**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - IPEN
“AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO”**

**Estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos
estuários de Santos e São Vicente - SP utilizando
diatomito como material adsorvente**

LILIAN POLAKIEWICZ

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
Grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Materiais**

ORIENTADORA:

Dra. Prof^ª. MARIA APARECIDA FAUSTINO PIRES

**São Paulo
2008**

A Deus, acima de tudo. Aos meus pais pela formação que me deram, aos meus irmãos e sobrinhos pelo carinho e descontração e ao meu marido Júnior por todo apoio, amizade, amor, compreensão e cumplicidade, pois sem ele não teria chegado até aqui.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao meu marido Júnior por ser simplesmente maravilhoso, me apoiar e incentivar em todos os momentos, mesmo aqueles mais difíceis, por todo amor, carinho e compreensão nesta etapa tão importante.

Aos meus pais, Jacek e Cecília Polakiewicz por tudo o que já fizeram por mim e principalmente por me ensinarem a ser essa pessoa que sou hoje. Aos meus irmãos, Victor, Ricardo, Thaís e Mônica, e meus sobrinhos André e Maria Eduarda por todo carinho e pelas risadas.

À CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao IPEN pela infra-estrutura e oportunidade de realizar o trabalho. À secretaria de pós-graduação do IPEN, pelo apoio e auxílio. Ao pessoal da garagem por fornecer os carros necessários para a realização das coletas. Ao Glauson Aparecido Oliveira e Celso Vieira de Moraes do Laboratório de Microscopia e Microanálise do Centro de Pesquisa e Tecnologia de Materiais (CCTM), pelas micrografias do diatomito.

À Dra. Prof^a. Maria Aparecida Faustino Pires pela orientação e apoio. À Dra. Nilce Ortiz pela oportunidade, orientação, amizade e auxílio em todo o mestrado.

À todos do CQMA que acompanharam de perto toda esta etapa e me apoiaram muito em cada momento, em especial ao amigos Elâine Jardim, Evelyn Godoi, Juliana Izidoro, Liana Nakamura e Monica Felipe.

Ao Prof. Dr. e amigo Afonso Rodrigues de Aquino pelas ótimas aulas de pós-graduação, pelas conversas, apoio e pela amizade.

Ao pessoal do Instituto de Química: à Prof^a Dra. Lilian Rothschild por permitir que grande parte do trabalho tenha sido realizada nas dependências de seu laboratório; à Prof^a Dra. Pérola de Castro

Vasconcellos pela parceria, apoio, correções e acima de tudo pela amizade; aos amigos Aline, Davi, Fernando, Helena, Ivan, Katia, Lucy, Marcelo, Maurício, Perpétua e Silvana por me ajudarem no laboratório sendo tão pacientes e prestativos e por fazerem das minhas passagens no IQ momentos muito alegres e de grande aprendizagem.

Ao Ivan Bodrue e sua esposa Mirella por serem sempre muito prestativos permitindo a realização das amostragens em São Vicente dando sempre o auxílio necessário, pois sem eles não seria possível a realização das coletas.

Ao pessoal do Departamento de Hidráulica da Escola Politécnica da USP, em especial a Fábio Campos e Laerte de Carvalho pelas análises de oxigênio dissolvido.

Às meninas da graduação Ana Tereza Alho, Andressa Scabin e Gabriela Bras pela valiosa amizade.

A todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos estuários de Santos e São Vicente - SP utilizando diatomito como material adsorvente

Lilian Polakiewicz

RESUMO

Neste trabalho foram utilizadas esferas de diatomito como material adsorvente para a adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na coluna d'água e assim identificar as principais fontes de contaminação presentes em dois estuários da Baixada Santista. As coletas foram realizadas nos Estuários de Santos (ponto 1) e São Vicente (ponto 2) durante os anos de 2006, nos dois pontos, e 2007 apenas no ponto 2. Juntamente com a análise dos HPA foram medidos alguns parâmetros de qualidade de água. Por se tratar de um estudo inédito, foram realizados alguns testes para definição de metodologia e de recuperação de HPA do diatomito. Dentre as metodologias testadas verificou-se que a extração de HPA das esferas de diatomito é mais eficiente quando ocorre por processo de agitação ultra-sônica e mecânica. Nos testes de recuperação observaram-se os melhores resultados para os HPA de maior massa molecular e que a eficiência de adsorção de HPA pelas esferas de diatomito é maior no período de 15 a 30 dias. Os resultados obtidos nos testes indicaram também que há uma forte influência dos fatores ambientais na adsorção dos HPA apresentando resultados de diferentes magnitudes no laboratório e no ambiente natural. A análise dos parâmetros de qualidade de água revelou que o ponto 2 é fortemente influenciado por regime fluvial enquanto que o ponto 1, localizado na saída do estuário de Santos, possui água com maiores teores de sal. Com relação ao oxigênio dissolvido, a média do ponto 1 foi maior do que do ponto 2 indicando que no segundo há um maior aporte de matéria orgânica. As análises de turbidez confirmaram estes resultados uma vez que novamente foram

encontrados maiores valores no ponto 2, provavelmente devido ao maior lançamento de poluição difusa em suspensão e menor circulação de água neste local. A caracterização do diatomito em pó revelou grandes quantidades de frústulas de diatomáceas bem conservadas. Entretanto, a caracterização realizada após o diatomito ser processado para ser utilizado em campo de amostragem mostrou frústulas quebradiças e mais condensadas. As concentrações de HPA medidas no ponto 1 foram maiores do que no ponto 2, provavelmente em função da maior contaminação ambiental proveniente do Porto de Santos. Nos dois pontos de coleta as principais fontes de HPA foram de origem pirolítica. As fontes pirolíticas são provenientes principalmente de processos de queima sendo a deposição atmosférica uma das maiores fontes para a coluna d'água. Na região de estudo, estas fontes podem ser associadas a emissões provenientes do Complexo de Cubatão e das refinarias. As menores concentrações de HPA de baixa massa molecular no ponto 2 indicam que há uma baixa contaminação de origem petrogênica, ou seja, há pouca influência na coluna de água da contaminação proveniente das atividades do porto. Os resultados dos HPA em função da profundidade revelaram que na superfície as concentrações foram maiores provavelmente devido à deposição atmosférica e que com o aumento da profundidade as concentrações foram praticamente uniformes. No entanto, no ponto de maior profundidade as concentrações aumentaram novamente indicando forte influência dos HPA provenientes do sedimento em movimentação e ressuspensão resultante da presença de corrente e de marés.

Polycyclic aromatic hydrocarbons study at São Vicente and Santos Estuaries – SP using diatomite as adsorbent material

Lilian Polakiewicz

ABSTRACT

Diatomite spheres were used as an adsorbent material for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) adsorption at water column for the identification of the main contamination sources at two estuaries of Baixada Santista. The samples were held at Santos Estuary (site 1) and São Vicente Estuary (site 2) during the year 2006, at two sites, and in 2007, only at site 2. Together with PAH analyses, some parameters of water quality were measured. This methodology is unique with unprecedented published study, and some tests were conducted focus on the development of PAH extraction from diatomite and the recovery testes. Between the tested methodologies, the PAH extraction was more efficient using mechanic shaking and ultrasonic process. The recovery testes indicate better results for PAH with high molecular weight and the adsorption efficiency occurs in a period of 15 to 30 days. A high influence of the environmental factors was observed at PAH adsorption and the results shows different magnitude when conducted at laboratory and at the natural environment. The water quality result shows the site 2 as more influenced by a river system in comparison with site 1, located at estuary mouth, with higher salinity values. The dissolved oxygen was lower at site 2 indicating higher organic matter contribution. The turbidity analyses also show higher values at site 2 probably due to the diffuse pollution release and the reduced natural water flow in this place. The powder diatomite characterization shows the main composition of well preserved diatoms frustules. In the other hand, the diatomite characterization made after the diatomite going through the process to be used at samples sites, shows the frustules with unpreserved structure, condensed and with high loss of integrity. The PAH concentrations were

higher at site 1 than in site 2, probably due to biggest environmental contamination from the harbor (Porto de Santos). Both of the samples sites show the pyrolytic as the main PAH sources probably resulting of the combustion process and atmospheric deposition in water column. These sources can be associated with the atmospheric emissions from Cubatão Complex and refineries. The lower PAH concentrations with low molecular weigh at site 2 indicate light contamination from petrogenic source, like those related with harbor activities. The results obtained for PAH analysis with the diatomite spheres placed in different depth on water column indicate higher concentrations near the surface, probably due the atmospheric deposition. The measurements performed at water column were kept almost constant and near the sediment the concentration start to increase again, as an indication of the presence of sediment movement and re-suspended particles from natural water flow.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 ASPECTOS DA POLUIÇÃO NO AMBIENTE MARINHO	3
1.2 SISTEMAS ESTUARINOS.....	5
1.2.1 <i>O aporte de nutrientes e de compostos orgânicos.....</i>	<i>6</i>
1.3 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	9
1.3.1 <i>Fontes de HPA.....</i>	<i>12</i>
1.3.2 <i>HPA e seus aspectos toxicológicos .....</i>	<i>15</i>
1.3.3 <i>Estudos das fontes de HPA .....</i>	<i>18</i>
1.3.4 <i>Considerações sobre estudos com HPA.....</i>	<i>19</i>
1.4 O DIATOMITO	20
1.5 LEGISLAÇÃO REFERENTE A PADRÕES DE QUALIDADE PARA A ÁGUA DO MAR	22
2. OBJETIVOS	24
2.1 OBJETIVO GERAL.....	24
2.2 <i>Objetivos específicos .....</i>	<i>24</i>
3. CARACTERIZAÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM.....	25
4. MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1. CONFECÇÃO DO AMOSTRADOR CERÂMICO	28
4.1.1. <i>Caracterização do diatomito .....</i>	<i>30</i>
4.2. AMOSTRAGEM.....	30
4.3. ANÁLISE DOS HPA	32
4.3.1. <i>Extração.....</i>	<i>32</i>
4.3.2. <i>Fracionamento .....</i>	<i>34</i>
4.3.3. <i>Quantificação .....</i>	<i>34</i>
4.3.4. <i>Testes de recuperação .....</i>	<i>39</i>
4.3.5. <i>Teste de imersão das esferas em diferentes profundidades.....</i>	<i>42</i>
4.4. COLETA E ANÁLISE DA ÁGUA	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE HPA DAS ESFERAS DE DIATOMITO	43
5.2. TESTES DE RECUPERAÇÃO DE HPA	45
5.3. ANÁLISE DA ÁGUA.....	49

5.4. CARACTERIZAÇÃO DO AMOSTRADOR CERÂMICO - AC	54
5.5. ANÁLISE DOS HPA	57
5.5.1. <i>Contaminação total de HPA</i>	57
5.5.2. <i>Fontes de poluição</i>	60
5.5.3. <i>Perfil individual</i>	65
5.5.4. <i>Razões estudadas de HPA</i>	68
5.5.5. <i>Teste de imersão das esferas em diferentes profundidades</i>	70
6. CONCLUSÕES.....	74
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Estrutura dos 16 HPA incluídos na lista de poluentes prioritários da US EPA. Fonte: adaptado de Manoli e Samara (1999).....	10
FIGURA 1.2 – Exemplos de frústulas de diatomáceas encontradas no diatomito. (A) forma circular; (B) forma elíptica. Fonte: Koukouzas (2007)	20
FIGURA 1.3 – Extração do diatomito em jazidas na Austrália Fonte: Mount Sylvia diatomite (2008)	21
FIGURA 3.1 – Região da Baixada Santista e os pontos de amostragem	25
FIGURA 4.1 – Foto do diatomito (A) e da argila bentonita (B).	28
FIGURA 4.2 – Esfera de diatomito a ser utilizada em campo.	29
FIGURA 4.3 – Bolsa de tela com as esferas de diatomito formando o amostrador cerâmico (AC).	30
FIGURA 4.4 – Esquema com a fixação do AC ao ancoradouro.....	31
FIGURA 4.5 – Esquema das três metodologias de extração estudadas neste trabalho.	33
FIGURA 4.6 – Rampa de aquecimento e temperatura para análise de HPA (CG/DIC).	35
FIGURA 4.7 – Cromatograma da solução padrão de HPA: naftaleno (Naf), acenaftileno (Aci), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Fla), pireno (Pir), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), indeno[1,2,3-cd]pireno (InP), dibenzo[a,h]antraceno (DBA) e benzo[g,h,i]perileno (BPer).....	36
FIGURA 5.1 – Resultados comparativos das metodologias de extração empregadas.	44
FIGURA 5.2 – Resultados do teste de recuperação empregando o MET. 1. (REC 1 - 3 dias; REC 3 - 15 dias; REC 5 - 30 dias).....	46
FIGURA 5.3 – Resultados do teste de recuperação empregando o MET. 3. (REC 2 - 3 dias; REC 4 - 15 dias; REC 6 - 30 dias).....	47

FIGURA 5.4 – Variação da temperatura ambiente e da água do ponto 1 e do ponto 2.....	49
FIGURA 5.5 - Variação da salinidade nos dois locais de coleta.	50
FIGURA 5.6 - Valores de concentração de oxigênio dissolvido obtidos no ponto 1 e comparação com os limites estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357 do ano de 2005 para águas salinas das Classes 1, 2 e 3.....	51
FIGURA 5.7 - Valores de concentração de oxigênio dissolvido obtidos no ponto 2 e a comparação com os limites estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357 para águas salobras das Classes 1, 2 e 3.	52
FIGURA 5.8 – Aspectos morfológicos do diatomito em pó obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura. (A e B) aumento 1000x; (C e E) aumento 2000x; (F) aumento 3000x; (D) aumento 4000x; (C' e E') aumento 10000x.	55
FIGURA 5.9 – Aspectos morfológicos das esferas de diatomito obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura. (G) aumento 1000x; (H) aumento 2000x; (G' e H') aumento de 6000x.....	56
FIGURA 5.10 – Concentrações mensais totais de HPA nos pontos 1 e 2 relativas ao ano de 2006.	57
FIGURA 5.11 – Concentração total de HPA por mês de coleta durante o ano de 2007.	59
FIGURA 5.12 – Porcentagem de HPA segundo o número de anéis aromáticos identificados no ponto 1 durante o ano de 2006.	61
FIGURA 5.13 – Porcentagem de HPA segundo o número de anéis aromáticos identificados no ponto 2 durante o ano de 2006.	62
FIGURA 5.14 – Porcentagem dos HPA encontrados nas coletas de 2007 e respectivos número de anéis.	64
FIGURA 5.15 – Concentração média individual de HPA para os pontos 1 e 2 no período de coleta.	67
FIGURA 5.16 – Determinação das fontes de HPA por meio do cálculo das razões: $Ant/(Ant+Fen)$ vs $Fla/(Fla+Pir)$, $BaA/(BaA+Cri)$ vs $Fla/(Fla+Pir)$ e $Ipir/(Ipir+Bper)$ vs $Fla/(Fla+Pir)$ nos pontos 1 e 2 dos anos 2006 e 2007.....	69

FIGURA 5.17 – Concentração total de HPA (ng g^{-1}) em função da profundidade (m).....	70
FIGURA 5.18 – Concentração individual dos HPA (ng g^{-1}) em função da profundidade (m).....	71
FIGURA 5.19 – (A) Distribuição dos HPA segundo seu número de anéis (%) em função da profundidade (m); (B) Variação da razão da soma dos HPA de menor massa molecular pela soma dos HPA maior massa molecular em função da profundidade (m).....	72

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Propriedades físico-químicas dos 16 HPA estudados.....	12
TABELA 1.2 – Classificação dos HPA com relação ao número de anéis e massa molecular.	15
TABELA 1.3 – Dados relativos aos efeitos carcinogênicos, genotóxicos e mutagênicos de alguns HPA.	17
TABELA 1.4 – Valores de referência para os índices de HPA.....	19
TABELA 1.5 – Classificação da Resolução CONAMA para os parâmetros de interesse neste trabalho.	23
TABELA 4.1 – Datas das coletas e locais de amostragem.	32
TABELA 4.2 – Resultados analíticos: Equação de reta do padrão de referência de HPA e os respectivos LD e LQ.....	38
TABELA 4.3 – Concentração individual dos HPA em solução utilizada nos testes de recuperação.	40
TABELA 4.4 – Testes de recuperação realizados.....	41
TABELA 5.1 - Valores descritivos dos parâmetros de qualidade de água medidos nos pontos 1 e 2 durante o período de estudo.....	53
TABELA 5.2 – Concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em diversos locais.....	60
TABELA 5.3 – Razões da soma das concentrações dos HPA de baixa massa molecular pela soma das concentrações dos HPA de alta massa molecular das coletas referentes ao ano de 2007.....	64
TABELA 5.4 – Faixa da concentração e valores totais de HPA nos pontos 1 e 2 referentes às coletas de 2006.....	66

1. INTRODUÇÃO

A intensa ocupação das regiões costeiras tem contribuído significativamente para o aumento dos níveis de contaminação no ambiente marinho. Cerca de 65 % das grandes cidades do mundo desenvolveram-se em torno de estuários resultando no lançamento de enorme variedade e quantidade de poluentes que causam a degradação destes ecossistemas tão importantes do ponto de vista ambiental e econômico (Prósperi e Nascimento, 2006).

A localização estratégica dos sistemas estuarinos, freqüentemente utilizados para a construção de portos, indústrias e residências, tem contribuído para o lançamento de contaminantes nos estuários, seja por deposição atmosférica, aporte fluvial ou vazamentos, ocasionando muitas vezes o processo de eutrofização que coloca em risco a biota aquática do local.

A presença de compostos químicos oriundos de atividades industriais, escoamento de águas superficiais e atividades relacionadas ao porto, é alvo de muitos estudos no ambiente aquático. Entre estes compostos encontram-se os hidrocarbonetos que são provenientes da indústria do petróleo e de produtos sintetizados pelo homem. Os hidrocarbonetos, devido a sua estabilidade química, sofrem pouca ou nenhuma alteração em uma determinada escala de tempo e por apresentarem pequena ocorrência natural no ambiente podem ser utilizados como marcadores geoquímicos, ou seja, por meio de sua identificação e quantificação é possível identificar as fontes de contaminação ambiental do local em estudo (Medeiros e Bicego, 2004b).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) representam uma classe importante destes compostos e, devido a sua alta toxicidade, potencial carcinogênico e mutagênico são considerados poluentes de controle prioritário. Os HPA são lançados para o ambiente por processos de combustão incompleta de matéria orgânica, produtos de petróleo, efluentes industriais e esgotos sanitários. Sua introdução no ambiente aquático se dá principalmente via deposição atmosférica e aporte fluvial. Estes compostos apresentam

propriedades hidrofóbicas, desta forma, quando lançados no ambiente aquático podem ser absorvidos pelos organismos, ou então, são rapidamente associados a partículas suspensas orgânicas ou inorgânicas e subseqüentemente depositados no sedimento.

