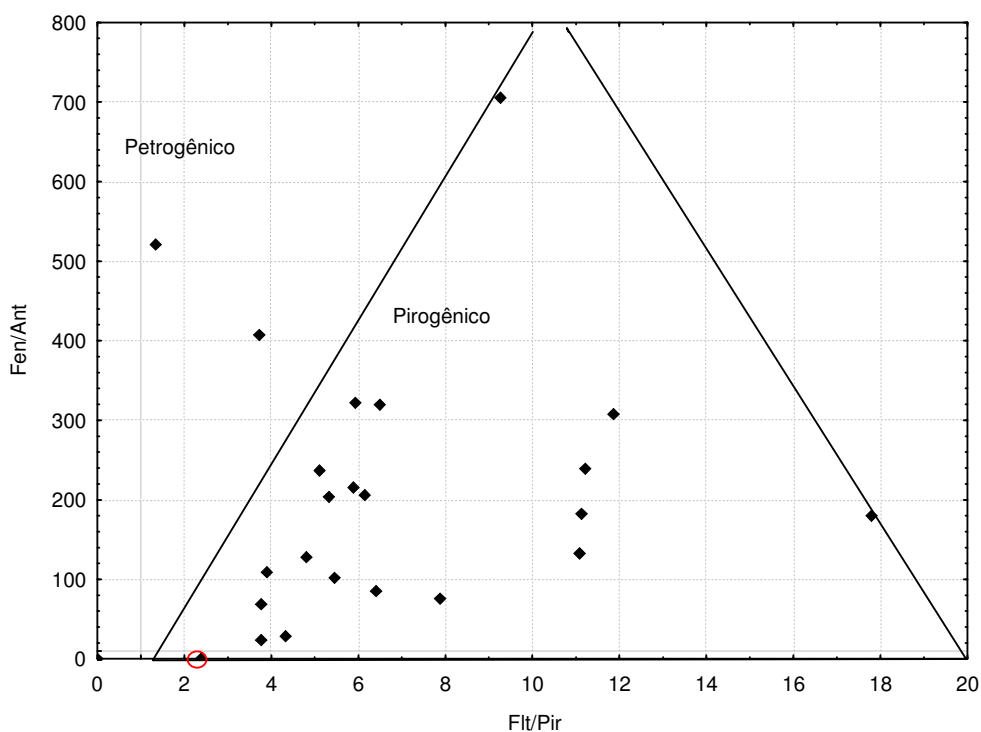


Figura 13. “Cross plot” dos valores da razão FEN/ANT contra os valores da razão FLT/PIR para as amostras de sedimento. A amostra GT4 10 cm está destacada na figura.

Entretanto, o uso destas razões serve apenas para auxiliar na compreensão das diversas origens possíveis destes hidrocarbonetos. A interpretação deve ser realizada comparando-se os dados numéricos e com base no histórico da área de estudo. Só assim é possível levantar questões realmente relevantes sobre as fontes de emissão. Masclet et al. (1987), por exemplo, mostraram que a combustão de carvões provenientes de lugares distintos como Europa, África do Sul e Austrália

pode gerar proporções diferentes de HPAs. No caso do carvão australiano, a geração de pireno foi favorecida, resultando em razões FLT/PIR entre 0,3 e 0,7. Isto significa que se deve considerar que vegetações distintas, bem como combustíveis distintos, podem resultar em aparentes discrepâncias, se os valores indicados na tabela 1 forem seguidos rigorosamente.

Observando a figura 13, é possível notar que há uma considerável dispersão dos dados, ainda que indique uma contribuição maior de origem pirogênica. Na figura 14, os valores das razões se concentram no quadrante representativo da queima de combustível fóssil (direita inferior), além de mostrar um evento marcadamente da queima de vegetação isolado do restante (direita superior). Este ponto é referente à amostra GT4 a 10 cm de profundidade, com razões FEN/ANT e FLT/PIR iguais a 0,9 e 2,4, e valores de  $ANT/(ANT+FEN)$  e  $FLT/(FLT+PIR)$  iguais a 0,53 e 0,7, respectivamente. Analisando estas razões e as figuras, fica claro que houve um evento cuja origem possa ser atribuída predominantemente às queimadas de vegetação, em detrimento de qualquer outra fonte.

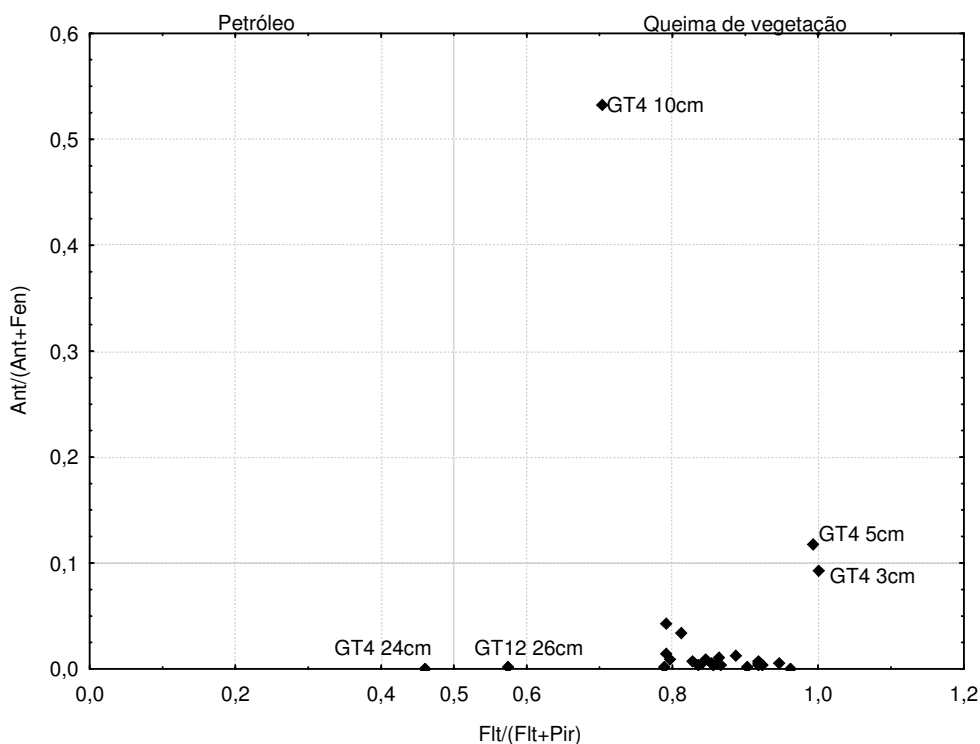


Figura 14. "Cross plot" dos valores da razão  $ANT/(FEN+ANT)$  contra os valores da razão  $FLT/(FLT+PIR)$  para as amostras de sedimento. Amostras destacadas para maior clareza no gráfico.

