AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Determinação de compostos orgânicos, HPAs, em amostras de sedimento e solo da
área de instalação do Reator Multipropósito Brasileiro – RMB**

JULIANA CARVALHO DA SILVA

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

Orientadora:

Profa. Dra. Marycel Elena Barboza Cotrim

São Paulo

2018

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Determinação de compostos orgânicos, HPAs, em amostras de sedimento e solo da
área de instalação do Reator Multipropósito Brasileiro – RMB**

JULIANA CARVALHO DA SILVA

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

Orientadora:
Profa. Dra. Marycel Elena Barboza Cotrim

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2018

Fonte de Financiamento: CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

SILVA, J. C. ***Determinação de compostos orgânicos, HPAs, em amostra de sedimento e solo da área de instalação do Reator Multipropósito Brasileiro – RMB***. 2018. 208 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

<p>Silva, Juliana Carvalho</p> <p>Determinação de compostos orgânicos, HPAs, em amostras de sedimento e solo da área de instalação do Reator Multipropósito Brasileiro – RMB / Juliana Carvalho da Silva; orientadora Dra. Marycel Elena Barboza Cotrim. -- São Paulo, 2018.</p> <p>208 p.</p> <p>Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.</p> <p>1. HPA. 2. sedimento. 3. solo. 4. Reator Multipropósito Brasileiro. 5. validação. I. Cotrim, Dra. Marycel Elena Barboza , orient. II. Título.</p>

AGRADECIMENTOS

À Dra. Elaine Arantes Jardim Martins, pela paciência, pelos ensinamentos, ajuda com os resultados, trabalhos, seminários, parte teórica e prática, desde a iniciação científica até esse momento. Obrigada pelos puxões de orelha, eu sei que dei mais trabalho do que deveria.

À minha orientadora, Dra. Marycel Elena Barboza Cotrim pelas valiosas contribuições e suporte para a realização dessa dissertação, além da confiança em mim depositada.

Aos senhores Namir de Souza Vieira e Elenísio Santana Fonseca do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN-MG), ao Carlos Henrique Romeiro, Karina Seabra e Sueli da Silva Peres do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD-RJ), ao Msc. Leslie Molnary, Renato França e ao motorista Antônio de Souza do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), pelo auxílio prestado durante os períodos de coleta.

Aos amigos e companheiros de vida Mirione Gomes de Azevedo Oliveira, Douglas Batista da Silva, Ray Correia Santos e Thomas James Fraser-Rumbolt, pelo apoio, ajuda e energia positiva antes e durante essa jornada.

Aos Professores Dr. Theo Syrto Octavio de Souza e Dra. Amarilis Lucia Casteli Figueiredo Gallardo, pela oportunidade de estágio cedida em uma disciplina na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Poli/USP).

À Dra. Maria Claudia Franca da Cunha Felinto, Dr. Helio Akira Furusawa, Dr. Oscar Vegas, Dra. Maria Aparecida Faustino Pires e Dr. Carlos Fernando de Brito pelos ensinamentos ao decorrer dos anos.

As companheiras de laboratório Larissa Limeira da Silva, Tatiane Bernardino de Seixas Carvalho da Silva, Sâmia Rafaela Maracaipe Lima, Karoline de Paula Pereira e Gisele Adame por ajudarem sempre que necessário.

A banca examinadora, Dra. Juliana Ikebe Otomo e Dr. Sergio Luis Graciano Petroni pelas valiosas contribuições e sugestões.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, e ao Centro de Química e Meio Ambiente pela oportunidade dada e por fornecer um ambiente adequado para o desenvolvimento desse trabalho.

À CAPES pelo auxílio financeiro (Edital PROEX 0487/nº 1580076) concedido durante o período de estudo.

*Por vezes sentimos que aquilo que fazemos
não é senão uma gota de água no mar. Mas
o mar seria menor se lhe faltasse uma gota+*

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

SILVA, J. C. **Determinação de compostos orgânicos, HPAs, em amostras de sedimento e solo da área de instalação do Reator Multipropósito Brasileiro Ë RMB**. 2018. 208 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) . Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares . IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

O Reator Multipropósito Brasileiro . RMB será um reator nuclear de pesquisa futuramente instalado no município de Iperó . SP, Brasil. A construção de qualquer empreendimento acarreta na geração de diversos impactos ambientais e cabe ao responsável deste o monitoramento, controle e mitigação desses impactos. Dentre os poluentes que impactam o meio ambiente, os HPAs são poluentes orgânicos persistentes de extrema importância por apresentarem características pré-carcinogênicas, mutagênicas e tóxicas, onde suas maiores fontes são provenientes de atividades antropogênicas, mais precisamente da queima de combustíveis fósseis e da biomassa. O objetivo desse trabalho foi identificar e quantificar 14 HPAs em amostras de sedimento da área de instalação do RMB em quatro períodos distintos utilizando uma metodologia desenvolvida e validada por Brito (2009) a fim de promover uma avaliação prévia da área de estudo para fornecer dados e monitorar o provável aumento das concentrações das espécies químicas, e validar este método para aplicação em matriz de solo, além de avaliar as amostras de solo do RMB. Os resultados de validação do método indicaram excelente seletividade, linearidade, exatidão e precisão, podendo ser utilizado para o fim que se propõe. As amostras de solo apresentaram baixas concentrações em relação à resolução CONAMA nº 420/09, indicando que o solo da área se encontra preservado. Os valores de concentração dos compostos em solo variaram de 0,0021 $\mu\text{g g}^{-1}$ (antraceno) a 1,16 $\mu\text{g g}^{-1}$ (pireno). A faixa de concentração observada para sedimento variou de 0,0028 $\mu\text{g g}^{-1}$ (antraceno) a 2,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ (pireno). A maioria das concentrações de HPAs em amostras de sedimento se encontram abaixo dos limites do CONAMA nº 454/12, indicando que a área do empreendimento ainda está preservada, e os valores que estão acima do indicado podem estar associados a variação sazonal, o que implica na dispersão ou acumulação dos poluentes.

Palavras-chave: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; compostos orgânicos; sedimento; solo; reator multipropósito brasileiro; validação.

ABSTRACT

SILVA, J. C. **Determination of organic compounds, PAHs, in sediment and soil samples of the Brazilian Multipurpose Reactor – RMB installation area.** 2018. 208 p. Dissertation (Master's degree in Nuclear Technology) . Institute of Energetic and Nuclear Research . IPEN . CNEN/SP. São Paulo.

The Brazilian Multipurpose Reactor . RMB will be a nuclear research reactor installed in the county of Iperó . SP, Brazil. The construction of any project entails the generation of several environmental impacts and it is the responsibility of the responsible for for this monitoring, to control and mitigate these impacts. Among the pollutants that impact the environment are the PAHs that are persistent organic pollutants of extreme importance because they have pre-carcinogenic, mutagenic and toxic characteristics, where their major sources come from anthropogenic activities, more precisely from the burning of fossil fuels and biomass. The aim of this study was to identify and quantify 14 PAHs in sediment and soil samples from the RMB installation area in four distinct periods, in order to promote a previous evaluation of the study area. By monitoring was possible verify the increase in concentrations of some chemical species. The validation results of the method indicated excellent selectivity, linearity, accuracy and precision, and can be used for the purpose proposed. The soil samples presented low concentrations regarding to the CONAMA nº 420/09 resolution, indicating that the soil of the area is still preserved. The concentration values of the compounds in soil ranged from 0.0021 g g⁻¹ (anthracene) to 1.16 g g⁻¹ (pyrene). The concentration values for sediment ranged from 0.0028 g g⁻¹ (anthracene) to 2.6 g g⁻¹ (pyrene). Most concentrations of PAHs in sediment samples are below the limits of CONAMA No. 454/12, indicating that the area of the project is still preserved, and the values that are above the indicated can be associated to seasonal variation, which implies in the dispersion or accumulation of pollutants.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; organic compounds; sediment; soil; Brazilian Multipurpose Reactor; validation.

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACN: Acetonitrila

ADA: Área Diretamente Afetada

AIA: Avaliação de Impacto Ambiental

AID: Área de Influência Direta

AII: Área de Influência Indireta

ANA: Agência Nacional de Águas

ANOVA: *Analysis of variance* . Análise de Variância

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASE: Área Superficial Específica

CCME: *Canadian Council of Ministers of the Environmental* . Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente

CDTN: Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

CG: Cromatografia a Gás

CL50: Concentração Letal Média

CNEN: Comissão Nacional de Energia Nuclear

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

CQMA: Centro de Química e Meio Ambiente (IPEN)

CTMSP: Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo

CV: Coeficiente de Variação

DD: Decisão de Diretoria

DNA: *Dexoxyribonucleic Acid* . Ácido Desoxirribonucleico

DP: Desvio Padrão

DPR: Desvio Padrão Relativo

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ETA: Estação de Tratamento de Água

ETE: Estação de Tratamento de Esgoto

FAO: *Food and Agriculture Organization of the United Nations* . Organização das Nações Unidas para alimentação e agricultura.

FIESP: Federação das Indústrias do Estado de São Paulo

FLONA: Floresta Nacional

GUM: *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* - Guia para a Expressão da Incerteza de Medição

HPLC: *High Performance Liquid Chromatography* . Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

HPA: Hidrocarboneto Policíclico Aromático

IARC: *International Agency for Research on Cancer* . Agência Internacional para Pesquisas em Câncer

IEA: Instituto de Economia Agrícola

IEC: *International Electrotechnical Commission* . Comissão Eletrotécnica Internacional

INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

IPEN: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

IRD: Instituto de Radioproteção e Dosimetria

ISO: *International Organization for Standardization* . Organização Internacional para Padronização

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry* . União Internacional de Química Pura e Aplicada

K_{ow}: Coeficiente de partição octanol/água

LD: Limite de Detecção

LQ: Limite de Quantificação

MRC: Material de Referência Certificado

MS: *Mass Spectrometry* . Espectrômetro de Massa

MW: Megawatts

NBR: Normas Brasileiras (ABNT)

NCBI: *National Center for Biotechnology Information* . Centro Nacional de Informação Biotecnológica dos Estados Unidos

NHPA: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Nitrogenados

OHPA: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Oxigenados

OMS: Organização Mundial da Saúde

PEL: *Probable Effect Levels* . Níveis de Efeitos Prováveis

PMRA: Programa de Monitoração Radiológica Ambiental

POA: Processos Oxidativos Avançados

POP: Poluente Orgânico Persistente

PPM: Parte Por Milhão

PTFE: Politetrafluoretileno

RMB: Reator Multipropósito Brasileiro

RPM: Rotações Por Minuto

SABESP: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SD: Solução Diluída

SE: Solução Estoque

SPME: *Solid Phase Microextraction* . Microextração em Fase Sólida

ST: Solução de Trabalho

SVSQ: *Standard Values for SedimentsqQuality* . Valores Padrões para Qualidade de Sedimentos

TEL: *Threshold Effects Levels* . Níveis Limiar de Efeitos

THF: Tetrahidrofurano

UNEP: *United Nations Environment Programme* . Programa Ambiental das Nações Unidas

UGRHI: Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos

UPA: Unidade de Produção Agropecuária

USEPA: *United States Environmental Protection Agency* . Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

UV: Ultravioleta

VGQS: Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos

VI: Valor de Intervenção

VIM: Vocabulário Internacional de Metrologia

VIS: Visível

VP: Valor de Prevenção

VRQ: Valor de referência de Qualidade

WHO: *World Health Organization* . Organização Mundial da Saúde

ZPE: Zona de Planejamento de Emergência

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 . Atividades de usos e ocupações de solo que contribuem potencialmente como poluentes.	30
Tabela 2 . Distribuição granulométrica das frações de solo.....	31
Tabela 3 . Teor de HPAs no solo.....	32
Tabela 4 - Propriedade físico-químicas dos 14 HPAS estudados.....	41
Tabela 5 . Classificação dos 16 principais HPAs conforme a sua carcinogenicidade e periculosidade.....	49
Tabela 6 - Valores orientadores para HPAs em matriz de solo e água subterrânea de acordo com a D.D. nº 256/16 da CETESB e Resolução CONAMA nº 420/09...	53
Tabela 7 . Limites de concentrações de HPAs em $\mu\text{g kg}^{-1}$ de sedimento dragado em águas doces e salinas/salobras sob jurisdição nacional.	55
Tabela 8 . Classificação da qualidade dos sedimentos de acordo com o parâmetro de substâncias químicas.....	55
Tabela 9 . Guia geral para seleção de fase sólida e eluente adequados.....	60
Tabela 10 . Informações territoriais da ocupação do solo pelas Unidades de Produção Agropecuária nos municípios inseridos na Área de Influência Indireta.....	85
Tabela 11 . Descrição dos pontos de coleta.....	90
Tabela 12 . Informações meteorológicas do período da amostragem.....	97
Tabela 13 . Concentrações das soluções utilizadas no desenvolvimento e validação da metodologia em $\mu\text{g g}^{-1}$	99
Tabela 14 . Tempo de retenção médio em minutos para os 14 compostos HPAs estudados.	118
Tabela 15 . Resultados para o teste de seletividade (teste F, $n = 7$ e $F_{\text{tabelado}} 6,6$, 95% = 4,28) e teste t (Student t12, 95% = 2,179) dos 14 HPAs estudados.	122
Tabela 16 - Resultados obtidos no ensaio com matriz de solo no teste t-Student para verificar a inclinação e paralelismo e do intercepto na análise de seletividade. Onde $t_{\text{tabelado}} = 2,179$, considerando 7 graus de liberdade e 95% de confiança	125
Tabela 17 . Coeficientes de determinação (r^2) e faixa de trabalho das retas obtidos para os 14 HPAs estudados.	127
Tabela 18 . Valores obtidos no teste t Student para verificar o desvio da linearidade de cada ponto da curva para os 14 HPAs estudados, onde, o valor de $t_{\text{tabelado}} = 2,365$ para 8 (n-1) graus de liberdade e 95% de confiança.....	128
Tabela 19 . Resultado do teste F de regressão e de ajuste, porcentagem de variação explicada e porcentagem máxima variação explicável (ANOVA) para os compostos estudados na matriz de solo.	133
Tabela 20 . Limites de detecção e quantificação do método para determinação de HPAs em matriz de solo.....	137
Tabela 21 . Resultados de Z Score para os compostos estudados nos ensaios de exatidão para as três faixas de concentração selecionadas.....	138
Tabela 22 . Resumo dos resultados do teste de repetitividade para os compostos estudados.	139

Tabela 23 . Resumo dos resultados do teste de reprodutibilidade para os compostos estudados.	139
Tabela 24 . Coeficientes de variação (CV %) para os compostos estudados em três níveis de concentração no ensaio.....	140
Tabela 25 . Valores de recuperação obtidos para concentrações baixa em na matriz de solo.....	141
Tabela 26 . Valores de recuperação obtidos para concentrações média na matriz de solo.....	142
Tabela 27 . Valores de recuperação obtidos para concentrações alta na matriz de solo.....	142
Tabela 28 . Resultados dos cálculos de incerteza expandida dos compostos estudados em matriz de solo, considerando-se a faixa de concentração média da curva analítica.	145
Tabela 29 . Valores de recuperação obtidos para concentrações baixa, média e alta na matriz de sedimento do entorno do RMB.	153
Tabela 30 . Limites de Quantificação obtidos para a matriz de sedimento do entorno do RMB.....	154
Tabela 31 . Coeficientes de variação (CV %) para os compostos estudados em três níveis de concentração nos ensaios de revalidação da matriz de sedimento do entorno do RMB.....	155
Tabela 32 . Resultados da determinação do pH em amostras de solo do entorno do RMB.	156
Tabela 33 . Classificação das frações granulométricas encontradas nas amostras de solo do entorno do RMB.	157
Tabela 34 . Resultados dos cálculos do teor de matéria orgânica em solo do entorno do RMB.....	158
Tabela 35 - Resultados das amostras de solo coletadas na região do RMB nas coletas de outubro/2016 e junho/2017 para os 5 pontos estudados.....	161
Tabela 36 . Resultados das amostras de solo coletadas na região do RMB nas coletas de outubro/2017 e dezembro/2017 para os 5 pontos estudados.....	162
Tabela 37 . Estudos realizados em outras localizações que visaram avaliar os níveis de HPAs em solos no Brasil e em outros países.....	169
Tabela 38 . Faixas de concentrações em solo dos 14 HPAs avaliados em $\mu\text{g g}^{-1}$	170
Tabela 39 . Classificação dos 14 HPAs estudados nesta dissertação de acordo com a quantidade de anéis aromáticos.	171
Tabela 40 . Razões diagnósticas selecionadas na literatura para determinar as fontes de emissões de HPAs.....	173
Tabela 41 . Razões diagnósticas de HPAs aplicadas aos resultados de solo para inferir sobre as suas origens.....	174
Tabela 42 . Resultados da determinação do pH em amostras de sedimento do entorno do RMB.....	176
Tabela 43 . Classificação granulométrica resultante das amostras de sedimento do entorno do RMB.....	177
Tabela 44 . Resultados dos cálculos do teor de matéria orgânica nas amostras de sedimento do entorno do RMB.....	179

Tabela 45 - Resultados das amostras de sedimento coletadas na região do RMB nas 4 coletas avaliadas para os 4 pontos estudados.....	182
Tabela 46 . Comparação dos valores da somatória de HPAs, em $\mu\text{g g}^{-1}$, com outros trabalhos no Brasil e em outros países.	188
Tabela 47 . Faixas de concentrações dos 14 HPAs avaliados em $\mu\text{g g}^{-1}$	189
Tabela 48 . Resultados das razões diagnósticas dos HPAs utilizadas para inferir sobre sua origem.....	189

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 . Áreas contaminadas e reabilitadas em Iperó - SP no ano de 2017.....	24
Figura 2 . Gráfico dos agentes contaminantes no estado de São Paulo em 2017.	25
Figura 3 . Estrutura química do composto naftaleno.....	34
Figura 4 . Estrutura Molecular 2D do composto coroneno.	35
Figura 5 . Radicais de formação dos HPAs. a) propargil; b) alil; c) ciclopentadienil; e d) fenil.....	35
Figura 6 . Mecanismo de formação do HPA Benzo[a]pireno por pirólise.	36
Figura 7 . Ciclo biogeoquímico dos HPAs.	38
Figura 8 . Estrutura química, nomenclatura e classificações toxicológicas dos 16 HPAs classificados como poluentes prioritários pela USEPA	44
Figura 9 . Conversão enzimática do benzo[a]pireno no carcinogênico efetivo.....	46
Figura 10 . Esquematização dos quatro mecanismos de formação adutos de DNA pelos HPAs.....	48
Figura 11 . Esquema das etapas da SPE no isolamento dos analitos de interesse.	59
Figura 12 . Esquematização de um cromatógrafo líquido de alta eficiência - HPLC. ...	63
Figura 13 . Município de Iperó e municípios vizinhos e sua localização no Brasil.....	78
Figura 14 - Terrenos da área de instalação do empreendimento RMB.	79
Figura 15 - Fatores ambientais da Área de Estudo.	81
Figura 16 - Mapa do delineamento dos diferentes tipos de solo do Município de Iperó . SP.	83
Figura 17 . Mapa da pedologia da Área Diretamente Afetada	84
Figura 18 . Médias climatológicas de temperatura em graus Celsius e precipitação em mm do município de Iperó.....	86
Figura 19 . Área Diretamente Afetada (ADA) do empreendimento.	87
Figura 20 . Mapa ilustrando os pontos de captação de água, despejo de efluentes, e tratamento de água utilizada pelo empreendimento.	88
Figura 21 . (A) Localização dos pontos de coleta de sedimento, e; (B) localização dos pontos de coleta de solo.	91
Figura 22 . Fotos da área de amostragem de sedimento - PC2 (012RMB)	92
Figura 23 . Fotos da área de amostragem de sedimento - P6 (013RMB)	93
Figura 24 . Fotos da área de amostragem de sedimento - P8 (014RMB)	93
Figura 25 . Fotos da área de amostragem de sedimento - P7 (015RMB)	94
Figura 26 . Fotos da área de amostragem de solo . PS01 (017RMB).....	94
Figura 27 . Fotos da área de amostragem de solo . PS02 (019RMB)	95
Figura 28 . Fotos da área de amostragem de solo . PS05 (016RMB).....	96
Figura 29 . (A) Lançamento da draga ao Rio Sorocaba. (B) Coleta de sedimento com auxílio de pá no ribeirão do Ferro.	98
Figura 30 . Fluxograma do preparo das amostras.	102