Estudos sobre HPA tratam principalmente desses compostos no sedimento e na atmosfera, devido às maiores concentrações encontradas nesses compartimentos (Vasconcellos et al., 2003; Park et al., 2001; Boonyatumanond et al., 2006; Yim et al., 2005). Entretanto, pouco tem sido feito com relação à determinação e estudo de HPA presentes em águas oceânicas onde se encontram mais biodisponíveis para a fauna e flora aquáticas. Além disso, na coluna d'água, a presença de HPA representa uma condição de impacto ambiental atual, sendo que no sedimento estuda-se a contaminação depositada ao longo dos anos.

Entretanto, as concentrações na coluna d'água são bastante baixas para serem analisadas diretamente utilizando os métodos tradicionais. O desenvolvimento de um material adsorvente que permanecendo por um período de tempo imerso na coluna d'água nos estuários monitorados, deverá fornecer dados de HPA recentemente lançados para o ambiente marinho e que ainda não foram depositados no sedimento. E, desta forma, será possível realizar o monitoramento de estuários altamente impactados, como o de Santos e de São Vicente.

O material adsorvente utilizado é constituído por diatomito, um mineral formado por frústulas de algas diatomáceas fossilizadas. Este mineral possui propriedades adsorptivas conhecidas com elevados valores de área específica, alta porosidade, alta capacidade de adsorção e baixo custo, sendo amplamente utilizado em aplicações industriais e estudos de remoção de contaminantes. Este estudo realizou a primeira determinação das fontes de HPA por monitoramento de estuários utilizando o diatomito como material adsorvente, contribuindo assim com informações importantes para futuros trabalhos de determinação e avaliação de HPA presente na coluna d'água.

1.1 Aspectos da poluição no ambiente marinho

Ao longo dos séculos, o homem sempre se utilizou dos oceanos. Inicialmente como fonte de alimentos por meio da pesca artesanal ou coleta de moluscos e algas, posteriormente como meio de transporte e fonte de matérias primas. Atualmente a exploração sistemática de recursos da plataforma continental, como os minerais e a produção de petróleo são de grande importância econômica (Weber, 1992). Entretanto, esta exploração tem provocado desde os primórdios da nossa civilização, modificações no meio ambiente. Durante séculos, o ambiente marinho tem sido centro de várias atividades humanas incluindo urbanização, construção de portos, desenvolvimento de recursos naturais (incluindo produção de óleo e a atividade de pesca), aquicultura marinha, navegação, recreação e outras.

Nos últimos 50 anos, as indústrias têm lançado mais resíduo no ambiente aquático marinho do que nos séculos anteriores. Indústrias metalúrgicas, químicas, têxteis ou provenientes do setor agrícola, consomem uma grande quantidade de água que, posteriormente, é lançada no ambiente juntamente com uma série de substâncias tóxicas dissolvidas: ácidos, bases e compostos tóxicos prejudiciais para o ambiente costeiro (Carrasco et al., 2003). Embora a maioria dos resíduos sólidos seja depositada como lixo na crosta terrestre, observa-se que parte destes resíduos é queimada e a outra parte sofre degradação e seus produtos de decomposição apresentam aporte nos rios tendo como destino final as zonas costeiras (Weber, 1992).

A introdução de resíduos sólidos de atividade antropogênica no ambiente marinho, além de ser pontual, isto é concentrada em determinadas regiões, normalmente é feita nas partes rasas da zona costeira, onde a restrita circulação local não permite a dispersão e decomposição dos resíduos para que alcance a condição de diluição infinita esperada, ocasionando assim a concentração de compostos tóxicos e intenso impacto ambiental localizado (Weber, 1992)

A concepção do impacto ambiental é extremamente importante para analisar a ecologia da zona costeira. A poluição marinha tem sido amplamente

estudada e sua extensão varia de acordo com a quantidade e qualidade dos poluentes sendo um problema conhecido mundialmente (Elmanama et al., 2005).

A poluição marinha é considerada como uma das mais importantes e perigosas devido à grande quantidade de atividades desenvolvidas na zona costeira que culminam com o lançamento de diversos resíduos diretamente para os oceanos e, quando ocorre a dispersão dos poluentes para longe de suas fontes pontuais apresentam o comprometimento da qualidade da água em locais ainda mais distantes.

Poluição significa a introdução pelo homem, direta ou indiretamente, de substâncias ou energia no ambiente marinho que resultam em efeitos prejudiciais como: danos aos seres vivos, perigos à saúde humana, obstrução às atividades marinhas (incluindo a pesca) e prejuízo à qualidade da água do mar limitando o seu aproveitamento a usos menos nobres. Este é o conceito de poluição marinha apresentado pelo GESAMP (Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution) (Ferreira, 1995).

A maioria dos resíduos e substâncias químicas de origem antropogênica contribui para a degradação dos ambientes aquáticos. Isto é particularmente importante para os ecossistemas costeiros e estuarinos no mundo todo, os quais são afetados constantemente por contaminações de múltiplas fontes (Cesar et al., 2007).

A maioria das cidades com populações acima de 2,5 milhões de habitantes encontram-se na região costeira, praticamente 20% da população mundial vive em centros urbanos localizados nessas regiões e 60% estão a distância de 60 km da costa, gerando aumento da poluição por esgoto domésticos (Prósperi e Nascimento, 2006). Estes fatos ilustram o intenso impacto humano em ecossistemas produtivos e de grande importância ecológica como os manguezais, recifes de corais e estuários que desta forma são afetados por alterações na qualidade da água que levam a uma rápida deterioração ambiental ameaçando a produtividade e biodiversidade destas áreas (Prósperi e Nascimento, 2006).

1.2 Sistemas estuarinos

Estuários são zonas de transição entre a rede hidrográfica continental e o ambiente marinho (Tappin, 2002; Tremblay et al., 2005; Gonzalez et al., 2006). São ecossistemas de grande complexidade hidrodinâmica podendo ser diferenciados de outros sistemas pela alta produtividade biológica, presença de ecossistemas de grande valor econômico e intensa atividade humana, a qual é capaz de alterar suas funções e propriedades (Tommasi, 1979; Braga et al., 2000). Estas áreas possuem ainda um forte gradiente de concentração química onde a matéria orgânica e os nutrientes são transformados, retidos ou eliminados nas diferentes regiões (Tappin et al., 2003; Garnier et al., 2008). Sistemas estuarinos estão propensos a diversas variações das quantidades de substâncias que são introduzidas por diversas fontes incluindo rios, deposição atmosférica, efluentes e escoamento de água superficial (Tommasi, 1979).

Diversas formas e tamanho de estuários ocorrem ao longo da zona costeira e, podem ser classificados de acordo com o grau da mistura de água doce/salgada (Gonzalez et al., 2006). Estes tipos de ecossistemas são definidos principalmente pelo balanço de energia entre o fluxo do rio a montante e o oceano a jusante. Fatores climatológicos e geológicos também são responsáveis por grandes variações nos estuários. Cada um destes ecossistemas possui suas próprias características, em termos biológicos significa que, apresentam comunidades específicas a estes ambientes (Gonzalez et al., 2006).

Devido à sua localização com baixo custo de transporte e características particulares, estes ambientes são freqüentemente utilizados para áreas residenciais, zonas de pescaria ou para o desenvolvimento de instalações portuárias e atividades industriais (Gonzalez et al., 2006). Estas atividades, assim como qualquer atividade antrópica, podem ocasionar variações nos parâmetros físicos e químicos da água. A introdução crescente de uma variedade de compostos químicos, efluentes, material em suspensão entre outras substâncias apresenta impacto ambiental significativo e de curto prazo na estrutura e funcionamento destes ecossistemas (Tommasi, 1979; Tappin, 2002; Gonzalez et al., 2006; Van Dolah et al., 2008).

Exemplos de ocupações e grande impacto ambiental são observados no Estuário de Santos e São Vicente. No primeiro está localizado o maior porto da América Latina, o Porto de Santos, que promove o abastecimento de grande quantidade de indústrias além das próprias atividades porto, que envolvem grande movimentação de cargas, contribuindo de forma bastante acentuada para a degradação do estuário. O Estuário de São Vicente abriga uma área de mangue já bastante explorada devido, principalmente, a ocupações de forma desordenada resultando em problemas como a falta de saneamento básico e, o aumento da contaminação da área causada por esgotos lançados diretamente para o estuário (CETESB, 2001; Medeiros e Bicego, 2004b; Bicego et al., 2006).

1.2.1 O aporte de nutrientes e de compostos orgânicos

Contaminação é definida com a concentração de componentes (como metais, nutrientes e compostos orgânicos) acima do seu nível natural no meio ambiente, e, acima de zero, para compostos originados de atividade antrópica. Em outras palavras, uma alta concentração presente no local errado e na hora errada (Laane et al., 2006). Os contaminantes estão presentes no ambiente aquático nas formas dissolvidas, coloidais e particuladas. Podem pertencer a várias espécies químicas de acordo com a sua natureza e tipo de associação sendo medidos e controlados por meio de vários fatores físico-químicos e biológicos, incluindo pH, potencial redox, salinidade, características sedimentológicas e geoquímicas (Gonzalez et al., 2006).

No ambiente marinho é significativa a contaminação causada por extração de petróleo, fluidos de perfuração, atividades portuárias ou de marinas, derramamentos acidentais de vários produtos químicos, lançamentos de emissários submarinos, esgotos domésticos e efluentes industriais (Prósperi e Nascimento, 2006). Um estudo feito por Tommasi (1982), *apud* Weber (1992), revelou que, na costa brasileira, os principais tipos de poluentes introduzidos são:

- Esgotos domésticos;
- Efluentes industriais;
- Material em suspensão devido à erosão ou obras de engenharia de grande porte;

- Petróleo e derivados.

O lançamento de esgotos das cidades costeiras tem sido um grande problema ambiental uma vez que a maior parte é descartada sem nenhum tratamento prévio. Em geral, sua composição é 99% de água e 1% de sólidos totais. Deste último, 70% consiste de matéria orgânica, principalmente proteínas, alguns carboidratos e gorduras, e 30% é material inorgânico (Zitko, 2000). Além dos graves problemas de saúde pública e degradação dos recursos locais, a poluição por esgotos domésticos está causando em escala mundial problemas de eutrofização e depleção de oxigênio nas águas costeiras. Isto se deve a presença de elevadas quantidades de nitrogênio e fósforo que causam aumento exponencial da produção primária local (Weber, 1992; Morales et al., 1999; Braga et al., 2000; Montone, 2006).

Os nutrientes tradicionalmente fazem parte da química marinha (Zitko, 2000). Se a sua introdução permanecer dentro dos limites da capacidade biológica da água, seu efeito fertilizante será benéfico, entretanto acima desta capacidade se transforma em poluição. Não há limite universal entre estas duas situações dependendo basicamente das características biológicas e ecológicas da massa de água receptora (Tommasi, 1979). Entretanto, o aumento da concentração nas águas costeiras, a presença de sinais de eutrofização e o aumento da frequência de algas tóxicas fazem com que os nutrientes sejam freqüentemente incorporados nos estudos de poluição (Zitko, 2000).

Em sistemas estuarinos, o alto índice de nutrientes leva ao processo de eutrofização, que associado a grandes quantidades de matéria orgânica reflete em diminuição do oxigênio dissolvido indispensável à vida de organismos aeróbios e essencial para a manutenção de processos de autodepuração de sistemas aquáticos naturais. As principais fontes de oxigênio dissolvido para os estuários são: ganhos advectivos (recebimento da água de rios, de afluentes e da água do mar à juzante), dissolução nas águas de oxigênio proveniente da atmosfera (diferença de pressão parcial) e produção fotossintética, sendo esta última dependente da flora estuarina, da intensidade luminosa e da transparência da água (Tommasi, 1979; Piveli e Kato, 2006).

Processos de erosão do solo, a entrada de esgotos sanitários e efluentes industriais tendem a aumentar o aporte de material sólido em suspensão aos estuários, diminuindo a penetração de luz pelo aumento da turbidez (Oliveira e Cremer, 2004; Piveli e Kato, 2006). Estes processos limitam a transparência da água devido à presença de matéria orgânica, silte, argila, substâncias orgânicas finas, organismos microscópicos e outras partículas em suspensão limitando, assim, o crescimento do fitoplâncton e causando o comprometimento do desenvolvimento de organismos que se alimentam de microalgas. (Kassim e Simoneit, 2005; Piveli e Kato, 2006).

A maioria dos compostos químicos de origem antropogênica e resíduos sólidos, incluindo substâncias tóxicas orgânicas e inorgânicas, contribuem para a degradação dos ambientes aquáticos (Cesar et al., 2007). Muitas áreas costeiras apresentam processos de degradação em seus sistemas estuarinos devido à introdução de contaminantes dos mais diversos tipos incluindo compostos orgânicos de elevada reatividade e toxicidade (Mozeto e Zagatto, 2006; Van Dolah et al., 2008). Poluentes orgânicos persistentes (organoclorados e hidrocarbonetos de petróleo) são importantes compostos presentes em estuários impactados (Bícego et al., 2006).

Os hidrocarbonetos configuram uma classe de compostos orgânicos presentes na constituição da matéria orgânica de origem vegetal e animal, na composição do petróleo e em produtos sintetizados pelo homem (Bícego et al., 2005). As regiões estuarinas recebem normalmente grande quantidade de hidrocarbonetos, seja de origem natural como matéria orgânica detrítica, seja de origem antrópica como os esgotos ou hidrocarbonetos petrogênicos e/ou pirolíticos (Del Rosso, 2005). No ambiente marinho, os hidrocarbonetos são originados de diversas fontes (UNEP/IOC/IAEA, 1992), incluindo:

- Indústria do petróleo;
- Lançamentos resultantes da combustão parcial de combustíveis fósseis (como gás, carvão, óleo e madeira), ou por aquecimento e geração de energia;

- Queima de florestas e pastagens, onde os hidrocarbonetos são transportados para o ambiente aquático pela atmosfera ou depositados e transportados por rios;
- Biossíntese por organismos marinhos ou terrestres;
- Transformação diagenética (transformações ocorridas nas camadas geológicas após o seu depósito) de produtos naturais não-hidrocarbonetos para hidrocarbonetos.

Os hidrocarbonetos presentes na coluna d'água estão sujeitos a vários processos de precipitação ou ainda processos de adsorção às partículas sólidas presentes na coluna d'água antes de serem depositados no sedimento, onde são preservados por longos períodos (Martins, 2005).

Devido à grande ocorrência destes compostos no ambiente e por constituírem diversos grupos orgânicos, os hidrocarbonetos têm sido utilizados como indicadores de eventos e de processos naturais e antrópicos no meio ambiente. Estes compostos apresentam grande estabilidade, tendendo a preservar as características químicas de sua origem. Por meio da identificação e quantificação destes indicadores em amostras ambientais contaminadas, é possível determinar as fontes, sua distribuição, a natureza e o tipo de contaminação. Por estes motivos estes compostos são também conhecidos como marcadores geoquímicos (Nishigima et al., 2001; Medeiros e Bicego, 2004a; Medeiros e Bicego, 2004b; Bicego et al., 2005; Del Rosso, 2005).

Os n-alcanos, alcanos isoprenóides e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) estão entre as principais classes de hidrocarbonetos do petróleo e são também os compostos mais utilizados como marcadores geoquímicos antropogênicos, sendo os últimos o foco principal deste estudo.

1.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) no ambiente marinho têm recebido considerável atenção, em parte pela sua carcinogenicidade e em parte pela sua facilidade de detecção em amostras ambientais (Zitko, 2000).

Os HPA são um grupo de compostos orgânicos lipofílicos que possuem em sua composição dois ou mais anéis aromáticos fundidos de carbono e hidrogênio formando diversos arranjos (Boonyatumanond et al., 2006; Chen et al., 2007). Os HPA significativos, em termos ambientais, variam do naftaleno ($C_{10}H_8$) até o coroneno ($C_{24}H_{12}$) diferindo entre eles em número e posição dos anéis aromáticos e eventuais substituições químicas. Dentro do intervalo citado, a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) definiu 16 HPA como poluentes prioritários devido à maior importância ambiental (FIG. 1.1).

Nomenclatura	Estrutura	Nomenclatura	Estrutura
(1) Naftaleno		(9) Benzo(a)antraceno	
(2) Acenaftileno		(10) Criseno	
(3) Acenafteno		(11) Benzo(b)fluoranteno	
(4) Fluoreno		(12) Benzo(k)fluoranteno	
(5) Fenantreno		(13) Benzo(a)pireno	
(6) Antraceno		(14) Indeno(1,2,3-cd)pireno	
(7) Fluoranteno		(15) Dibenzo(a,h)antraceno	
(8) Pireno		(16) Benzo(g,h,i)perileno	

FIGURA 1.1 – Estrutura dos 16 HPA incluídos na lista de poluentes prioritários da US EPA. Fonte: adaptado de Manoli e Samara (1999).

As propriedades físicas e químicas dos HPA variam de acordo com a massa molecular (Manoli e Samara, 1999) (TAB. 1.1). Devido ao seu caráter hidrofóbico os HPA são facilmente adsorvidos em partículas. A baixa polaridade

limita a sua solubilidade na água do mar. Deste modo, eles apresentam uma tendência a se associar às fases sólidas como o material particulado terrestre ou atmosférico, matéria orgânica dissolvida, aos tecidos biológicos e aos sedimentos (Bennett et al., 1999). Na sua forma associada, são mais resistentes à biodegradação em comparação com os HPA dissolvidos (De Luca et al., 2005).

Especialmente em ambientes estuarinos, a interação entre HPA e materiais em suspensão é o principal fator atuante na dinâmica desses compostos na coluna d'água. Contudo, devem também ser considerados os efeitos das interações com a matéria orgânica coloidal na distribuição dos hidrocarbonetos (Lipiatou et al., 1997; Nishigima, 2004).

A distribuição dos hidrocarbonetos entre as fases aquosa e sólida na coluna d'água é governada por diversos fatores, como a solubilidade dos compostos, as características físico-químicas da água do mar (temperatura, pressão, salinidade e pH), a concentração e composição da matéria orgânica dissolvida e dos sólidos em suspensão, a taxa de sedimentação, o teor de matéria orgânica e os processos biológicos (Whitehouse, 1984; Nishigima, 2004; Tremblay et al., 2005).

Na natureza, estes compostos não são encontrados separadamente, mas sim como misturas bastante complexas com uma grande variedade de HPA em diferentes concentrações. Sua composição e a complexidade das misturas dependem das fontes emissoras (Netto et al., 2000; Zitko, 2000; USEPA, 2003). Os HPA estão amplamente distribuídos no meio ambiente e são produzidos principalmente pela utilização humana de produtos derivados do petróleo e a combustão incompleta da matéria orgânica (Vasconcellos et al., 2003; Kim et al., 2008) sendo transportados para o meio ambiente por diversas rotas (Chen et al., 2007).

TABELA 1.1 – Propriedades físico-químicas dos 16 HPA estudados.