Os outros pontos indicados na figura 14 podem levar a conclusão de que a queima de combustíveis fósseis predominou como a principal fonte de emissão de HPAs durante o restante do tempo na região. Por isso, outras evidências devem ser consideradas com cautela, antes de se basear exclusivamente no resultado destas razões.

Um aspecto a ser considerado, é que a dispersão dos dados observada na figura 13 pode ser reflexo de fontes difusas de HPAs para o estuário, que tiveram menor ou maior contribuição durante o intervalo de tempo considerado.

Outro aspecto, extremamente importante, é que o fenantreno não é um HPA originado exclusivamente durante lentos processos de maturação térmica, conforme dito anteriormente. E a discrepância significativa entre as concentrações de fenantreno e as dos demais HPAs na área de estudo não poderia ser explicada unicamente através de um modo, igualmente. É evidente que deve haver, no mínimo, uma segunda fonte, distinta para este hidrocarboneto, que contribua para o seu predomínio nos sedimentos analisados. Esta suposição encontra suporte em trabalhos recentes realizados em algumas regiões brasileiras, como os de Wilcke et al. (2003), Krauss et al. (2005) e Meire (2006). Há bastante evidência para a síntese puramente biológica deste hidrocarboneto. Em outras regiões do globo, também já se observou que o fenantreno pode ter origens naturais (WAKEHAM et al., 1980b). Wilcke et al (2003) relatam que este HPA está associado às regiões de Mata Atlântica, num estudo englobando outras quatro regiões do Brasil: Amazônia, Cerrado, Pantanal e Caatinga, e amostrando solos, vegetação e partes de cupinzeiros. Neste trabalho, os autores encontraram concentrações mais altas e consideradas naturais de fenantreno em material vegetal originário da Mata Atlântica, assim como no interior de cupinzeiros. Outros HPAs, como o naftaleno e o perileno, tiveram sua origem natural associada mais às outras regiões. Isto suporta os dados deste estudo, uma vez que a vegetação predominante na região de Guaratuba é a de Mata Atlântica. Ainda assim, é difícil distinguir entre uma possível síntese biológica e a concentração a partir de precursores biogênicos, acumulados através da atividade de microorganismos.

As figuras 15 e 16, por sua vez, apresentam a análise de agrupamentos realizada, sem transformação dos dados, com dendrograma ilustrando a relação entre os HPAs analisados nos dois pontos, GT4 e GT12, respectivamente. Grosso modo, se pode identificar três grupos principais no primeiro caso, com o fenantreno



Na figura 16 abaixo, um comportamento semelhante pode ser observado, com três grupos distintos: o fenantreno e o fluoranteno isolados, cada um num grupo, e o restante dos HPAs. O fenantreno também se destaca, mostrando que neste ponto há a mesma fonte para este hidrocarboneto.

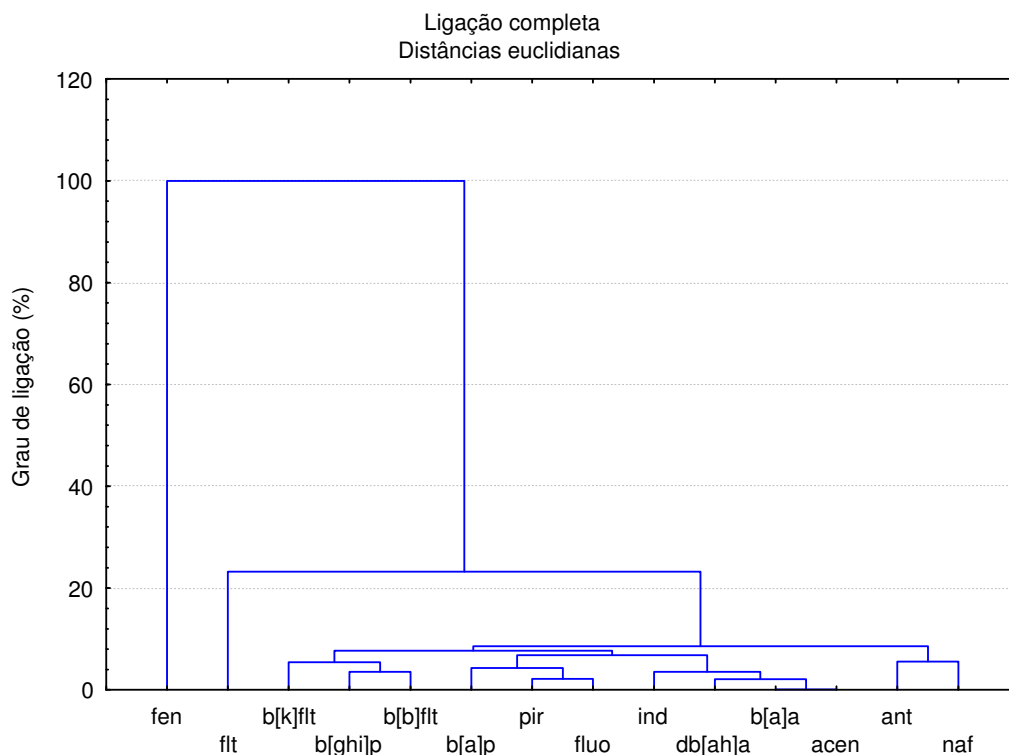


Figura 16. Dendrograma para os HPAs individuais encontrados em GT12.