Figura 31 . Cromatogramas da mistura de padrões com os compostos estudados (acenaftileno, fluoreno, acenafteno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo[g,h,i]perileno) referente ao oitavo ponto da curva analítica.....	121
Figura 32 . Representação gráfica da seletividade para os ensaios com matriz de solo e sem matriz de solo dos compostos acenaftileno, fluoreno, acenafteno, fenantreno, antraceno e fluoranteno, pireno, criseno e benzo[b]fluoranteno. ...	124
Figura 33 . Representação gráfica da seletividade para os ensaios com matriz de solo e sem matriz de solo dos compostos benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo[g,h,i]perileno.....	125
Figura 34 . Gráficos de resíduo absoluto e normalizado para os compostos acenaftileno, fluoreno, acenafteno, fenantreno e antraceno.....	130
Figura 35 . Gráficos de resíduo absoluto e normalizado para os compostos fluoranteno, pireno, criseno, benzo[b]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno.	131
Figura 36 . Gráficos de resíduo absoluto e normalizado para os compostos benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo[g,h,i]perileno.....	132
Figura 37 . Gráficos da faixa de intervalo de confiança no ensaio com matriz para os compostos acenaftileno, fluoreno, acenafteno, fenantreno, antraceno e fluoranteno.....	135
Figura 38 . Gráficos da faixa de intervalo de confiança no ensaio com matriz para os compostos pireno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo[g,h,i]perileno.....	136
Figura 39 . Diagrama de Causa e Efeito (Ishikawa) da metodologia desenvolvida para análise de HPAs em matriz de solo.	144
Figura 40 . Representação gráfica das incertezas identificadas na metodologia validada para determinação dos compostos Acenaftileno e Fluoreno em matriz de solo da região do RMB	146
Figura 41 . Representação gráfica das incertezas identificadas na metodologia validada para determinação dos compostos Acenafteno e Fenantreno em matriz de solo da região do RMB.....	147
Figura 42 . Representação gráfica das incertezas identificadas na metodologia validada para determinação dos compostos Antraceno e Fluoranteno em matriz de solo da região do RMB	148
Figura 43 . Representação gráfica das incertezas identificadas na metodologia validada para determinação dos compostos Pireno e Criseno em matriz de solo da região do RMB.....	149
Figura 44 . Representação gráfica das incertezas identificadas na metodologia validada para determinação dos compostos Benzo[b]fluoranteno e Benzo[k]fluoranteno em matriz de solo da região do RMB.....	150
Figura 45 . Representação gráfica das incertezas identificadas na metodologia validada para determinação dos compostos Benzo[a]pireno e Dibenzo[a,h]antraceno em matriz de solo da região do RMB.....	151
Figura 46 . Representação gráfica das incertezas identificadas na metodologia validada para determinação dos compostos Indeno[1,2,3-c,d]pireno e Benzo[g,h,i]perileno em matriz de solo da região do RMB	152

Figura 47 . Perfis de pH médio nas amostras de solo do entorno do RMB analisadas em soluções de KCl e água.	156
Figura 48 . Distribuição das frações granulométricas encontradas nas amostras de solo do entorno do RMB analisadas.	158
Figura 49 . Distribuição do teor de matéria orgânica presente nas amostras de solo do entorno do RMB analisadas.	159
Figura 50 . Distribuições individuais dos HPAs contemplados na legislação nº 454/12 do CONAMA e seus respectivos limites de prevenção.	163
Figura 51 . Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ dos HPAs estudados nas amostras de solo PS01 durante os quatro períodos de coleta.	164
Figura 52 . Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ dos HPAs estudados nas amostras de solo PS02 durante os quatro períodos de coleta.	165
Figura 53 . Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ dos HPAs estudados nas amostras de solo PS03 durante os quatro períodos de coleta.	166
Figura 54 . Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ dos HPAs estudados nas amostras de solo PS04 durante os três períodos de coleta.	167
Figura 55 . Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ dos HPAs estudados nas amostras de solo PS05 durante os quatro períodos de coleta.	168
Figura 56 . Representação gráfica da classificação dos HPAs analisados quanto ao número de anéis aromáticos.	172
Figura 57 . Gráficos de razões diagnósticas dos HPAs distribuídos por pontos e períodos de coleta.	175
Figura 58 . Perfis de pH médio nas amostras de sedimento do entorno do RMB analisadas em soluções de KCl e água.	177
Figura 59 - Distribuição das frações granulométricas encontradas nas amostras de sedimento do entorno do RMB.	178
Figura 60 . Distribuição do teor de matéria orgânica analisada em amostras de sedimento do entorno do RMB.	180
Figura 61 . Gráficos das distribuições individuais dos HPAs que são contemplados na legislação nº 420/09 do CONAMA, baseado nos VGQS do CCME (2002), com exceção do dibenzo[a,h]antraceno que não apresentou valores acima do LQ.	183
Figura 62 . Representação gráfica dos resultados obtidos para as amostras de sedimento coletadas na região do RMB nas 4 coletas avaliadas para o ponto PC2.	185
Figura 63 . Representação gráfica dos resultados obtidos para as amostras de sedimento coletadas na região do RMB nas 4 coletas avaliadas para o ponto P6 (PAS1).	185
Figura 64 . Representação gráfica dos resultados obtidos para as amostras de sedimentos coletadas na região do RMB nas 4 coletas avaliadas para o ponto P7 (PAS2).	186
Figura 65 . Representação gráfica dos resultados obtidos para as amostras de sedimento coletadas na região do RMB nas 4 coletas avaliadas para o ponto P8 (PAS3).	186
Figura 66 . Somatória dos 14 HPAs em $\mu\text{g g}^{-1}$ nas amostras de sedimento da região do RMB analisadas entre 2016 e 2017, indicando os limites de TEL e PEL.	187

Figura 67 . Resultados da avaliação das razões diagnósticas dos HPAs distribuídos entre períodos de coleta.	190
Figura 68 . Distribuição dos HPAs estudados por quantidade de anéis aromáticos presentes em suas estruturas.	191
Figura 69 - Dendrograma de linkagem <i>cluster</i> para somatória dos HPAs dos resultados de sedimentos nas 4 coletas para todos os pontos.	192
Figura 70 - Dendrograma de linkagem cluster para somatória dos HPAs dos resultados de solos nas 4 coletas para todos os pontos.	193

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	OBJETIVOS	28
2.1	OBJETIVO GERAL	28
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
3	EMBASAMENTO TEÓRICO.....	29
3.1	POLUIÇÃO E CONTAMINAÇÃO	29
3.2	SOLO	29
3.3	SEDIMENTO	32
3.4	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	33
3.4.1	FORMAÇÃO DOS HPAS	35
3.4.2	FONTE DE HPAS	36
3.4.3	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	39
3.4.4	EXPOSIÇÃO E EFEITOS TOXICOLÓGICOS	42
3.4.5	DEGRADAÇÃO E REMOÇÃO NO MEIO AMBIENTE	50
3.5	LEGISLAÇÃO APLICÁVEL	51
3.6	IMPACTO AMBIENTAL	56
3.7	TÉCNICA ANALÍTICA	57
3.7.1	EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA . SPE	57
3.7.2	CROMATOGRAFIA	60
3.8	VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA.....	64
3.8.1	SELETIVIDADE	65
3.8.2	LINEARIDADE	66
3.8.3	LIMITE DE DETECÇÃO	67
3.8.4	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO.....	67
3.8.5	EXATIDÃO.....	67
3.8.6	PRECISÃO	68
3.8.7	RECUPERAÇÃO	68
3.8.8	INCERTEZA	69
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	70
5	ÁREA DE ESTUDO	77
5.1	SOLO	82
5.2	CLIMA	85
5.3	HIDROLOGIA	86

6	MATERIAIS E MÉTODOS	89
6.1	DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE COLETA	89
6.1.1	CARACTERÍSTICAS DOS PONTOS DE COLETA.....	92
6.2	COLETA E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS	96
6.3	REAGENTES E SOLUÇÕES	98
6.4	VIDRARIAS	99
6.5	EQUIPAMENTOS E MATERIAIS	100
6.6	DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	101
6.6.1	PREPARO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO E SOLO	101
6.6.2	ENSAIOS PARA VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA PARA SOLO	102
6.6.3	REVALIDAÇÃO DA METODOLOGIA PARA SEDIMENTO	117
6.6.4	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	117
6.6.5	DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL HIDROGENIÔNICO . PH.....	118
6.6.6	DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA . MO	119
6.6.7	DETERMINAÇÃO DA GRANULOMETRIA.....	119
7	RESULTADOS E DISCUSSÕES	120
7.1	RESULTADOS PARA A VALIDAÇÃO DO MÉTODO	120
7.1.1	SELETIVIDADE	120
7.1.2	LINEARIDADE	126
7.1.3	LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO	137
7.1.4	EXATIDÃO.....	137
7.1.5	PRECISÃO	138
7.1.6	RECUPERAÇÃO	141
7.1.7	CÁLCULOS DE INCERTEZA.....	143
7.2	RESULTADOS DE REVALIAÇÃO DA METODOLOGIA PARA SEDIMENTO	152
7.2.1	RESULTADOS DE RECUPERAÇÃO PARA A MATRIZ SEDIMENTO.....	153
7.2.2	RESULTADOS DE LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO PARA A MATRIZ SEDIMENTO	154
7.2.3	RESULTADOS DE PRECISÃO PARA A MATRIZ SEDIMENTO.....	154
7.3	RESULTADOS PARA AMOSTRAS DE SOLO	155
7.3.1	RESULTADOS DE POTENCIAL HIDROGENIÔNICO . PH.....	155
7.3.2	RESULTADOS DE ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	157
7.3.3	RESULTADOS DE MATÉRIA ORGÂNICA.....	158
7.3.4	RESULTADOS DAS ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS PARA SOLO	159
7.3.5	AValiação DAS FONTES DE HPAs EM SOLO.....	170
7.4	RESULTADOS PARA AMOSTRAS DE SEDIMENTO	176

7.4.1	RESULTADOS DE POTENCIAL HIDROGENIÔNICO PARA SEDIMENTOS	176
7.4.2	RESULTADOS DE ANÁLISE GRANULOMÉTRICA PARA SEDIMENTO	177
7.4.3	RESULTADOS DE MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTO	179
7.4.4	RESULTADOS DE ANÁLISE CROMATOGRÁFICA PARA SEDIMENTO.....	180
7.4.5	AVALIAÇÃO DAS FONTES DE HPAs EM SEDIMENTO.....	189
7.5	AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DA CORRELAÇÃO DOS RESULTADOS DE HPAs EM SEDIMENTO E SOLO	192
8	CONCLUSÃO	194
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	195

1 INTRODUÇÃO

A proteção ambiental é um assunto prioritário, cada vez mais importante e incluso na sociedade moderna onde os indivíduos que a participam cobram no dia-a-dia mecanismos mais rápidos e eficientes para o controle da contaminação ambiental (KUBOTA *et al.*, 2001).

Um dos fatores que contribuiu com a contaminação ambiental foi o aumento da população, a qual passou de 300 milhões no ano 1 d.C., para 1,1 bilhões em 1850 e mais de 7 bilhões de habitantes atualmente. Com o aumento da população também vieram os problemas com a demanda dos recursos naturais, perda da biodiversidade, maior emissão de gases que poluem a atmosfera e aumento da poluição tanto na água quanto no solo, resultante de resíduos gerados pelo ser humano (FIESP, 2011).

Uma área contaminada é um local que possui concentrações ou quantidades de determinada substância em um estado que cause ou tenha a possibilidade de causar danos à saúde do ser humano, do meio ambiente ou de outro bem a ser protegido. A contaminação de uma área pode ser comprovada após execução de amostragem e análise química da matriz em questão e comparação dos resultados obtidos em laboratório com os valores estabelecidos por lei. Ao contaminar uma área, a saúde das pessoas expostas também é prejudicada pelas espécies contaminantes. Neste contexto, um dos tópicos que tem ganho maior visibilidade na comunidade científica é a exposição humana a compostos que mesmo em moderadas, mas contínuas doses podem causar efeitos tóxicos à saúde. A contaminação por micropoluentes em ambientes aquáticos tem sido estudada devido ao desequilíbrio que estes causam, danificando a funcionalidade dos ambientes e a qualidade da água (KUBOTA *et al.*, 2001; BRITO, 2009; BICUDO *et al.*, 2010; BRASIL, 2013).

A poluição química de águas naturais se tornou uma grande preocupação pública na maior parte do mundo. A contaminação dos corpos d'água se dá devido ao lançamento de efluentes provenientes de indústrias e do próprio

município, além das fontes agricultoras e fontes difusas, esses efluentes contêm uma quantidade grande de compostos químicos em concentrações variáveis. Algumas dessas espécies químicas não são degradadas (ex: metais) ou são de difícil e lenta degradação (ex: poluentes orgânicos persistentes . POPs), devido a essa característica, eles podem ser transportados pela água ou pelo ar a longas distâncias de onde foram originalmente lançados (SCHWARZENBACH *et al.*, 2006).

Entre os compostos orgânicos que contribuem para o desequilíbrio ambiental, os HPAs são considerados um dos principais grupos estudados por serem substâncias ubíquas encontradas em diversos compartimentos ambientais e em diversas faixas de concentrações devido as suas fontes de emissões. Também é de suma importância o estudo desses compostos pois integram uma classe de contaminantes ambientais que apresentam elevado potencial mutagênico, carcinogênico e teratogênico. Esses compostos apresentam altos coeficientes de partição octanol/água e baixa solubilidade em água, essas características fazem com que os HPAs tenham maior afinidade pelas matrizes de sedimento e solo pois ficam adsorvidos a suas matérias orgânicas.

As legislações nacionais não contemplam todos os HPAs majoritários, dificultando o monitoramento e gestão ambiental destes em matrizes ambientais (NETTO, 2000; FROEHNER & MARTINS, 2008; POLAKIEWICZ, 2008; TUNDISI, 2014).

Desde 2002 a CETESB disponibiliza anualmente dados das áreas contaminadas no estado de São Paulo e suas áreas reabilitadas. No ano de 2017 o número de casos de contaminação ambiental chegou a 5.942, onde, apenas 1.184 (19,9%) foram reabilitadas para o uso declarado. Em comparação ao ano anterior (2016) o número total de casos foi de 5662 onde, 987 (17,4%) foram reabilitadas. Na Figura 1 é apresentada a localização das áreas contaminadas e reabilitadas no Município de Iperó no ano de 2017 e suas classificações de acordo com Decreto Estadual 59.263/2013 que regulamenta a Lei 13.577/2009 sobre o Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo.

Figura 1 - Áreas contaminadas e reabilitadas em Iperó - SP no ano de 2017.

Fonte: DATAGEO, 2017

No Gráfico da Figura 2 é possível observar os grupos de contaminantes presentes nas áreas contaminadas cadastradas no ano de 2017 no estado de São Paulo, onde os HPAs totalizaram 2494 casos de contaminação, estando presentes em cerca de 42% do total. Em Iperó a contaminação por HPA esteve presente no subsolo e água subterrânea de uma indústria de lubrificantes, e no solo superficial da rede ferroviária federal (CETESB, 2018).

Figura 2 . Agentes contaminantes no estado de São Paulo em 2017.

Fonte: CETESB, 2018.

A construção de todo grande empreendimento é passível de originar uma gama diversa de impactos ambientais, uns facilmente identificados, reduzidos e/ou amenizados, e outros de previsão incerta quanto a sua proporção. Cabe aos responsáveis pelo empreendimento, mitigar e monitorar esses impactos gerados e, se necessário, recuperar as áreas degradadas (GALLARDO, 2017).

Em diferentes fases da construção de um empreendimento pode ser identificado o impacto ambiental, por meio da análise de matrizes de cada componente ambiental, que tornam possível identificar as relações de causa e efeito do projeto sobre o meio afetado (GALLARDO, 2017).

O presente trabalho é o primeiro estudo de investigação do atual nível de concentração dos HPAs nos sedimentos e solos do entorno da área de construção do empreendimento Reator Multipropósito Brasileiro . RMB, um reator nuclear a ser instalado na área contígua ao Centro Experimental de Aramar do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP) localizado no município de Iperó, São Paulo. Por se tratar de uma construção nuclear e de grande porte em uma região de pouca movimentação.

Esse estudo é inédito e de suma importância visto que será gerado um valioso banco de dados que poderá ser empregado no gerenciamento e no estudo de prováveis impactos ambientais negativos devido ao aumento significativo de frota veicular durante a construção do empreendimento.

Dos possíveis impactos associados à fase de construção do empreendimento, pode-se citar, no meio físico: aumento dos níveis de ruído, alteração da qualidade do ar, aumento da vulnerabilidade a erosão, geração de resíduos sólidos, alteração da qualidade das águas superficiais, assoreamento do ribeirão do Ferro e do rio Sorocaba, contaminação do solo, alteração das propriedades físicas do solo, alteração da dinâmica hídrica superficial e subterrânea e, alteração da qualidade das águas subterrâneas. No meio biótico pode ocorrer perda de cobertura vegetal, perturbação, afugentamento e atropelamento da fauna, aumento da pressão de caça e captura, interferência sobre a comunidade pelágica e pressões em áreas de valor ecológico. No meio socioeconômico, podem ser geradas dúvidas e ansiedade da população em relação ao empreendimento, pressão sobre a infraestrutura de serviços locais, alteração do cotidiano da população, aumento na oferta de empregos, alteração do patrimônio arqueológico e histórico, atração demográfica, dinamização do setor de serviços regional, além de aumento do tráfego na estrada municipal Bacaetava . Sorocaba (MRS, 2013).