HPA	Fórmula Química	Peso Molecular (g.mol ⁻¹)	Solubilidade em Água (mg.L ⁻¹ 10 ⁻²)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128	3000	80	218
Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	152	393	92	265
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	154	347	96	279
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	166	198	116	293
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	178	129	101	340
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	178	7	216	340
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	202	26	111	393
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	202	14	149	360
Benzo(a)antraceno	C ₁₈ H ₁₂	228	1,4	158	400
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	228	0,2	255	448
Benzo(b)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252	0,12	167	393
Benzo(k)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252	0,055	217	480
Benzo(a)pireno	C ₂₀ H ₁₂	252	0,38	179	496
Indeno(1,2,3-cd)pireno	C ₂₂ H ₁₂	276	6,2	163	534
Dibenzo(a,h)antraceno	C ₂₂ H ₁₄	278	0,5	262	535
Benzo(g,h,i)perileno	C ₂₂ H ₁₂	276	0,026	222	542

Fonte: Adaptado de Grimmer (1983); Netto et al. (2000); Zacarias (2006); Fronza (2006).

1.3.1 Fontes de HPA

Fontes naturais de HPA consistem na biossíntese, em escala mundial, por plantas e microorganismos terrestres e aquáticos, na queima de florestas e campos de pastagens (quando não são induzidos pelo homem) e em atividades vulcânicas (Suess, 1976; Manoli e Samara, 1999; Martins, 2005).

Entretanto, as principais emissões de HPA são derivadas de fontes antropogênicas como a queima de combustíveis fósseis, transporte atmosférico por meio da adsorção em fuligem ou material particulado e o *runoff urbano* (efluente urbano derivado da chuva), arraste e deposição do produto de abrasão entre asfalto e pneus, emissões veiculares, vazamentos de petróleo e subprodutos que contém complexas misturas de HPA (Martins et al., 2007).

Outros importantes pontos de emissão para o ambiente marinho são unidades metalúrgicas de beneficiamento de alumínio e manganês, refinarias de petróleo e usinas de preservação de madeira que utilizam óleo creosoto. Este composto químico, utilizado na preservação de estruturas de madeira, é a fonte

mais comum de HPA no ambiente costeiro. Frações de creosoto contêm principalmente HPA de alta massa molecular (Zitko, 2000).

Os HPA entram no ambiente marinho por meio de duas fontes antropogênicas (Lipiatou et al., 1997; Zitko, 2000; USEPA, 2003; Nishigima, 2004):

(A) fontes pirolíticas, que ocorrem em larga escala geográfica e incluem a queima incompleta de combustíveis fósseis e de biomassa, onde os HPA liberados para a atmosfera são transportados e sua introdução no ambiente aquático ocorre por deposição atmosférica seca (precipitação direta de partículas em suspensão) e úmida (carreamento de gases e partículas pela precipitação chuvosa);

(B) fontes petrogênicas, que estão associados a fontes locais ou pontuais, como efluentes domésticos e industriais provenientes de refinarias e indústrias de petróleo e a introdução direta de petróleo por meio de derrames acidentais de navios em processos de carga e descarga.

Em ambientes costeiros, principalmente aqueles que possuem instalações portuárias, como o estuário de Santos e São Vicente, existem algumas atividades que certamente contribuem para o aumento da contaminação por HPA nos oceanos (Ferreira, 1995; Manoli e Samara, 1999) como:

(1) descargas operacionais de navios-tanque – consistem em lavagens de tanques após a descarga de produtos e descarga de “lastro sujo” (água contaminada com teores de óleo). Embora exista uma redução significativa destas descargas, por meio de uma série de dispositivos de controle, seu impacto no ambiente ainda é importante;

(2) emissões atmosféricas – que contribuem significativamente para o aporte de HPA para o ambiente aquático, podendo ser provenientes de fontes estacionárias como chaminés e sistemas de exaustão de refinarias, terminais marítimos e terrestres e postos de serviço, ou fontes móveis, como veículos automotores considerando principalmente a combustão incompleta dos motores;

(3) esgotos sanitários – originados de oficinas mecânicas, e lavagens de automóveis, de ruas ou residências;

(4) *runoff urbano* – este aporte está associado à lixiviação pelas chuvas de áreas urbanas, de ruas e estacionamentos que se apresentam contaminados por hidrocarbonetos provenientes de borracha residual dos pneus, traços de combustíveis e pequenos vazamentos de óleos lubrificantes usados em automóveis.

Os HPA são incorporados ao material particulado na coluna d'água, sendo posteriormente depositados nos sedimentos. Os HPA podem ser transportados por longas distâncias adsorvidos em material particulado atmosférico ou em partículas em suspensão na água tendendo a se acumular no sedimentos e na biota.

Os HPA podem ser classificados conforme o número de anéis aromáticos como mostra TAB.1.2 (Yang et al., 1998; Celino e Queiroz, 2006; Chen et al., 2007). Os HPA com maior número de anéis aromáticos (4, 5 e 6 anéis), em geral apresentam alta massa molecular – HMW caracterizando fontes de origem pirolíticas como a combustão em fornos de altas temperaturas. Estes compostos são lançados principalmente para atmosfera atingindo o ambiente marinho pela chuva e escoamento de águas superficiais.

Os HPA com poucos anéis aromáticos (2 e 3 anéis) são de baixa massa molecular – LMW e caracterizam fontes de origem petrogênica como aquelas derivadas diretamente do petróleo. Estes apresentam maior solubilidade e maior potencial de causar toxicidade aguda em organismos aquáticos (Manoli e Samara, 1999; Yunker et al., 2002; De Luca et al., 2005; Boonyatumanond et al., 2006; Celino e Queiroz, 2006).

TABELA 1.2 – Classificação dos HPA com relação ao número de anéis e massa molecular.

Número de Anéis	HPA	Massa molecular
2	Naftaleno (Naf)	Baixa
3	Acenafitileno (Aci)	
	Acenafteno (Ace)	
	Fluoreno (Flu)	
	Fenantreno (Fen)	
	Antraceno (Ant)	
4	Fluoranteno (Fla)	Alta
	Pireno (Pir)	
	Benzo(a)antraceno (BaA)	
	Criseno (Cri)	
5	Benzo(b)fluoranteno (BbF)	
	Benzo(k)fluoranteno (BkF)	
	Benzo(a)pireno (BaP)	
	Dibenzo(a,h)antraceno (DBA)	
6	Benzo(g,h,i)perileno (BPer)	
	Indeno(1,2,3-cd)pireno (InP)	

1.3.2 HPA e seus aspectos toxicológicos

Os HPA, assim como inúmeros outros compostos químicos, apresentam algumas propriedades que os classificam como substâncias tóxicas como a ocorrência em todo o ambiente e a exibição de efeitos indutores de câncer em várias espécies animais (Grimmer, 1983).

Os efeitos biológicos dos hidrocarbonetos nos organismos marinhos dependem de vários fatores, como a persistência e biodisponibilidade dos hidrocarbonetos, habilidade de acumulação ou metabolização e capacidade dos contaminantes interferirem no metabolismo normal destes organismos (Bícego, 1996).

Os HPA fazem parte de uma importante classe de contaminantes ambientais, pois apresentam um alto potencial carcinogênico¹ e mutagênico² além da alta persistência ambiental. Estes compostos são semi-voláteis e, portanto, possuem grande mobilidade no ambiente aumentando assim a preocupação em relação a eles (Boonyatumanond et al., 2006; Ania et al., 2007). Existem diversos trabalhos que relatam o aumento da incidência de câncer em animais marinhos devido ao contato com HPA (Manoli e Samara, 1999; Boonyatumanond et al., 2006). Na TAB. 1.3 podem ser observados dados sobre a carcinogenicidade, genotoxicidade e mutagenicidade de alguns HPA.

Em estudos realizados com trabalhadores de indústrias de produção de alumínio foram associados incidência de câncer a compostos HPA presentes em material particulado atmosférico (IARC, 1995; Netto et al., 2000).

Muitos efeitos danosos são causados por HPA transportados na coluna d'água, uma vez que a água é um solvente universal e, portanto, freqüentemente utilizada como transporte e descargas de produtos industriais. Os compostos solúveis estão mais biodisponíveis e assim relacionados com diversos processos metabólicos. Estes efeitos podem ser verificados nos tecidos dos organismos, nas células e nos materiais genéticos (Nishigima, 2004). Os HPA podem ser bioacumulados pelos invertebrados e assim sofrer magnificação ao longo cadeia alimentar (Lemière et al., 2004).

¹carcinogênico - Substância com potencial cancerígeno, isto é, que tem como propriedade o potencial de desenvolvimento de câncer, como a nicotina, o benzeno e as radiações (PDAMED, 2008).

²mutagênico - Qualquer agente capaz de produzir uma mudança ou mutação no material genético de uma célula viva (PDAMED, 2008).

TABELA 1.3 – Dados relativos aos efeitos carcinogênicos, genotóxicos e mutagênicos de alguns HPA.

HPA	Carcinogenicidade	Genotoxicidade	Mutagenicidade
Fluoreno	I	L	-
Fenantreno	I	L	+
Antraceno	N	N	-
Fluoranteno	N	L	+
Pireno	N	L	+
Benzo(a)antraceno	S	S	+
Criseno	L	L	+
Benzofluorantenos	S	I	+
Benzo(a)pireno	S	S	+
Indeno(1,2,3-cd)pireno	S	I	+
Benzo(g,h,i)perileno	I	I	+

Fonte: adaptado de Netto et al. (2000)

Dados disponíveis para a comprovação do efeito: (S) Suficientes; (I) Ilimitados; (L) Limitados; (N) Não carcinogênicos

Genotoxicidade foi avaliada por meio dos testes de deterioração do DNA; aberração cromossômica; mutagenicidade.

Mutagenicidade (Teste de Ames): (+) positivo; (-) negativo.

Quanto maior a massa molecular do composto maior será sua toxicidade (Bícego, 1996). Em geral, os compostos de 2 a 3 anéis aromáticos possuem toxicidade aguda e podem causar envenenamento de peixes e mariscos enquanto que os HPA mais pesados, de 4 a 6 anéis aromáticos são mutagênicos e cancerígenos (Zitko, 2000). Na água, os compostos com menor massa molecular acabam por causar mais efeitos devido a maior solubilidade, e, portanto maior disponibilidade, ou seja, quanto mais hidrofílicos os HPA (2 a 3 anéis) mais biodisponíveis estão na coluna d'água enquanto que aqueles mais hidrofóbicos (4 a 6 anéis) tendem a se associar ao material particulado (Bícego, 1996).

1.3.3 Estudos das fontes de HPA

Os perfis de HPA gerados nos processos de queima são predominantemente dependentes da temperatura visto que HPA similares são formados na combustão a temperaturas semelhantes (Grimmer, 1983). Desta forma, a queima de matéria orgânica a baixas temperaturas, como fontes de HPA de origem petrogênica, resulta em HPA com 2 a 3 anéis aromáticos em sua estrutura. De forma contrária, combustões a altas temperaturas, ou seja, fontes pirolíticas produzem HPA com 4, 5 e 6 anéis em sua estrutura (Readman et al., 2002; Yim et al., 2005).

Neste sentido, processos de combustão estão geralmente associados ao aumento dos teores de HPA mais estáveis termodinamicamente enquanto que o processo de origem petrogênica resulta na formação de compostos HPA menos estáveis termodinamicamente (Yunker et al., 2002; Martins, 2005; Yim et al., 2005). Esta estabilidade dos HPA pode ser estimada pela diferença entre os calores de formação (ΔH_f) dos compostos de mesmo peso molecular e assim é possível calcular índices importantes para um estudo mais específico das fontes de HPA. Os mais importantes isômeros utilizados e suas respectivas diferenças com relação ao calor de formação são: 276 (Ipir e Bper - $\Delta H_f = 33,2 \text{ kcal mol}^{-1}$), 202 (Fla e Pir - $\Delta H_f = 24,2 \text{ kcal mol}^{-1}$), 178 (Ant e Fen - $\Delta H_f = 5,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) e 228 (BaA e Cri - $\Delta H_f = 2,4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Sendo que, quanto maior a diferença entre os calores de formação melhor é a diferenciação quanto às fontes de emissão (Yunker et al., 2002; Martins, 2005).

Na TAB. 1.4 estão os isômeros mais utilizados para a determinação das diversas fontes de HPA, bem como os valores dos índices e indicação das principais origens.

TABELA 1.4 – Valores de referência para os índices de HPA.

Razão	Valores	Origem	Referência
Ant/(Ant+Fen)	< 0,1	Petrogênica	Yunker et al., 2002 Yim et al., 2005 Chen et al., 2007
	> 0,1	Combustão	
Fla/(Fla+Pir)	< 0,5	Petróleo e derivados	Yunker et al., 2002 Yim et al., 2005 Chen et al., 2007
	0,4 - 0,5	Combustão de petróleo	
	> 0,5	Combustão de querosene, biomassa vegetal e carvão	
BaA/(BaA+Cri)	< 0,2	Petrogênica	Yunker et al., 2002
	> 0,35	Pirolítica	
Ipir/(Ipir+Bper)	< 0,2	Petrogênica (petróleo bruto e diferentes tipos de óleos derivados)	Yunker et al., 2002
	0,2 - 0,5	Combustão de gasolina, querosene, diesel e óleo cru	
	> 0,5	Combustão de biomassa vegetal e carvão	

1.3.4 Considerações sobre estudos com HPA

Devido à alta hidrofobicidade, os HPA apresentam grande facilidade de adsorção em partículas sendo utilizados em estudos de adsorção realizados em escala laboratorial. Em literatura podem ser encontrados, estudos de adsorção de naftaleno em carvão ativado visando a determinação das propriedades do material adsorvente para compostos hidrofóbicos (Ania et al., 2007). Outros estudos descrevem o emprego do carvão ativado para a adsorção de HPA de óleo vegetal usado na remediação de solos contaminados. Neste estudo foi testada a capacidade de regeneração e reaproveitamento dos óleos vegetais tratados (Gong et al., 2007). Em um estudo de Groisman et al. (2004) foi verificada a eficácia de argilas orgânicas na remoção de poluentes orgânicos (incluindo o HPA pireno) de um efluente produzido por uma indústria de agrotóxicos.

Estes trabalhos apresentaram resultados favoráveis para estudos de adsorção de HPA, porém ainda não foi apresentado um estudo de monitoramento de locais impactados utilizando um material adsorvente. E é neste âmbito que se desenvolve este trabalho.

1.4 O diatomito

O diatomito ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), também conhecido como terra diatomácea ou *kieselguhr*, é composto por frústulas de diatomáceas fossilizadas no transcorrer de épocas geológicas (FIG.1.2). Diatomáceas são algas unicelulares que existem, em escala mundial, tanto na água doce como na água salgada (Khraisheh et al., 2004; Hadjadj-Aoul et al., 2005; Wu et al., 2005). Estas algas absorvem sílica da água, metabolizando e depositando no seu esqueleto externo, também chamado de frústula (Kaufhold et al., 2007). Após sua morte, as frústulas destas algas são depositadas no fundo de mares e lagos em diversas partes do mundo e assim modificadas com a ação do meio ambiente (Yang et al., 2003; Wu et al., 2005). Por apresentarem natureza silicosa, as frústulas desenvolvem-se indefinidamente nas camadas geológicas da crosta terrestre (Souza et al., 2003).

FIGURA 1.2 – Exemplos de frústulas de diatomáceas encontradas no diatomito. (A) forma circular; (B) forma elíptica. Fonte: Koukouzas (2007)

Antigamente o diatomito era processado manualmente, retirado das jazidas em blocos, sendo em seguida seco e transportado sem nenhum processamento adicional. A primeira usina para processamento do diatomito

surgiu no início dos anos 90 sendo utilizadas e modernizadas até as instalações conhecidas na atualidade. Hoje, o diatomito é tipicamente extraído em pedreiras utilizando equipamentos convencionais (FIG.1.3), e em seguida é transferido para a usina de processamento onde sofre diferentes processos para a manufatura dos diferentes produtos, cada um se adequando aos seus diferentes usos comerciais (IMA Europe, 2007).

FIGURA 1.3 – Extração do diatomito em jazidas na Austrália *Fonte: Mount Sylvia diatomite (2008)*

O diatomito contém preponderantemente silicatos com alguns teores de carbonatos, argila, quartzo e feldspato (Kastis et al., 2006), apresentando cor branca quando possui alto grau de pureza, mas pode variar a cor de acordo com a natureza e a quantidade de impurezas presentes (Aytas et al., 1999). Este material possui propriedades físicas e químicas únicas, como durabilidade, baixa densidade e grande quantidade de poros, alta permeabilidade, grande área superficial, é quimicamente inerte e possui baixo custo econômico (quando comparado a outros materiais com as mesmas propriedades adsorptivas, como o carvão ativado) (Khraisheh et al., 2004; Al-Ghouti et al., 2005; Erdem et al., 2005; Hadjadj-Aoul et al., 2005; Wu et al., 2005).

Devido a suas propriedades adsorptivas e estabilidade química, o diatomito possui diversas aplicações. O diatomito é bastante utilizado como agente e suplemento para cimento, como abrasivo, filtros especiais e isolamentos térmicos (Kastis et al., 2006). Outras aplicações envolvem o uso como material

filtrante (na produção de cerveja, por exemplo), isolantes para altas temperaturas e fabricação de tijolos estruturais (Hadjadj-Aoul et al., 2005; Wu et al., 2005). Outros estudos em escala laboratorial têm investigado o potencial do diatomito como adsorvente para a remoção de radionuclídeos da água, como por exemplo, o urânio (Aytas et al., 1999), íons de metais tóxicos, como por exemplo Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} (Khraisheh et al., 2004) e corantes têxteis de águas residuárias (Erdem et al., 2005). Também existem estudos de adsorção de compostos orgânicos em diatomito, como atrazina e pesticidas organofosforados, de águas residuárias evidenciando que o diatomito pode ser um eficaz extractante para técnicas de remediação (Agdi et al., 2000; Zaitan e Chafik, 2005).

Outro uso do diatomito bastante interessante é para a escolha do diatomito como material adsorvente para a determinação de compostos HPA em águas estuarinas se deve às suas características, de composição inerte e estável aliada as suas propriedades adsortivas já citadas anteriormente, de ótimo material adsorvente (Godoi, 2008).

A escolha do diatomito como material adsorvente para a determinação de compostos HPA em águas estuarinas se deve às suas características, de composição inerte e estável aliada as suas propriedades adsortivas já citadas anteriormente, de ótimo material adsorvente. Além disso, quando comparado a outros materiais, como, por exemplo, o carvão ativado, seu uso torna-se economicamente mais viável (Wu et al., 2005).

Com relação à disposição final do diatomito, este pode ser utilizado como material para a fabricação de tijolos e construção de rodovias após passar por um processo de desidratação e secagem (Wu et al., 2005).

1.5 Legislação referente a padrões de qualidade para a água do mar

Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em sua Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005), são estabelecidas as seguintes definições de padrão para determinação da qualidade de água do mar, classificações e respectivos usos.

- Águas salobras: águas com salinidade superior a 0,5‰ e inferior a 30‰;

- Águas salinas: águas com salinidade igual ou superior a 30‰;

TABELA 1.5 – Classificação da Resolução CONAMA para os parâmetros de interesse neste trabalho.