Uma visível diferença entre os dois pontos é, entretanto, a contribuição relativa aos outros HPAs. Pode-se notar, por exemplo, que HPAs atribuídos à origem pirogênica, particularmente da queima de combustíveis fósseis, como o fluoranteno e o antraceno têm uma ligação maior com o fenantreno. O mesmo ocorre para os outros HPAs, os quais podem ter sua origem atribuída tanto a fontes petrogênicas como pirogênicas, como o pireno. Em contrapartida, em GT12 o predomínio de uma fonte sobre outras existentes parece ser maior, quando comparadas com GT4.

Estes fatos podem indicar que o papel dos rios seja algo importante no aporte de HPAs. Isto é, os HPAs, provenientes da combustão de diversos materiais distintos, são coletados via escoamento superficial da bacia de drenagem e terminam por se depositar dentro do estuário. Já próximo à desembocadura para o mar, a influência das marés é predominante (MARONE et al., 2004), o que deve reduzir significativamente a chegada de HPAs que seriam descarregados pelos rios



neste ponto mais distante. Por outro lado, a presença de HPAs em GT12 indica a contribuição de fontes próximas, possivelmente vinculadas à ocupação urbana mais intensa neste setor da baía. O que fica claro, entretanto, é que não há apenas uma fonte de HPAs para todo o estuário.

Por sua vez, a análise de componentes principais baseada nas concentrações individuais dos quatorze HPAs analisados também permite classificá-los em três grupos, basicamente (figura 17). Pode-se notar que o antraceno, acenaftileno, benzo[b,k]fluorantenos e benzo[a]antraceno compartilham de uma mesma fonte, no caso alóctone (introdução destes HPAs atribuída ao escoamento superficial dos corpos de água ou deposição atmosférica – isto é, origem pirogênica). O grupo contendo os HPAs de maior peso molecular e o naftaleno pode indicar a contribuição de fontes pontuais e/ou descontínuas de entrada destes hidrocarbonetos. O último grupo separa HPAs que podem ser provenientes tanto de combustão como de vazamento de óleo, como o fenantreno e o fluoranteno. Esta separação dos compostos nestes três grupos não permite, no entanto, discriminar claramente as fontes usando ambos os CP1 e CP2, pois estes dois juntos representam cerca de 55% da variância total do conjunto de HPAs. As correlações dos componentes principais (fatores) com as variáveis (concentrações de HPAs) são indicadas abaixo com maior detalhe, na tabela 13.

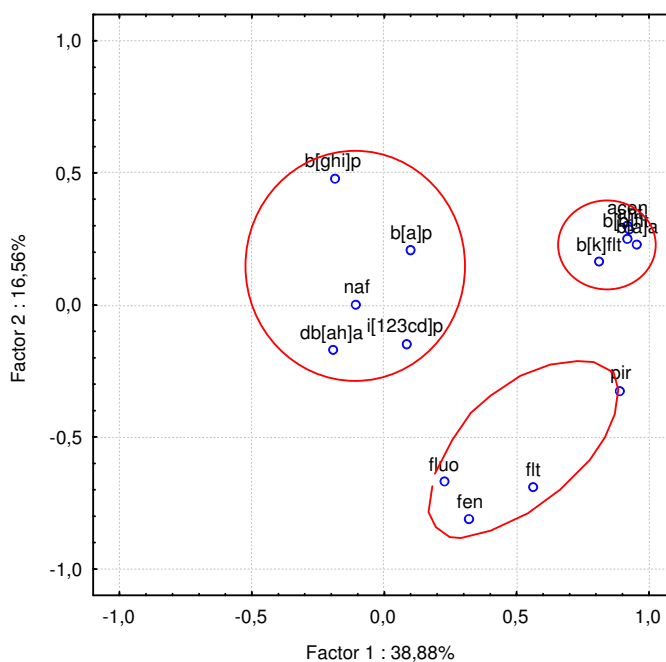


Figura 17. Projecção de ACP para variáveis de HPAs (concentrações individuais). A variância atribuída para cada CP é indicada nos eixos.

Tabela 13. Peso dos componentes principais e porcentagem da variância total explicada.

HPA	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	variância
NAF	-0,108	0,005	-0,443	-0,623	0,596
ACEN	0,915	0,304	0,158	-0,043	0,957
FLUO	0,224	-0,667	-0,294	-0,053	0,584
FEN	0,319	-0,810	-0,108	-0,150	0,792
ANT	0,923	0,285	0,151	-0,037	0,957
FLT	0,558	-0,687	-0,171	0,062	0,816
PIR	0,890	-0,321	-0,094	-0,028	0,904
B[a]A	0,954	0,231	0,107	-0,029	0,975
B[b]FLT	0,914	0,254	-0,010	0,011	0,900
B[k]FLT	0,806	0,165	-0,226	0,162	0,754
B[a]P	0,100	0,212	-0,730	0,287	0,670
DB[ah]A	-0,197	-0,169	0,100	0,644	0,492
B[ghi]P	-0,192	0,482	-0,736	0,022	0,810
I[123cd]P	0,082	-0,142	-0,151	0,571	0,375
autovalor	5,4435	2,3184	1,5485	1,2716	10,5822
% variância total	38,88	16,56	11,06	9,08	75,59

Como já foi dito anteriormente, fatores com autovalores inferiores a 1 foram desconsiderados. Pode-se observar que quatro fatores explicam de modo suficiente a variância total para cada HPA (última coluna), na maioria dos casos. Apenas em poucos casos, como para o I[123cd]P e o DB[ah]A, a variância total ficou baixa. Isto se deve a estes compostos terem sido detectados apenas numa quantidade mínima de amostras. Fica claro também que o fator 1 representa as contribuições de HPAs pirogênicos, como indicado pela alta correlação com ACEN e ANT, por exemplo. Os demais fatores podem indicar contribuições em tempos diferentes de uma mesma fonte, já que estão representando todas as seções dos testemunhos, ou podem representar fontes diferentes. Contudo, não fica evidente quais seriam estas fontes.