Este estudo visou determinar quatorze dos dezesseis HPAs classificados como poluentes prioritários pela USEPA em amostras de sedimento e solo coletadas no entorno da área de construção do RMB, utilizando a técnica de extração em fase sólida (SPE) seguida de determinação por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por Ultravioleta/Visível (HPLC-Uv/Vis). Para analisar os mesmos HPAs em solo, foi necessário adaptar e validar o método utilizando como ferramenta estatística a adaptação eletrônica %Validação de

Ensaio Químico+ desenvolvida por Furusawa (2007) para avaliação dos parâmetros de desempenho mais críticos do método.

Neste contexto, o principal foco desta pesquisa foi avaliar as características dos sedimentos de fundo dos corpos d'água e do solo da área de influência de um novo empreendimento, quanto à contaminação por compostos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Este estudo fornecerá uma orientação sobre o grau de contaminação prévia dos corpos hídricos por meio de seus sedimentos e do solo da área com relação aos HPAs, além de subsidiar o Plano de Monitoramento Químico Ambiental contribuindo para o licenciamento ambiental. Esse monitoramento antes da construção permitirá avaliar se a obra em si não oferecerá prejuízo ambiental.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O principal objetivo desse trabalho foi determinar 14 dos 16 HPAs majoritários (Acenaftileno, Fluoreno, Acenafteno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Criseno, Benzo[b]Fluoranteno, Benzo[k]Fluoranteno, Benzo[a]pireno, Dibenzo[a,h]Antraceno, Indeno[1,2,3-c,d]pireno) e Benzo[g,h,i]perileno em amostras de sedimento e solo coletadas no entorno da área de instalação do Reator Multipropósito Brasileiro . RMB, que será localizado futuramente no município de Iperó, no estado de São Paulo, a fim de promover um monitoramento prévio do impacto ambiental que a construção do empreendimento tenha a possibilidade de causar.

2.2 Objetivos Específicos

Para realizar o objetivo geral, foram estabelecidas as seguintes metas:

- a) Determinar os 14 HPAs citados no item 2.1 desta dissertação nas amostras de sedimentos dos corpos d'água da área do RMB utilizando a técnica analítica Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) acoplada ao detector Uv/Vis e metodologia previamente desenvolvida e validada;
- b) Adaptar a metodologia existente para aplicação em matriz de solo;
- c) Validar a metodologia desenvolvida para matriz de solo;
- d) Identificar e quantificar os compostos de estudo nas amostras de solo do entorno da área do RMB;
- e) Realizar o diagnóstico da área de estudo e sua avaliação em relação à legislação pertinente.

3 EMBASAMENTO TEÓRICO

3.1 Poluição e contaminação

É importante ressaltar as diferenças entre os termos *poluição* e *contaminação*. MANAHAN (2016) diz que *um poluente é uma substância presente em concentrações maiores que a natural, resultado da atividade humana que tem um efeito final nocivo no ambiente ou em algo de valor nele*; o autor define contaminação como *contaminantes que não são classificados como poluentes a menos que tenham algum efeito prejudicial, causam desvios na composição normal de um ambiente*. A contaminação em um ambiente tem a presença de seres patogênicos e/ou substâncias em concentrações nocivas aos seres vivos.

3.2 Solo

O solo é um compartimento bem organizado de múltiplas funções, de um equilíbrio dinâmico da natureza, além de ser um recurso natural limitado e fundamental no ecossistema. Adquire propriedades que variam com a intensidade, natureza e extensão de forças que atuam sobre ele. É a parte mais externa da crosta terrestre, que está em contato com massas líquidas e gasosas, é formado pela decomposição de rochas e é constituído em parte por rocha exposta e outros minerais, além de ser uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos (LUCHESE *et al.*, 2001; EMBRAPA, 2009).

O solo atua sustentando a vida e o habitat para pessoas, animais, plantas e outros organismos, fazendo a manutenção do ciclo da água e dos nutrientes, protegendo a água subterrânea, produzindo alimentos e também como um filtro, podendo se depurar e imobilizar grande parte das impurezas que lhe são depositadas. Essa capacidade de autodepuração é limitada e alterações da qualidade do solo podem ocorrer em razão ao efeito cumulativo da deposição de poluentes, uso de defensivos agrícolas, fertilizantes e disposição de resíduos e efluentes, derramamento ou vazão de poluentes, deposição atmosférica ou inundações. Os contaminantes, ao alcançar a superfície do solo podem ser adsorvidos na matéria orgânica do solo, carregado pelo vento ou pelas águas do escoamento superficial, ou lixiviados pelas águas de infiltração alcançando os

corpos d'água presentes em suas proximidades. Apenas mais recentemente a preocupação com a qualidade do solo e consequências ambientais provenientes da sua poluição ganhou maior visibilidade (CETESB, sd). Na Tabela 1 são apresentadas algumas atividades de uso e ocupação que são fontes de poluição para o solo.

Tabela 1 . Atividades de usos e ocupações de solo que contribuem potencialmente como poluentes.

Aplicação no solo de lodos de esgoto, lodos orgânicos industriais e outros resíduos	Aterros e outras instalações de tratamento e disposição de resíduos	Estocagem de resíduos perigosos
Agricultura/horticultura	Aeroportos	Manutenção de rodovias
Estocagem de produtos químicos, petróleo e derivados	Produção de energia	Estocagem ou disposição de material radioativo
Ferrovias e pátios ferroviários	Atividades de processamento de produtos químicos	Tratamento de efluentes e áreas de tratamento de lodos
Construção civil	Atividades de processamento do carvão	Produção, estocagem e utilização de preservativos de madeira
Atividades de processamento de ferro e aço	Hospitais	Laboratórios

Fonte: CETESB, sd.

Os principais fenômenos naturais que causam acidentes e desastres no estado de São Paulo são: escorregamentos de encostas, erosão, ventos fortes, granizos, raios, e inundações, esses últimos quatro processos são devido a tempestades. É estimado que 33% do solo em todo o planeta estejam degradados pela erosão, salinização, compactação, acidificação, poluição química e esgotamento de nutrientes. O aumento de impactos no solo está muitas vezes relacionado à má gestão dos recursos naturais, crescimento populacional e sua densidade demográfica desequilibrados, gestão de riscos falha, entre outros (BROLLO & FERREIRA, 2009; FAO, 2015).

O solo se forma por meio da ação de diversos agentes físicos, químicos e biológicos, como material de origem, organismos, relevo, tempo, e processos como adições, perdas, translocações e transformações, além de suas várias propriedades físicas como a cor, textura, estrutura, consistência e horizontes que

irão caracterizá-lo e diferenciá-lo de outros solos (LUCHESE *et al.*, 2001; EMBRAPA, 2009).

As frações granulométricas, mais conhecidas como texturas, definem o tamanho das partículas de solo e são classificadas como areia, silte e argila, dependendo da rocha de origem do solo, do intemperismo sofrido por essa rocha e pelo seu transporte. A textura influi, entre outras coisas, no transporte e retenção de contaminantes (EMBRAPA, 1984).

A distribuição das partículas (Tabela 2) que compõem um solo é classificada em classes de tamanho, conforme a Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (1984).

Tabela 2 . Distribuição granulométrica das frações de solo.

Fração	Diâmetro da partícula
Areia grossa	0,2 mm a 2 mm
Areia fina	0,05 mm a 0,2 mm
Silte	0,002 mm a 0,05 mm
Argila	< 0,002 mm

Fonte: LEMOS & SANTOS (1984).

Quanto menor for o diâmetro das partículas constituintes, maior será a Área Superficial Específica (ASE) e propriedades relacionadas. A ASE da argila fina é cerca de dez mil vezes maior que a mesma massa de partículas de areia.

O solo é o principal reservatório ambiental e sumidouro de compostos orgânicos semi-voláteis, como os HPAs, no ambiente terrestre. Os principais constituintes presentes na matéria orgânica do solo são os ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e a humina (fração insolúvel em qualquer faixa de pH). Ácidos húmicos estáveis de alto peso molecular podem aumentar a retenção dos HPAs no solo, em contrapartida os ácidos fúlvicos móveis e de baixo peso molecular podem aumentar a mobilidade dos HPAs nos solos (WANG *et al.*, 2010; ZHANG & FAN, 2016). Na Tabela 3 são apresentados os valores de concentrações encontrados de HPAs nos solos em alguns lugares ao redor do mundo.

Tabela 3 . Teor de HPAs no solo.

Localização	Concentração (mg kg ⁻¹)	Observação
Geral	0,01 - 0,1	Solo rural;
	0,05 - 0,1	Solo florestal;
	1,0	Florestas e solo rural;
	0,6 - 3,0	Solo urbano;
	1,0 - 3,0	Transporte pesado e industrializado;
Europa	14,6 - 99,6	Reino Unido, 17 HPAs, solo de beira de estrada;
	2,02	Reino Unido, 17 HPAs, solo urbano;
Estados Unidos	8,0 - 336,0	Poeira de estrada em cidades;
Ásia	0,20 - 1,15	Lahore, Paquistão, 17 HPAs;

Fonte: WHO, 2010.

3.3 Sedimento

O sedimento é todo material formado a partir da decomposição de rochas por processos de intemperismo, erosão (de rochas, solos e encostas de rios), ou material de origem biológica que é transportado e/ou depositado na superfície terrestre. São constituídos por partículas de diferentes tamanhos, formas e composição química (CETESB, 2011).

O sedimento é um dos compartimentos ambientais mais importantes do ecossistema aquático, pois nele ocorrem processos físicos, químicos e biológicos. É ser um compartimento onde os compostos orgânicos de baixa solubilidade se depositam, acumulam e podem permanecer por anos. Devido a sua interação direta com a coluna d'água, os sedimentos são usados para estudos de avaliação da poluição dos corpos hídricos e suas qualidades, uma vez que os poluentes interagem diretamente entre a água e os sedimentos, além de serem reservatórios e transportadores de poluentes para o meio (LEMES, 2001; SEDNET, 2004; MARTINS, 2005).

As principais fontes de poluentes orgânicos e inorgânicos que são lançados diariamente na atmosfera são provenientes de atividades antropogênicas e se apresentam usualmente na forma de material particulado ou gases que posteriormente são transportados ao solo devido às precipitações. Quando os poluentes alcançam o solo, eles são carregados, aos corpos hídricos mais próximos

pelo escoamento superficial, lavagem de vegetação e lixiviação, e subsequentemente podem ser depositados nos sedimentos (ZAGATTO & BERTOLETTI, 2006; LIMA *et al.*, 2007; BRITO, 2009; MANAHAN, 2016).

No caso dos HPAs, o primeiro ambiente no qual eles são inseridos é a atmosfera na forma de material particulado, posteriormente alcançam o ambiente aquático através da deposição atmosférica via seca (transferência direta das partículas em suspensão para a superfície) e úmida (as partículas são carregadas pela chuva, neve ou neblina). Por serem hidrofóbicos, e pela própria ação da gravidade, os HPAs aderem aos sedimentos de fundo. Portanto, a qualidade do ar influencia diretamente na qualidade do sedimento. Os HPAs também podem alcançar o ambiente aquático por descarga de águas residuais industriais e/ou residenciais nos corpos d'água, pelas enxurradas e derramamento de petróleo causado por navios petroleiros (CCME, 1992; HEEMKEN *et al.*, 2000).

Portanto, é essencial a análise não somente da água, mas também dos outros compartimentos ambientais . solo, ar e sedimento . pois os poluentes percorrem todas as matrizes e reduzem suas qualidades, comprometendo a saúde do ser humano e de toda a biota. A concentração de determinada espécie química encontrada em sedimentos aponta para uma contaminação que ocorreu e foi acumulada no sistema no decorrer de um período de tempo, enquanto que em água, a concentração normalmente caracteriza a carga do poluente que o ambiente recebeu no instante que a coleta foi realizada (ALMEIDA, 2003; DEL ROSSO, 2005; SCHARZENBACH *et al.*, 2006; CETESB, 2011).

3.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos ou HPAs são compostos binários formados por carbono e hidrogênio que possuem dois ou mais anéis aromáticos condensados em sua estrutura, e podem apresentar estruturas similares associados a heteroátomos, como por exemplo, os derivados nitrados (N-HPAS) e os derivados oxigenados (O-HPAS) (NETTO *et al.*, 2000).

Por serem compostos aromáticos, eles são poluentes que possuem biodegradabilidade lenta ou nula no meio ambiente, mais conhecidos como Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Os POPs são de grande importância ambiental e toxicológica, pois geram preocupação devido à contaminação

ambiental, relacionada a características como a deposição, alta estabilidade química, baixa reatividade nos ecossistemas e grande alcance no transporte atmosférico, e, a saúde humana, relacionada a bioacumulação, lipofilicidade, efeitos toxicológicos, entre outras (WHO, 2010; HARMENS *et al.* 2013).

Os HPAs são poluentes primários, ou seja, poluentes emitidos diretamente da fonte ao meio ambiente, mas a sua interação com outras moléculas orgânicas pode aumentar a sua persistência, permanecendo de forma mais estável no ambiente.

Entre os HPAs, o naftaleno (Figura 3), comercialmente conhecido como naftalina, é o que apresenta estrutura mais simples, com apenas dois anéis aromáticos e massa molecular de 128 g mol^{-1} . O naftaleno é produzido comercialmente a partir da destilação do alcatrão de hulha e serve como matéria prima para a produção de anidrido ftálico, ácido ftálico, corantes, solventes, lubrificantes, explosivos, plásticos, fungicidas, inseticidas e outros produtos químicos. O naftaleno possui um odor característico que é detectável em concentrações tão baixas quanto 0,08 ppm. A exposição a esse composto através do ar pode irritar os olhos e as passagens respiratórias, pelo contato dermal em forma líquida e pela inalação pode-se desenvolver anemia hemolítica, danos no fígado e no sistema neurológico, catarata e hemorragia retiniana. A sua exposição aguda pode acarretar em náuseas, vômito, diarreia, cefaleia, confusão, febre, entre outros efeitos (CETESB, 2017a).

Figura 3 . Estrutura química do composto naftaleno.

Fonte: NCBI, 2017.

Já o coroneno (Figura 4), também conhecido como superbenzeno, é o HPA que apresenta estrutura mais complexa de todos os HPAs com massa molecular de $300,35 \text{ g mol}^{-1}$, ponto de fusão de $437,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e ponto de ebulição a $525 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Pode ser encontrado naturalmente no mineral raro carpatita. Este composto apresenta alta solubilidade em solventes orgânicos como o benzeno, tolueno,

hexano e clorofórmio, e baixa solubilidade em água ($0,14 \mu\text{g L}^{-1}$), sob luz ultravioleta emite uma luz azul fluorescente (NCBI, 2017).

Figura 4 . Estrutura Molecular 2D do composto coroneno.

Fonte: NCBI, 2017.

3.4.1 Formação dos HPAs

Os HPAs são formados a partir de todos os processos envolvendo combustão incompleta ou pirólise de hidrocarbonetos em altas temperaturas, como por exemplo, o carvão, tabaco, incêndios florestais e derivados do petróleo, e raramente também são formados pela biossíntese de microrganismos, plantas e animais (WHO, 2010; MANAHAN, 2016). A reação para formação dos HPAs ocorre diretamente na chama dos dispositivos de combustão, e os anéis aromáticos são formados a partir de radicais, como mostrado na Figura 5, combinados e posteriormente polinucleados.

Figura 5 . Radicais de formação dos HPAs. a) propargil; b) alil; c) ciclopentadienil; e d) fenil.

Fonte: Adaptado de AMORIM, 2012.

Essa espécie química pode ser formada a partir de alcanos maiores que estão presentes nos combustíveis e materiais vegetais por meio do processo

chamado pirólise, e o craqueamento de compostos orgânicos para formar moléculas e radicais menores e mais estáveis. Um exemplo do processo de formação de HPAs pela pirólise pode ser observado na Figura 6 (CONNELL, 2005; MANAHAN, 2016).

Figura 6 . Mecanismo de formação do HPA Benzo[a]pireno por pirólise.

Fonte: CONNELL (2005).

3.4.2 Fonte de HPAs

Ao alcançar a atmosfera, primeiro meio de inserção, podem-se classificar as fontes de emissão em fontes fixas ou estacionárias, e fontes móveis. As fontes fixas ou estacionárias de HPAs são representadas por dois grandes grupos, as indústrias e as fontes de área, como por exemplo, padarias ou pizzarias que utilizam forno a lenha, onde se pode fazer a avaliação diretamente na fonte, pois essas ocupam uma área limitada. Já as fontes móveis são provenientes de meios de transporte terrestre, mais especificamente, veículos que utilizam combustíveis fósseis, que se dispersam mais facilmente na atmosfera, impossibilitando a avaliação direta na fonte (BRASIL, 2018).

As principais fontes naturais de HPAs estão associadas a incêndios florestais (pirólise da celulose e lignina presente na madeira) e de pastagens, sínteses biológicas de algumas plantas e microrganismos marinhos e terrestres, erupções vulcânicas e afloramentos de petróleo. Por outro lado, as fontes antrópicas são provenientes da queima de biomassa, processos de combustão a altas temperaturas, queima de combustíveis fósseis, descarte de resíduos industriais e esgoto, processamento de carvão, acidentes envolvendo petróleo e seus derivados, fumo de tabaco, entre outras fontes que envolvem a combustão

parcial. Os HPAs são ubíquos no ambiente, mas tendem a estar associados ao material particulado, solo (ficam retidos nas camadas superiores) e sedimento. Apesar de se formarem a partir de diversas fontes, sejam elas naturais ou antrópicas, as principais e mais problemáticas fontes dos HPAs são oriundas de atividades antrópicas, pois comparadas a estas, geralmente, as concentrações de HPAs provenientes de fontes naturais são baixas. Na Figura 7 são apresentadas as principais vias de transporte dos HPAs no meio ambiente (CAVALCANTE *et al.*, 2007; WHO, 2010; BRITO, 2014; MANAHAN, 2016).

Figura 7 . Ciclo biogeoquímico dos HPAs.

Fonte: NADALIG (1998) apud MENICONI, 2007

Como citado no parágrafo anterior, a formação de HPAs é favorecida em altas temperaturas. A faixa de temperatura é uma das propriedades que diferem os HPAs formados, por exemplo, geralmente na faixa de temperatura de 400 a 500 °C são formados HPAs de baixa MM, e acima de 500 °C são formados HPAs de alta MM. Também pode ocorrer a formação de HPAs em temperaturas mais baixas (100 a 150 °C) mas é necessário maior tempo de aquecimento (McGRATH et al., 2003).

De acordo com Polakiewicz (2008), Ahmed et al. (2017) e Boonyatumanond et al. (2006), as fontes de HPAs oriundas de atividades humanas podem ser divididas em:

- Fontes pirolíticas: Contêm quatro ou mais anéis aromáticos, esses ocorrem de forma pontual e estão relacionados à emissão veicular de motores movidos a diesel ou gasolina, efluentes domésticos e industriais, ou provenientes de acidentes portuários;
- Fontes petrogênicas: Contêm menos de quatro anéis aromáticos, ocorrem em grande escala geográfica e estão relacionados à combustão incompleta da matéria orgânica (ex: carvão, petróleo, madeira, entre outras).

A caracterização dos HPAs, em relação às suas fontes, é de suma importância em amostras ambientais para monitoramento, avaliação e danos ambientais. Algumas ferramentas podem ser aplicadas para a determinação das mesmas, como por exemplo, as razões diagnósticas, também conhecidas como índices composicionais de HPAs, que são melhor abordadas no item 7.3.5 dessa dissertação (WANG et al., 1999; YUNKER et al., 2002; MENICONI, 2007).