Águas Salinas				Águas Salobras		
Classes	Utilização	OD	pH	Utilização	OD	pH
Classe especial	• preservação dos ambientes aquáticos; • preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.	ni	ni	• preservação dos ambientes aquáticos; • preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.	ni	ni
Classe 1	• recreação de contato primário; • proteção das comunidades aquáticas; • aquicultura; • atividade de pesca	≥ 6	6,5 - 8,5	• recreação de contato primário; • proteção das comunidades aquáticas; • aquicultura; • atividade de pesca; • abastecimento para consumo humano após tratamentos pertinentes; • irrigação de hortaliças, frutas, parques*	≥ 5	6,5 - 8,5
Classe 2	• pesca amadora; • recreação de contato secundário	≥ 5	6,5 - 8,5	• pesca amadora; • recreação de contato secundário	≥ 4	6,5 - 8,5
Classe 3	• navegação; • harmonia paisagística	≥ 4	6,5 - 8,5	• navegação; • harmonia paisagística	≥ 4	5 - 9

(ni) dados não informado

(*) segundo regulamentação da resolução (CONAMA nº 357 do ano de 2005)

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Determinar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes na coluna d'água em dois estuários com diferentes graus de poluição utilizando um amostrador cerâmico.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o diatomito e o amostrador cerâmico quanto a sua morfologia;
- Efetuar medidas de parâmetros físicos e químicos na coluna d'água para avaliação da qualidade da água nos dois locais de estudo;
- Propor um método de extração e de recuperação de HPA do amostrador cerâmico contribuindo assim para o estudo de HPA em materiais adsorventes;
- Avaliar as principais fontes de contaminação de HPA.

3. CARACTERIZAÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM

O Brasil possui 7048 km de costa com áreas metropolitanas situadas em região costeira com alta densidade demográfica, além de indústrias de diversos setores, cujas atividades foram desenvolvidas nessas regiões devido às facilidades de transporte dos seus produtos e comunicação com o exterior (Prósperi e Nascimento, 2006; Weber, 1992). A Baixada Santista, situada no Litoral Sul do Estado de São Paulo, é composta pelos municípios de Bertioga, Guarujá, Cubatão, Santos, São Vicente, Praia Grande, Mongaguá, Itanhaém e Peruíbe, dos quais apenas a cidade de Cubatão não é banhada pelo mar. Na Baixada Santista estão localizados dois importantes estuários tanto do ponto de vista econômico quanto ecológico. São os Estuários de Santos e São Vicente, os quais foram escolhidos para os pontos de coleta, ponto 1 e ponto 2, respectivamente (FIG. 3.1). Ambos os estuários têm representado os mais importantes exemplos brasileiros de degradação ambiental por poluição hídrica e atmosférica de origem industrial em ambientes costeiros (CETESB, 2001).

FIGURA 3.1 – Região da Baixada Santista e os pontos de amostragem

(A) Ponto 1 - 23°59'29.53"S e 46°18'08.31" W;

(B) Ponto 2 - 23°58'52.49"S e 46 °23'33.45" W.

O Estuário de Santos é uma importante área econômica. Além do turismo (atividade secundária da cidade), Santos possui o maior porto da América do Sul, em termos de movimentação de carga, e uma das mais importantes áreas industriais petroquímicas e metalúrgicas do Brasil localizadas no Complexo Industrial de Cubatão (Medeiros e Bicego, 2004b).

A circulação no Estuário de Santos é dominada por marés com correntes residuais pequenas caracterizando uma limitada circulação de água nesta área (Medeiros e Bicego, 2004b). A Mata Atlântica do município encontra-se em sua maior parte em áreas de preservação, como o Parque Estadual da Serra do Mar (CETESB, 2003). O alto regime de chuvas no período do verão é característico desta região a qual é dominada pelo clima tropical e subtropical (Braga et al., 2000).

O Estuário de São Vicente, localizado no município de São Vicente possui grandes áreas ocupadas por manguezais muito atingidos pela poluição e intensa ocupação humana, principalmente de baixa renda. A preservação de áreas de mangues apresenta grande importância por ser uma área de reprodução de diversas espécies e por reter partículas trazidas pelas águas marítimas e fluviais além de evitar o assoreamento dos canais (Nishigima, 2004). A configuração da orla marítima de São Vicente, em área não aberta para o mar, dificulta a circulação da água e a conseqüente decomposição e diluição dos poluentes, interferindo diretamente na qualidade da água (CETESB, 2003).

Esta área de mangue tem sido caracterizada pelo aumento intensivo das atividades antropogênicas, com a queima de combustíveis fósseis e o lançamento de uma grande quantidade de material particulado rico em poluentes como metais tóxicos e hidrocarbonetos. O aumento da urbanização e industrialização tem sido responsável pela degradação da vegetação de mangue, pela emissão de efluentes industriais e de esgotos domésticos e resíduos sólidos (Martins et al., 2007).

Importantes fontes de poluição para a região de estudo no Ponto 1 e no Ponto 2 são provenientes das atividades do complexo industrial de Cubatão, com o despejo irregular de resíduos sólidos industriais, dragagens do canal do porto e

atividades portuárias (Hortellani et al., 2008). Adicionalmente a descarga de esgoto doméstico de Santos, São Vicente e Cubatão, o emissário submarino, localizado na orla de Santos, e os aterros sanitários (lixão), representam ainda uma substancial contribuição para a degradação dos Estuários de Santos e São Vicente podendo levar à eutrofização do ambiente aquático e o comprometimento da qualidade das águas para atividades de lazer com contato direto na orla marítima. (Medeiros e Bicego, 2004b; Hortellani et al., 2008; CETESB, 2001).

No Porto de Santos há vários terminais de embarque de produtos, dentre os quais se destacam os cereais (soja, milho, trigo), açúcar, fertilizantes e outras cargas sólidas, líquidas, inflamáveis e oxidantes. As operações de carga e descarga também contribuem para o aumento de poluição, assim como o armazenamento e a transferências de produtos químicos devido a eventuais perdas de produtos para o ambiente. Operações rotineiras como manutenção dos navios, lavagem de porões e lixiviação dos cascos e tintas também liberam grande quantidade de poluentes para a região (Hortellani et al., 2008).

Nesta região também são encontradas indústrias petroquímicas, de fertilizantes, assim como de ferro e aço, cujas atividades são potencialmente poluidoras. Destacam-se a Refinaria Petroquímica de Presidente Bernades, a Companhia Siderúrgica Paulista e a Ultrafétil (Prósperi e Nascimento, 2006). Outras indústrias também presentes nesta região são: Dow Química; Rhodia; Grupo Produquímica; Carbocloro; Cia Estireno; Petrobrás; Petrocoque e Copebrás (Nishigima, 2004; CETESB, 2001).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho, o desenvolvimento experimental foi dividido em quatro partes: confecção do amostrador cerâmico (AC), a amostragem propriamente dita, a coleta e a análise dos HPA e, a coleta e análise da água.

A definição de algumas metodologias e a realização dos testes de recuperação acarretaram em grande quantidade de ensaios e, embora o procedimento seja descrito neste capítulo, os resultados e as discussões são abordados no Cap. 5 desta dissertação.

4.1. Confecção do amostrador cerâmico

O diatomito utilizado neste trabalho foi cedido pela empresa mineradora sob a forma de pó, na cor branca e com distribuição granulométrica com 95% de partículas menores que 150 μm (FIG. 4.1). A análise química fornecida pela empresa revelou a seguinte composição química: 95,58% de SiO_2 e 3,29% de óxidos totais.

FIGURA 4.1 – Foto do diatomito (A) e da argila bentonita (B).

O diatomito puro, assim como foi fornecido pela empresa mineradora, não pode ser utilizado em campo, pois o pó, embora apresente elevados valores de área superficial dificulta o procedimento de colocação e de retirada do local de estudo.

Além disso, o diatomito em pó pode ser facilmente perdido durante o período de amostragem.

Dentro deste contexto, foi desenvolvido um amostrador cerâmico - AC constituído principalmente por diatomito como material adsorvente resultando em eficiência e praticidade em todo o procedimento de coleta (Godoi et al., 2006). A forma esférica foi escolhida como a mais adequada para a realização das coletas, entretanto, o diatomito não possui resistência mecânica e apresenta baixa plasticidade quando utilizado na sua forma pura. Desta forma, para a confecção do amostrador cerâmico foi necessário acrescentar um aditivo de conformação. Para este caso foi escolhida a argila bentonita devido as propriedades favoráveis de plasticidade e de adsorção (Babaki et al., 2008). A bentonita foi acrescentada ao diatomito puro na proporção 75% de diatomito: 25% de bentonita fornecendo assim às esferas de diatomito e ao AC, aumento de plasticidade e a resistência mecânica necessária para os períodos de imersão na água de superfície no monitoramento. Feita a mistura do diatomito com a bentonita, adicionou-se água destilada para confecção manual das esferas do AC. A forma aglomerada manteve as propriedades adsorptivas garantindo a resistência mecânica, fator de grande importância para a amostragem em campo. Após a confecção, as esferas foram secas na estufa a 100°C por 1 hora e calcinadas em forno mufla a 800°C por 1 hora. Cada esfera de diatomito pesava cerca de 1 g com 1 cm de diâmetro (FIG. 4.2).

FIGURA 4.2 – Esfera de diatomito a ser utilizada em campo.

4.1.1. Caracterização do diatomito

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para a caracterização do diatomito em pó e na forma de esferas para que fosse possível observar sua morfologia, ou seja, a presença de poros e fragmentos de frústulas. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado foi o modelo XL30, marca Philips.

4.2. Amostragem

Para as amostragens, as esferas de diatomito foram previamente pesadas, colocadas em uma bolsa de tela plástica (FIG. 4.3) e dispostas em cada ponto de amostragem conforme descrito abaixo.

FIGURA 4.3 – Bolsa de tela com as esferas de diatomito formando o amostrador cerâmico (AC).

No ponto 1, localizado na entrada do estuário de Santos ($23^{\circ}59'29.53''\text{S}$ e $46^{\circ}18'08.31''\text{W}$) o amostrador foi colocado em um ancoradouro pertencente ao Clube de Pesca de Santos. A bolsa contendo o AC foi amarrada por uma corda na lateral, com o auxílio de uma bóia presa a corda de amarração de forma que o AC permanecesse imerso à profundidade de 20 cm da superfície (FIG. 4.4).

FIGURA 4.4 – Esquema com a fixação do AC ao ancoradouro.

No ponto 2, localizado na entrada do canal de São Vicente ($23^{\circ}58'52.49''S$ e $46^{\circ}23'33.45''W$), o amostrador foi amarrado por uma corda a um ancoradouro (mantendo as mesmas características que o ponto 1).

As amostragens foram realizadas de abril a dezembro do ano de 2006, nos dois pontos de coleta, e durante o ano de 2007 apenas no ponto 2. Mais detalhes das datas de amostragens podem ser observados na TAB. 4.1.

As esferas de diatomito foram deixadas imersas nos locais de amostragem por 30 dias e, após este período, foram coletadas e colocadas em frasco de vidro previamente limpo, envolvido com folha de papel alumínio e armazenado em temperatura abaixo de $0^{\circ}C$ para melhor conservação da amostra ambiental.

TABELA 4.1 – Datas das coletas e locais de amostragem.

DATAS	LOCAIS	
	Ponto 1	Ponto 2
18/04/2006	Santos	São Vicente
23/05/2006	Santos	São Vicente
28/06/2006	Santos	São Vicente
2/08/2006	Santos	São Vicente
5/09/2006	Santos	São Vicente
11/10/2006	Santos	São Vicente
9/11/2006	Santos	São Vicente
20/12/2006	Santos	São Vicente
23/01/2007	na	São Vicente
23/02/2007	na	São Vicente
28/03/2007	na	São Vicente
20/04/2007	na	São Vicente
30/05/2007	na	São Vicente
14/08/2007	na	São Vicente
28/09/2007	na	São Vicente

(na) não amostrado

4.3. Análise dos HPA

4.3.1. Extração

A utilização do diatomito na forma de amostrador cerâmico para a análise de HPA, presente em suspensão na coluna d'água, é um estudo inédito não dispondo de metodologia específica para este tipo de extração. Dentro deste contexto, foram testados e utilizados três métodos de extração.

Para as amostras de 2006, foi utilizado o método de extração por sonicação, baseado em Song et al. (2002). As esferas foram colocadas por 30 minutos em contato com o solvente diclorometano - DCM (200 mL) no aparelho de ultra-som. Este procedimento foi repetido duas vezes. Após a extração, o solvente DCM foi evaporado em rotavapor a 40°C até cerca de 2 mL e o restante foi filtrado e

evaporado totalmente sob fluxo constante de N_2 a temperatura ambiente para posterior fracionamento.

Com o objetivo de melhorar a eficiência no processo de extração, outras metodologias foram empregadas (FIG. 4.5). Para tanto, a amostra referente ao mês de fevereiro foi dividida em três partes sendo cada parte submetida a um método de extração diferente. O primeiro método foi aquele descrito para as amostras de 2006, sonicação (MET.1). No segundo método estudado (MET. 2) foi utilizado um aparato de Soxhlet por 24 horas (60 ciclos) com volume de 200 mL de DCM como solvente (Vasconcellos et al., 2003). Após a extração, o solvente DCM foi evaporado em rotavapor e prosseguiu-se conforme descrito no método anterior. No terceiro método (MET. 3), as esferas passaram por três etapas de extração envolvendo a adição de solvente DCM em todas elas: 30 minutos no aparelho de ultra-som (125 mL DCM), 16 horas em mesa agitadora, 120 rpm (200 mL DCM) e novamente 30 minutos no aparelho de ultra-som (125 mL DCM). Este último método foi definido após literatura consultada sobre adsorção e extração de HPA em sedimentos (Brion e Pelletier, 2005).

FIGURA 4.5 – Esquema das três metodologias de extração estudadas neste trabalho.

A metodologia que apresentou melhor eficácia na extração de HPA do AC foi a MET. 3. E, portanto foi a escolhida para a extração de todas as amostras de 2007. Os resultados obtidos em cada metodologia empregada, após o fracionamento, estão apresentados e discutidos no Cap.5.

4.3.2. Fracionamento

A fração de HPA foi separada utilizando o método de extração líquido-líquido conforme descrito por Ciccioli et al. (1995) para extração de compostos orgânicos de material particulado. Por este método, a amostra seca foi dissolvida utilizando 1 mL do solvente dimetilsufóxido (DMSO), a primeira fração separada foi a dos alcanos com a adição de 1 mL de n-hexano seguida por agitação para que os alcanos migrem para o solvente. Este procedimento foi repetido por duas vezes. Em seguida 3 mL de água foram acrescentados ao frasco com DMSO e então foi adicionado 1 mL de ciclohexano (3 vezes) e o frasco foi agitado para a extração dos compostos policíclicos HPA. Neste trabalho foi analisada a fração de HPA, a fração alcanos foi reservada e colocada sob refrigeração para futuros trabalhos. Este fracionamento foi utilizado nos testes de extração e para todas as amostras.

4.3.3. Quantificação

Os HPA foram determinados segundo a metodologia utilizada por Magalhães et al., 2007. Foi utilizado um Cromatógrafo a Gás com Detector de Ionização de Chama (Shimadzu CG/DIC – 17A), empregando uma coluna capilar DB-XL BITD (L = 30 m, D = 0.25 mm, d = 0.25 μ m) e o volume injetado variou de 1 a 6 μ L. A temperatura do injetor foi mantida a 280°C e o detector a 300°C. O programa de temperatura do forno utilizado para quantificação de HPA está escrito na FIG. 4.6. O tempo total de análise foi de 40 minutos.

FIGURA 4.6 – Rampa de aquecimento e temperatura para análise de HPA (CG/DIC).

Uma solução padrão contendo concentrações conhecidas de HPA, certificada pela Supelco^{TM} (EPA 610 PAH mix), foi utilizada como padrão externo. Os HPA contidos na mistura e analisados neste trabalho foram os seguintes: naftaleno (Naf), acenaftileno (Aci), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Fla), pireno (Pir), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), indeno[1,2,3-cd]pireno (InP), dibenzo[a,h]antraceno (DBA) e benzo[g,h,i]perileno (BPer). A partir deste padrão foram feitas curvas de calibração com 6 pontos e concentrações variando entre 5 e 284 ng μL^{-1} para obtenção das equações de reta, limites de quantificação e detecção (TAB. 4.2). A quantificação foi realizada pelo método de calibração externa, utilizando a área do pico cromatográfico. Todas as análises foram realizadas em duplicata. Na FIG. 4.7 pode ser observado o cromatograma da solução padrão de HPA.

FIGURA 4.7 – Cromatograma da solução padrão de HPA: naftaleno (Naf), acenaftileno (Aci), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Fla), pireno (Pir), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), indeno[1,2,3-cd]pireno (InP), dibenzo[a,h]antraceno (DBA) e benzo[g,h,i]perileno (BPer).

Nas condições desenvolvidas por CG-DIC, foram obtidos os picos característicos dos 16 HPA em mistura (FIG. 4.7), com tempos de retenção variando de 5,9 a 29,8 minutos. Observa-se que os HPAs de menor massa molecular apresentam os menores tempos de retenção, sendo caracterizados também por serem os compostos mais voláteis e de maior solubilidade em água.

O limite de detecção (LD) foi determinado por meio da análise de amostras com concentrações conhecidas (ou padrões) do analito de interesse para estabelecer a concentração mínima na qual o analito pode ser detectado (ICH, 1995). O LD foi determinado baseando-se no desvio padrão da curva de calibração e na inclinação da reta utilizando-se a seguinte fórmula:

$$LD=(3,3*\sigma)/S$$

Onde σ é o desvio padrão da curva de calibração e S é o ângulo de inclinação da reta da curva de calibração.

O limite de detecção dos padrões analisados esteve entre 0,32 ng μL^{-1} (Naf) e 0,78 ng μL^{-1} (DBA) (TAB. 4.2).

O limite de quantificação (LQ) foi determinado pela análise de amostras com concentrações conhecidas do analito de interesse para o estabelecimento da concentração mínima na qual o analito pode ser quantificado com precisão (ICH, 1995). O LQ foi determinado baseando-se no desvio padrão da curva de calibração e na inclinação da reta utilizando-se a seguinte fórmula:

$$\text{LQ} = (10 \cdot \sigma) / S.$$

TABELA 4.2 – Resultados analíticos: Equação de reta do padrão de referência de HPA e os respectivos LD e LQ.

HPA	Equação da reta $y = bx + a$	R^2	LD (ng μL^{-1})	LQ (ng μL^{-1})
Naftaleno	54971,41x - 3328,61	0,9989	0,32	0,98
Acenaftileno	111031,57x - 2496,66	0,9984	0,40	1,21
Acenafteno	56369,06x - 1810,05	0,9983	0,41	1,24
Fluoreno	10078,54x - 380,29	0,9983	0,41	1,25
Fenantreno	4407,25x - 468,48	0,9982	0,42	1,28
Antraceno	4778,00x - 2136,60	0,9977	0,40	1,22
Fluoranteno	9209,00x - 4204,80	0,9970	0,46	1,40
Pireno	4350,60x - 2224,00	0,9985	0,33	0,99
Benzo[a]antraceno	3748,60x - 2147,40	0,9970	0,47	1,41
Criseno	3676,10x - 2235,70	0,9980	0,38	1,14
Benzo(b)fluoranteno	6637,70x - 4287,30	0,9973	0,44	1,32
Benzo(k)fluoranteno	2571,70x - 1846,30	0,9968	0,48	1,46
Benzo(a)pireno	3573,50x - 2572,50	0,9964	0,51	1,54
Indeno(1,2,3-cd)pireno	2597,00x - 2411,40	0,9933	0,70	2,12
Dibenzo(a,h)antraceno	4462,20x - 4415,80	0,9918	0,78	2,35
Benzo(g,h,i)perileno	5997,90x - 5031,90	0,9953	0,59	1,77

LD - Limite de Detecção

LQ - Limite de Quantificação

4.3.4. Testes de recuperação

Os testes de recuperação são importantes, pois definem a proporção da quantidade da substância de interesse, presente ou adicionada na porção analítica do material teste, que é extraída e passível de ser quantificada (Ribani et al., 2004).