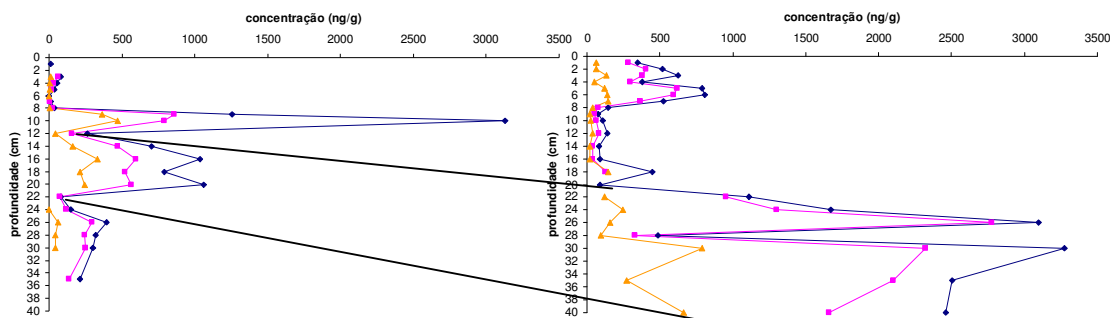


Figura 18. Correlação entre os perfis das seções interna e externa do estuário.

A figura 18 apresenta uma correlação entre os perfis referentes aos testemunhos coletados nas secções interna e externa do estuário (GT4 e GT12, respectivamente). A correlação é baseada nas datações segundo Sanders et al. (no prelo), conforme indicado nas figuras 11 e 12, e nas características dos testemunhos estudados. Pode-se notar que a parte externa do estuário registrou um maior impacto do que a parte interna, a partir de 1960 (correspondendo à base do testemunho GT12), uma vez que está mais próximo da área que sofre urbanização expressiva. Mesmo embora este ponto tenha um teor maior de areia do que na secção próxima à desembocadura dos rios (tabelas 8 e 9), o acúmulo de HPAs foi muito mais significativo. Considerando a idéia de que partículas de maior superfície específica, como silte e argila, apresentam maior capacidade de adsorver outras substâncias, isto pode parecer contraditório.

Contudo, é possível observar a partir deste raciocínio, que a emissão de HPAs registrada neste período nos sedimentos foi devida a uma fonte localizada, ou seja, devida à urbanização intensificada nesta época, e mais próxima de GT12 do que de GT4. Além disso, conforme Schwarzenbach et al. (2002), compostos apolares costumam apresentar solubilidade inversamente proporcional à salinidade. Isto poderia favorecer uma deposição maior e mais rápida neste setor, que sofre maior influência marítima, enquanto que no ponto interno a influência fluvial é mais significativa.

A figura 19, por sua vez, apresenta a projeção de todas as amostras (n=43). Nesta figura, se pode observar claramente que a amostra GT4 10 cm de profundidade, representada pelo número 10, fica bastante isolada das demais, não deixando dúvidas de que se tratou de um evento isolado, predominantemente a combustão de vegetação. Este evento foi sentido em GT4 por este ter recebido os HPAs recolhidos na bacia de drenagem.

O quadrante inferior direito refere-se a uma contribuição devida à urbanização, compartilhada pelas concentrações mais elevadas de HPAs nas secções intermediária e inferior de GT4 e GT12, respectivamente. As demais amostras aparentam uma semelhança, de modo geral, estando localizadas próximas do centro, apontando para a contribuição de distintas fontes. Dentre estas, há possibilidade de existir a contribuição de fontes naturais, sem intervenção humana, provavelmente biogênica ou diagenética, na base de GT4. Este intervalo corresponde a um período anterior à ocupação humana se intensificar na região.

Portanto, fica aparente que há uma contribuição de fontes pirogênicas e, numa escala possivelmente menor, a contribuição de fontes petrogênicas. Além disso, ao que tudo indica, há uma terceira fonte que contribui para as concentrações de HPAs na base de GT4, em particular de fenantreno. E está provavelmente vinculada à produção natural de HPAs, biogênica ou a diagênese em estágio inicial.

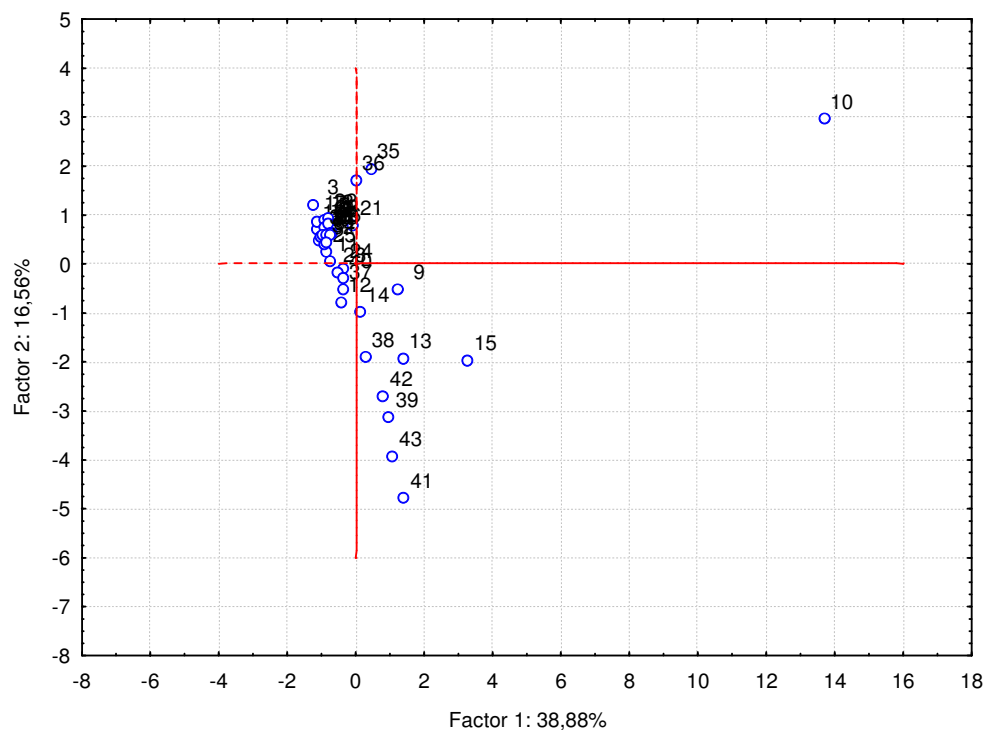


Figura 19. Projecção dos componentes principais para as 43 amostras de sedimento.