3.4.3 Propriedades físico-químicas

Os HPAs são compostos encontrados na forma sólida em temperatura ambiente, com pontos de fusão (80 a 278 °C) e de ebulição (218 a 550 °C) elevados. Apresentam cor branca ou amarelo pálido. As propriedades físico-químicas dos HPAs são determinadas normalmente pela quantidade de anéis aromáticos que o composto possui. Compostos de dois a três anéis aromáticos denominados de Baixo Peso Molecular com $MM < 202 \text{ g mol}^{-1}$ (Naftaleno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno e Antraceno) são mais voláteis, solúveis em água, pouco lipofílicos e degradados mais facilmente por processos biológicos. Por outro lado, os compostos denominados de Alto Peso Molecular contendo mais de três anéis

aromáticos e com $MM = 202 \text{ g mol}^{-1}$ (Fluoranteno, Benzo[b]Fluoranteno, Benzo[k]Fluoranteno, Benzo[a]Pireno, Dibenzo[a,h]Antraceno, Pireno, Benzo[a]Antraceno, Benzo[g,h,i]Perileno, Criseno e Indeno[1,2,3-c,d]Pireno) são altamente hidrofóbicos, tóxicos e resistentes a degradação microbológica (CAO *et al.*, 2016; WHO, 2010).

A solubilidade em água dos HPAs estudados varia entre os altamente insolúveis (e.g. Indeno[1,2,3-c,d]pireno com $0,002 \text{ mg L}^{-1}$) a pouco solúveis (e.g. Acenaftileno com $3,93 \text{ mg L}^{-1}$). Esta propriedade está inversamente relacionada à quantidade de anéis aromáticos presentes em sua estrutura, pois com o aumento de anéis aromáticos a solubilidade é cada vez menor. Essa e outras propriedades físico-químicas dos 14 HPAs estudados nessa dissertação são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedade físico-químicas dos 14 HPAS estudados.

Composto	Fórmula molecular	Nº de anéis	Tempo de meia vida no solo	Log Kow	Peso molecular (g.mol ⁻¹)	Densidade (g/cm ³)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de Vapor (Pa)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹) a 25°C
Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	3	43 - 60 d	3,93	152	0,899	89,4	280	0,9	3,93
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	3	32 d	4,18	166	1,2	114,8	294	0,09	1,69
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	3	-	3,98	154	1,225	93	297	0,3	3,90
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	3	2 d	4,46	178	1,2	100	340	0,02	1,10
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	3	50 d - 1,3 a	4,45	178	1,25 - 1,28	218	342	0,001	1,29
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	4	-	5,16	202	1,25	110,2	384	0,00123	0,26
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	4	210 d - 5,2 a	4,88	202	1,27	151	394	0,0006	0,135
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	4	-	5,73	228	1,3	255	448	5,70.10 ⁻⁷	0,002
Benzo[b]Fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	5	1,8 a	5,78	252	1,15	168	481	6,67.10 ⁻⁵	0,0015
Benzo[k]Fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	5	5,8 a	6,11	252	1,29	217	480	5,20.10 ⁻⁸	0,0008
Benzo[a]pireno	C ₂₀ H ₁₂	5	269 d - 8,2 a	6,13	252	1,4	179	496	7,47.10 ⁻⁷	0,0016
Dibenzo[a,h]Antraceno	C ₂₂ H ₁₄	5	2,74 a	6,5	278	1,28	269	524	3,70.10 ⁻¹⁰	0,0006
Benzo[g,h,i]perileno	C ₂₂ H ₁₂	6	< 9,5 a	6,63	276	1,3	278	550	1,73.10 ⁻⁸	0,0003
Indeno[1,2,3-cd]pireno	C ₂₂ H ₁₂	6	2,16 a	6,7	276	1,38	164	536	1,33.10 ⁻⁸	0,0002

Fonte: Modificado de NETTO *et al.*, 2000; WHO, 2010.

Conforme citado na Tabela 4, os tempos de meia vida dos HPAs de maior massa molecular em solo são relativamente elevados, indicando que a degradação dessas espécies químicas é lenta (NETTO *et al.*, 2000).

Assim como a solubilidade, a característica de volatilidade é inversamente relacionada à massa molecular, onde os compostos de baixa massa molecular apresentam elevada pressão de vapor e em consequência, ampla dispersão no ambiente (NETTO *et al.*, 2000; MEIRE *et al.*, 2007).

O coeficiente de partição octanol/água (Log Kow) mede a polaridade de moléculas, apresentando a tendência de a mesma particionar entre uma fase orgânica e uma aquosa (NETTO, 2000; YAMADA, 2006). A classificação dos compostos de acordo com o log Low é feita da seguinte maneira:

- Log Kow > 4 . compostos tendem a se acumular tanto em materiais lipofílicos como na fração orgânica do solo ou sedimento;
- Log Kow < 0 . compostos são solúveis em água, portanto, apresentam baixo fator de bioconcentração, baixa sorção e alta mobilidade nos solos e/ou sedimentos.

A afinidade lipofílica aumenta com o número de anéis aromáticos presentes nas moléculas. O alto coeficiente de partição nos fornece informações de possíveis processos cumulativos em compartimentos ricos em matéria orgânica adsorvida como o sedimento e solo, e a bioacumulação em sistemas biológicos. Com exceção do Acenafteno e do Acenaftileno, todos os outros 12 dos 14 HPAs estudados apresentam Log Kow superior a 4, indicando que estes compostos possuem grande afinidade lipofílica e consequentemente pouca solubilidade em água (NEFF, 1984; POLAKIEWICZ, 2008).

3.4.4 Exposição e efeitos toxicológicos

Considerados poluentes orgânicos de interesse toxicológico, os HPAs possuem propriedades pré-carcinogênicas, que apresentam um efeito que induz ao câncer, são teratogênicos (causadores de complicações nos fetos) e mutagênicos para diversas espécies de animais e também para os seres humanos. Efeitos toxicológicos causados por essa classe de componentes podem ser observados no crescimento, metabolismo e reprodução de toda a biota: microrganismos, plantas,

biota aquática, anfíbios, répteis, aves e mamíferos. Os efeitos estão associados à formação de tumores, toxicidade aguda, bioacumulação e problemas de pele em diversas espécies de animais. Muitos HPAs podem reagir diretamente com o DNA ou após transformações metabólicas, tornando-se potenciais carcinógenos e mutágenos (NETTO *et al.*, 2000; WHO, 2010).

A toxicidade dos HPAs é dada de acordo com a sua massa molecular, com o aumento da massa molecular aumenta também a sua toxicidade. Compostos que apresentam de 4 a 6 anéis aromáticos em sua estrutura possuem elevada carcinogenicidade e mutagenicidade. Já os compostos que possuem de 2 a 3 anéis aromáticos são menos carcinogênicos, porém são altamente tóxicos. Essa informação é evidenciada pela CL_{50} (concentração letal responsável pela morte de 50% dos organismos) que estima para o crustáceo *Daphnia pulex* o valor de 1,0 mg L⁻¹ para naftaleno e, 0,005 mg L⁻¹ para benzo[a]pireno (UNEP, 1992; CAVALCANTE *et al.*, 2007).

A Agência de Proteção Ambiental Americana (U.S. *Environmental Protection Agency* . USEPA) incluiu 16 HPAs na lista de poluentes prioritários por apresentarem alta carcinogenicidade, mutagenicidade e toxicidade, afetando a vida humana e selvagem através da cadeia alimentar (AHMED *et al.*, 2017). Na Figura 8, são apresentadas as nomenclaturas, fórmulas estruturais e classificações toxicológicas dos HPAs majoritários.

Figura 8 . Estrutura química, nomenclatura e classificações toxicológicas dos HPAs majoritários dos 16 HPAs classificados como poluentes prioritários pela USEPA.

Naftaleno tóxico		Acenaftileno mutagênico		Fluoreno mutagênico		Acenafeno mutagênico
Fenantreno tóxico e mutagênico		Antraceno mutagênico		Fluoranteno carcinogênico e mutagênico		Pireno carcinogênico e mutagênico
Benzo[a]antraceno carcinogênico e mutagênico		Criseno carcinogênico e mutagênico		Benzo[b]fluoranteno carcinogênico e mutagênico		Benzo[k]fluoranteno carcinogênico e mutagênico
Benzo[a]pireno carcinogênico e mutagênico		Dibenzo[a,h]antraceno carcinogênico e mutagênico		Indeno[1,2,3-c,d]pireno carcinogênico		Benzo[g,h,i]perileno carcinogênico

Fonte: Adaptado de SIGMA-ALDRICH, 2018; FRONZA, 2006

A população pode ser exposta a essa classe de poluentes orgânicos principalmente por meio da inalação do ar contaminado, derivado da exaustão do motor de automóveis, fumaça de cigarros (formação de alcatrão), madeira queimada, partículas de solo ressuspensão, poeira e vapores das estradas asfaltadas. Também pode ocorrer contato dermal ou ingestão pelo consumo de água e alimentos. Durante o preparo de carnes bovinas, suínas, peixes ou aves em altas temperaturas, mais tipicamente em fritos, assados e grelhados, ocorre a formação dos HPAs, pois quando a gordura e a água da carne grelhada caem nas chamas, uma fumaça que pode conter os HPAs é formada e estes ficam adsorvidos na carne. Ao defumar carnes pode-se obter o mesmo efeito. Outros alimentos como grãos, frutas e vegetais são expostos aos HPAs por deposição atmosférica (adsorvidos), manipulação, cultivo e/ou processamento (WHO, 1998; MASTANDREA, 2005).

Caso haja contaminação por ingestão, os HPAs são armazenados principalmente nos rins, fígado e, tecido adiposo e mamário, e em menores quantidades nos ovários, baço e glândulas supra-renais. Depois de metabolizados os HPAs normalmente se encontram em formas mais solúveis em água, viabilizando a eliminação do corpo principalmente pela excreção hepatobiliar, na urina e nas fezes (FOTH *et al.*, 1988; VAN DE WIEL *et al.*, 1993; MASTRAL & CALLÉN, 2000; NETTO *et al.*, 2000; ANDERSON *et al.*, 2005, CARUSO & ALABURDA, 2008).

A biomagnificação (acúmulo de substância por meio da cadeia alimentar) por HPAs ocorre até certo nível, pois algas, moluscos e alguns invertebrados apresentam bioacumulação, mas os organismos como peixes e invertebrados maiores metabolizam os HPAs, diminuindo sua eficiência de transferência (WHO, 1998).

Em consequência de seu caráter lipofílico, os HPAs são facilmente absorvidos pela pele, por inalação ou ingestão. De acordo com a Organização Mundial de Saúde (WHO, 2010) é possível detectar baixos níveis de benzo[a]pireno na maioria dos tecidos de minutos a horas após a exposição, pois são rapidamente distribuídos pelo organismo.

O benzo[a]pireno é o exemplo mais conhecido e estudado, pois seu metabólito 7,8-diol-9,10-epóxido obtido pelo processo de oxidase e hidratase se

apresenta de forma cancerígena. No exemplo ilustrado na Figura 9, o Benzo[a]pireno é metabolizado pelo citocromo P450 (CYP1A), agindo principalmente sobre a região de elevada densidade eletrônica da molécula do HPA, formando o Benzo[a]pireno-7,8-óxido, e por subsequente hidrata-se é transformado em 7,8-benzo[a]pireno-trans-dihidrodiol, que sofre oxidação pelo citocromo P450 formando o metabólito final benzo[a]pireno-7,8-diol-9,10-epóxido. Este último composto tem efeito mutagênico de potencial elevado, considerado agente causador de câncer formando adutos de DNA e bloqueando a replicação do DNA. Erros na replicação ou reparo do DNA podem gerar mutações que são fixadas após a divisão celular. É necessário considerar que a atividade do citocromo P450 varia de pessoa para pessoa, além da intensidade e frequência em que a pessoa é exposta ao benzo[a]pireno (CHAKRAVARTI et al., 2008; MANAHAN, 2016).

Figura 9 . Conversão enzimática do benzo[a]pireno no carcinogênico efetivo.

Fonte: LOPES & ANDRADE, 1996; VOLLHARDT & SCHORE, 2006.

Outros HPAs, como o benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno e Indeno[1,2,3-c,d]pireno podem diferir sua ativação metabólica do benzo[a]pireno, esses HPAs não exercem seu efeito genotóxico principalmente através da formação metabólica de diol-epóxidos simples (PHILLIPS & GROVER, 1994). O processo de formação de um câncer envolve diversas etapas complexas levando

em consideração a suscetibilidade de cada pessoa, gênero, etnia, idade, estado de saúde, e assim por diante. Resumidamente, as seguintes etapas são consideradas para a carcinogênese por exposição: exposição ambiental, ativação metabólica, formação de adutos entre os HPAs e o DNA, mutação de genes críticos, e sucessão de mutações em outros genes (NETTO *et al.*, 2000).

Atualmente existem quatro possíveis mecanismos para explicação da ativação dos HPAs formando adutos de DNA (Figura 10), são eles: a oxidação enzimática seguida de hidrólise formando diol-epóxidos; reações de substituição formando ésteres benzílicos e eletrofílicos; oxidação enzimática envolvendo um elétron e produzindo radicais catiônicos; e geração de quinonas que reagem diretamente com o DNA ou O₂, formando espécies oxigenadas reativas através da de-hidrogenação enzimática dos metabólitos di-hidrodióis (NETTO *et al.*, 2000).

Figura 10 . Esquematisação dos quatro mecanismos de formação adutos de DNA pelos HPAs.

Fonte: Netto *et al.*, 2000.

O Benzo[a]pireno é frequentemente usado como indicador para HPAs carcinogênicos presentes no meio ambiente, sendo mais utilizados os métodos para determinação de HPAs e seus respectivos metabólitos no sangue e na urina, determinação de mutagenicidade em urina e fezes, e aberrações cromossômicas. O Benzo[a]pireno também pode atravessar a barreira da placenta de ratos e

camundongos facilmente, desenvolvendo problemas teratológicos (NEUBERT & TAPKEN, 1988; WITHEY *et al.*, 1993, LARSEN, 1995).

Os índices de carcinogenicidade segundo a *International Agency for Research on Cancer* (IARC, 1987), são apresentados na Tabela 5, juntamente com a periculosidade segundo a ABNT (2004), genotoxicidade e mutagenicidade de acordo com Netto *et al.* (2000) para os 16 HPAs majoritários.

Tabela 5 . Classificação dos 16 principais HPAs conforme a sua carcinogenicidade e periculosidade.

HPAS	Classificação			
	Carcinogenicidade	Periculosidade	Genotoxicidade	Mutagenicidade
Naftaleno	3	NM	N	-
Acenafteno	3	NM	L	-
Acenaftileno	3	NM	L	-
Fluoreno	3	NM	L	-
Antraceno	3	NM	N	-
Fenantreno	3	CP	L	+
Fluoranteno	3	CP	L	+
Benzo[a]antraceno	2A	CP	S	+
Benzo[b]fluoranteno	2B	CP	I	+
Benzo[k]fluoranteno	2B	NM	I	+
Criseno	3	CP	L	+
Pireno	3	CP	L	+
Benzo[g,h,i]perileno	3	NM	I	+
Benzo[a]pireno	2A	CP	S	+
Dibenzo[a,h]antraceno	2A	CP	S	+
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	2B	CP	I	+

***2A** . Provável carcinogênico para humanos, limitada evidência em humanos e suficiente em animais; **2B** . Possível carcinogênico para humanos, limitada evidência em humanos e insuficiente em animais; **3** . Não classificado como carcinogênico para humanos e insuficiente para animais; **CP** . Confere periculosidade; **NM** . Não mencionado no texto; **L** . limitados; **N** . não genotóxico; **I** . insuficientes; **S** . Suficientes; **+** (positivo); **-** (negativo).

Fonte: IARC (1987); EPA (1995); NETTO *et al.*, (2000); ABNT (2004)

De acordo com os dados da Tabela 5 é possível observar que além do benzo[a]pireno, os compostos benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-c,d]pireno também são apontados como HPAs com potenciais carcinogênicos, que causam modificações no sistema enzimático (NETTO *et al.*, 2000).

3.4.5 Degradação e remoção no meio ambiente

A biodegradação é o principal processo natural de degradação dos HPAs, onde os microrganismos atuam transformando os compostos orgânicos em produtos inorgânicos e na formação de CO₂ e água quando a via metabólito é aeróbia, ou anaeróbia formando subprodutos como N₂, CH₄, H₂S e Fe²⁺. A biodegradação é mais efetiva nos HPAs quando esses estão em sua forma dissolvida, quando associados eles se tornam mais resistentes à biodegradação (MAZZUCO, 2004; POLAKIEWICZ, 2008).

Diversos estudos apontam que algumas plantas, fungis e microrganismos podem degradar esses poluentes de ambientes aquáticos e do solo (SMITH *et al.*, 2006; JUHASZ *et al.*, 2010; LORS *et al.*, 2012; QING *et al.*, 2013). De acordo com Colombo *et al.* (2011) fertilizantes naturais e resíduos orgânicos são utilizados para a bio-remediação dos solos contaminados por HPAs. Sun *et al.* (2018) conseguiram resultados satisfatórios usando Samambaia Chinesa (*Pteris vittata* L.) combinada com inoculação bacteriana para a remediação de solo contaminado por Fenantreno, com uma taxa de dissipação de 96,4%. Um estudo feito em 2016 por Yanan Cao *et al.* na China apresentaram uma faixa de remoção de quase 100% nos solos contaminados por benzo[a]pireno e fenantreno após 56 dias de incubação utilizando biochar (biomassa + carvão) de palha de trigo e substrato de lignocelulose.

Em meio aquoso os principais meios de remoção dos HPAs são processos físicos e bioquímicos como a volatilização, adsorção ao material em suspensão, biodegradação, dissolução e fotodegradação (MANOLI & SAMARA, 1999).

Processos Oxidativos Avançados (POAs) também podem ser empregados para a degradação dos HPAs em solução aquosa. Essas técnicas têm se destacado para a degradação de espécies orgânicas como tratamento alternativo, utilizando o radical hidroxila (HO[•]) em seu mecanismo de reação, esse é extremamente reativo e capaz de oxidar e decompor diversas espécies recalcitrantes e tóxicas em compostos mais simples ou de maior facilidade de degradação e menos tóxicas. O radical hidroxila oxida o composto orgânico abstraindo moléculas de hidrogênio e posteriormente formando o radical peróxido

que inicia uma reação em cadeia e ao final das reações forma-se CO_2 , sais inorgânicos e H_2O . A formação do radical hidroxila, que dá início à reação, pode ocorrer por aplicação de radiação UV, ultrassom, O_3 , H_2O_2 , pela combinação de radiação e agentes oxidantes, e pela oxidação eletroquímica. Entre as vantagens desses processos pode-se citar o alto poder oxidante, mineralização total de poluentes, eficiência, condições operacionais de pressão e temperatura ambiente. Já as desvantagens são resumidas em alto consumo energético, custo elevado devido ao uso de fontes de radiação UV e de agentes oxidantes (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Além dos métodos citados, outros métodos avançados de remoção ou degradação de HPAs podem ser aplicados, como por exemplo, a ozonificação, filtração utilizando carvão ativado, osmose reversa e membranas de nanofiltração. Estes métodos apresentam resultados promissores, porém o custo é elevado para suas aplicações, dificultando o seu uso (BILA & DEZOTTI, 2003).