A recuperação é realizada adicionando-se uma concentração conhecida da substância de interesse ao material teste submetendo este material ao procedimento comum de extração, fracionamento e análise. A concentração final encontrada define a porcentagem da substância de interesse que é recuperada da amostra após passar por todos os processos empregados.

No caso das esferas de diatomito como material adsorvente de compostos HPA, existem algumas peculiaridades para a realização do teste de recuperação uma vez que não há literatura a ser consultada. Em vista disso, foram realizados alguns ensaios de recuperação para estudar o comportamento de adsorção de HPA no AC em laboratório variando o tempo do teste assim como a metodologia de extração empregada e procurando sempre reproduzir condições semelhantes às condições ambientais do local de amostragem.

Em um béquer foi colocado 200 mL de água coletada no local de amostragem (Estuário de São Vicente) juntamente com 40g de esferas de diatomito. A partir do padrão certificado de HPA foi preparada uma solução contendo todos os HPA para a adição de forma que a concentração final de HPA no béquer fosse de 142 ng mL^{-1} (TAB. 4.3). Embora esta concentração seja superior à concentração média encontrada em testes exploratórios no local de amostragem, alguns estudos de adsorção de HPA em carvão ativado mostraram que, a capacidade de adsorção depende da concentração inicial de HPA e maiores concentrações favorecem o desenvolvimento de processos de adsorção (Gong et al., 2007).

TABELA 4.3 – Concentração individual dos HPA em solução utilizada nos testes de recuperação.

HPA	Concentração (ng mL ⁻¹)
Naf	24,0
Aci	49,6
Ace	24,3
Flu	4,8
Fen	2,5
Ant	2,5
Fla	4,9
Pir	2,5
BaA	2,5
Cri	2,45
BbF	4,9
BkF	2,5
BaP	2,5
InP	2,5
DBA	4,9
Bper	4,9
Total	142,1

Antes da adição de 50 µL do padrão, foi preparada e adicionada (juntamente com o padrão) uma solução 0,3% de acetona para favorecer a dissolução e dispersão dos HPA na fase aquosa (Brion e Pelletier, 2005). O becker com a solução padrão e as esferas de diatomito foram vedados com papel filme e cobertos com papel alumínio pois alguns HPA podem sofrer degradação fotoquímica. Todos os ensaios foram conduzidos com agitação mecânica de 90 rpm e temperatura controlada em 25 °C (temperatura média do local de estudo). A agitação mecânica foi escolhida por promover maior contato entre o adsorbato e as esferas adsorventes, aumentando os sítios de adsorção (Gong et al., 2007). As metodologias empregadas para a extração e obtenção das taxas de recuperação foram as utilizadas nas amostras de 2006 (MET. 1) e aquela com melhores resultados e empregada nas amostras de 2007 (MET. 3). Foram estabelecidos

três períodos de duração do ensaio, inicialmente de 3 dias pois, segundo dados de literatura para adsorção de HPA em carvão ativado em pó, o equilíbrio cinético se dá após 72 horas (Ania et al., 2007); em seguida de 30 dias, porque este é o intervalo de tempo que a amostra é deixada sob imersão no local de estudo; e de 15 dias para se obter valores intermediários entre os dois primeiros.

Após o término dos testes, as esferas foram recolhidas em frascos de vidro previamente limpos para as análises. Na TAB. 4.4 podem ser observados os testes de recuperação realizados, a duração e o método de extração dos mesmos.

TABELA 4.4 – Testes de recuperação realizados.

Teste	Duração (dias)	Método de extração utilizado
REC 1	3	MET. 1
REC 2	3	MET. 3
REC 3	15	MET. 1
REC 4	15	MET. 3
REC 5	30	MET. 1
REC 6	30	MET. 3

Os ensaios de recuperação apresentaram resultados bastante interessantes quanto ao uso de esferas de diatomito na determinação de compostos HPA presentes na coluna d'água de estuários, principalmente para os HPA de maior massa molecular. Os melhores resultados foram observados para os compostos Fen (61%), BaP (100%), BkF (85%) e BbF (72%). Entretanto, devido a grande quantidade de testes realizados e resultados obtidos, as discussões estão apresentadas no Cap. 5.

4.3.5. Teste de imersão das esferas em diferentes profundidades

O teste de imersão das esferas em diferentes profundidades foi realizado visando obter um perfil das concentrações de HPA na coluna d'água. O teste foi realizado no mês de maio de 2007. Para a realização do teste foram pesados 80g de esferas de diatomito e colocadas em 5 bolsas plásticas. As bolsas foram fixadas, em uma bóia flutuante localizada no ponto 2 de coleta, em diferentes profundidades variando de 0,2 m (da superfície) a 2,6 m (mais próximo ao fundo) com uma distância entre elas de 60 cm.

4.4. Coleta e análise da água

As amostras de água do estuário de Santos e do canal de São Vicente foram analisadas para um melhor conhecimento da região de estudo. Foram determinados alguns parâmetros de qualidade de água como o oxigênio dissolvido - OD, salinidade, temperatura e pH.

Até abril de 2007 as medidas foram realizadas da seguinte forma:

- Oxigênio dissolvido - método químico que envolve a fixação do oxigênio que foi realizado em parceria com o Departamento de Hidráulica da Escola Politécnica da USP;
- pH - fita indicadora de pH Merk;
- salinidade - refratômetro INSTRUTHERM (Mod RTS - 101 ATC);
- temperatura ambiente e da água - termômetro digital.

Após a aquisição da Sonda multiparamétrica YSI (Mod 556 MPS), as medidas dos parâmetros acima citados foram realizadas por meio do uso da sonda no local de coleta.

Os índices da qualidade de água foram determinados para a obtenção do diagnóstico das águas estudadas e possível enquadramento na Resolução CONAMA n° 357 do ano de 2005.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira parte deste capítulo trata dos resultados dos testes efetuados para o estabelecimento da metodologia mais eficiente para a extração e dos testes de recuperação. Na sequência serão abordados os resultados da caracterização das esferas de diatomito, os parâmetros de qualidade de água medidos e a determinação dos compostos HPA nos locais de estudo.

5.1. Métodos de extração de HPA das esferas de diatomito

A agitação mecânica, extração por Soxhlet e extração por ultra-som são os métodos mais comuns utilizados para a extração de HPA de sólidos e outras amostras ambientais (Song et al., 2002). Estas três metodologias foram estudadas e comparadas neste trabalho a fim de definir o melhor método para a extração de HPA das esferas de diatomito após o período de imersão, desta forma pretende-se colaborar com futuros trabalhos de adsorção de HPA presentes em suspensão na coluna de água de estuários. O MET. 1 foi utilizado nas amostras de 2006, e os resultados obtidos indicaram a possibilidade de otimizar a extração, e obter melhores resultados. (FIG. 5.1).

Os compostos Naf, Aci e Ace não foram considerados devido aos baixos valores encontrados nos testes. Observou-se que os três métodos empregados foram eficientes na extração dos HPA para 38% dos compostos (fenantreno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(g,h,i)perileno e dibenzo(a,h)antraceno) obtendo concentrações semelhantes e variações muito baixas entre os resultados. Isto indica que o material adsorvente possui uma estrutura química homogênea e uniforme entre as esferas de diatomito.

O MET. 1 obteve as maiores concentrações para 23% dos compostos (fluoreno, antraceno e pireno), o MET. 2 foi mais eficaz na extração do composto indeno(1,2,3-de)pireno (que corresponde a 7% do total) e o MET. 3 apresentou melhores resultados de extração, cerca de 30% dos compostos HPA (fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e benzo(a)pireno).

FIGURA 5.1 – Resultados comparativos das metodologias de extração empregadas.

As concentrações obtidas neste teste para os HPA naftaleno, acenaftileno e acenafteno foram muito baixas e, por isso não foram apresentadas.

Inicialmente o MET. 1 foi a metodologia escolhida para a extração devido a rapidez com que é realizado e por envolver baixos volumes de solvente. Este método é considerado eficiente para a extração de HPA devido principalmente a agitação ultra-sônica como já verificado em literatura (Silva et al., 2006). O uso do aparato de Soxhlet empregado no MET. 2 não foi tão eficiente na extração dos HPA e este resultado já foi descrito em outros trabalhos envolvendo extração de sedimento (Silva et al., 2006). Embora o tempo de extração tenha sido grande (24 horas) a falta de agitação influenciou negativamente o processo de dessorção. Comparando-se os resultados obtidos com o MET. 3 e o MET 1 observa-se que o MET 3 alia os efeitos positivos da dessorção por agitação ultra-sônica com a agitação mecânica, de alta duração, apresentando assim o melhor método de dessorção dos HPA nas esferas de diatomito.

Embora os três métodos utilizados tenham fornecido bons resultados de dessorção para 38% dos compostos, o MET. 3 foi o que se apresentou mais eficiente quando comparado às outras metodologias, observando-se então que, a dessorção, bem como a extração de HPA das esferas ocorre mais favoravelmente em processos de agitação ultra-sônica juntamente com a mecânica. Por estes motivos o MET. 3 foi escolhido para ser empregado na extração das amostras até o final do trabalho.

5.2. Testes de recuperação de HPA

Para os testes de recuperação, onde foi adicionado o padrão, foram comparadas as metodologias de extração e o tempo de duração dos ensaios (3, 15 e 30 dias), a fim de definir o procedimento que obtém as melhores taxas de recuperação. Além disso, foram identificados quais HPA que apresentaram as maiores taxas de recuperação de todos os ensaios realizados. A dificuldade encontrada na realização dos ensaios foi garantir que todo HPA disponível nos testes fosse adsorvido pelas esferas para ser posteriormente extraído e quantificado.

As porcentagens de recuperação variaram de zero a 283,8%. Os menores valores em geral foram encontrados para os HPA de menor massa molecular e os maiores valores foram para aqueles de maior massa molecular. Nas FIG. 5.2 e 5.3 estão apresentadas as figuras onde é possível comparar os resultados segundo a metodologia de extração empregada.

Na FIG. 5.2 observa-se que para o MET. 1 e por um período de teste de 3 dias, os compostos que apresentaram maior taxa de recuperação foram o BkF (4,2%) e o BaP (6,9%). Utilizando a mesma metodologia de extração e um período de teste de 15 dias, os compostos com maiores recuperações foram o Fen (3,7%) e o BaP (34,7%). E para um período de 30 dias, os compostos com maiores porcentagens de recuperação foram Fla (7,5%), BkF (21,2%), InP (7,3%) e o DBA (8 %).

FIGURA 5.2 – Resultados do teste de recuperação empregando o MET. 1. (REC 1 - 3 dias; REC 3 - 15 dias; REC 5 - 30 dias)

Os resultados obtidos indicaram que para uma mesma metodologia de extração empregada, a maior recuperação observada foi aquela que utiliza o período de 30 dias considerando os compostos com as maiores taxas de recuperação. Também se observou maior recuperação para os HPA de maior massa molecular

Os resultados obtidos para os ensaios utilizando o MET. 3, apresentaram o mesmo comportamento que o observado para o MET 1. Os HPA de maior massa molecular foram novamente os compostos que apresentaram os maiores resultados de recuperação, tanto para o período de 15 dias quanto para o de 30 dias. Para o tempo de ensaio de 3 dias, os compostos com as maiores taxas de recuperação foram o Fen (61,4%), Fla (19,3%) e BaP (100%), para os ensaios de 15 dias, os compostos com maior taxa de recuperação foram o Fla (16,9%), BbF (72,4%), BkF (100%), BaP (283,8%) e InP (17,7%) e para ensaios de 30 dias os compostos com maiores taxas de recuperação foram o Fla (13,6%), BbF (15,5%), BkF (85,8%) e BaP (75,2%).

FIGURA 5.3 – Resultados do teste de recuperação empregando o MET. 3. (REC 2 - 3 dias; REC 4 - 15 dias; REC 6 - 30 dias)

A partir dos testes de recuperação observou-se que o MET. 3 é o que proporciona melhor extração dos HPA das esferas de diatomito confirmando os resultados da metodologia de extração obtidos anteriormente. Com relação ao tempo do ensaio, observou-se que tanto o período de 15 dias quanto o de 30 dias apresentaram resultados significativos indicando que a adsorção de HPA não é instantânea, ocorrendo de forma gradual. O tempo de 30 dias foi escolhido para o intervalo de amostragens em preferência ao de 15 dias por uma questão de logística.

A baixa solubilidade dos HPA favorece sua adsorção nos sólidos em suspensão nas águas estuarinas e o seu conseqüente carreamento e deposição nas esferas de diatomito e no AC. Conforme literatura consultada (Moon et al., 2008), esta adsorção dos HPA é fortemente influenciada pela quantidade de matéria orgânica presente no meio uma vez que esta serve como adsorvente para os HPA por meio da formação de sítios bastante complexos. Uma vez adsorvidos, o destino dos HPA vai depender das características da matéria orgânica em questão podendo permanecer na coluna d'água ou serem depositados no sedimento. No caso do diatomito, acredita-se que este conjunto tem uma

fundamental importância fazendo parte do processo de adsorção dos HPA na superfície do AC. Desta forma, a adsorção de HPA nas esferas de diatomito pode estar fortemente influenciada pela quantidade de matéria orgânica disponível no meio. Além disso, o perfil dos HPA na coluna d'água depende de diversos fatores físicos e físico-químicos como já apresentado no Cap. 1. No local de amostragem estes fatores, como temperatura, pressão, salinidade, pH, concentração e composição da matéria orgânica dissolvida e do material particulado em suspensão, interagiram com o processo de adsorção e resultaram em um sistema complexo que facilitou e promoveu o processo de adsorção do HPA nas esferas de diatomito constituintes do AC. Por este motivo, os resultados observados mais adiante para a análise das amostras ambientais foram melhores para a maioria dos HPA. Entretanto, nos ensaios em laboratório, muitas destas variáveis não estando presentes e/ou não interagindo da mesma forma que no seu ambiente natural, afetou negativamente a adsorção de HPA pelo AC resultando em baixas taxas de recuperação para muitos dos compostos estudados.

Os valores baixos da taxa de recuperação para os compostos de menor massa molecular são devidos a facilidade de volatilização destes compostos durante o processo de extração podendo ser arrastado junto com o solvente durante a etapa de rotaevaporação ou perdido durante o processo de extração (Song et al., 2002; Silva et al., 2006).

Neste trabalho não foram considerados os HPA Naf, Aci e Ace devido aos baixos valores encontrados nos testes para definição de metodologia, nos testes de recuperação e nas amostragens realizadas. Devido a complexidade de um ambiente natural e a dificuldade de reproduzi-lo em laboratório, mais estudos são necessários para o estabelecimento e confirmação do mecanismo de adsorção e posterior recuperação de HPA das esferas de diatomito constituintes do amostrador cerâmico - AC.

5.3. Análise da água

As coletas e análise dos parâmetros de qualidade de água foram realizadas durante o ano de 2006 em Santos (Ponto 1) e São Vicente (Ponto 2) e em 2007 apenas em São Vicente. Os valores descritivos estão dispostos na TAB. 5.1. No ponto 1, a temperatura ambiente variou de 15 °C em setembro de 2006 a 34 °C em dezembro do mesmo ano com média de 22,6 °C (FIG. 5.4). A temperatura da água apresentou comportamento semelhante à temperatura ambiente com média de 23,2 °C (FIG. 5.4). O ponto 2, da mesma forma que o ponto 1, apresentou o menor valor da temperatura ambiente de 15 °C em setembro de 2006 (FIG. 5.4), o maior valor foi de 31,5 °C em abril de 2007 com média de 24 °C. A temperatura da água no ponto 2 variou de 19,6 °C em agosto de 2006 a 29,2 °C em março de 2007 (FIG. 5.4) com média de 23,5 °C.

As menores temperaturas foram obtidas no período de maio a setembro o que era esperado, pois corresponde à época de outono/inverno.

FIGURA 5.4 – Variação da temperatura ambiente e da água do ponto 1 e do ponto 2.

Com relação à salinidade, o ponto 1 variou de 25 ‰ em abril a 36 ‰ em novembro de 2006 com média de 32,7 ‰ como mostra a FIG. 5.5. Devido aos altos valores de salinidade encontrados para o ponto 1 (maiores que 30 ‰), suas

águas são classificadas como salinas segundo a Resolução CONAMA n° 357 do ano de 2005.

FIGURA 5.5 - Variação da salinidade nos dois locais de coleta.

O ponto 2 apresentou valores de salinidade mais baixos do que o ponto 1 como pode ser observado na FIG. 5.5, variando de 22,2 ‰ em agosto de 2007 a 36 ‰ em novembro de 2006 com média de 27,6 ‰. Estes valores permitem a classificação das águas do ponto 2 como salobras segundo a Resolução CONAMA n° 357 do ano de 2005. Além disso, os valores de salinidade mais baixos no ponto 2 indicam que neste local de amostragem ocorre maior influência de águas fluviais do que no ponto 1, sendo este último localizado mais próximo à saída do estuário.

Para o oxigênio dissolvido (OD), foi observada grande variação nas concentrações no ponto 1 como mostra a FIG. 5.6, com valores de 4,6 mg L⁻¹ em abril a 7,2 mg L⁻¹ em maio, setembro e dezembro de 2006 e valor médio de 6,0 mg L⁻¹. Segundo a Resolução CONAMA n° 357 do ano de 2005, já abordada no item 1.5, para recreação de contato primário e proteção da comunidade aquática, a concentração de OD não deve ser inferior a 6 mg L⁻¹ para Classe 1 de águas salinas, segundo este critério 55,6% das coletas realizadas, estão de acordo com o limite estabelecido. As amostras de água que não foram enquadradas na

Classe 1, segundo os valores de OD, estão de acordo com as classes 2 e 3 para águas salinas (FIG. 5.6).

FIGURA 5.6 - Valores de concentração de oxigênio dissolvido obtidos no ponto 1 e comparação com os limites estabelecido pela Resolução CONAMA n° 357 do ano de 2005 para águas salinas das Classes 1, 2 e 3.

Na FIG. 5.7 observam-se que os valores de OD para o ponto 2 variaram de 3,9 mg L⁻¹ em setembro de 2007 a 7,2 mg L⁻¹ em novembro de 2006 com média de 5,6 mg L⁻¹.