Finalmente, vale ressaltar mais uma vez que a extrapolação dos dados provenientes destes modelos estatísticos para todo o sistema estuarino de Guaratuba deve ser feita com base no bom senso. Apesar de se tratar de um número considerável de amostras ( $n=43$ ), são amostras oriundas de apenas dois pontos, ainda que distintos. Além disso, em algumas secções dos testemunhos não se detectou determinados HPAs, ou estes ficaram abaixo do limite de detecção, o que dificulta definir o papel de diferentes fontes com maior certeza. Então, estes modelos se tratam de uma aproximação para a realidade. Por último, conforme Yunker; MacDonald (2003), a ACP pode não proporcionar uma discriminação clara entre amostras contaminadas e não contaminadas, por que processos naturais podem similarmente ser categorizados em termos de fontes de combustão, de petróleo e diagenética.

## 7 CONCLUSÕES

Em termos de HPAs totais, comparando-se os resultados encontrados com o de sedimentos de diversos locais do globo, pode-se considerar que os sedimentos de Guaratuba variam de muito pouco a moderadamente poluídos, dependendo da profundidade.

A intensificação da ocupação humana e da urbanização a partir da década de 1960 parece ter causado reflexos no estuário, principalmente próximo à desembocadura para o mar (GT12). Um intervalo relativo à aproximadamente os 20 primeiros anos de urbanização – entre 1960 e 1980 – registra de modo considerável a intensidade das atividades humanas.

Em GT4, um nível da coluna sedimentar revela a deposição de HPAs pirogênicos, atribuídos à queima de vegetação, em torno do ano de 1995, sem, no entanto se repetir em outros momentos. Chuvas intensas poderiam ser a causa, favorecendo a entrada e o acúmulo de HPAs próximo à desembocadura dos rios, anteriormente dispersos na bacia de drenagem.

Por outro lado, GT12 mostra uma tendência de maior acúmulo de HPAs na última década, o que pode ser reflexo do aumento concomitante na taxa de acumulação de sedimentos nesta área (cf. SANDERS, 2005), assim como pode refletir uma intensificação de impactos antrópicos, uma vez que próximo a este ponto ocorre uma maior urbanização.

Ainda assim, a pressão provocada pelo crescimento urbano nas proximidades não se mostra alarmante nesta década, ao menos em termos da contaminação por HPAs. Entretanto, esta aparente tendência atual observada no testemunho GT12 pode ser monitorada, a fim de se excluir outras fontes de contribuição de

HPAs para dentro do estuário e estabelecer condutas para minimizar o seu acúmulo, caso necessário.

Dentre os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos estudados, o fenantreno contribui consideravelmente para a concentração total de HPAs. Sozinha, a grande diferença entre as concentrações deste hidrocarboneto e as dos demais não permite avaliar com nitidez a contribuição devida às diversas fontes pirogênicas, petrogênicas e/ou naturais. Contudo, com o auxílio das ferramentas estatísticas empregadas neste estudo e com base nas taxas de sedimentação da literatura, é possível distinguir, de um modo abrangente, entre as influências antrópica e natural no registro sedimentar.

Os níveis de HPAs, particularmente de fenantreno, em secções da base do testemunho GT4, apontam para a influência de processos biológicos e/ou diagenéticos em estágio inicial, a partir da acumulação de precursores biogênicos. Contudo, estudos para determinar a origem da matéria orgânica são necessários a fim de reforçar esta hipótese.

## 8 REFERÊNCIAS:

BAIRD, C. *Environmental chemistry*. New York: W. H. Freeman and Company, 1999. 557 p.

BENLAHCEN, K. T.; CHAOUI, A.; BUDZINSKI, H.; BELLOCQ, J.; GARRIGUES, P. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*, v.34, n.5, p.298-305, 1997.

BENNER, B. A.; BRYNER, N. P.; WISE, S. A.; MULHOLLAND, G. W.; LAO, R. C.; FINGAS, M. F. Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from the combustion of crude oil on water. *Environmental Science and Technology*, v.24, n.9, 1418-1427, 1990.

BRANDINI, N. Biogeoquímica da Baía de Guaratuba, Paraná, Brasil: Origem, ciclagem, destino e balanço de massa da matéria biogênica. In: SEMINÁRIO INTERNO DA GEOQUÍMICA, 2006. **Anais...** Niterói: UFF, 2006.

BRITO, E. M. S.; VIEIRA, E. D. R.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. Persistent organic pollutants in two reservoirs along the Paraíba do Sul–Guandú River system, Rio de Janeiro, Brazil. *Química Nova*, v.28, n.6, p.941-946, 2005.

BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, J.; GARRIGUES, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, v.58, p.85-97, 1997.

BURGUESS, R. M.; AHRENS, M. J.; HICKEY, C. H. Geochemistry of PAHs in aquatic environments: source, persistence and distribution. In: DOUBEN, P. E. T. (Ed.) *PAHs: An ecotoxicological perspective*. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. p.35-35.

BURKHARDT, M. R.; ZAUGG, S. D.; BURBANK, T. L.; OLSON, M. C.; IVERSON, J. L. Pressurized liquid extraction using water/isopropanol coupled with solid-phase extraction cleanup for semivolatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), and alkylated PAH homolog groups in sediment. *Analytica Chimica Acta* n.549, p.104-116, 2005.

CAVALIERI, E. L.; ROGAN, E. G. The approach to understanding aromatic hydrocarbon carcinogenesis. The central role of radical cations in metabolic activation. *Pharmacology and Therapeutics*, v.55, n.2, p.183-199, 1992.

CERECEDA-BALIC, F.; KLEIST, E.; PRAST, H.; SCHLIMPER, H.; ENGEL, H.; GÜNTHER, K. Description and evaluation of a sampling system for long-time monitoring of PAHs wet deposition. *Chemosphere*, v.49, p.331-340, 2002.