3.5 Legislação aplicável

Agências de proteção ambiental internacionais como, por exemplo, a USEPA (*United States Environmental Protection Agency* . Agência de Proteção Ambiental Americana), a EC-E (*Europe Commission* . *Environment* . Comissão Europeia do Meio Ambiente) e o CCME (*Canadian Council of Ministers of the Environmental* . Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente) legislam concentrações máximas permitidas para os HPAs em recursos naturais. É notável a evolução contínua das restrições e limitações legais no Brasil perante a presença de contaminantes no meio ambiente e em recursos naturais, porém grande parte dos compostos orgânicos, muitos dos quais apresentam elevada toxicidade, que diariamente estão sendo lançados e têm como destino os corpos hídricos não são contemplados na legislação brasileira.

Atualmente a resolução nº 420/09 procedida pelo CONAMA (alterada pela resolução nº 460/13, art. 8º) e a D.D. nº 256/16 da CETESB (Tabela 6) dispõem sobre critérios e valores orientadores para a proteção da qualidade do solo e água subterrânea quanto à presença de substâncias químicas e estabelecem diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em

decorrência de atividades antrópicas, auxiliando na tomada de decisões (BRASIL, 2009; CETESB, 2016).

Os valores orientadores são divididos entre Valores de Referência de Qualidade, de Prevenção e de Intervenção. O Valor de Referência de Qualidade (VRQ) é a concentração de determinada substância presente no solo que o define como limpo ou na água subterrânea como qualidade natural desta água. O Valor de Prevenção (VP) é o limite de concentração de determinada substância acima do qual podem suceder alterações que prejudicam a qualidade dos solos e da água subterrânea. O Valor de Intervenção (VI) é o limite de concentração de determinada substância presente no solo ou água subterrânea, acima do qual existem riscos potenciais à saúde humana. Os VIs para solo são derivados da planilha de Avaliação de Risco à Saúde Humana da CETESB, elaborada a partir de equações desenvolvidas pela USEPA (1989). Já para água subterrânea os VIs foram definidos por meio dos padrões de potabilidade nacionais, que têm como base os valores calculados pela OMS (2004). Se as concentrações dos contaminantes ultrapassarem os limites propostos pelo VI em solo ou água subterrânea, a área será classificada como Área Contaminada sob Investigação, e devem-se seguir os procedimentos de gerenciamento de áreas contaminadas.

Tabela 6 - Valores orientadores para HPAs em matriz de solo e água subterrânea de acordo com a D.D. nº 256/16 da CETESB e Resolução CONAMA nº 420/09.

SUBSTÂNCIA	Solo (mg kg ⁻¹ de material seco)										Água subterrânea (µg L ⁻¹)
	Valor de Referência Qualidade (VRQ)	Valor de Prevenção (CETESB, 2016)	Valor de Prevenção (CONAMA, 2009)	Valor de Investigação/Intervenção						Valor de Investigação/Intervenção	
				Agrícola (CETESB)	Agrícola (CONAMA)	Residencial (CETESB)	Residencial (CONAMA)	Industrial (CETESB)	Industrial (CONAMA)		
Antraceno	na	0,3	0,039	2300	-	4600	-	10000	-	-	900
Benzo(a)antraceno	na	0,2	0,025	1,6	9	7	20	22	65	1,75	0,4
Benzo(b)fluoranteno	na	0,7	-	2	-	7,2	-	25	-	-	0,4
Benzo(k)fluoranteno	na	0,8	0,38	27	-	75	-	240	-	-	4,1
Benzo(g,h,i)perileno	na	0,5	0,57	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	na	0,1	0,052	0,2	0,4	0,8	1,5	2,7	3,5	0,7	0,7
Criseno	na	1,6	8,1	95	-	600	-	1600	-	-	41
Dibenzo(a,h)antraceno	na	0,2	0,08	0,3	0,15	0,8	0,6	2,9	1,3	0,18	0,04
Fenantreno	na	3,6	3,3	15	15	40	40	95	95	140	140
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	na	0,4	0,031	3,4	2	8	25	30	130	0,17	0,4
Naftaleno	na	0,7	0,12	1,1	30	1,8	60	5,9	90	140	60

na . não se aplica para substâncias orgânicas

Fonte: CONAMA, 2009; CETESB, 2016.

Para matriz de sedimento a Resolução CONAMA nº 454 (que revoga as Resoluções CONAMA nº 344/04 e nº 421/10) publicada em 08 de novembro de 2012 é o único documento legal no que diz respeito à contaminação deste compartimento. A resolução estabelece diretrizes gerais e procedimentos para avaliar material dragado em águas sob jurisdição nacional visando seu gerenciamento e disposição final. Os padrões de qualidade indicados na resolução 454/12 são utilizados como valores orientadores que auxiliam na tomada de decisões enquanto não há um instrumento legal específico para estabelecer a qualidade aceitável de sedimentos. Na resolução são contemplados 12 dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários e seus limites de concentrações são classificados em dois níveis. O CONAMA adotou para essa resolução os Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos (VGQS) estabelecidos pela legislação canadense, classificados em Threshold Effects Levels (TEL) e Probable Effect Levels (PEL). O TEL (Nível 1) indica o nível limite abaixo do qual existe baixa probabilidade de efeitos adversos à biota, já o PEL (Nível 2) indica o nível acima do qual existe maior probabilidade de efeitos adversos à biota, e na faixa entre TEL e PEL se encontram valores onde ocasionalmente são esperados efeitos adversos. Além dos dois níveis de classificação, é incluso também o limite da somatória das concentrações dos HPAs. Nesta somatória, além dos compostos avaliados também são consideradas as concentrações dos 4 HPAs que não foram contemplados na legislação. Os limites legislados pela resolução para alguns dos compostos estudados estão apresentados na Tabela 7 (CCME, 2002; SILVEIRA, 2003; BRASIL, 2012).

Tabela 7 . Limites de concentrações de HPAs em $\mu\text{g kg}^{-1}$ de sedimento dragado em águas doces e salinas/salobras sob jurisdição nacional.

Substância	Sedimento ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de material seco)			
	Água doce		Água salina/salobra	
	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
Acenafteno	6,71	88,9	16	500
Acenaftileno	5,87	128	44	640
Benzo[a]antraceno	31,7	385	280	690
Benzo[a]pireno	31,9	782	230	760
Criseno	57,1	862	300	850
Dibenzo[a,h]antraceno	6,22	135	43	140
Fenantreno	41,9	515	240	1500
Fluoranteno	111	2355	600	5100
Fluoreno	21,2	144	19	540
Pireno	53	875	665	2600
ΣHPAs	1000	-	4000	-

Fonte: Adaptado de BRASIL, 2012.

A CETESB indica Critérios de Avaliação da Qualidade dos Sedimentos, CQS, que classificam os sedimentos de acordo com algumas linhas de evidência, como a contaminação química, comunidade bentônica e toxicidade, teste de Ames, entre outros. Os HPAs são contemplados como um dos critérios de substâncias químicas (Tabela 8).

Tabela 8 . Classificação da qualidade dos sedimentos de acordo com o parâmetro de substâncias químicas.

Critério	ÓTIMA	BOA	REGULAR	RUIM	PÉSSIMA
Substâncias Químicas	Todos os contaminantes em concentração < TEL	O pior contaminante com concentração > TEL mas inferior 50% da distância entre TEL e PEL	O pior contaminante com concentração de TEL > 50% da distância entre TEL e PEL, mas > PEL	O pior contaminante com valor entre PEL e até 1,5 PEL	O pior contaminante com valor superando 1,5 PEL

Fonte: CETESB, 2017b.

3.6 Impacto Ambiental

De acordo com Sánchez (2013), impacto ambiental é definido como *alteração da qualidade ambiental que resulta da modificação de processos naturais ou sociais provocada por ações humanas*. Ao falar de impacto ambiental, logo se relaciona a acontecimentos negativos no meio ambiente, porém, esse não é necessariamente algo ruim, podendo ser tanto negativa como positiva a forma como o ambiente é alterado devido a uma série de fatores, segundo a nomenclatura do Sistema de Gestão Ambiental Brasileiro NBR ISO 14001 (2015). A seguir exemplifica-se os impactos ambientais negativos dos positivos.

- Impacto ambiental negativo: contaminação de corpos d'água pelo despejo de efluentes, aumento da emissão de CO₂ e outros poluentes atmosféricos, intensificação da erosão, desmatamento, entre outros;
- Impacto ambiental positivo: geração de emprego, geração de energia, movimentação do turismo, aumento de receita, e assim por diante.

Em relação a sua duração, o impacto ambiental pode ser classificado de acordo com os seguintes termos:

- Impacto temporário . Quando o efeito tem duração determinada;
- Impacto permanente . Quando, uma vez executada a atividade transformadora, o efeito não cessa de se manifestar em um horizonte temporal conhecido;
- Impacto cíclico . Quando o efeito se manifesta em intervalos de tempo determinados.

De acordo com as diretrizes da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA nº 001, de 23 de janeiro de 1986, que regulamenta a prática de Avaliação de Impacto Ambiental (AIA) no Brasil, no artigo 1º, impacto ambiental é *qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam: a saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; e, a qualidade dos recursos ambientais*. Ainda de acordo com a resolução pode-se classificar os impactos em

classes conceituais, apresentadas em magnitude (pequena, média e grande), significância (alta, média e baixa), natureza (impacto positivo e impacto negativo), forma (impacto direto e indireto), prazo de ocorrência (imediate, de médio prazo e de longo prazo), constância/duração (impacto temporário, permanente e cíclico), abrangência (impacto local, regional e estratégico), reversibilidade (impacto reversível e irreversível), cumulatividade e sinergia.

3.7 Técnica Analítica

A escolha da técnica analítica é uma etapa muito significativa para a determinação dos HPAs. Por se tratar de compostos de baixa concentração e complexidade das matrizes ambientais em que estão presentes, faz-se necessária a pré-concentração e purificação das amostras anteriormente à análise cromatográfica (MANOLI & SAMARA, 1999; CAVALCANTE *et al.*, 2007).

3.7.1 Extração em Fase Sólida . SPE

A extração em fase sólida é comumente aplicada na etapa de purificação e concentração dos analitos de interesse em uma matriz complexa, onde o fator de concentração é de 100 a 5000, portanto, possibilitando uma análise quantitativa ou qualitativa de compostos em nível de traços. Amostras provenientes de matrizes ambientais são complexas devido a sua composição que geralmente possuem não somente o composto de interesse, mas também outros compostos, portanto, é necessária essa pré-etapa para eliminação de interferentes. A extração em fase sólida é muito utilizada por se tratar de uma técnica que demanda pouco tempo de extração, menor consumo de solvente orgânico, menor manipulação do analista, maior praticidade, recuperação e sensibilidade em comparação a outras técnicas como a extração líquido-líquido, extração com fluido supercrítico e extração com membranas (ARAÚJO, 2006; JARDIM, 2010; MANSILHA *et al.*, 2010).

Essa é uma técnica que faz uso de cartuchos preenchidos com partículas porosas de modo que estas possam permitir o percolamento da amostra por mecanismos de sorção dos analitos. Após a retenção dos analitos no cartucho, estes são eluídos com auxílio de um pequeno volume de solvente adequado e coletados em concentração apropriada para análise utilizando uma técnica instrumental. A extração pode ser realizada aplicando-se pressão com o auxílio do

embolo de uma seringa ou empregando vácuo para aspirar a amostra pelo cartucho. (LANÇAS, 2004; BISPO, 2005).

As principais etapas envolvidas na extração SPE são ativação do sorvente, condicionamento do sorvente, extração da amostra, eliminação de impurezas (*clean-up*), e eluição do analitos (JARDIM, 2010). Essas etapas são descritas a seguir.

Ativação: tem como objetivo deixar os sítios ativos do sorvente disponíveis. É fundamental impedir que o material do sorvente seque, caso contrário serão formados caminhos preferenciais, o que acarretará no comprometimento da separação;

Condicionamento: etapa na qual é aplicado um solvente ou uma mistura de solventes orgânicos adequados para o ajuste das forças do solvente eluição com o solvente da amostra;

Extração: percolação da amostra, nessa etapa os analitos de interesse são retidos seletivamente no sorvente e os interferentes são total ou parcialmente eliminados. O fluxo pode afetar a eficiência da extração, portanto, a percolação deve ter uma vazão constante e baixa (normalmente entre 2 e 5 mL min⁻¹);

Clean-up: nessa etapa é empregado um solvente que tenha força suficiente para a eliminar os interferentes do sorvente, mas não elua os analitos de interesse. É necessário destacar a importância dessa etapa, pois se os interferentes não forem eliminados, pode comprometer o resultado final;

Eluição: o analito de interesse é eluído aplicando-se um pequeno volume de solvente e coletando o extrato em frasco adequado. Quando possível a solução eluída deve já estar em concentração apropriada para análise em equipamento analítico, ou então será necessária a evaporação e ressuspensão do extrato em volume menor de fase móvel. Neste caso, é importante o uso de um solvente volátil para a eluição dos analitos (JARDIM, 2010).

Na Figura 11 é apresentado um esquema do mecanismo de extração por SPE, que é idêntico ao mecanismo de retenção da cromatografia líquida em coluna.

Figura 11 . Esquema das etapas da SPE no isolamento dos analitos de interesse.

Fonte: JARDIM, 2010.

Comercialmente um número grande de sorventes está disponível, e o material de recheio da coluna (cartucho) costuma ser composto por alumina, carvão ativado, fases quimicamente ligadas (C_{18} , C_8 , C_2 , cicloexil, fenil, cianopropil e aminopropil ligados à sílica), sílica gel, silicato de magnésio e polímeros. Cartuchos SPE preenchidos com C_{18} (octadecilsilano) quimicamente ligados a uma superfície de sílica são comumente utilizados para isolamento de hidrocarbonetos devido à alta afinidade deste com a coluna e, portanto, apresentando excelente seletividade e recuperação. A ligação entre o C_{18} e a sílica interage com os compostos orgânicos hidrofóbicos por meio da ação das forças de Van der Waals, os extraíndo da fase aquosa (PICHON, 2000; QUEIROZ *et al.*, 2001; ARAÚJO, 2006).

Para a seleção da fase sólida do SPE mais adequada para o fim pretendido, os seguintes critérios são considerados: estrutura química do analito, propriedades do sorvente, e a composição da matriz da amostra. Na Tabela 9 é apresentado um guia geral para a seleção de uma fase sólida adequada para analitos orgânicos.

Tabela 9 . Guia geral para seleção de fase sólida e eluente adequados.

Mecanismo	Sorvente	Tipo de analíto	Tipo de matriz	Eluente do analíto
Apolar (fase reversa) partição e adsorção	C ₁₈ , C ₈ , C ₂ , cicloexil, fenil, cianopropil, polimérico.	Grupos funcionais apolares como alquilas e aromáticos	Soluções polares (tampão aquoso)	Solventes polares como metanol, acetonitrila e água com pH ajustado
Polar (fase normal) partição e adsorção	Sílica, diol, ciano, aminopropil, diamino.	Grupos funcionais polares como aminas e hidroxilas	Solvente apolares, óleos	Solventes apolares como hexano e diclorometano
Troca catiônica	Forte (ácido sulfônico) ou fraco (ácido carboxílico)	Grupos funcionais carregados positivamente como aminas	Aquosa, força iônica baixa	Tampão como acetato, citrato e fosfato
Troca aniônica	Forte (tetra alquilamônio) ou fraco (amino)	Grupos funcionais carregados negativamente como ácidos orgânicos	Aquosa, força iônica baixa	Tampão como fosfato e acetato

Fonte: JARDIM, 2010.

3.7.2 Cromatografia

A cromatografia (do grego *chroma*, cor e, *graphein*, "grafein", grafia) é um método físico-químico de separação, onde os componentes a serem separados na amostra são particionados em fase estacionária e em fase móvel. No século XX o botânico Mikhael Tswett desenvolveu a técnica de cromatografia separando pigmentos coloridos do extrato de plantas utilizando um tubo preenchido com CaCO₃.

A cromatografia constitui um importante conjunto de técnicas analíticas disponíveis para análises de HPAs em matrizes ambientais complexas. Atualmente são encontradas aplicações para a cromatografia em diferentes formas dependendo do estado físico da fase móvel (gasosa, líquida e com fluido supercrítico) e em diversos campos do conhecimento, como em química (analítica, orgânica, inorgânica e físico-química); bioquímica (proteínas, carboidratos, aminoácidos e DNA); meio ambiente (análise de poluentes em ar, água, solo, sedimento, etc.) entre outros (LANÇAS, 2004; BRITO, 2009; BRITO, 2014).

A cromatografia pode ser classificada de acordo com o mecanismo de separação, a técnica empregada e o tipo de fase utilizada. O mecanismo é categorizado por processos físicos, químicos e mecânicos, onde, em processos físicos a separação ocorre por mecanismos de sorção (absorção e adsorção), em processos químicos a separação ocorre através de troca de íons e, em processos mecânicos onde a separação dos analitos é feita de acordo com o tamanho das partículas. A técnica empregada pode ter a fase estacionária colocada em um tubo cilíndrico ou disposta em uma placa. A fase utilizada corresponde ao seu estado físico, podendo ser gasosa, líquida ou em fluido supercrítico (RAMOS, 2014).

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência É HPLC (High Performance Liquid Chromatography)

Desde a década de 70 a cromatografia líquida de alta eficiência vem evoluindo rapidamente e atualmente pode ser empregada em diversas análises, principalmente de compostos orgânicos em matrizes ambientais. Essa é uma técnica que apresenta alta resolução, eficiência e sensibilidade, além de fornecer resultados rápidos e possível de realizar análises multielementares (LEBRE, 2000; LANÇAS, 2009).

O princípio da técnica consiste em diluir a mistura que contém os analitos de interesse em solvente adequado e percolá-los pela coluna cromatográfica por meio de válvulas de injeção a pressão constante. A mistura é distribuída na fase estacionária (coluna) por um fluxo contínuo da fase móvel (solvente) com auxílio de bombas peristálticas. O mecanismo de separação dos compostos ocorre de acordo com a natureza dos constituintes da fase móvel e afinidade dos analitos estudados com o recheio da coluna cromatográfica, uma vez que os compostos com maiores afinidades ficarão mais tempo retidos na coluna, pois as moléculas das amostras e da fase móvel competem pelos sítios ativos da fase estacionária (COLLINS, 1997; LEBRE, 2000; BRITO, 2009).

A fase móvel com os analitos de interesse percola pela coluna e passa pelo sistema de detecção, fornecendo um sinal analítico conhecido como cromatogramas, que registram picos que indicam a presença de um composto relacionando o sinal do detector com o tempo de retenção (COLLINS, 1997; LEBRE, 2000; BRITO, 2009).

O tempo de retenção é utilizado para identificação dos picos, pois o mesmo composto, na mesma coluna e nas mesmas condições sempre terá o mesmo tempo de retenção (COLLINS, 1997; LEBRE, 2000; BRITO, 2009).