Neste ponto, embora a média tenha sido menor do que no ponto 1, cerca de 76,9% das amostras coletadas estavam de acordo com o limite estabelecido para águas salobras classe 1 do CONAMA, ou seja, não inferior a 5 mg.L⁻¹, apenas as coletas realizadas nos meses de fevereiro, agosto e setembro de 2007 estão abaixo dos valores limites.

FIGURA 5.7 - Valores de concentração de oxigênio dissolvido obtidos no ponto 2 e a comparação com os limites estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357 para águas salobras das Classes 1, 2 e 3.

As menores concentrações de OD encontradas em fevereiro e em setembro são indicativas da maior demanda de oxigênio para a decomposição da matéria orgânica decorrente do aumento do lançamento de esgoto sanitário nas águas nos períodos mais quentes em que ocorrem maiores índices populacionais.

As medidas de turbidez obtidas no ponto 1 variaram de 3 UNT a 8,2 UNT com uma média de 5,7 UNT, valor este menor do que a média encontrada no ponto 2 que foi de 6,4 UNT com valores variando de 4,3 UNT a 9,5 UNT. Os maiores valores de turbidez encontrados no ponto 2 associados com a menor média de OD, em relação ao ponto 1, indicam que neste local há maior deposição de matéria orgânica em suspensão. No ponto 1, esta contribuição foi menor, talvez devido à maior circulação neste local quando comparado com o ponto 2 que está localizado em uma porção mais interna do canal.

Os valores de pH estabelecidos, para a Classe 1 do CONAMA, tanto de águas salobras como de águas salinas variam de 6,5 a 8,5. Os dois locais de amostragem apresentaram valores dentro do limite estabelecido para todo o período de amostragem com média de 6,9 para o ponto 1 e de 7,0 para o ponto 2.

TABELA 5.1 - Valores descritivos dos parâmetros de qualidade de água medidos nos pontos 1 e 2 durante o período de estudo.

Local de Estudo	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 2	
	2006		2006		2007	
	Faixa	Média	Faixa	Média	Faixa	Média
Temperatura Ambiente (°C)	15 – 34	22,6 ± 6,7	15 – 30	22,4 ± 6,3	18 – 31,5	25,9 ± 5,6
Temperatura Água (°C)	19,9 – 30	23,2 ± 3,3	19,6 – 27,5	22,1 ± 2,7	20,2 – 29,2	25 ± 3,7
Oxigênio Dissolvido (mg L⁻¹)	4,6 – 7,2	6,0 ± 1,1	5 – 7,2	6,0 ± 0,8	3,9 – 6,18	5,1 ± 1,1
pH	6 – 7	6,9 ± 0,3	6 – 7	6,9 ± 0,4	7 – 7,9	7,2 ± 0,3
Salinidade (‰)	25 – 36	32,7 ± 3,3	25 – 36	29 ± 3,9	22 - 31	26 ± 3,4
Turbidez (UNT)	3 – 8,2	5,7 ± 1,8	4,4 – 9,5	6,6 ± 1,9	4,3 – 7,4	6,1 ± 1,6

5.4. Caracterização do amostrador cerâmico - AC

A análise microestrutural diatomito foi realizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o material em pó, assim como recebido da empresa mineradora, sem nenhuma preparação prévia e em seguida, sob a forma de esferas, após conformação, secagem e queima.

Na FIG. 5.8 estão apresentadas micrografias do diatomito em pó em diversos aumentos evidenciando os aspectos morfológicos presentes neste material. Nas micrografias A e B podem ser observados grandes espaços intersticiais com a presença de frústulas com morfologia e estrutura conservadas. Nas micrografias C, D, E e F, em maior aumento podem ser observados esqueletos de diatomáceas bem preservados. Nas micrografias C' e E', ambas em detalhe, é possível observar a superfície das frústulas de diatomáceas com uma série de orifícios. Esta morfologia observada é característica deste material e as estruturas e orifícios representam um aumento de área superficial, efeito favorável ao desenvolvimento das propriedades adsorptivas e filtrantes do diatomito. Conforme descrito em literatura, frústulas de diatomáceas são a principal composição do diatomito (Souza et al., 2003; Wu et al., 2005; Hadjadj-Aoul et al., 2005).

Por outro lado, a análise superficial das esferas de diatomito, ou seja do diatomito após passar pelo processo de mistura e calcinação, revelou um alto grau de compactação e as estruturas das frústulas de diatomáceas bastante danificadas, como mostra em detalhes a FIG. 5.9. Embora o processo de obtenção das esferas resulte em perda de área superficial quando em comparação com o diatomito em pó, a presença das frústulas danificadas tende a diminuir este efeito por meio de aumento de área específica auxiliando no desenvolvimento do processo de adsorção.

FIGURA 5.8 – Aspectos morfológicos do diatomito em pó obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura. (A e B) aumento 1000x; (C e E) aumento 2000x; (F) aumento 3000x; (D) aumento 4000x; (C' e E') aumento 10000x.

FIGURA 5.9 – Aspectos morfológicos das esferas de diatomito obtidos por Microscopia Eletrônica de Varredura. (G) aumento 1000x; (H) aumento 2000x; (G' e H') aumento de 6000x.

5.5. Análise dos HPA

5.5.1. Contaminação total de HPA

As coletas durante o ano de 2006 foram realizadas em dois diferentes locais, na saída do estuário de Santos (ponto 1) e no estuário de São Vicente (ponto 2).

A soma total de HPA foi de 483,63 ng g⁻¹ no ponto 1 e 212,82 ng g⁻¹ no ponto 2 (FIG. 5.10). No ponto 1 as concentrações variaram de 9,71 (± 1,17) ng g⁻¹ em dezembro a 389,36 (± 63,95) ng g⁻¹ em maio. No ponto 2, as concentrações variaram 9,37 (± 1,05) ng g⁻¹ em agosto a 135,29 (± 19,13) ng g⁻¹ em abril. Observou-se que as maiores concentrações foram obtidas no ponto 1 com exceção do mês de dezembro onde as maiores concentrações foram encontradas no ponto 2 (FIG. 5.10).

FIGURA 5.10 – Concentrações mensais totais de HPA nos pontos 1 e 2 relativas ao ano de 2006.

As maiores concentrações encontradas no ponto 1 eram esperadas uma vez que este ponto de amostragem está localizado mais próximo do Porto de Santos e portanto mais suscetível a contaminação decorrente de suas atividades.

Este porto é o maior da América Latina e o 39º maior porto do mundo, segundo a publicação inglesa Container Management (2007), com grande atividade de carga e descarga de produtos químicos e alta movimentação de navios. O ponto 2, por sua vez, está mais distante desta fonte de poluição e dos centros industriais e urbanos em uma área menos movimentada que o ponto 1. Nas proximidades do ponto 1 existe ainda a presença de despejos de óleos e outros combustíveis por marinas ou embarcações provenientes do rio Santo Amaro (CETESB, 2001) que contribuem para o aumento das concentrações de HPA neste local de coleta. No entanto, ambos locais são afetados também pela poluição proveniente do Complexo de Cubatão, responsável pela emissão de grande quantidade de poluentes.

O ponto 1, além da grande proximidade com uma das principais fontes de poluição, o Porto de Santos, também está sujeito ao impacto ambiental gerado pelo processo de dragagem, muito freqüente no canal de Santos e realizado para que seja possível a passagem dos navios e manutenção das suas atividades de transporte. O processo de dragagem, ao remover uma grande quantidade de sedimentos remobiliza uma série de compostos tóxicos, tornando-os disponíveis para a coluna d'água quando antes se apresentavam estáveis no fundo do canal (Tolun et al., 2006; Fronza, 2006). Entre estes compostos estão presentes também os HPA que após o processo de dragagem são ressuspensos para a coluna d'água aumentando a sua concentração no material adsorvente nos períodos de coleta.

No ano de 2007 as coletas foram realizadas somente no ponto 2 nos meses de janeiro a maio e em setembro. A concentração total de HPA neste período variou de 134,2 ng g⁻¹ a 161,7 ng g⁻¹ com média de 149,8 (± 9,9) ng g⁻¹ sendo que a menor concentração foi obtida no mês de fevereiro e a maior em maio (FIG. 5.11). As concentrações totais de HPA não variaram muito por mês de coleta indicando que há uma constância no lançamento destes compostos para a região de estudo.

FIGURA 5.11 – Concentração total de HPA por mês de coleta durante o ano de 2007.

As concentrações obtidas nas coletas realizadas no ano de 2007 foram maiores do que aquelas encontradas no ano de 2006 (com exceção das coletas de abril e maio de 2006). O motivo é a diferença quanto ao método empregado, sendo que o método utilizado para as amostras de 2007 (MET. 3) apresentou melhores resultados de extração do que aquele empregado nas amostras de 2006 (MET. 1) (como já discutido anteriormente).

A concentração total de HPA obtida nas coletas de 2007 foi comparada com resultados obtidos para sedimento em literatura consultada (TAB. 5.2). Embora a comparação direta seja dificultada devido a diferenças nos métodos empregados e no material analisado, os valores de HPA presentes em sedimento são utilizados neste trabalho como uma referência por se tratar de uma fase sólida e estar localizado em ambiente estuarino (conforme literatura), apresentando assim fontes de contaminação similares às quais o AC foi submetido.

TABELA 5.2 – Concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em diversos locais.

Local	Variação da concentração (ng g ⁻¹)	Referências
Estuário de São Vicente, São Paulo, Brasil	($\Sigma 16\text{HPA}$) 134,2 - 161,7 (d)	Amostras de 2007 com o uso do AC
Estuário de Santos, São Paulo, Brasil	($\Sigma 17\text{HPA}$) 80 - 42390 (s)	Nishigima et al. (2001)
Estuário de Santos e São Vicente, São Paulo, Brasil	($\Sigma 23\text{HPA}$) 22,6 - 68130 (s)	Bícego et al. (2006)
Estuário de Santos, São Paulo, Brasil	($\Sigma 12\text{HPA}$) 79,6 - 15389,1 (s)	Medeiros e Bícego (2004b)
Olbia Harbor, Sardinia, Itália	($\Sigma 16\text{HPA}$) 160 - 770 (s)	De Luca et al. (2005)
Lagoa dos Patos, Rio Grande do Sul, Brasil	($\Sigma 24\text{HPA}$) 41 - 11792 (s)	Barbosa (2005)

(d) - diatomito

(s) - sedimento

As concentrações de HPA no sedimento são mais altas do que aquelas encontradas no AC. Este resultado era esperado uma vez que os HPA quando em suspensão aquosa, devido ao seu caráter hidrofóbico, tendem a se associar rapidamente à matéria orgânica ou material particulado em suspensão sendo em seguida depositado no sedimento (Tolosa et al., 2004). Desta forma, as análises de HPA presentes na coluna de água devem fornecer concentrações sempre menores. No entanto, a análise do AC fornece resultados daqueles HPA que estão biodisponíveis na coluna d'água enquanto que no sedimento suas concentrações representam uma condição de poluição já não existente na atualidade tendo sido depositado ao longo dos anos.

5.5.2. Fontes de poluição

Como descrito anteriormente, os HPA podem ser classificados segundo seu número de anéis para assim, juntamente com outras análises, identificar possíveis fontes de poluição. Para cada coleta realizada foram identificados os HPA de 3, 4, 5 e 6 anéis aromáticos (FIG. 5.12, FIG. 5.13 e FIG. 5.14).

Amostras de 2006 – na coleta referente ao mês de maio no ponto 1 foram encontradas altas concentrações de HPA com 3 anéis aromáticos (Flu - 167,34 ng g⁻¹; Fen - 146,84 ng g⁻¹ e Ant - 43,33 ng g⁻¹) totalizando 91,82%, e concentrações mais baixas de HPA de 5 anéis (BkF - 0,50 ng g⁻¹; BaP - 22,35 ng g⁻¹) totalizando 5,87% (FIG. 5.12).

FIGURA 5.12 – Porcentagem de HPA segundo o número de anéis aromáticos identificados no ponto 1 durante o ano de 2006.

Este mesmo perfil não foi encontrado nas outras coletas do ponto 1, onde prevaleceram os compostos com 4 e 5 anéis em maiores concentrações com uma média de 72% do total de HPA em cada coleta, com exceção da coleta no mês de outubro onde prevaleceram HPA com 4 e 6 anéis (FIG. 5.12).

Nas coletas referentes aos meses de agosto a novembro do ponto 1 os HPA de 3 anéis aromáticos não excederam 8,33% do total, sendo que nos meses de junho e dezembro os mesmos não foram encontrados ou estão em concentrações abaixo do limite de detecção.

A mesma análise foi realizada para as coletas referentes ao ponto 2 e resultados bastante semelhantes foram observados (FIG. 5.13).

FIGURA 5.13 – Porcentagem de HPA segundo o número de anéis aromáticos identificados no ponto 2 durante o ano de 2006.

Na coleta realizada no mês de abril foram encontradas altas concentrações de HPA de baixa massa molecular (Flu - 50 ng g⁻¹; Fen - 46,48 ng

g^{-1} e Ant - $13,82 \text{ ng g}^{-1}$), cerca de 81,53%. No ponto 2, estes mesmos compostos foram observados apenas nas coletas dos meses de abril, setembro e novembro sendo que nestes dois últimos meses as concentrações não excederam 21,6% do total.

Os HPA encontrados em maiores quantidades para as coletas referentes aos meses de maio a setembro foram aqueles de 4 e 5 anéis aromáticos e nos meses de outubro a dezembro foram os de 4 e 6 anéis (FIG. 5.13).

Os HPA de baixa massa molecular encontrados em altas concentrações em maio e abril nos pontos 1 e 2 respectivamente indicam que neste período houve um evento isolado de grande emissão destes compostos, e o mesmo não foi observado para o restante das coletas. Emissões de HPA de baixa massa molecular indicam fontes petrogênicas como a presença de efluentes, petróleo bruto (Yunker et al., 2002), refinarias de petróleo (Qian et al., 2001) ou ainda a presença de indústrias de cimento como importantes fontes de fluoreno e fenantreno (Yang et al., 1998). As maiores concentrações dos HPA de menor massa molecular no ponto 1 em comparação com o ponto 2 indicam uma maior contaminação de origem petrogênica proveniente principalmente de fontes pontuais como efluentes industriais contendo óleos e graxas e derrames acidentais provenientes das embarcações que circulam neste local (Martins, 2005). A proximidade do ponto 1 com relação ao Porto de Santos justifica estas concentrações superiores ao ponto 2 localizado a uma maior distância das fontes pontuais.

Amostras de 2007 – o perfil de número de anéis aromáticos para as amostras do ponto 2 em 2007 foram semelhantes ao de 2006, nos dois pontos, onde os compostos de maior massa molecular prevaleceram durante todo o período de coleta (FIG. 5.14). A soma total dos compostos com três anéis aromáticos variaram de 8,0% em setembro a 13,4% em fevereiro. Os compostos de 6 anéis aromáticos variaram de 13,0% em janeiro a 22,0% em setembro. Os compostos de 4 e 5 anéis que prevaleceram sobre os demais somaram cerca de 70% do total em todas as coletas (FIG. 5.14). Os compostos Flu, Fen e Ant foram encontrados em baixas concentrações durante todo o período.

FIGURA 5.14 – Porcentagem dos HPA encontrados nas coletas de 2007 e respectivos número de anéis.

Para estimar as origens destes poluentes, a razão LMW/HMW (soma das concentrações dos HPA de baixa massa molecular/ soma das concentrações dos HPA de alta massa molecular) foi utilizada. Altos valores indicam predominância de HPA de baixa massa molecular e, portanto origem petrogênica de contaminação, por outro lado, valores mais baixos indicam contaminação de origem pirolítica com predomínio de HPA de alta massa molecular. Os valores encontrados para as coletas de 2007 estão dispostos na TAB. 5.3.

TABELA 5.3 – Razões da soma das concentrações dos HPA de baixa massa molecular pela soma das concentrações dos HPA de alta massa molecular das coletas referentes ao ano de 2007.

Razão	Meses					
	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maio	Setembro
LMW/HMW	0,12	0,16	0,10	0,13	0,10	0,09

Os baixos valores encontrados para esta razão indicam que há uma forte contribuição de contaminação pirolítica e baixa contaminação de origem petrogênica proveniente do Porto de Santos e de fontes pontuais, como lançamentos eventuais de efluentes industriais ou vazamento de petróleo, para o local de amostragem. Entretanto as atividades do complexo de Cubatão, refinarias de óleo e produção de carvão são importantes fontes de contaminação atmosférica, o material particulado (contendo HPA) proveniente destas fontes pirolíticas são depositados na superfície das águas oceânicas ou transferidos por drenagem fluvial para as águas estuarinas (Park et al., 2001).

Em ambas as coletas (2006 e 2007) as menores concentrações encontradas para os compostos de 3 anéis aromáticos (com exceção de abril – ponto 2 e maio – ponto 1 de 2007) é resultante da facilidade com que este compostos são degradados pelo meio e por microrganismos quando comparados com a maior resistência dos compostos HPA de maior massa molecular (Chen et al., 2007). Além disso, os HPA de menor massa molecular apresentam alta volatilidade podendo ocorrer perdas no procedimento de tratamento de amostra por extração e fracionamento (Chen et al., 2007; Song et al., 2002).

As maiores concentrações de HPA de maior massa molecular (4-6 anéis) podem ser atribuídos a outros fatores, além da própria fonte de contaminação (pirolítica). O primeiro deles é a maior facilidade de adsorção em partículas sólidas aumentando sua concentração na superfície do AC (Chen et al., 2007), o segundo fator é a maior resistência à biodegradação devido à forte interação entre estes compostos e o material adsorvente que funciona como uma proteção ao ataque microbiano (Bouloubassi e Saliot, 1993 apud Martins, 2005). O terceiro fator a ser considerado é a maior eficiência nos testes de recuperação e nos processos de extração resultando em maiores medidas de concentração destes compostos de maior massa molecular.

5.5.3. Perfil individual

Na TAB. 5.4 são apresentadas as faixas das concentrações individuais de HPA e suas concentrações totais do período de coleta. As médias das concentrações individuais são representadas na FIG. 5.15.

Dentre os HPA com maior massa molecular, foram encontrados em maiores concentrações os compostos Pir, BaA, Cri, BkF, BaP, Ipir, e Bper, como mostra a TAB. 5.3 em negrito. As concentrações totais de Pir no ponto 2 em 2007 foram de $104,2 \text{ ng g}^{-1}$ ($\pm 5,6$). As concentrações de BaA no ponto 1 foram de $11,8 \text{ ng g}^{-1}$ ($\pm 0,5$) e do Cri no ponto 2, $28,8 \text{ ng g}^{-1}$ ($\pm 7,8$). As concentrações de BkF no ponto 2 em 2007 foram $134,6 \text{ ng g}^{-1}$ ($\pm 5,7$) e de BaP foram de $37,8 \text{ ng g}^{-1}$ ($\pm 7,5$) no ponto 1 e $10,3 \text{ ng g}^{-1}$ ($\pm 1,2$) no ponto 2. Para o Ipir foram obtidas concentrações de $17,2 \text{ ng g}^{-1}$ ($\pm 1,4$) no ponto 1 e $11,9 \text{ ng g}^{-1}$ ($\pm 1,3$) no ponto 2. Para o Bper no ponto 1, sua concentração foi de $10,4 \text{ ng g}^{-1}$ ($\pm 1,1$) e no ponto 2 em 2007 foi de $100,8 \text{ ng g}^{-1}$ ($\pm 1,4$) (TAB. 5.4).