CHASIN, A. A. M.; NASCIMENTO, E. S.; RIBEIRO-NETO, L. M.; SIQUEIRA, M. E. P. B.; ANDRAUS, M. H.; SALVADORI, M. C.; FERNÍCOLA, N. A. G.; GORNI R.; SALCEDO, S. Validação de métodos em análises toxicológicas: uma abordagem geral. *Revista brasileira de toxicologia*, v.11, n.1, p.1-6, 1998.

CHIARENZELLI, J. R.; ALEXANDER, C.; ISLEY, A.; SCRUDATO, R.; PACANO, J.; RAMIREZ, W. Polychlorinated biphenyls in nonaccumulating, century-old sediments: sources, signatures, and mechanism of introduction. *Environmental Science and Technology*, v.35, n.14, p.2903 - 2908, 2001.

COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M.; CATOGGIO, J. A. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology*, v.23, p.888-894, 1989.

COVACI, A.; GHEORGHE, A.; VOORSPOELS, S.; MAERVOET, J.; STEEN REDEKER, E.; BLUST, R.; SCHEPENS, P. Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from the Western Scheldt river (Belgium): analytical aspects and depth profiles. *Environment International* v.31, p.367-375, 2005.

DANIELS, P. S.; HYSLOP, S. G. *Atlas da História do mundo National Geographic*. São Paulo: Editora Abril, 2004.

DAISY, B. H.; STROBEL, G. A.; CASTILLO, U.; EZRA, D.; SEARS, J.; WEAVER, D. K.; RUNYON, J. B. Naphthalene, an insect repellent, is produced by *Muscodor vitigenus*, a novel endophytic fungus. *Microbiology*, v.148, p.3737-3741, 2002.

DELLA FÁVERA, J. C. *Fundamentos de estratigrafia*. Rio de Janeiro: EdUERJ, 2001. 264 p.

DER – Departamento de Estradas de Rodagem. Disponível em <<http://www.pr.gov.br/derpr/ferry.shtml>>. Acesso em: fevereiro de 2007.

DOMINE, D.; DEVILLERS, J.; GARRIGUES, P.; BUDZINSKI, H.; CHASTRETTE, M.; KARCHER, W. Chemometrical evaluation of the PAH contamination in the sediments in the Gulf of Lion (France). *Science of the Total Environment*, v.155, p.9-24, 1994.

DOUBEN, P. E. T. Introduction. In: DOUBEN, P. E. T. (Ed.) *PAHs: An ecotoxicological perspective*. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. p.3-6.

FAURE, G. *Principles and applications of geochemistry*. New Jersey: Prentice Hall, 1998. 600 p.



FILIPKOWSKA, A.; LUBECKI, L.; KOWALEWSKA, G. Polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in different matrices of the marine environment. *Analytica Chimica Acta* v.547, n.2, p.243-254, 2005.

GSCHWEND, P. M.; HITES, R. A. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.45, p.2359-2367, 1981.

GU, S.-H.; KRALOVEC, A. C.; CHRISTENSEN, E. R.; VAN CAMP, R. P. Source apportionment of PAHs in dated sediments from the Black River, Ohio. *Water Research*, v.37, n.9, p.2149-2161, 2003.

HOSOMI, M.; MATSUO, T.; DOBASHI, S.; KATOU, S.; ABE, H. Survey of dioxins in Tokyo Bay bottom sediment. *Marine Pollution Bulletin*, v.47, n.1-6, p.68-73, 2003.

HOSTIN, L. M. *Influência de cultivos de ostras (Crassostrea Sacco, 1897) nas comunidades macrobênticas de um canal de maré da baía de Guaratuba, Paraná*. Curitiba, 2003. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Setor de Ciências Biológicas, UFPR, Curitiba. 2003.

HUNG, H.; BLANCHARD, P.; HALSALL, C. J.; BIDLEMAN, T. F.; STERN, G. A.; FELLIN, P.; MUIR, D. C. G.; BARRIE, L. A.; JANTUNEN, L. M.; HELM, P. A. et al. Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: Results from a decade of monitoring. *Science of the Total Environment*, v.342, n.1-3, p.119-144, 2005.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/default.php>>. Acesso em: outubro 2006.

IKENAKA, Y.; EUN, H.; WATANABE, E.; KUMON, F.; MIYABARA, Y. Estimation of sources and inflow of dioxins and polycyclic aromatic hydrocarbons from the sediment core of Lake Suwa, Japan. *Environmental Pollution*, v.138, n.3, p.529-537, 2005.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. *Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos*. DOQ-CGCRE-008, 31p. 2003.

JAPENGA, J.; WAGENAAR, W. J.; SALOMONS, W.; LACERDA, L. D.; PATCHINEELAM, S. R.; LEITÃO-FILHO, C. M. Organic micropollutants in the Rio de Janeiro coastal region, Brazil. *Science of the Total Environment*, v.75, p.249-259, 1988.

JAPENGA, J.; WAGENAAR, W. J.; SMEDES, F.; SALOMONS, W. A new, rapid clean-up procedure for the simultaneous determination of different groups of organic micropollutants in sediments: Application in two estuarine sediment samples. *Environmental Technology Letters* v.8, p.9-20, 1987.

KRAUSS, M.; WILCKE, W.; MARTIUS, C.; BANDEIRA, A. G.; GARCIA, M. V. B.; AMELUNG, W. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environmental Pollution*, v.135, p.143-154, 2005.

KRUEGER, G. G. *Avaliação das fontes poluentes pontuais da baía de Guaratuba – Paraná*. Curitiba, 2004. 45 f. Monografia (Graduação) (*Avaliação das fontes poluentes pontuais da baía de Guaratuba – Paraná*) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, PUC-PR, Curitiba. 2004.

LAFLAMME, R. E.; HITES, R. A. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.42, p.289-303, 1978.

LATIMER, J. S.; ZHENG, J. The sources, transport, and fate of PAHs in the marine environment. In: DOUBEN, P. E. T. (Ed.) *PAHs: An ecotoxicological perspective*. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. p.09-33.