A fase móvel pode ser utilizada em eluição isocrática, onde a concentração e composição do solvente são mantidas constantes durante a análise, ou eluição gradiente, onde a composição do solvente é variável linear ou não linearmente (LEBRE, 2000). É importante que a fase móvel não contenha partículas, pois a presença das mesmas causas danos à bomba, ao injetor e a coluna cromatográfica. Segundo Collins (1997) as seguintes características precisam compor a fase móvel:

- Alto grau de pureza ou ser de fácil purificação;
- Apresentar baixa viscosidade, pois esta influencia na transferência de massa entre as fases e na intensidade da vazão;
- Dissolver a amostra sem decompor os seus componentes;
- Não dissolver ou decompor a fase estacionária;
- Possuir polaridade adequada, permitindo assim uma separação apropriada dos analitos presentes na amostra;
- Ser compatível com o detector acoplado ao equipamento.

A fase estacionária é constituída de material sólido densamente empacotado e está acondicionada dentro da coluna cromatográfica, que é geralmente composta por material inerte como o vidro ou metal, onde a fase móvel flui incessantemente (RAMOS, 2014).

A quantificação dos compostos é feita comparando a intensidade do pico e suas respectivas áreas obtidas no cromatograma, levando em consideração o volume que foi injetado no equipamento e as áreas ou intensidade dos picos obtidas da mesma substância em uma curva de calibração (COLLINS, 1997; LEBRE, 2000; BRITO, 2009). A curva de calibração é confeccionada a partir de padrões de alta pureza, que são diluídos em solventes orgânicos para a obtenção de soluções estoque, de trabalho e diluídas, utilizando concentrações previamente estabelecidas.

Na Figura 12 é ilustrado um esquema simplificado do mecanismo de separação por HPLC.

Figura 12 - Esquematisação de um cromatógrafo líquido de alta eficiência - HPLC.

Fonte: https://ibsen.com/wp-content/uploads/HPLC-illustration_T.png

A técnica pode ser subdividida em cromatografia em fase normal e em fase reversa. A cromatografia em fase normal utiliza uma coluna empacotada com material apolar (e.g. sílica) e fase móvel composta por uma mistura de solventes orgânicos pouco polares (e.g. hexano), já a cromatografia em fase reversa utiliza uma coluna preenchida com material polar (e.g. C₁₈) e fase móvel composta por uma mistura de H₂O e solvente orgânico (e. g. acetonitrila). A escolha entre os dois métodos deve se basear na solubilidade dos analitos na fase móvel, pois os mesmos devem ser solúveis nessa fase (RAMOS, 2014).

A cromatografia líquida de alta eficiência é atualmente a técnica analítica mais utilizada para análise de HPAs tanto em matrizes ambientais quanto em alimentos, tecidos e outras matrizes devido às colunas de fase reversa que separam eficientemente um número de isômeros de HPAs que são dificilmente separados por outras técnicas como a cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) (MORET & CONTE, 2000).

Detector Uv/Vis

Existem diversos tipos de detectores que podem ser acoplados ao sistema do HPLC para identificar os analitos de interesse, como os detectores eletroquímicos, detectores de índice de refração e fotométricos (CIOLA, 1998). O detector ideal deve possuir alta sensibilidade, estabilidade, reprodutibilidade,

resposta linear, resposta rápida aos analitos, não contribuir para o alargamento do pico, confiabilidade, fácil manuseio e seletividade.

A espectrofotometria UV/Visível se baseia na absorbância da luz pelo analito ao passar pela radiação eletromagnética. A absorção resulta das interações entre fótons e elétrons que participam diretamente da formação de ligações, onde os elétrons envolvidos em ligações duplas ou triplas das moléculas orgânicas são mais suscetíveis à excitação, pois não são tão fortemente ligados quanto os de ligação simples. Esse detector apresenta seletividade, pois só detecta os analitos que absorvem no comprimento de onda para o qual o detector foi ajustado previamente (RAMOS, 2014). No presente estudo utilizou-se um detector espectrofotométrico Uv/Vis.

3.8 Validação de Metodologia Analítica

Diversos autores definem o conceito de validação de métodos (ABNT, 2017; INMETRO, 2017; ANVISA, 2017), e esse conceito está em constante atualização e sendo considerado importante pelos órgãos regulamentadores. Pode-se destacar a definição de validação de acordo com o Vocabulário Internacional de Metrologia . VIM, onde *validação é a verificação na qual os requisitos especificados são adequados para um uso pretendido*+ (INMETRO, 2017), ou ainda, de acordo com a ANVISA *a validação analítica é a avaliação sistemática de um método por meio de ensaios experimentais de modo a confirmar e fornecer evidências objetivas de que os requisitos para seu uso pretendido são atendidos*+ (ANVISA, 2017), e pela norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 *é a confirmação por exame e fornecimento de evidências objetivas de que os requisitos específicos são preenchidos para um dado uso intencional*+(ABNT, 2017).

A validação de um novo método analítico está se tornando cada dia mais necessária e exigida para que sejam reportados resultados de medições químicas reprodutíveis e de qualidade, esses podem ser obtidos por sua rastreabilidade, confiabilidade e comparabilidade. Validar um método significa dar credibilidade ao laboratório e ao método, pois resultados analíticos não confiáveis acarretam na tomada de decisões erradas e em prejuízos financeiros irremediáveis, portanto, é crucial que o laboratório comprove por meio da validação, que o método de ensaio

utilizado acarreta em resultados válidos e com a qualidade objetivada (LANÇAS, 2004; RIBANI *et al.*, 2004; INMETRO, 2017).

Atualmente existem órgãos regulamentadores do Brasil e do exterior que exigem a validação para o registro de um novo produto e assim dispõem de documentos a serem seguidos no processo. Nacionalmente, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), por meio da resolução RDC nº 166 de 2017 e o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), pelo documento DOQ-CGCRE-008 (INMETRO, 2017), fazem uso de resoluções e guias para apurar as competências dos laboratórios de ensaio, estabelecendo diretrizes para uma validação a qual é parte do processo de acreditação de um ensaio (ANVISA, 2017; INMETRO, 2017). Internacionalmente, pode-se citar a norma ISO/IEC 17025 redigida pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) e adotado pela ISO para laboratórios de ensaio e calibração (THOMPSON *et al.*, 2002).

A validação da metodologia do presente trabalho foi realizada de acordo com os parâmetros do documento DOQ-CGCRE-008 do INMETRO (2017). Também foi utilizada uma planilha de cálculos estatísticos intitulada %Ensaio de Validação Química+desenvolvida por Furusawa (2007) com base no documento do INMETRO. Foram selecionados os seguintes parâmetros considerados essenciais para garantir a reprodutibilidade do método: seletividade, linearidade, faixa linear de trabalho, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão, precisão, recuperação e cálculo de incertezas. As características de cada parâmetro de desempenho analítico são descritas nos itens a seguir e os detalhes da metodologia utilizada para avaliação de cada parâmetro são descritas no capítulo 5, (Materiais e métodos) desta dissertação.

3.8.1 Seletividade

A seletividade de um método analítico é a aptidão de um sistema de medição de identificar ou fornecer valores medidos para um ou vários analitos de interesse na presença de interferentes que possam estar presentes na amostra analisada e onde os valores de cada analito devem ser independentes. Amostras oriundas de matrizes ambientais podem conter interferentes com propriedades similares às do analito de interesse que interferem no sinal medido pelo instrumento

analítico, comprometendo os resultados. A seletividade garante que a resposta analítica obtida é única e exclusivamente correspondente ao analito estudado, livre dos interferentes. A seletividade deve ser o primeiro parâmetro de uma validação de metodologia a ser realizado e assegurado, caso contrário os parâmetros de linearidade, exatidão e precisão estarão comprometidos seriamente. A determinação da seletividade deve ser realizada utilizando-se padrão do analito de interesse para comparações e estudos. É necessário também verificar se a matriz interfere no método, o que é realizado também por meio de cálculos estatísticos como o teste de homogeneidade das variâncias (teste F *Snedecor*), teste de inclinação e paralelismo, teste de ajuste e teste de significância da diferença das médias (teste t *Student*) (RIBANI *et al.*, 2004; INMETRO, 2017; ANVISA 2017).

3.8.2 Linearidade

A linearidade de um método analítico é a aptidão deste de obter respostas analíticas diretamente proporcionais às concentrações dos analitos de interesse em uma amostra, dentro de uma faixa de aplicação especificada. A construção da curva de calibração deve ser estabelecida utilizando pelo menos 5 níveis de concentração e analisadas, no mínimo, em triplicata. Essas concentrações devem ser selecionadas de modo que contemplem uma faixa de 50% até 150% do valor que se espera encontrar na amostra de estudo.

A avaliação da linearidade, normalmente deve conter representação gráfica do sinal analítico em função da concentração do analito, gráfico de dispersão de resíduos e sua respectiva avaliação estatística, equações da reta de regressão linear de y e x determinadas pelo método dos mínimos quadrados, desvio padrão relativo (DPR), avaliação da associação linear entre as variáveis através dos coeficientes de correlação e determinação (r e r^2 respectivamente) e a avaliação da significância do coeficiente angular.

A ANVISA recomenda que os valores de r devem estar acima de 0,99, já o INMETRO recomenda valores de r acima de 0,90, esse coeficiente indica a qualidade da curva, quanto mais próximo do valor 1,0, menor é a dispersão dos valores da curva de calibração em relação aos valores esperados do comportamento linear (RIBANI *et al.*, 2004; OTOMO, 2010; INMETRO, 2017;

ANVISA, 2017). O coeficiente de correlação (r) mede o grau da correlação entre duas variáveis e assume valores que variam de -1 a 1, onde:

- $r = -1$ Correlação negativa perfeita entre as duas variáveis, ou seja, quando uma aumenta, a outra diminui;
- $r = 0$ As duas variáveis não dependem linearmente uma da outra, podendo existir uma dependência não-linear;
- $r = 1$ Correlação perfeita positiva entre as duas variáveis.

Já o coeficiente de determinação (r^2) é o quadrado do coeficiente de correlação, que pode variar entre 0 e 1, onde 1 indica uma correlação perfeita (100%) e, 0 indica nenhuma correlação entre as variáveis. A linearidade também deve ser avaliada pelo teste F na análise da variância (ANOVA) da regressão e ajuste. Esse teste tem como objetivo verificar a adequação do modelo de regressão linear considerando, por exemplo, 95% de confiança (OTOMO, 2010).

3.8.3 Limite de detecção

O limite de detecção (LD) é a menor concentração detectável, mas não necessariamente quantificada, do analito presente na amostra. O LD de um procedimento analítico pode variar de acordo com natureza da amostra. A determinação do LD pode ser realizada por método visual, da razão sinal-ruído, em parâmetros da curva de calibração ou baseado na determinação do branco da amostra (INMETRO, 2017; ANVISA, 2017).

3.8.4 Limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração do analito estudado presente na amostra, excluindo-se o branco, que pode ser estipulado com exatidão e precisão a níveis aceitáveis. O resultado de LQ é expresso como concentração do analito na amostra (ANVISA, 2017).

3.8.5 Exatidão

A exatidão de uma medição é o grau de concordância entre os valores individualmente medidos e os valores de referência aceitos como verdadeiros de um mensurando. Um processo de validação tem como uma das principais metas

obter a exatidão, pois quando o método é considerado exato, a medida apresenta menor erro de medição. Esse parâmetro deve ser calculado após ser estabelecida a seletividade, linearidade e intervalo linear. A exatidão pode ser determinada pelo uso de material de referência certificado (MRC), comparação de métodos ou ensaios de recuperação. O teste de *z Score* também é aplicado para determinar a exatidão, calculando a diferença entre os valores obtidos em laboratório e o valor dado com verdadeiro, dividido pelo desvio padrão das replicatas (OTOMO, 2010; INMETRO, 2012; INMETRO, 2017).

3.8.6 Precisão

A precisão de uma medição é o grau de concordância entre valores medidos que são obtidos a partir da repetição de medições no mesmo objeto ou em similares sob condições específicas. A precisão é avaliada por meio da repetitividade, precisão intermediária ou reprodutibilidade. Repetitividade é a concordância entre os resultados em um curto período de tempo obtidas pelo mesmo analista, mesmo procedimento, mesmo local e mesmo instrumento analítico. Precisão intermediária é medida pelos resultados obtidos a partir de variações dentro do laboratório como a análise em dias diferentes, com analistas diferentes e/ou instrumentos analíticos diferentes. Reprodutibilidade é medida pelo grau de concordância dos resultados obtidos de uma mesma amostra obtidos sob condições variadas como analistas diferentes, equipamentos diferentes e diferentes laboratórios. Esse parâmetro é expresso numericamente pelo desvio padrão ou DPR, também conhecido como coeficiente de variação (CV). A taxa aceitável de DPR ou CV é de no máximo 20%, dependendo da complexidade da amostra (RIBANI *et al.*, 2004; INMETRO, 2017; ANVISA, 2017).

3.8.7 Recuperação

A recuperação pode ser avaliada por teste de recuperação, o qual é feito com a fortificação (*spike*) da amostra com concentrações conhecidas da solução padrão dos analitos de interesse. Esse teste é geralmente realizado em três diferentes níveis de concentração (alto, médio e baixo). Pelo teste de recuperação é possível observar a variação da eficiência do método devido a alteração da concentração nos três níveis. A recuperação é calculada em porcentagem e a

literatura indica que os valores devem estar dentro da faixa de 70% a 120% em análise de resíduos ou na faixa de 50% a 120% em amostras mais complexas (RIBANI *et al.*, 2004; BRITO, 2009; OTOMO, 2010; INMETRO, 2017).

3.8.8 Incerteza

A incerteza de medição caracteriza a dispersão dos valores atribuídos a um mensurando. A determinação das fontes de incerteza por meio de um diagrama, denominado Diagrama de Causa e efeito, também conhecido como diagrama de Ishikawa, possibilita identificar, simplificar e agrupar todas as incertezas envolvidas no processo de validação, evitando possíveis duplicações. As grandezas de entrada podem estar relacionadas a diferentes parâmetros como: pureza de padrões analíticos, amostragem, pesagem da amostra, o próprio analista, interferentes, equipamentos ou a variações aleatórias.

Para a validação da metodologia proposta nesse estudo as fontes de incertezas identificadas foram associadas à massa de solo e seu volume final, à recuperação, à curva analítica, a solução padrão, ao preparo da solução padrão, a resposta do equipamento, as quais serão descritas e demonstradas nos capítulos 5 e 6 desta dissertação. Com as contribuições das grandezas de entrada, é possível calcular a incerteza combinada do método, porém o resultado é reportado com a incerteza expandida, a qual por meio de multiplicação de uma constante (k) fornece um valor de segurança ao resultado (EURACHEM, 2002; INMETRO, 2012).

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O número de publicações nacionais e internacionais que têm como principal tema os HPAs em sedimento e solo, e sobre validação de método analítico é crescente. Nesse capítulo serão abordados alguns estudos realizados nessas áreas nos últimos anos.

Cristale *et al.* (2008) desenvolveram um método em GC-MS/MS para a análise de 17 HPAs em material particulado atmosférico testando a utilização de duas misturas de solventes, diclorometano e metanol (4:1) e, hexano e acetona (1:1). As curvas analíticas apresentaram coeficiente de correlação (r) $\sim$ 0,99, portanto dentro do recomendado pela ANVISA para linearidade, e a repetitividade foi maior que 15% em todas as concentrações da curva para todos os 17 HPAs. O método também apresentou seletividade, e ao comparar os resultados de recuperação obtidos para os filtros de fibra vidro extraídos com DCM/MeOH (4:1 v/v) e Hex/ACT (1:1 v/v) foi possível concluir que a mistura de solventes Hex/ACT é menos tóxico e sem perdas significativas na extração em comparação a mistura DCM/MeOH.

Cotta *et al.*, (2009) adaptou, otimizou e validou a técnica para análise de 17 HPAs em solo utilizando a técnica de extração por ultrassom e quantificação por HPLC/UV-Vis-FL. Os parâmetros utilizados para validação do método foram a linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão. Os resultados apresentaram boa linearidade com coeficiente de determinação (r^2) maior que 0,999. A extração foi realizada testando três solventes (metanol, acetonitrila e acetona), a precisão foi representada pelo desvio padrão relativo (DPR) onde nos três casos os valores encontrados estão abaixo de 20% e a eficiência de extração foi maior pelo uso de acetona. Após validação o método foi aplicado para avaliar as concentrações de HPAs presentes em amostras de solo coletadas na fazenda Santa Isabel na Rodovia SP215, km 140, no município de São Carlos . SP. A faixa de concentração encontrada nas amostras de solo foi de 0,002 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 17,18 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Brito (2009) desenvolveu e validou metodologia para a determinação de 14 HPAs prioritários (naftaleno, acenaftileno, Fluoreno, Fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, Criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-c,d]pireno) em sedimentos da represa do parque pedroso no município de Santo André . SP. Alíquotas de 0,5 g de sedimento liofilizado foram extraídas com 10 mL de tetrahidrofurano/acetona (1:1 v/v) e submetido a banho de ultrassom por 3 horas, o extrato foi centrifugado, o sobrenadante foi diluído em água purificada e submetido a extração por SPE. O extrato foi concentrado em fluxo de N₂ e analisado em HPLC/Uv-Vis. Os resultados obtidos para a validação do método indicaram recuperações que variaram de 12% a 90% para os compostos naftaleno e criseno, respectivamente, onde a maioria dos compostos apresentou uma taxa acima de 70%. O método validado se mostrou seletivo, apresentando ótima separação dos HPAs e a matriz não interferiu no método. Se mostrou também linear com coeficiente de determinação (r^2) para análise com e sem matriz acima de 0,99 para todos os HPAs. O método também se mostrou exato, preciso e robusto. Por meio da aplicação do método foi determinado as concentrações presentes em amostras de sedimento coletadas na represa do parque pedroso onde a faixa de concentração variou de 0,049 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 0,129 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Júnior (2006) comparou os métodos de extração de HPAs em solo por ultrassom, soxhlet e agitação mecânica e suas eficiências, além de verificar os níveis de concentrações de cinco HPAs (naftaleno, acenaftileno, Fenantreno, fluoranteno e pireno) em camadas superficiais de solo localizados próximos a uma indústria de biomassa em Lages . Santa Catarina por GC/MS. Os resultados obtidos para comparação de métodos indicaram que a extração por ultrassom é o mais adequado para análise de HPAs em solo pois a recuperação de alguns desses compostos foi superior aos outros dois métodos além de utilizar menos solvente e menor tempo de extração. Como era esperado pelo autor, foi comprovado o impacto ambiental relacionado às emissões da indústria de biomassa, apresentando valores de concentrações que variaram entre 0,035 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,948 $\mu\text{g g}^{-1}$, onde a maior concentração foi encontrada para o composto pireno.