TABELA 5.4 – Faixa da concentração e valores totais de HPA nos pontos 1 e 2 referentes às coletas de 2006.

HPA	Concentração (ng g^{-1})					
	Ponto 1 – 2006		Ponto 2 – 2006		Ponto 2 – 2007	
	Faixa	Total	Faixa	Total	Faixa	Total
Fla	nd – 1,9	$7,4 \pm 0,6$	nd – 1,4	$6,8 \pm 0,5$	8,7 – 13,8	$66,0 \pm 1,9$
Pir	0,8 – 1,5	$8,5 \pm 0,3$	nd – 1,4	$6,6 \pm 0,2$	12,3 – 28,1	$104,2 \pm 5,6$
BaA	1,2 – 2,5	$11,8 \pm 0,5$	0,77 – 1,8	$9,7 \pm 0,4$	9,7 – 20,2	$85,1 \pm 5,0$
Cri	nd – 2,2	$8,6 \pm 0,7$	nd – 21,7	$28,8 \pm 7,8$	nd – 17,1	$63,2 \pm 5,8$
BbF	nd – 1,9	$4,7 \pm 0,9$	nd – 1,3	$2,6 \pm 0,6$	10,4 – 19,4	$73,1 \pm 3,6$
BkF	nd – 2,0	$5,6 \pm 0,9$	nd – 2,4	$3,8 \pm 1,0$	16,0 – 32,8	$134,6 \pm 5,7$
BaP	1,55 – 22,4	$37,8 \pm 7,5$	nd – 3,4	$10,3 \pm 1,2$	nd – 16,3	$64,7 \pm 5,6$
Ipir	nd – 4,8	$17,2 \pm 1,4$	nd – 3,2	$11,9 \pm 1,3$	nd – 17,6	$64,9 \pm 7,3$
Dant	nd – 2,8	$9,7 \pm 1,3$	nd – 2,7	$9,4 \pm 1,3$	nd – 18,7	$49,4 \pm 9,1$
Bper	nd – 2,6	$10,4 \pm 1,1$	nd – 2,6	$8,7 \pm 1,2$	13,0 – 25,6	$100,8 \pm 4,8$

FIGURA 5.15 – Concentração média individual de HPA para os pontos 1 e 2 no período de coleta.

O Pir, que foi encontrado em altas concentrações no ponto 2 nas coletas de 2007, apresenta como possível fonte a movimentação de veículos movidos a gasolina e diesel (Vasconcellos et al., 2003). Próximo ao local de amostragem no ponto 2 existe uma rodovia com grande movimentação de veículos automotores contribuindo assim para o aumento da concentração deste composto e outros que também são originados por estas fontes como o Cri e o BaA (Vasconcellos et al., 2003).

Os compostos com peso molecular 228 e 276 (BaA, Cri, Ipir e Bper) indicam contaminação por piche utilizado na colocação do asfalto (Yunker et al., 2002). Este tipo de fonte caracteriza uma origem por *runoff*, ou seja, o escoamento superficial, ocasionado por chuvas, das rodovias ou estacionamentos, próximos à área de estudo, que tem como destino final a coluna d'água. O BaA em maiores concentrações indica contaminação por combustão (Yunker et al., 2002) e o Cri é grande indicador da queima de óleo industrial assim como o BkF (Yang et al., 1998).

A presença de BaA em altas concentrações é importante e deve ser confirmada em trabalhos futuros uma vez que este HPA é uma das substâncias que reconhecidamente apresenta propriedades carcinogênicas (Sisinno et al.,

2003) e suas principais fontes são provenientes do setor petroquímico e da produção de aço (Yang et al., 1998; Sisinnio et al., 2003).

5.5.4. Razões estudadas de HPA

Uma forma menos subjetiva para investigar as fontes de HPA presente no ambiente é a utilização de razões de compostos HPA selecionados, conforme descrito anteriormente (Yunker et al., 2002; Yim et al., 2005; Chen et al., 2007). As razões $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Fen})$, $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Cri})$ e $\text{Ipir}/(\text{Ipir}+\text{BPe})$, ao invés de serem interpretadas separadamente, foram correlacionadas com a razão $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pir})$ para verificar a distribuição dos HPA em relação às suas possíveis fontes (FIG. 5.16) segundo a TAB. 1.4. Os valores para as razões encontradas indicaram que a contaminação para a região de estudo é proveniente principalmente por processos de combustão. A razão $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pir})$ com valores entre 0,4 e 0,5 indicaram contaminação por combustão de produtos derivados do petróleo como refinarias de petróleo e emissões provenientes de carros e caminhões. Ambos locais de coleta são próximos de rodovias e avenidas que apresentam grande movimentação de veículos tornando-se assim importante fonte de HPA para a região de estudo. A razão $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Fen})$, maior que 0,1 para todos os períodos, mostrou fontes de HPA que podem ser originárias da queima de carvão, querosene e principalmente óleo cru uma vez que esta região possui refinarias e terminais de óleo. A razão $\text{Ipir}/(\text{Ipir}+\text{BPe})$ indicou a influência da queima de carvão e biomassa vegetal nas regiões de estudo. A razão $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Cri})$ maior que 0,35 mostrou que os HPA são derivados de fontes pirolíticas podendo ter suas origens na queima dos diversos tipos de carvão e biomassa.

As fontes encontradas derivadas essencialmente por processos de combustão indicam que há uma grande contaminação proveniente das atividades do Complexo de Cubatão e indústrias incineradoras adjacentes uma vez que contribuem com o lançamento de diversos compostos para a atmosfera. Uma vez lançados, estes compostos, principalmente aqueles de maior massa molecular ficam aderidos no material particulado atmosférico e posteriormente são transferidos para a coluna d'água tornando-se uma fonte de contaminação significativa para o ambiente aquático (Park et al., 2001).

FIGURA 5.16 – Determinação das fontes de HPA por meio do cálculo das razões: Ant/(Ant+Fen) vs Fla/(Fla+Pir), BaA/(BaA+Cri) vs Fla/(Fla+Pir) e Ipir/(Ipir+Bper) vs Fla/(Fla+Pir) nos pontos 1 e 2 dos anos 2006 e 2007.

5.5.5. Teste de imersão das esferas em diferentes profundidades

Os resultados obtidos para o teste de profundidade permitiram avaliar a influência da deposição de HPA atmosférico e do sedimento por meio das medidas da concentração de compostos HPA no AC colocado em diferentes profundidades. A concentração total de HPA no teste de profundidade variou de $112,9 \text{ ng g}^{-1}$ ($\pm 5,2$) à $250,2 \text{ ng g}^{-1}$ ($\pm 16,0$) sendo que a maior concentração foi encontrada no ponto de maior profundidade, mais próximo ao sedimento, ou seja, 2,6 m (FIG. 5.17).

FIGURA 5.17 – Concentração total de HPA (ng g^{-1}) em função da profundidade (m).

Na FIG. 5.17 observa-se que a concentração total é maior na superfície e no fundo indicando que há uma maior contribuição na concentração de HPA nestes dois pontos. O mesmo pode ser observado na FIG. 5.18 onde está apresentado o perfil vertical individual dos HPA estudados em função da profundidade amostrada.

Os HPA apresentaram o mesmo perfil entre eles com relação à concentração na coluna d'água. Na superfície foram encontradas maiores concentrações dos HPA em geral, com o aumento da profundidade há uma ligeira diminuição da sua concentração que se mantém praticamente uniforme e no

ponto de maior profundidade (2,6 m) há um grande aumento dessa concentração (FIG. 5.18).

As maiores concentrações na superfície, do que na coluna d'água, indicam a contribuição da deposição atmosférica para a região de estudo, contribuição esta que diminui com o aumento da profundidade. No ponto de maior profundidade, por outro lado, é observada a contribuição de HPA do sedimento para a coluna d'água. Esta contribuição revela que há uma disponibilização de HPA do sedimento para a água, esta transferência ocorre devido à dessorção dos HPA do sedimento e/ou pela ressuspensão do sedimento que pode ser ocasionada por agentes naturais, como ondulações, fluxo da água do estuário para o mar, a presença de marés e atividades mecânicas, como a passagem de navios (Kummrow et al., 2006a; Kummrow et al., 2006b; Machado, 2007).

FIGURA 5.18 – Concentração individual dos HPA (ng g^{-1}) em função da profundidade (m).

Por meio da análise dos HPA segundo seu número de anéis foi possível observar que há um perfil diferente para os HPA de menor massa molecular (LMW) e maior massa molecular (HMW) (FIG. 5.19). Os HPA de 4 e 5 anéis foram os predominantes, tanto na superfície como nos três pontos abaixo, assim como foi observado em todo o período de estudo.

FIGURA 5.19 – (A) Distribuição dos HPA segundo seu número de anéis (%) em função da profundidade (m); (B) Variação da razão da soma dos HPA de menor massa molecular pela soma dos HPA maior massa molecular em função da profundidade (m).

Na FIG. 5.19 – A pode ser observado que a concentração dos HPA de três anéis aromáticos na superfície é menor do que a concentração dos HPA de maior massa molecular (4,5 e 6 anéis). Entretanto, sua concentração no ponto de maior profundidade foi superior a dos outros HPA que apresentaram uma diminuição da sua concentração. Um perfil semelhante pode ser observado com relação à distribuição das razões LMW/HMW na FIG. 5.19 – B. Nesta figura observa-se que a razão estudada é de 0,1 na superfície e do ponto seguinte (0,6 m de profundidade) e que aumenta gradativamente com a profundidade, sendo que no último ponto a razão LMW/HMW chega a 0,45. Os resultados indicam que na superfície prevalecem aqueles HPA de maior massa molecular (como demonstra a FIG. 5.19 – A), e com o aumento da profundidade há um aumento da concentração dos HPA de menor massa molecular.

Os HPA de maior massa molecular são aqueles provenientes de processos de queima e por isso são encontrados em grandes quantidades na atmosfera. Segundo Park et al., (2001) estes HPA são predominantemente fixados no material particulado atmosférico e posteriormente são depositados na água por processos já discutidos anteriormente. Esta deposição é quantitativamente importante tendo em vista as grandes concentrações de HPA envolvidas, como foi observado nas medidas de superfície na FIG. 5.19. Por outro lado, estes HPA de maior massa molecular são facilmente submetidos a processos de adsorção (Chen et al., 2007) principalmente nas partículas sólidas em suspensão na coluna d'água e por isso sua concentração diminui com o aumento da profundidade, em vista da adsorção seguida por deposição no sedimento. Os HPA de menor massa molecular são desprendidos do sedimento em processos de ressuspensão com maior facilidade devido a sua menor massa aumentando assim sua concentração na água no ponto de maior profundidade (Tolun et al., 2006).

6. CONCLUSÕES

As esferas de diatomito apresentaram resultados promissores quanto a adsorção de HPA, principalmente no que se refere ao monitoramento de qualidade de água de estuários e determinação de indicadores geoquímicos de poluição ambiental. A praticidade do método e a obtenção de resultados de contaminação recente, visto que as medidas de HPA são realizadas na coluna d'água e não no sedimento como a maioria dos trabalhos, são grandes vantagens no monitoramento de estuários impactados.

A agitação ultra-sônica juntamente com a agitação mecânica, de alta duração, se mostrou como o melhor método de extração e dessorção dos HPA das esferas de diatomito.

Nos testes efetuados, os HPA de maior massa molecular foram aqueles que apresentaram as melhores taxas de recuperação. Com relação ao tempo do ensaio, o período de 15 dias e o de 30 dias apresentaram resultados significativos indicando que a adsorção de HPA não é instantânea, ocorrendo de forma gradual. A adsorção dos HPA é mais eficiente em seu ambiente natural devido a uma série de fatores e variáveis que influenciam positivamente este processo.

Os valores de salinidade obtidos para o no Ponto 2 foram menores que os obtidos para o Ponto 1 devido à maior influência de águas fluviais e de área de mangue, uma vez que está localizado em uma parte mais interna do canal em comparação com o Ponto 1 que está localizado próximo à saída do estuário. Para o oxigênio dissolvido, o ponto 2 apresentou os valores mais baixos devido a proximidade da área de mangue e ao lançamento de esgotos contendo grande quantidade de matéria orgânica em suspensão em uma área de baixa circulação da água. Da mesma forma, os valores de turbidez foram mais altos para este ponto indicando a presença de partículas em suspensão.

A análise microestrutural do diatomito como recebido, na sua forma em pó apresentou grande quantidade de frústulas bem conservadas e grande espaço

intersticial. A análise das esferas obtidas da mistura de diatomito e agente de conformação mostrou diminuição da área superficial, no entanto as frústulas danificadas encontradas devem auxiliar no processo de adsorção devido ao aumento da sua área superficial.

As maiores concentrações de HPA foram encontradas no ponto 1 devido à sua localização próxima do Porto de Santos e portanto mais suscetível a contaminação decorrente de suas atividades de carga e descarga, incluindo aquelas decorrentes do processo de dragagem e remobilização os HPA presentes no sedimento tornando-os disponíveis para a coluna d'água.

A utilização das esferas de diatomito em monitoramento de qualidade de água apresentou concentrações mais baixas do que as encontradas em sedimento, o que já era esperado devido a adsorção estar restrita aos compostos suspensos na coluna de água.

Os HPA de maior massa molecular foram os preponderantes em todo o período de coleta, entre eles aqueles com 4 e 5 anéis aromáticos apresentaram as maiores concentrações, tanto no ponto 1 como no ponto 2, indicando a predominância de fontes pirolíticas de contaminação. Os baixos valores para a razão LMW/HMW no ponto 2 indicaram que há uma baixa contaminação de origem petrogênica proveniente do Porto de Santos e de fontes pontuais prevalecendo fontes de contaminação atmosférica.

Compostos como Pir, Cri e BaA, encontrados em maiores concentrações, indicam que no ponto 2 há emissões de carros e caminhões em decorrência do grande fluxo de veículos nas estradas e rodovias próximas. Outras fontes encontradas foram por *runoff* e queima de óleo, sendo este último proveniente de refinarias. Grandes concentrações de BaP são importantes devido às propriedades cancerígenas deste compostos, suas fontes são da produção de aço e do setor petroquímico.

As razões de HPA de mesmo peso molecular indicaram origens de contaminação por queima. As principais fontes foram refinarias de petróleo,

emissões de carros e caminhões, queima de carvão, de biomassa, querosene e de óleo cru.

As fontes de poluentes encontradas, derivadas essencialmente de processos de combustão, indicam que a deposição atmosférica é uma fonte significativa de compostos HPA na região de estudo.

O teste de imersão do AC em diferentes profundidades confirmou a influência da deposição atmosférica nas concentrações de HPA na superfície, sendo que, os HPA predominantes são aqueles de maior massa molecular, originados pelos processos de queima. No ponto de maior profundidade, também foram encontradas altas concentrações de HPA, entretanto, a esta profundidade foi observado principalmente os compostos de baixa massa molecular. Este efeito pode ser atribuído a influência de processos de ressuspensão do sedimento, com a liberação destes compostos para a coluna d'água. Nos pontos intermediários a concentração foi uniforme e menor, indicando pouca influência de outros processos.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por se tratar de um uso novo do diatomito, mais testes são requeridos para melhor entender o processo de adsorção de HPA por este material, sendo necessário um estudo mais aprofundado das metodologias para adsorção e extração de compostos hidrofóbicos. Adicionalmente, o estudo do comportamento termodinâmico, do tempo e da velocidade de adsorção, bem como um estudo dos testes de recuperação, são requeridos para o uso mais eficiente das esferas de diatomito no monitoramento de qualidade de água e de atividade antropogênicas em estuários com densa carga de poluentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 AGDI, H.; BOUAID, A.; ESTEBAN, A.M.; HERNANDO, P.F.; AZMANI, A.; CAMARA, C. Removal of atrazine and four organophosphorus pesticides from environmental waters by diatomaceous earth-remediation method. ***Journal of Environmental Monitoring***, v. 2, p. 420-423, 2000.
- 2 AL-GHOUTI, M.; KHRAISHEH, M.A.M.; AHMAD, M.N.M.; ALLEN, S. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. ***Journal of Colloid and Interface Science***, v. 287, n. 1, p. 6-13, 2005.
- 3 ANIA, C.O.; CABAL, B.; PEVIDA, C.; ARENILLAS, A.; PARRA, J.B.; RUBIERA, F.; PIS, J.J. Effects of activated carbon properties on the adsorption of naphthalene from aqueous solutions. ***Applied Surface Science***, v. 253, n. 13, p. 5741-5746, 2007.
- 4 AYTAS, S.; AKYIL, S.; ASLANI, M.A.A.; AYTEKIN, U. Removal of uranium from aqueous solution by diatomite. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 240, p. 973-976, 1999.
- 5 BABAKI, H.; SALEM, A.; JAFARIZAD, A. Kinetic model for the isothermal activation of bentonite by sulfuric acid. ***Materials Chemistry and Physics***, v. 108, n. 2-3, p. 263-268, 2008.
- 6 BARBOSA, C. D. R. ***Avaliação dos aportes de hidrocarbonetos à Lagoa dos Patos (RS - Brasil)***. 2005. Dissertação (Mestrado) - Fundação Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande.
- 7 BENNETT, A.; BIANCHI, T.S.; MEANS, J.C.; CARMAN, K.R. The effects of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination and grazing on the abundance and composition of microphytobenthos in salt marsh sediments (Pass Fourchon, LA): I. A microcosm experiment. ***Journal of Experimental Marine Biology and Ecology***, v. 242, n. 1, p. 1-20, 1999.
- 8 BÍCEGO, M.C. ***Alguns aspectos sobre a degradação fotoquímica e a deterioração de hidrocarbonetos do petróleo no ambiente marinho***. 1996. Tese (Doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 9 BÍCEGO, M. C.; MONTONE, R. C.; MARTINS, C. C. Marcadores geoquímicos orgânicos para estudos de poluição na Baía de Santos, SP. In: X CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ESTUDOS DO QUARTENÁRIO, 2005, Guarapari, ES. CD do Congresso, 2005. v. 1. p. 01-03.
- 10 BÍCEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G. T.; MONTONE, R. C.; SILVA, D. A. M.; LOURENÇO, R. A.; MARTINS, C. C.; SASAKI, S. T.; PELLIZARI, V. H.; WEBER, R. R. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. ***Marine Pollution Bulletin***, v. 52, n. 12, p. 1804-1816, 2006.