LETELLIER, M.; BUDZINSKI, H.; BELLOCQ, J.; CONNAN, J. Focused microwave-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes from sediments and source rock. *Organic Geochemistry* v.30, p.1353-1365, 1999.

LOEPER, J. M. Environmental applications of Gas Chromatography. In: GROB, R. L. (Ed.) *Modern practice of Gas Chromatography*, 3<sup>rd</sup> ed., 1995. p.775-848.

MACDONALD, R. W.; HARNER, T.; FYFE, J. Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Science of the Total Environment*, v.342, n.1-3, p.5-86, 2005.

MARONE, E.; NOERNBERG, M. A.; DOS SANTOS, I.; LAUTERT, L. F. C.; ANDREOLI, O. R.; BUBA, H.; FILL, H. D. Hydrodynamic of Guaratuba Bay – PR, Brazil. *Journal of Coastal Research*, n.39, 2004. Special Issue.

MASCLET, P.; BRESSON, M. A.; MOUVIER, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons emitted by power stations, and influence of combustion conditions. *Fuel*, v.66, p.556-562, 1987.

MASSENA, E. P. *Estudo da contaminação por metais e micropoluentes orgânicos na bacia de drenagem e no reservatório de captação de água do Rio Guandu*. Rio de Janeiro, 2003. 84 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro. 2003.

MASUNAGA, S.; YAO, Y.; OGURA, I.; NAKAI, S.; KANAI, Y.; YAMAMURO, M.; NAKANISHI, J. Identifying sources and mass balance of dioxin pollution in Lake Shinji basin, Japan. *Environmental Science and Technology*, v.35, n.10, p.1967-1973, 2001.

MAZEAS, L.; BUDZINSKI, H. Stable carbon isotopic study ( $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ) of the fate of petrogenic PAHs (methylphenanthrenes) during an in-situ oil spill simulation experiment. *Organic Geochemistry* v.33, p.1253-1258, 2002.

- MCBRIDE, M. B. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.
- MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C.; CASTELÃO, R. M.; DEL ROSSO, C.; FILLMAN, G.; ZAMBONI, A. J. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environment International*, v.31, p.77-87, 2005.
- MOTELAY-MASSEI, A.; OLLIVON, D.; GARBAN, B.; TIPHAGNE-LARCHER, K.; ZIMMERLIN, I.; CHEVREUIL, M. PAHs in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin: Source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy. *Chemosphere* v.67, n.2. p.312-321, 2007.
- MUNIZ, P.; DANULAT, E.; YANNICELLI, B.; GARCÍA-ALONZO, C.; MEDINA, G.; BÍCEGO, M. C. Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). *Environment International*, v.29, p.1019-1028, 2004.
- NELSON, P. F.; SMITH, I. W.; TYLER, R. J.; MACKIE, J. C. Pyrolysis of coal at high temperatures. *Energy & Fuel*, v.2, n.4, p.391-400, 1988.
- NISHIGIMA, F. N.; WEBER, R. R.; BÍCEGO, M. C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v.42, n.11, p.1064-1072, 2001.
- NOORDKAMP, E. R.; GROTENHUIS, J. T. C.; RULKENS, W. H. Selection of an efficient extraction method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soils and sediments. *Chemosphere* v.35, n.9, p.1907-1917, 1997.
- OREN, A.; AIZENSHTAT, Z.; CHEFETZ, B. Persistent organic pollutants and sedimentary organic matter properties: A case study in the Kishon River, Israel. *Environmental Pollution* v.141, p.265-274, 2006.
- MEIRE, R. O. *Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em áreas de proteção permanente no sudeste brasileiro*. Rio de Janeiro, 2006. 53 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, UFRJ, Rio de Janeiro. 2006.
- PAGE, D. S.; BOEHM, P. D.; DOUGLAS, G. S.; BENICE, A. E.; BURNS, W. A.; MANKIEWICZ, P. J. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: a case study in Prince William Sound, Alaska. *Marine Pollution Bulletin*, v.38, n.4, p.247-250, 1999.
- RAMOS, L.; VREULS, J. J.; BRINKMAN, U. A. Th. Miniaturized pressurized liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil and sediment with subsequent large-volume injection-gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v.891, p.275-286, 2000.

REIMER, G.; SUAREZ, A. Comparison of supercritical fluid extraction and Soxhlet extraction for the analysis of native polycyclic aromatic hydrocarbons in soils. *Journal of Chromatography A*, v.699, p.253-263, 1995.

RIBEIRO, M. A. T. S. B. *Metais pesados (Al, Fe, Mn, Cr, Ni, Ti) no sedimento superficial do estuário de Guaratuba – PR*. Rio de Janeiro, 2005. 90 f. Monografia (Graduação) – Departamento de Oceanografia, UERJ, Rio de Janeiro. 2005.

RICKING, M.; KOCH, M.; ROTARD, W. Organic pollutants in sediment cores of NE-Germany: Comparison of the marine Arkona Basin with freshwater sediments. *Marine Pollution Bulletin*, v.50, n.12, p.1699-1705, 2005.

RICKING, M.; SCHULZ, H. M. PAH profiles in sediments from the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, v.44, p.551-576, 2002.

RIDGWAY, J.; SHIMMIELD, G. Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.55, p.903-928, 2002.

RIIS, V.; BABEL, W. Removal of sulfur interfering in the analysis of organochlorines by GC-ECD. *Analyst*, v.124, n.12, p.1771-1773, 1999.

ROSE, N. L.; RIPPEY, B. The historical record of PAH, PCB, trace metal and fly-ash particle deposition at a remote lake in north-west Scotland. *Environmental Pollution*, v.117, n.1, p.121-132, 2002.

SANDERS, C. J. *Taxas de sedimentação, acumulação e fluxos de mercúrio na baía de Guaratuba, Paraná, Brasil*. Niterói, 2005. 55 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Geoquímica Ambiental, UFF, Niterói. 2005.