Zanello & Melo (2015) avaliaram a contaminação de solos próximos as rodovias BR 277 e BR 376 entre Curitiba e Ponta Grossa no Estado do Paraná,

pelos 16 HPAs majoritários classificados pela USEPA. Foram selecionados 20 pontos de coleta ao longo das rodovias nas estações inverno e primavera. As amostras foram extraídas com 150 mL de diclorometano em Soxhlet por 4 horas, concentradas para 1 mL em rotoevaporador e posteriormente analisadas em GC/MS. Os resultados obtidos variaram de $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$ a $27,3 \mu\text{g g}^{-1}$, onde a soma das concentrações dos HPAs para amostras coletadas no inverno variaram de $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$ a $15,32 \mu\text{g g}^{-1}$ de solo, e as maiores concentrações foram encontradas na primavera ($4,1 \mu\text{g g}^{-1}$ a $27,23 \mu\text{g g}^{-1}$). Os autores chegaram a conclusão que os resultados sugerem que a principal fonte de contaminação de HPAs às margens das duas rodovias de estudo é a queima de combustíveis fósseis.

Anjos (2012) avaliou HPAs em solo de postos de combustíveis na cidade de Natal (RN) aplicando a etapa de pré-concentração de analitos em cartuchos SPE e quantificando pelo método 8270 EPA em GC/MS. Uma alíquota de 1 g foi extraída com 20 mL de uma mistura de solventes dimetiléter/hexano (1:1 v/v) com auxílio de um micro-ondas, filtradas em sulfato de sódio e analisada em GC/MS. A faixa de concentração variou de $0,02 \mu\text{g g}^{-1}$ a $79,27 \mu\text{g g}^{-1}$. Os compostos naftaleno (de $0,42 \mu\text{g g}^{-1}$ a $15,46 \mu\text{g g}^{-1}$), antraceno (de $0,11 \mu\text{g g}^{-1}$ a $0,97 \mu\text{g g}^{-1}$) e fluoranteno ($0,89 \mu\text{g g}^{-1}$ a $79,27 \mu\text{g g}^{-1}$) foram os HPAs que apresentaram valores mais significativos em solo. Cerca de 67% das amostras analisadas apresentaram concentrações acima dos valores de prevenção residencial da Resolução CONAMA nº 420/09.

Meire (2006) avaliou os níveis de 14 HPAs (naftaleno, fluoreno, acenaftileno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo[ghi]perileno) em sedimentos e solos coletados nos parques nacionais Itatiaia (MG e RJ), Serra da Bocaina (RJ e SP), Serra dos Órgãos (RJ) e Jurubatiba (RJ), localizados no sudeste brasileiro. A extração foi feita adicionando uma mistura de solventes n-hexano/acetona nas amostras de solo e sedimento, e submetendo por 20 min a banho de ultrassom. A quantificação dos analitos foi feita pelo uso de HPLC acoplado a um detector de fluorescência. Os valores médios encontrados em amostras de sedimento coletadas no parque nacional Jurubatiba foram de $1,128 \mu\text{g g}^{-1}$, representando os maiores valores médios de HPAs totais em sedimento, seguido do parque nacional Itatiaia

(0,1083 $\mu\text{g g}^{-1}$), parque nacional Serra dos Órgãos (0,0641 $\mu\text{g g}^{-1}$) e parque nacional Serra da Bocaina (0,0537 $\mu\text{g g}^{-1}$). Para solo os maiores valores médios de HPAs totais foram encontrados no parque nacional Serra dos Órgãos com 0,1466 $\mu\text{g g}^{-1}$, seguidos do parque nacional Itatiaia (0,0489 $\mu\text{g g}^{-1}$), parque nacional Serra da Bocaina (0,0386 $\mu\text{g g}^{-1}$) e parque nacional Jurubatiba (0,0346 $\mu\text{g g}^{-1}$). A faixa de concentração de HPAs variou de 0,0346 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 0,1466 $\mu\text{g g}^{-1}$, onde os maiores níveis de HPAs totais foram associados a fontes pontuais de contaminação.

Santos (2007) determinou as concentrações de 3 HPAs (naftaleno, fluoreno e benzo[a]pireno) em 52 amostras de sedimentos e solo da Lagoa de Carapicuíba, localizada na Região Metropolitana de São Paulo. Alíquotas de 10 g das amostras de sedimentos foram extraídas com uma mistura de solventes hexano/acetona (8:2 v/v) em sistema Soxhlet por 3 horas, o extrato foi reduzido para 5 mL utilizando um rotoevaporador, concentrado para 1 mL com fluxo de N_2 e analisado em GC/MS. Das 52 amostras analisadas, somente três indicaram a presença de benzo[a]pireno e fluoreno, o composto naftaleno não foi detectado em nenhuma das amostras.

Brito (2014) estudou os sedimentos da represa do Parque Pedroso em Santo André . SP por quatro anos, acompanhando o desenvolvimento das obras de construção do Rodoanel Mario Covas, antes do início das obras, durante a construção e após a liberação do complexo viário. Pela somatória dos 13 HPAs estudados, para cada ponto, foi observado que as concentrações variaram de 0,456 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 2,723 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente, em 2010 e em março de 2011, sendo esse aumento na somatória dos HPAs de aproximadamente 6 vezes. Os compostos que percentualmente mais contribuíram com a somatória de HPAs foram: benzo[e]acenaftileno 6,2%; benzo[k]fluoranteno 6,7%; benzo[a]antraceno 7,1%; fenantreno 7,4%; fluoreno 7,8%; antraceno 8,0%; pireno 8,9%; Acenaftileno 9,1%; indeno[1,2,3-c,d]pireno 11,3% e dibenzo[a,h]antraceno 12,6%, com amplitude de concentração de < 0,02 a 0,3 $\mu\text{g g}^{-1}$. Foi possível concluir que a construção do trecho sul do Rodoanel influenciou diretamente no aumento das concentrações dos HPAs estudados, principalmente devido ao aumento no fluxo da frota veicular próximo a represa do Parque Pedroso.

Meniconi (2007) determinou as concentrações de 19 HPAs (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzotiofeno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno, perileno e benzo[e]pireno) em 21 amostras de sedimento coletadas na Baía de Guanabara . RJ, que foi alvo de derramamento de óleo no ano de 2000. Alíquotas de 5 g de sedimentos foram submetidas a extração soxhlet por 24 horas com auxílio de solvente DCM, concentrado o extrato para 1 mL com n-hexano e analisados em GC/MS. A faixa de concentração encontrada nos sedimentos variou de $0,4 \mu\text{g g}^{-1}$ a $58,44 \mu\text{g g}^{-1}$. A análise das possíveis fontes de HPAs indicou que os HPAs estão correlacionados ao aporte antropogênico crônico e não diretamente influenciado pelo derramamento de óleo ocorrido em janeiro de 2000.

García-Falcón *et al.* (2004) avaliaram a eficiência entre SPE preenchido com C_{18} e microextração em fase sólida (SPME) de fibras de dimetilsiloxano para análise de nove HPAs de alta massa molecular em água potável, onde, ao comparar os dois métodos foi possível concluir que o método SPE é o mais adequado pois apresentou recuperação de 96% comparada a 90% pelo método SPME, além de obter maiores porcentagens de seletividade e menores limites de detecção.

Internacionalmente, Liu *et al.* (2008) determinaram a concentração de 16 HPAs em sedimentos de superfície (de 0-3 cm) coletados em 17 pontos da baía de Laizhou, localizada no nordeste da China utilizando um GC/MS. As extrações foram realizadas em triplicata com uma mistura de solventes hexano/diclorometano (1:1 v/v) por 20 min usando sonicação, e os extratos foram concentrados para 1 mL utilizando um rotoevaporador. Foram encontrados resultados onde o total das concentrações variaram de $0,0233 \mu\text{g g}^{-1}$ a $0,293 \mu\text{g g}^{-1}$, a concentração média foi de $0,134 \mu\text{g g}^{-1}$, e a distribuição de anéis aromáticos foi maior na proporção de dois a quatro anéis. As altas concentrações encontradas nesse estudo sugerem que os HPAs acumulados nos sedimentos da Baía de Laizhou podem ser provenientes de diferentes fontes como a descarga de efluentes industriais e municipais, atividades humanas e combustão de combustíveis.

WANG *et al.* (2010) analisaram as concentrações de 16 HPAs (naftaleno, Acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno, Indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo[g,h,i]perileno) em solos de Pequim, Tianjin e áreas próximas no norte da China, todas os pontos de coleta estavam longe de áreas industriais, estradas e outras fontes de poluição. Amostras de 5 g de solo foram extraídos em Soxhlet usando porções de 100 mL da mistura de solventes n-hexano e acetona (1:1 v/v) por 15 horas e purificados em coluna de sílica gel, o volume final foi concentrado para 1 mL com fluxo suave de N₂ e analisado em GC/MS. A faixa de concentração da soma dos HPAs variou de 0,0316 µg g⁻¹ a 1,475 µg g⁻¹, onde a média dos valores foi de 0,336 µg g⁻¹. As maiores concentrações de HPAs foram encontradas em solos urbanos, seguidos de solos de aldeia rural e solos de localizações remotas. As fontes identificadas foram a alta densidade populacional, emissão de queima de carvão e biomassa, transporte atmosférico e diferentes tipos de uso do solo.

Cetin (2016) investigou as concentrações de 17 HPAs (naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, benzo[g,h,i]perileno e carbozol) em 49 amostras de solos em uma área fortemente industrializada em Kocaeli, no nordeste da Turquia. Alíquotas de 5 g foram extraídas com uma mistura de solventes hexano/acetona (1:1 v/v) e auxílio de ultrassom por 1 hora. O volume do extrato foi reduzido utilizando um rotoevaporador, concentrado para 1 mL por fluxo de N₂ e analisado por ionização de impacto de elétrons. A faixa de concentração da soma dos 17 HPAs analisados variou de 61,0 a 6726,0 µg kg⁻¹, com o valor médio de 1077 µg kg⁻¹. O estudo demonstrou por meio de razões diagnósticas que a principal fonte de HPAs é a combustão de combustíveis fósseis, seguida de queima de carvão/biomassa.

Suman *et al.* (2016) avaliaram os níveis de concentração de 13 HPAs (fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[g,h,i]perileno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-c,d]pireno) em 8 amostras de solo de tráfego urbano na cidade de Dhanbad . India. Alíquotas de 10 g foram extraídas com 50

mL de tolueno por 15 minutos em agitação ultrassônica, os extratos foram centrifugados a 8000 rpm por 20 minutos e o sobrenadante foi concentrado para 1 mL em rotoevaporador. O extrato final foi analisado em HPLC/Uv-Vis. As concentrações totais de HPAs variaram de $1,019 \mu\text{g g}^{-1}$ a $10,856 \mu\text{g g}^{-1}$ onde o valor médio foi de $3,488 \mu\text{g g}^{-1}$. A principal fonte de emissão de HPAs foram as emissões veiculares de veículos movidos a gasolina, identificada por meio das razões diagnósticas.

Bicudo e colaboradores (2017), realizaram estudos para determinar a intensidade histórica da poluição por meio de avaliação de elementos-traços, substâncias tóxicas e a respectiva distribuição temporal destes no sedimento da represa do Guarapiranga. Nesse estudo foram determinados os teores de metais e compostos orgânicos, dentre eles os HPAs. Foi avaliada a evolução dos impactos ambientais na represa nos últimos 91 anos e foram observados HPAs de origem petrogênicas e pirolíticas. A contribuição individual dos compostos HPAs encontrados na matriz de sedimento foram antraceno ($0,07 \text{mg kg}^{-1}$), indeno[1,2,3-c,d]pireno ($6,07 \text{mg kg}^{-1}$), fenantreno ($0,15 \text{mg kg}^{-1}$), pireno ($0,43 \text{mg kg}^{-1}$) e benzo[k]fluoranteno ($0,59 \text{mg kg}^{-1}$). Segundo a avaliação das amostras de sedimentos de datação, o aumento nas concentrações de HPAs na represa ocorreu a partir do período de 1913 a 1915, com o início da urbanização da área (BICUDO & BICUDO, 2017).

5 ÁREA DE ESTUDO

O projeto de construção e operação do Reator Multipropósito Brasileiro . RMB deu-se início do ano de 2007 e suas atividades estão inseridas em três programas temáticos sendo eles: Energia Elétrica, Defesa Nacional e Política Nuclear. O objetivo do Empreendimento RMB é oferecer ao país um reator nuclear de pesquisa para a produção de radioisótopos para aplicação na área da saúde, indústria, meio ambiente e agricultura, irradiar materiais e combustíveis nucleares, e realizar pesquisas científicas e tecnológicas com feixes de nêutrons (MRS, 2013).

O Empreendimento RMB em conjunto com as instalações do Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo - CTMSP em ARAMAR constituirá o maior polo brasileiro de tecnologia nuclear. Com investimento estimado de 500 milhões de dólares, o RMB será o maior reator de pesquisas do país, com potência de 30 MW e disponibilizando o fornecimento à classe médica de Tc-99m, garantindo assim sua autonomia e soberania no atendimento da demanda da população nacional e possivelmente exportação (MRS, 2013).

O Reator Multipropósito Brasileiro . RMB (23° 23' 33,5" Sul e 47° 37' 12,4" Oeste) e as instalações associadas estão localizados em uma área próxima ao Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP) no município de Iperó, no estado de São Paulo a aproximadamente 125 km de distância da capital, na altura do quilômetro 10 da Rodovia Municipal Bacaetava - Sorocaba. Iperó (Figura 13) faz divisa, iniciando ao norte e seguindo o sentido horário, com os municípios de Boituva, Porto Feliz, Sorocaba, Aroçoiaba da Serra, Capela do Alto e Tatuí (MRS, 2013).

Figura 13 . Município de Iperó e municípios vizinhos e sua localização no Brasil.

O local do empreendimento é um platô que se encontra a 580 metros acima do nível do mar, abrangendo uma área total de 2,054 milhões de m², cerca de 200 ha, divididos em dois terrenos, onde 1,214 milhões de m² foram cedidos pela Marinha à CNEN, e os outros 840 mil m² cedidos pelo Estado de São Paulo à CNEN após o processo de desapropriação (MRS, 2013). Na Figura 14 pode ser observada a divisão dos dois terrenos cedidos para a construção do RMB.

Figura 14 - Terrenos da área de instalação do empreendimento RMB.

Fonte: MRS, 2013.

A construção do empreendimento RMB poderá interferir não só na área de instalação do empreendimento, mas também causar influência em no mínimo três áreas distintas, onde podem ocorrer os impactos ambientais, sejam eles permanentes ou temporários. Essas áreas são definidas como: Área Diretamente Afetada (ADA), Área de Influência Direta (AID) e Área de Influência Indireta (AII). A ADA é a área externa em um raio de 800 metros a partir do local onde será construído o prédio do reator, e essa área é diretamente afetada pelos impactos gerados durante a construção e operação do empreendimento RMB. A AID é a área adjacente e ampliada da ADA onde os impactos ocorrem diretamente sobre os recursos ambientais, afetando sua qualidade, conservação e/ou aproveitamento,

assim como a ADA, porém com menor intensidade. A AII é a área onde a construção do empreendimento impacta indiretamente os meios socioeconômicos (raio de 15 km a partir do prédio do reator), físicos e bióticos (bacia hidrográfica Sorocaba/Médio Tietê), favorecendo uma avaliação regional dos impactos. A AII se estende, parcialmente, aos municípios de Sorocaba, Araçoiaba da Serra, Capela do Alto, Tatuí, Boituva e Porto Feliz (MRS, 2013).

A densidade demográfica do município de Iperó é de 100,1 a 500 hab/km². A área urbana mais próxima fica a aproximadamente 7 km de distância em linha reta da área de instalação do RMB, a noroeste. A única unidade de conservação nas proximidades (Figura 15) se encontra a sul-sudoeste a 800 metros do empreendimento, a Floresta Nacional (FLONA) de Ipanema.

Figura 15 - Fatores ambientais da Área de Estudo.

Fonte: Adaptado de (MRS, 2013).

O local de instalação do RMB foi escolhido por ter área suficiente e dentro dos limites da Zona de Planejamento de Emergência . ZPE (área externa do reator onde, caso alguma emergência nuclear ocorra, deve ser implantado um plano de emergência), por estar próximo aos laboratórios de produção de radiofármacos (IPEN/CNEN-SP) diminuindo assim a perda de suas atividades devido ao decaimento radioativo no transporte, estar locado próximo a rodovias e aeroportos para envio de material radioativo a diversos pontos do Brasil, e possuir boas condições de acesso aos pesquisadores. As rodovias que dão acesso ao município de Iperó são a Raposo Tavares (SP-270) e a Castelo Branco (BR-374/SP-280) no sentido São Paulo, e no sentido Iperó são a Castelo Branco (BR-374/SP-280) e a SP-079 que vai de Salto até Itu (MRS, 2013).

Até o momento o projeto básico do empreendimento foi concluído e obteve-se as licenças prévias e outorga do uso da água. A etapa das obras de preparação do terreno e de infraestrutura básica foi iniciada com o lançamento da pedra fundamental em 08 de junho de 2018, e a construção e montagem do empreendimento está prevista para ser realizada entre 2019 e 2023.

5.1 Solo

De acordo com o mapa pedológico do Estado de São Paulo do ano de 2017, disponibilizado pelo DataGEO, o município de Iperó (Figura 16) é constituído predominantemente por latossolos amarelos e latossolos vermelhos.

Figura 16 - Mapa do delineamento dos diferentes tipos de solo do Município de Iperó - SP.

Fonte: DataGEO, 2018.

Mais especificamente na ADA, a pedologia indica que o solo é composto por latossolo vermelho típico, argissolos acinzentado coeso típico, gleissolo melânico e organossolo fólico fíbrico típico, como observado na Figura 17 (MRS, 2013).

Figura 17 - Mapa da pedologia da Área Diretamente Afetada

Fonte: MRS, 2013

De acordo com a literatura, latossolos são solos ácidos a fortemente ácidos, variando seu pH entre 4,0 e 5,5, de boa drenagem e não-hidromórficos (VIEIRA, 1988; EMBRAPA, 2009).

O uso e ocupação do solo foi caracterizado dentro da AII (raio de 15 km), onde as maiores áreas são ocupadas por áreas rurais (propriedades rurais de

pequeno e médio porte), atividades agropecuárias, chácaras e áreas residenciais (MRS, 2013). Na Tabela 10 estão dispostos os municípios dentro da AI, área territorial e a porcentagem de áreas ocupadas pelas Unidades de Produção Agropecuárias (UPA).

Tabela 10 . Informações territoriais da ocupação do solo pelas Unidades de Produção Agropecuária nos municípios inseridos na Área de Influência Indireta.

Município	Área da unidade territorial (km²)	Percentual de ocupação pelas UPAS (%)
Araçoiaba da Serra	255	52,0
Boituva	249	78,6
Capela do Alto	170	102,5*
Iperó	170	67,9
Porto Feliz	557	76,1
Sarapuí	353	78,5
Sorocaba	449	29,9
Tatuí	523	72,8

*Área territorial informada pelo IBGE é menor que a área da UPA informada pelo CATI.
Fonte: IEA, 2009; MRS, 2013.

Os produtos agrícolas da lavoura temporária mais cultivados nos municípios citados são a cana de açúcar, milho em grão, mandioca, feijão, laranja, uva e banana. As principais atividades pecuárias praticadas na AI são as de corte e leite de gado, produção de carne suína, aves e ovos (IEA, 2009; PERES & MARTINS, 2011).