- 11 BOONYATUMANOND, R.; WATTAYAKORN, G.; TOGO, A.; TAKADA, H. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n. 8, p. 942-956, 2006.
- 12 BRAGA, E.S.; BONETTI, C.V.D.H.; BURONE, L.; BONETTI FILHO, J. Eutrophication and Bacterial Pollution Caused by Industrial and Domestic Wastes at the Baixada Santista Estuarine System – Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 2, p. 165-173, 2000.
- 13 BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução no 357. Brasília, DF. 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 10/03/2006.
- 14 BRION, D.; PELLETIER, E. Modelling PAHs adsorption and sequestration in freshwater and marine sediments. **Chemosphere**, v. 61, n. 6, p. 867-876, 2005.
- 15 CARRASCO, M.; LÓPEZ-RAMÍREZ, J.A.; BENAVENTE, J.; LÓPEZ-AGUAYO, F.; SALES, D. Assessment of urban and industrial contamination levels in the bay of Cádiz, SW Spain. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, n. 3, p. 335-345, 2003.
- 16 CELINO, J. J.; QUEIROZ, A.F.S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. **REM - Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 3, p. 265-270, 2006.
- 17 CESAR, A.; CHOUERI, R.B.; RIBA, I.; MORALES-CASELLES, C.; PEREIRA, C.D.S.; SANTOS, A.R.; ABESSA, D.M.S.; DELVALLS, T.A. Comparative sediment quality assessment in different littoral ecosystems from Spain (Gulf of Cadiz) and Brazil (Santos and São Vicente estuarine system). **Environment International**, v. 33, n. 4, p. 429-435, 2007.
- 18 CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). **Sistema Estuarino de Santos e São Vicente**. Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, 2001.
- 19 CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). **Relatório de Qualidade das Águas Litorâneas do Estado de São Paulo - Balneabilidade das Praias**. São Paulo, 2003.
- 20 CHEN, Y.; ZHU, L.; ZHOU, R. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water and sediment from Qiantang River, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 1, p. 148-155, 2007.
- 21 CICCIOLO, P.; CECINATO, A.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M.; ZACCHEI, P.; VASCONCELLOS, P.C. The ubiquitous occurrence of nitro-PAH of photochemical origin in airborne particles. **Annali di Chimica**, v. 85, p. 455-469, 1995.
- 22 CONTAINER MANAGEMENT. World top container ports in alphabetical order. Londres, Reino Unido, jul/ago. 2007. Disponível em: < <http://www.container-mag.com/images/WTCPTablesAtoZ.pdf> >. Acesso em: 3 set. 2007.

- 23 DE LUCA, G., FURESI, A., MICERA, G., PANZANELLI, A., PIU, P.C., PILO, M.I., SPANO, N. AND SANNA, G. Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). *Marine Pollution Bulletin*, v. 50, p.1223–1232, 2005.
- 24 DEL ROSSO, C. **Avaliação do aporte de hidrocarbonetos à Lagoa dos Patos (RS – Brasil)**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande.
- 25 ELMANAMA, A.A.; FAHD, M.I.; AFIFI, S.; ABDALLAH, S.; BAHR, S. Microbiological beach sand quality in Gaza Strip in comparison to seawater quality, *Environmental Research*, v. 99, n. 1, p. 1-10, 2005.
- 26 ERDEM, E.; ÇÖLGEÇEN, G.; DONAT, R. The removal of textile dyes by diatomite earth, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 282, p. 314–319, 2005.
- 27 FERREIRA, H.O. **Aporte de hidrocarbonetos de petróleo para a Baía de Guanabara – RJ**. 1995. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense, Niterói.
- 28 FRONZA, L. **Capacidade de liberação de hidrocarbonetos dos sedimentos de áreas contaminadas do Estuário da Lagoa dos Patos – RS**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande.
- 29 GARNIER, J.; BILLEN, G.; EVEN, S.; ETCHEBER, H.; SERVAIS, P. Organic matter dynamics and budgets in the turbidity maximum zone of the Seine Estuary (France) *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 77, n. 1, p. 150-162, 2008.
- 30 GODOI, E. L.; MONJE, C.M.; ORTIZ, N. Diatomite pellets to remove organic dye and lead ions from wastewater discharge. In: EHWC'2006 - ENVIRONMENTAL AND HEALTH WORLD CONGRESS, 2006, Santos. CD do Congresso.
- 31 GODOI, E. L. **Monitoramento de água superficial densamente poluída – O Córrego Pirajuçara, Região Metropolitana de São Paulo, Brasil**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 32 GONG, Z.; ALEF, K.; WILKE, B-M.; LI, P. Activated carbon adsorption of PAHs from vegetable oil used in soil remediation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 143, n. 1-2, p. 372-378, 2007.
- 33 GONZALEZ, J.-L.; THOUVENIN, B.; DANGE, C.; CHIFFOLEAU, J.-F.; BOUTIER, B. **Estuaries Role of Particle Sorption Properties in the Behavior and Speciation of Trace Metals in Macrotidal Estuaries: The Cadmium Example**. In Handbook Environmental Chemistry. Springer - Verlag, Berlin (*in press*) v. 5. Part H (2006). p. 265-301. Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/p33v454370q44567/fulltext.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2007.
- 34 GRIMMER, G. **Environmental carcinogens polycyclic aromatic hydrocarbons: chemistry, occurrence, biochemistry, carcinogenicity**. Boca Raton: CRC Press, 1983.

- 35 GROISMAN, L.; RAV-ACHA, C.; GERSTL, Z.; MINGELGRIN, U. Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays. **Applied Clay Science**, v. 24, n. 3-4, p. 159-166, 2004.
- 36 HADJADJ-AOUL, O.; BELABBES, R.; BELKADI, M.; GUERMOUCHE, M.H. Characterization and performances of an Algerian diatomite-based gas chromatography support. **Applied Surface Science**, v. 240, n. 1-4, p.131-139, 2005.
- 37 HORTELLANI, M.A.; SARKIS, J.E.S.; ABESSA, D.M. S.; EDUINETTY, C.P.M.S. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos - São Vicente. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 10-1, 2008.
- 38 IARC. **Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Polynuclear Aromatic Compounds**; v. 32-35, Parts 1-4, IARC, Lyon, 1983 - 1995.
- 39 International Conference on Harmonisation (ICH); **Validation of Analytical Procedures: Methodology**, Q2B (CPMP/ICH/281/95), 1995.
- 40 IMA EUROPE. Produced by IDPA – International Diatomite Producers Association. Disponível em: <http://www.ima-eu.org/fileadmin/downloads/minerals/Diatomitefactsheet.pdf>. Acesso em: 5 jul. 2007.
- 41 KASSIM, T.A.; SIMONEIT, B.R.T. **Environmental Impact Assessment: Principles, Methodology and Conceptual Framework**. In Handbook Environmental Chemistry. Springer-Verlag Berlin v. 1. Part F (2005). p. 1-57. Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/p717xn52112x2w63/fulltext.pdf>. Acesso em 15 mar. 2007.
- 42 KASTIS, D.; KAKALI, G.; TSIVILIS, S.; STAMATAKIS, M.G. Properties and hydration of blended cements with calcareous diatomite. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 10, p. 1821-1826, 2006.
- 43 KAUFHOLD, S.; DOHRMANN, R.; ULRICH, CH. Shelf life stability of diatomites, **Applied Clay Science** (2007), doi:10.1016/j.clay.2007.10.007. Acesso em: 22 nov. 2007.
- 44 KHRAISHEH, M.A.M.; AL-DEGS, Y.S.; MCMINN, W.A.M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. **Chemical Engineering Journal**, v. 99, n. 2, p. 177-184, 2004.
- 45 KIM, M.; KENNICUTT II, M.C.; QIAN, Y. Source characterization using compound composition and stable carbon isotope ratio of PAHs in sediments from lakes, harbor, and shipping waterway. **Science of The Total Environment**, v. 389, n. 2-3, p. 367-377, 2008.
- 46 KOUKOUZAS, N. Mineralogy and geochemistry of diatomite associated with lignite seams in the Komnina Lignite Basin, Ptolemais, Northern Greece **International Journal of Coal Geology**, v. 71, n. 2-3, p. 276-286, 2007.
- 47 KUMMROW, F.; RECH, C.M.; COIMBRÃO, C.A.; UMBUZEIRO, G.A. Blue rayon-anchored technique/Salmonella microsome microsuspension assay as a

- tool to monitor for genotoxic polycyclic compounds in Santos estuary. ***Mutation Research***, v. 609, p. 60–67, 2006a.
- 48 KUMMROW, F.; MAGALHÃES, D.; FRANCO A.; UMBUZEIRO, G.A. Blue rayon e teste Salmonella/microsoma na avaliação da qualidade de águas costeiras. ***Revista de Saúde Pública***, v. 40, n. 5, p. 890-897, 2006b.
- 49 LAANE, R.W.P.M.; DE VOOGT, P.; BIK, M.H. ***Assessment of Organic Compounds in the Rhine Estuary***. In Handbook Environmental Chemistry. Springer-Verlag Berlin (*in press*) v. 5. Part L (2006). p. 307-368. Disponível em <http://www.springerlink.com/content/ejdccxunh1gbkax3/fulltext.pdf>. Acesso em 15 mar. 2007.
- 50 LEMIÈRE, S.; COSSU-LEGUILLE, C.; CHATY, S.; RODIUS, F.; BISPO, A.; JOURDAIN, M-J.; LANHERS, M-C.; BURNEL, D.; VASSEUR, P. Genotoxic and CYP 1A enzyme effects consecutive to the food transfer of oil spill contaminants from mussels to mammals. ***Aquatic Living Resources***, v. 17, p. 303-307, 2004.
- 51 LIPIATOU, E.; TOLOSA, I.; SIMÓ, R.; BOULOU BASSI, I.; DACHS, J.; MARTI, S.; SICRE, M-A.; BAYONA, J.M.; GRIMALT, J.O.; SALIOTT, A.; ALBAIGES, J. Mass budget and dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea ***Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography***, v. 44, n. 3-4, p. 881-905, 1997.
- 52 MACHADO, C.G. ***Caracterização química do material particulado em suspensão e sedimentos superficiais na zona de máxima turbidez no eixo leste-oeste do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), PR, Brasil***. 2007. Dissertação (Mestrado) - Setor de Ciências da Terra da Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- 53 MAGALHÃES, D.; BRUNS, R.E.; VASCONCELLOS, P.C. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana-de-açúcar: uma abordagem estatística. ***Química Nova***, v. 30, n. 3, p. 577-581, 2007.
- 54 MANOLI, E.; SAMARA, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. ***Trends in Analytical Chemistry***, v. 18, n. 6, p. 417-428, 1999.
- 55 MARTINS, C.C. ***Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho***. 2005. Tese (Doutorado) - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 56 MARTINS, C.C.; MAHIQUES, M.M.; BÍCEGO, M.C.; FUKUMOTO, M.M.; MONTONE, R.C. Comparison between anthropogenic hydrocarbons and magnetic susceptibility in sediment cores from the Santos Estuary, Brazil. ***Marine Pollution Bulletin***, v. 54, n. 2, p. 240-246, 2007.
- 57 MEDEIROS, P.M.; BÍCEGO, M.C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP–Brazil. ***Marine Pollution Bulletin***, v. 49, n. 11-12, p. 892-899, 2004a.

- 58 MEDEIROS, P.M.; BÍCEGO, M.C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP–Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, n. 9-10, p. 761-769, 2004b.
- 59 MOON, J-W.; GOLTZ, M.N.; AHN, K-H.; PARK, J-W. Dissolved organic matter effects on the performance of a barrier to polycyclic aromatic hydrocarbon transport by groundwater. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 60, n. 3-4, p. 307-326, 2008.
- 60 MONTONE, R.C. **Contribuição ao estudo da poluição orgânica no ambiente marinho**. 2006. Tese de Livre Docência - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 61 MORALES, M.M.; MARTI, P.; LLOPIS, A.; CAMPOS, L.; SAGRADO, S. An environmental study by factor analysis of surface seawaters in the Gulf of Valencia (Western Mediterranean). **Analytica Chimica Acta**, v. 394, n. 1, p. 109-117, 1999.
- 62 MOUNT SYLVIA DIATOMITE Disponível em <http://www.mtsylviadiatomite.com/diatomite-products/diatomite/> Acesso em: 15 fev. 2008.
- 63 MOZETO, A.A.; ZAGATTO, P.A. Introdução de agentes químicos no ambiente. In: ZAGATTO, P.Z.; BERTOLETTI, E. (Ed.). **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**. São Carlos, SP.: RIMA Editora, 2006. p. 15-37.
- 64 NETTO, A.D.P.; MOREIRA, J.C.; DIAS, A.E.X.O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A.S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitratos (NHPAS): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.
- 65 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, p. 1064-1072, 2001.
- 66 NISHIGIMA, F.N. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) – Determinação do balanço de massa na atmosfera, água e sedimentos no estuário de Santos, SP, Brasil**. 2004. Tese (Doutorado) – Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 67 OLIVEIRA, THEREZINHA M. N.; CREMER, M. J. **Projeto Canal do Linguado Estudos da Biota Marinha e Química Ambiental da Baía da Babitonga**, Universidade da Região de Joinville, Março de 2004.
- 68 PARK, J.S.; WADE, T.L.; SWEET, S. Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 3241-3249, 2001.
- 69 PDAMED Disponível em http://www.pdamed.com.br/diciomed/pdamed_0001_04221.php Acesso em: 20 jun. 2008.
- 70 PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. São Paulo: ABES, 2006.

- 71 PRÓSPERI, V.A.; NASCIMENTO, I.A. Avaliação ecotoxicológica de ambientes marinhos e estuarinos. In: ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. (Ed.). **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**. São Carlos, SP.: RIMA Editora, 2006. p. 269-346.
- 72 QIAN, Y; WADE, T.L.; SERICANO, J.L. Sources and bioavailability of polynuclear aromatic hydrocarbons in Galveston Bay, Texas. **Estuaries and Coasts**, v. 24, n. 6A, p. 817- 827, 2001.
- 73 READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J. -P.; CATINNI, C.; MEE, L. D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 1, p. 48-62, 2002.
- 74 RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.24, n. 5, p. 771-780, 2004.
- 75 SILVA, A. A. R.; LOBO, I.; GUEDES, C. L. B.; PINTO, J. P. Análise de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em solos utilizando agitação ultra-sônica, tubo aquecedor/minicondensador e cromatografia gasosa. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 27, n. 2, p. 105-112, 2006.
- 76 SISINNO, C. L. S.; NETTO, A. D. P.; REGO, E. C. P.; LIMA, G.S.V. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. Rio de Janeiro, mar-abr, 2003. **Caderno de Saúde Pública**. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/csp/v19n2/15434.pdf>>. Acesso em 10 out. 2003.
- 77 SONG, Y. F.; JING, X.; FLEISCHMANN, B.; WILKE, M. Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments. **Chemosphere**, v. 48, p. 993-1001, 2002.
- 78 SOUZA, G. P.; FILGUEIRA, M.; ROSENTHAL, R.; HOLANDA, J. N. F.. Caracterização de material compósito diatomáceo natural. **Cerâmica**, São Paulo, v. 49, n. 309, p. 40-43, 2003.
- 79 SUESS, M.J. The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons. **The Science of The Total Environment**, v. 6, p. 239-250, 1976.
- 80 TAPPIN, A.D. An Examination of the Fluxes of Nitrogen and Phosphorus in Temperate and Tropical Estuaries: Current Estimates and Uncertainties. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 55, n. 6, p. 885-901, 2002.
- 81 TAPPIN, A.D.; HARRIS, J.R.W.; UNCLES, R.J. The fluxes and transformations of suspended particles, carbon and nitrogen in the Humber estuarine system (UK) from 1994 to 1996: results from an integrated observation and modelling study. **Science of the Total Environment**, v. 314/316, p. 665-713, 2003.
- 82 TOLOSA, I.; DE MORA, S.; SHEIKHOESLAMI, M.R.; VILLENEUVE, J.-P.; BARTOCCI, J.; CATTINI, C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal caspian Sea sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n. 1-2, p. 44-60, 2004.
- 83 TOLUN, L.; MARTENS, D.; OKAY, O.S.; SCHRAMM, K.W. Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in coastal sediments of the Izmit Bay (Marmara

- Sea): Case studies before and after the Izmit Earthquake. *Environment International*, v.32, p. 758-765, 2006.
- 84 TOMMASI, L.R. **Considerações ecológicas sobre o sistema estuarino de Santos (SP)**. 1979. Tese de Livre Docência - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 85 TREMBLAY, L.; KOHL, S.D.; RICE, J.A.; GAGNÉ, J-P. Effects of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles. *Marine Chemistry*, v. 96, n. 1-2, p. 21-34, 2005.
- 86 UNEP/IOC/IAEA. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference methods for marine pollution studies. Monaco: 1992. No 20 UNEP.
- 87 USEPA, 2003. Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: PAH Mixtures. U.S. Environmental Protection Agency Regions and Office of Science and Technology. Washington. Disponível em: www.epa.gov/nheerl/publications/files/PAHESB.pdf. Acessado em novembro de 2007.
- 88 VAN DOLAH, R.F.; RIEKERK, G.H.M.; BERGQUIST, D.C.; FELBER, J.; CHESTNUT, D.E.; HOLLAND, A.F. Estuarine habitat quality reflects urbanization at large spatial scales in South Carolina's coastal zone. *Science of The Total Environment*, v.390, n.1, p. 142-154, 2008.
- 89 VASCONCELLOS, P.C.; CARVALHO, L.R.F.; PIRES, M.A.F.; ZACARIAS, D.; POOL, C. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 37, p. 3009-3018, 2003.
- 90 WEBER, R.R. Sistemas costeiros e oceânicos. *Química Nova*, v. 15, p. 137-143, 1992.
- 91 WHITEHOUSE, B.G. The effects of temperature and salinity on the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons *Marine Chemistry*, v. 14, n. 4, p. 319-332, 1984.
- 92 WU, J.; YANG, Y.S.; LIN, J. Advanced tertiary treatment of municipal wastewater using raw and modified diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 127, n. 1-3, 196-203, 2005.
- 93 YANG, H.-H.; LEE, W.-J.; CHEN, S.-J.; LAI, S.-O. PAH emission from various industrial stacks. *Journal of Hazardous Materials*, v. 60, n. 2, p. 159-174, 1998.
- 94 YANG, Y.; ZHANG, J.; YANG, W.; WU, J.; CHEN, R. Adsorption properties for urokinase on local diatomite surface. *Applied Surface Science*, v. 206, n. 1-4, p. 20-28, 2003.
- 95 YIM, U.H.; HONG, S.H.; SHIM, W.J.; OH, J.R.; CHANG, M. Spatio-temporal distribution and characteristics of PAHs in sediments from Masan Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin*, v. 50, n. 3, p. 319-326, 2005.
- 96 YUNKER, M. B.; ROBIE, W. M.; 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, n. 4, p. 489-515, 2002.
- 97 ZACARIAS, D. **A variação sazonal na concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e material particulado MP₁₀ na atmosfera de São Paulo**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 98 ZAITAN, H.; CHAFIK, T. FTIR determination of adsorption characteristics for volatile organic compounds removal on diatomite mineral compared to commercial silica. **Comptes Rendus Chimie**, v. 8, n. 9-10, p. 1701-1708, 2005.
- 99 ZITKO, V. Marine pollution. In: Wangersky, P. (Ed.). **The Handbook of Environmental Chemistry**, Springer Verlag, Heidelberg, 2000. v. 5, Part D. p. 75-109. Disponível em <http://www.springerlink.com/content/5yf5rwwgyxwn19y/fulltext.pdf>. Acesso em 15 mar. 2007.