SANDERS, C. J.; ZEM, R. C.; PATCHINEELAM, S. R.; PATCHINEELAM, S. M. Time based estuarine sediment distribution, calculated through unsupported  $^{210}\text{Pb}$  (Guaratuba Bay, Brazil). In: *Oceanografia e mudanças globais, in press*.

SCHNEIDER, A. R.; STAPLETON, H. M.; CORNWELL, J.; BAKER, J. E. Recent declines in PAH, PCB, and toxaphene levels in the Northern Great Lakes as determined from high resolution sediment cores. *Environmental Science and Technology*, v.35, n.19, p.3809-3815, 2001.

SCHOBENHAUS, C.; MANTESSO-NETO, V. Os mapas murais e a memória geológica: 150 anos no Brasil e na América do Sul. In: MANTESSO-NETO et al. (Ed.) *Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo: Beca, 2004. p.435-459.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. *Environmental Organic Chemistry*. 2<sup>nd</sup> ed. Wiley-Interscience, 2002. 1328 p.

SHEKIN, D. *Handbook of parametric and nonparametric statistical procedures*. 3<sup>rd</sup> Ed. Boca Raton: Chapman & Hall/CRC, 2004. 1193 p.

SICRE, M. A.; MARTY, J. C.; SALIOT, A.; APARICIO, X.; GRIMALT, J.; ALBAIGES, J. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment*, v.21, n.10, p.2247-2259, 1987.

SIMPSON, C. D.; CULLEN, W. R.; QUINLAN, K. B.; REIMER, K. J. Methodology for the determination of priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments. *Chemosphere*, v.31, n.9, p.4143-4155, 1995.

SMEDES, F.; DE BOER, J. Determination of chlorobiphenyls in sediments – analytical methods. *Trends in Analytical Chemistry*, v.16, n.9, p.503-517, 1997.

STEINHAUER, M. S.; BOEHM, P. D. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments and coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. *Marine Environmental Research*, v.33, p.223-253, 1992.

TEIXEIRA, I. M. *Contribuição para a avaliação dos impactos sócio-ambientais da banicultura dentro da Área de Proteção Ambiental de Guaratuba*. Curitiba, 2005. 72 f. Monografia (Graduação) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, PUC-PR, Curitiba. 2005.

TODESCHINI, M. L. *Dinâmica espacial e temporal das características físicas e químicas do rio Cubatão e ordenação espacial da bacia hidrográfica*. Curitiba, 2004. 119 f. Dissertação (Mestrado) – Setor de Ciências da Terra, UFPR, Curitiba. 2004.

TORRES, J. P. M. *Ocorrência de micropoluentes orgânicos (organoclorados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) em sedimentos fluviais e solos tropicais*. Rio de Janeiro, 1998. 140 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, UFRJ, Rio de Janeiro. 1998.

TORRES, J. P. M.; MALM, O.; VIEIRA, E. D. R.; JAPENGA, J.; KOOPMANS, G. F. Organic micropollutants on river sediments from Rio de Janeiro, Southeast Brazil. *Caderno de Saúde Pública*, v.18, n.2, p.477-488, 2002.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. Protecting the environment from persistent organic pollutants and other persistent toxic substances. UNEP's action in the framework of the Global Environment Facility, 2002.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disponível em <<http://www.epa.gov/opptintr/pcb/>>. Acesso em: setembro 2006.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method SW-846, Method Series 3660B, Sulfur cleanup, 1996.

WAKEHAM, S. G.; SCHAFFNER, C.; GIGER, W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments--I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.44, n.3, p.403-413, 1980a.

WAKEHAM, S. G.; SCHAFFNER, C.; GIGER, W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments--II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.44, n.3, p.415-429, 1980b.

WASSERMAN, J. C.; FIGUEIREDO, A. M. G.; PELLEGATTI, F.; SILVA-FILHO, E. V. Elemental composition of sediment cores from a mangrove environment using neutron activation analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, v.72, n.2, p.129-146, 2001.

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 Geochemistry*, v.34, p.1405-1417, 2003.

WILLIAMS, P. T.; BARTLE, K. D.; ANDREWS, G. E. The relation between polycyclic aromatic compounds in diesel fuels and exhaust particulates. *Fuel*, v.65, p.1150-1158, 1986.

WINCHESTER, S. *O mapa que mudou o mundo*. Rio de Janeiro: Record, 2004. 412p.

WISE, S. A.; BENNER, B. A.; BYRD, G. D.; CHESLER, S. N.; REBBERT, R. E.; SCHANTZ, M. M. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coal tar standard reference material. *Analytical Chemistry*, v.60, n.9, p.887-894, 1988.

YANG, H. H.; CHEN, C. M. Emission inventory and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere at a suburban area in Taiwan. *Chemosphere*, v.56, p.879-887, 2004.

YOUNGBLOOD, W. W.; BLUMER, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.39, p.1303-1314, 1975.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. *Organic Geochemistry*, v.34, p.1429-1454, 2003.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, v.33, p.489-515, 2002.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; GOYETTE, D.; PATON, D. W.; FOWLER, B. R.; SULLIVAN, D.; BOYD, J. Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia. *The Science of the Total Environment*, v.225, p.181-209, 1999.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; CRETNEY, W. J.; FOWLER, B. R.; MCLAUGHLIN, F. A. Alkane, terpene, and polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of the Mackenzie River and Mackenzie shelf: Riverine contributions to Beaufort Sea coastal sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.57, p.3041-3061, 1993.

ZANARDI, E.; BÍCEGO, M. C.; MIRANDA, L. B.; WEBER, R. R. Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediment in São Sebastião, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v.38, n.4, p.261-267, 1999.

ZHANG, Q.; JIANG, G. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans and polychlorinated biphenyls in sediments and aquatic organisms from the Taihu Lake, China. *Chemosphere*, v.61, p.314–322, 2005.

ZIMMERMAN, J. R.; GHOSH, U.; MILLWARD, R. N.; BRIDGES, T. S.; LUTHY, R. G. Addition of carbon sorbents to reduce PCB and PAH bioavailability in marine sediments: physicochemical tests. *Environmental Science and Technology*, v.38, n.20, p.5458-5464, 2004.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)



[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)