5.2 Clima

De acordo com a classificação climática de Köppen-Geiger, que tem como base de que a vegetação natural de cada região é uma expressão do clima que nela prevalece, considerando a sazonalidade e os valores médios mensais e anuais de temperatura e precipitação, o clima do município de Iperó é classificado como Cwa (clima subtropical), temperado úmido com verão quente e inverno seco. Iperó possui uma temperatura média de 19,7 °C e precipitação média anual de 1177 mm (CEPAGRI, 2018). Os dados médios de temperatura mínima e máxima, além da precipitação mensal são apresentados na Figura 18 e calculados por meio de um banco de dados de 30 anos.

Figura 18 . Médias climatológicas de temperatura em graus Celsius e precipitação em mm do município de Iperó.

Fonte: Climatempo, 2018.

5.3 Hidrologia

O principal curso das águas na região da área de instalação do empreendimento é o rio Sorocaba, inserido na Área de Influência Direta (AID). Os afluentes desse rio são o ribeirão do Ferro, que passa dentro dos limites da propriedade do empreendimento (Figura 19), Ribeirão Catanduva e Rio Ipanema, que estão inseridos na Área Diretamente Afetada (ADA). A AII do empreendimento abrange a Bacia Hidrográfica do Rio Sorocaba e Sub-bacia do Médio Sorocaba, que se inserem na Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos Tietê/Sorocaba (UGRHI . 10), essa bacia é influenciada pelo despejo de efluentes não-tratados das bacias do Alto Tietê, Capivari, Jundiaí e Piracicaba, que deságuam no trecho médio do Rio Tietê (MRS, 2013).

Figura 19 . Área Diretamente Afetada (ADA) do empreendimento.

Fonte: MRS, 2013.

O ribeirão do Ferro é um rio que nasce no interior da FLONA de Ipanema e possui extensão de aproximadamente 8 km, percorrendo diversas áreas agropecuárias até desaguar no rio Sorocaba. As águas do rio Sorocaba serão captadas a 2,5 km de distância do empreendimento para uso industrial durante a fase de operação do local fornecendo água para a torre de resfriamento do reator, e também para despejo de efluentes devidamente tratados, os pontos exatos de captação e despejo podem ser observados na Figura 20. Para consumo humano serão captadas as águas do Aquífero Tubarão (poço artesiano do subsolo do sítio do empreendimento) que serão sanitizadas em estação de tratamento de água (ETA) se tornando água potável, e seus efluentes serão tratados em estação de tratamento de esgoto (ETE) e reutilizados ou lançados de volta ao rio Sorocaba (MRS, 2013).

Figura 20 . Mapa ilustrando os pontos de captação de água, despejo de efluentes, e tratamento de água utilizada pelo empreendimento.

Fonte: MRS, 2013.

As águas do rio Sorocaba são captadas para irrigação por algumas UPAS, atividades pesqueiras amadoras e profissionais são realizadas nesse mesmo rio e também no rio Ipanema. As águas do ribeirão do Ferro não são captadas ou utilizadas para nenhuma atividade (MRS, 2013).

6 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados e descritos os materiais e métodos utilizados para desenvolvimento e validação da metodologia para realização das análises a que se propõe este estudo.

6.1 Descrição dos pontos de coleta

Dentro de um raio de 15 km a partir do prédio onde o Reator futuramente estará localizado, 9 pontos de amostragem foram cuidadosamente definidos pelo Programa de Monitoramento Radiológico Ambiental Pré-Operacional do Reator Multipropósito Brasileiro (RMB-PMRA), contemplando 4 pontos de sedimento e 5 pontos de solo (CNEN, 2011).

Os pontos de coleta de solo foram estabelecidos de acordo com os seguintes critérios: a área não devia conter solo remexido; ocupação e uso do solo; e o local devia estar distante de construções, árvores, rodovias e estradas rurais. Os pontos de coleta de sedimento foram selecionados a partir das características gerais dos corpos d'água superficial local.

Na Tabela 11 é apresentado um resumo com as descrições dos pontos de coleta e suas informações básicas, a identificação do local da amostra (identificação antiga/inicial), a identificação nova (código do ponto no projeto) e as coordenadas geográficas (UTM).

Tabela 11 . Descrição dos pontos de coleta.

Matriz	Identificação do local da amostra	Código do ponto no projeto	Descrição da localização	Coordenadas Geográficas UTM
Sedimento	PC2	012 RMB	Ribeirão do Ferro, a montante do empreendimento.	23°24'17.491"S 47°37'30.187"W
	P6 (PAS1)	013 RMB	Ribeirão do Ferro, a jusante do empreendimento.	23°23'18.71"S 47°37'0.93"W
	P7 (PAS2)	015 RMB	Rio Sorocaba, a jusante do ponto de descarga do Ribeirão do Ferro.	23°21'39.40"S 47°36'1.05"W
	P8 (PSA3)	014 RMB	Rio Sorocaba, a montante do ponto de descarga do Ribeirão do Ferro, após o ponto de descarga do rio Ipanema no rio Sorocaba.	23°21'55.76"S 47°36'54.27"W
Solo	PS01	017RMB	Ginásio da prefeitura de Iperó	23°21'39.40"S 47°36'1.05"W
	PS02	019RMB	Torre meteorológica do CEA*	23°21'55.76"S 47°36'54.27"W
	PS03	020RMB	Sabesp . Sarapuí	23°38'35.762"S 47°49'40.474"W
	PS04	018RMB	Sítio do Quito	23°23'18.71"S 47°37'0.93"W
	PS05	016RMB	Torre Meteorológica do RMB	23°23'25.282"S 47°37'41.127"W

*Centro Experimental Aramar

Na Figura 21 os pontos de coleta podem ser visualizados no mapa da região.

Figura 21 . (A) Localização dos pontos de coleta de sedimento, e; (B) localização dos pontos de coleta de solo.

Fonte: Google Maps.

6.1.1 Características dos pontos de coleta

Uma breve descrição dos pontos e suas principais características são apresentadas a seguir.

Sedimento

O ponto PC2, código do projeto para sedimento 012RMB, está localizado no Ribeirão do Ferro, a montante do empreendimento. É uma área com muita vegetação no seu entorno, isolado dentro da mata e há algumas residências próximas e ruas de terra com tráfego não intenso de carros. Na Figura 22 são apresentadas fotos do ponto de coleta.

Figura 22 . Fotos da área de amostragem de sedimento - PC2 (012RMB)

Fonte: STELLATO, 2017.

O ponto P6, código do projeto para sedimento 013RMB, está localizado no Ribeirão do Ferro, a jusante do empreendimento. É uma área que possui estrada próxima com tráfego intenso, porém o ponto é cercado por mata densa (Figura 23).

Figura 23 . Fotos da área de amostragem de sedimento - P6 (013RMB)

Fonte: Autora da dissertação.

O ponto P8, código do projeto para sedimento 014RMB, está localizado no rio Sorocaba, a montante do ponto de descarga do Ribeirão do Ferro. É uma área com plantações próximas ao ponto, principalmente de milho, laranja e cana de açúcar. Neste ponto de coleta foram observadas fezes de animais e diferentes tipos de dejetos em todas as coletas, bem como odor forte e ruim (Figura 24).

Figura 24 . Fotos da área de amostragem de sedimento - P8 (014RMB)

Fonte: Autora da dissertação.

O ponto P7, código do projeto para sedimento 015RMB, localizado no rio Sorocaba, a jusante do ponto de descarga do rio Ribeirão do Ferro, é uma área de pastagem com algumas residências em seu entorno (Figura 25).

Figura 25 . Fotos da área de amostragem de sedimento - P7 (015RMB)

Fonte: Autora da dissertação.

Solos

O ponto PS01, código do projeto para solo 017RMB, localizado no Ginásio da prefeitura de Iperó, é uma área urbana com trânsito de diferentes tipos de automóveis e circulação constante de pessoas (Figura 26).

Figura 26 . Fotos da área de amostragem de solo . PS01 (017RMB)

Fonte: Autora da dissertação.

O ponto PS02, código do projeto para solo 019RMB, localizado na Torre meteorológica do CEA, fica dentro do Centro Experimental de Aramar (Figura 27). É uma área com trânsito frequente de automóveis e caminhões e circulação de pessoas que trabalham na CTMSP/ARAMAR.

Figura 27 . Fotos da área de amostragem de solo . PS02 (019RMB)

Fonte: Autora da dissertação.

O ponto PS03, código do projeto para solo 020RMB, localizado na estação de abastecimento da Sabesp na cidade de Sarapuí e apenas a equipe do IRD teve acesso à área durante as campanhas de coleta. Este ponto é o local de amostragem mais distante do empreendimento.

O ponto PS04, código do projeto para solo 018RMB, trata-se de uma propriedade particular, Sítio do Quito, localizado em frente ao CTM/SP-ARAMAR e apenas a equipe do IRD teve acesso à área durante as campanhas.

O ponto PS05, código do projeto para solo 016RMB, localizado na Torre Meteorológica do RMB, fica dentro da área onde será construído o empreendimento RMB (Figura 28). É uma área fechada, com trânsito escasso e sem circulação de pessoas.

Figura 28 . Fotos da área de amostragem de solo . PS05 (016RMB)

Fonte: Autora da dissertação.

6.2 Coleta e Preservação de Amostras

As coletas das amostras de solo e sedimento ocorreram em quatro períodos distintos, mais precisamente:

- Primeira coleta . nos dias 3,4 e 5 de outubro de 2016, no começo da primavera;
- Segunda coleta . nos dias 19, 20 e 21 de junho de 2017, durante o final do outono e começo do inverno;
- Terceira coleta . nos dias 16, 17 e 18 de outubro de 2017, durante o começo da primavera; e
- Última coleta . nos dias 4, 5 e 6 de dezembro de 2017, no final da primavera.

Na Tabela 12 são apresentados os dados meteorológicos referentes a cada um dos períodos de coleta.

Tabela 12 . Informações meteorológicas do período da amostragem.

Período	Dias de coleta	Precipitação	Temperatura (Máx/Mín)
Out/16	03/10	14 mm	21 °C/17 °C
	04/10	2 mm	24 °C/16 °C
	05/10	0 mm	25 °C/15 °C
Jun/17	19/06	0 mm	26 °C/15 °C
	20/06	0 mm	20 °C/16 °C
	21/06	0 mm	23 °C/15 °C
Out/17	16/10	0 mm	28 °C/17 °C
	17/10	0 mm	31 °C/18 °C
	18/10	0 mm	32 °C/18 °C
Dez/17	04/12	0 mm	32 °C/19 °C
	05/12	0mm	32 °C/20 °C
	06/12	7mm	32 °C/21 °C

Fonte: AccuWeather.com, 2018

A coleta de solo foi realizada de acordo com o procedimento adaptado do Instituto de Radioproteção e Dosimetria . IRD %Programa de Coleta de Amostras Compartilhadas+. Inicialmente foram removidas superficialmente folhas, fragmentos de rocha, vegetais rasteiros, entre outros, em cada ponto selecionado. As amostras foram coletadas até uma profundidade de 5 cm, com auxílio de uma pá apropriada, de acordo com a norma adaptada para as condições. As amostras foram homogeneizadas, em seguida acondicionadas em frascos de vidro de aproximadamente 300 mL, previamente limpos e descontaminados, e identificadas.

A coleta de sedimento foi realizada de acordo com o Guia Nacional de Coleta e Preservação da Amostras, elaborado pela ANA/CETESB (2011). Para a coleta das amostras de sedimento nos dois pontos do rio Sorocaba fez-se uso de um amostrador em tubo de modelo manual (Figura 29A), esse é o mais indicado para coleta de sedimento em água doce em baixas e altas profundidades. Já para a coleta de sedimento dos dois pontos do ribeirão do Ferro, utilizou-se uma pá apropriada (Figura 29B) pois o nível da água desse corpo hídrico é muito baixo, e mesmo em períodos de chuva não foi possível o uso da draga. As amostras foram acondicionadas em recipientes de vidro com capacidade para 300 mL, previamente limpos e descontaminados, e identificadas.

Figura 29 . (A) Lançamento do amostrador ao Rio Sorocaba. (B) Coleta de sedimento com auxílio de pá no ribeirão do Ferro.

Fonte: Autora da dissertação.

Após amostragem, todos os frascos foram acondicionados em caixas térmicas com gelo para manter as amostras preservadas, em baixa temperatura, durante o transporte ao Laboratório de Análises Química e Ambientais do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN/CNEN-SP, as amostras continuaram mantidas em baixa temperatura até posterior liofilização.

6.3 Reagentes e Soluções

Para a extração e análise dos compostos, os seguintes reagentes e soluções foram utilizados:

Acetona, tetrahidrofurano (THF) e acetonitrila (ACN) de grau HPLC;

Água tratada por osmose reversa;

Água tipo 1 (alta resistividade, $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ e baixa condutividade, $0,05 \mu\text{Scm}^{-1}$).

Para desenvolvimento e validação da metodologia foi utilizada uma mistura de padrões analíticos com certificado de pureza ($>99\%$) de procedência *Aldrich Chemical Co.* dos 14 compostos estudados. Uma solução estoque (SE) foi preparada em ACN a partir da mistura de padrões inicial, com diluição de 1:10. Uma solução de trabalho (ST) foi preparada em ACN/H₂O (1:1) com diluição de 1:10 da SE. Por último uma solução diluída (SD) foi preparada a partir da ST com diluição

de 1:10, também em ACN/H₂O. As soluções foram mantidas em refrigeração e fora do alcance de luz. Todas as concentrações utilizadas na construção das curvas de calibração podem ser constatadas na Tabela 13.

Tabela 13 . Concentrações das soluções utilizadas no desenvolvimento e validação da metodologia em $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Padrão de HPAs	Concentrações em $\mu\text{g mL}^{-1}$								
	C-01	C-02	C-03	C-04	C-05	C-06	C-07	C-08	C-09
Naftaleno	0,0099	0,025	0,050	0,099	0,248	0,496	0,992	1,240	2,479
Acenaftileno	0,0099	0,025	0,049	0,099	0,247	0,494	0,988	1,235	2,471
Fluoreno	0,0020	0,005	0,010	0,020	0,050	0,099	0,199	0,248	0,497
Acenafteno	0,0198	0,049	0,099	0,198	0,495	0,990	1,980	2,475	4,950
Fenantreno	0,0008	0,002	0,004	0,008	0,020	0,040	0,079	0,099	0,198
Antraceno	0,0004	0,001	0,002	0,004	0,010	0,020	0,039	0,049	0,098
Fluoranteno	0,0010	0,003	0,005	0,010	0,025	0,050	0,100	0,125	0,251
Pireno	0,0020	0,005	0,010	0,020	0,050	0,099	0,198	0,248	0,496
Benzo(a)antraceno	0,0010	0,002	0,005	0,010	0,025	0,050	0,099	0,124	0,248
Criseno	0,0010	0,002	0,005	0,010	0,025	0,050	0,100	0,125	0,249
Benzo(b)fluoranteno	0,0004	0,001	0,002	0,004	0,010	0,020	0,039	0,049	0,099
Benzo(k)fluoranteno	0,0004	0,001	0,002	0,004	0,010	0,021	0,041	0,051	0,103
Benzo(a)pireno	0,0010	0,002	0,005	0,010	0,025	0,050	0,100	0,125	0,249
Dibenzo(a,h)antraceno	0,0039	0,010	0,020	0,039	0,098	0,197	0,394	0,492	0,985
Indeno	0,0010	0,002	0,005	0,010	0,025	0,049	0,098	0,123	0,246
Benzo(ghi)perileno	0,0016	0,004	0,008	0,016	0,040	0,079	0,158	0,198	0,396

Para a determinação de pH das amostras de sedimento e solo foram utilizadas soluções de KCl 1M e água tipo 1.

6.4 Vidrarias

As vidrarias utilizadas para a preparação das amostras antes da análise foram:

- Erlenmeyers, capacidade de 100 mL;
- Balões volumétricos, capacidades de 1 mL e 10 mL;
- Béquers, capacidade de 50 mL;
- Seringas de vidro - capacidade de 20 mL;
- Seringas de polipropileno - capacidade 5 mL e 3 mL.

As vidrarias foram sempre lavadas com água e detergente neutro e em seguida enxaguadas com água, secas a temperatura ambiente, posteriormente imersas em solução nitrossulfônica por 24 horas para eliminação de compostos

orgânicos residuais e criteriosamente enxaguadas com água tratada por osmose reversa por no mínimo 10 vezes, em seguida com água tipo 1 também por no mínimo 10 vezes. Após o enxague, as vidrarias foram secas a temperatura ambiente com cuidado para que não houvesse nenhum tipo de contaminação. Este procedimento de lavagem foi previamente validado.

6.5 Equipamentos e Materiais

Para o pré-tratamento e análise das amostras foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC) modelo LC 20AT da Shimadzu, injetor automático SIL-20AHT da Shimadzu, acoplado a um detector UV-Vis SPD 20A da Shimadzu controlado pelo programa de aquisição de dados Lab Solutions, também da Shimadzu;
- Centrífuga microprocessada de bancada, modelo NT-810 com velocidade máxima de 3600 rpm, marca Nova Técnica Solumix;
- Cuba de pré-concentração a vácuo . Supelco;
- Banho de ultrassom, modelo LS-8D-2/X, de 220 V e frequência de 40 kHz . Limp Sonic;
- Balança analítica de cinco casas decimais e precisão na 4ª casa, modelo PA214CP da Ohaus Pioneer;
- Cartuchos de extração em fase sólida (SPE), de sílica ligada polimericamente ao grupo octadecil (SiO₂-C18), com capacidade de 6 mL (500 mg) . das marcas Supelco e Phenomenex;
- Liofilizador Enterprise . Equipamento Científicos Terroni;
- Membranas filtrantes durapore PTFE (politetrafluoretileno) de 0,45 µm de porosidade . Millex;
- Compressor/aspirador (Diapump), modelo 089-CAL com potência de 550 W e, capacidade para 2,0 kgf/cm² e 760 mm Hg, marca FANEM;
- Pipetas volumétricas automáticas, capacidades de 100 µL e 1000 µL;
- Estufa com circulação mecânica, modelo 320/3-MP, 2200 W, marca FANEM;
- Mufla . modelo 901/3, 6600 W, marca Eletrolab;
- pHmetro . modelo PG 2000, marca Gehaka

- Conjunto de peneiras com aberturas de 10, 18, 35, 60, 120 e 230 ABNT da marca Bertel Indústria Metalúrgica;
- Agitador de peneiras para análises granulométricas eletromagnético, MAQ. nº 2209, série 09.04, marca Bertel Indústria Metalúrgica.

6.6 Desenvolvimento experimental

Todas as amostras coletadas, tanto de sedimento quanto de solo foram previamente submetidas a liofilização antes de serem analisadas, com a finalidade de retirar a água presente. Esse processo dura aproximadamente 8 h, e às vezes é necessário a repetição.

Foram tomadas alíquotas de cada ponto de coleta das duas matrizes ambientais, transferidas para placas de Petri e congeladas por no mínimo 8 horas. O liofilizador inicia um processo de refrigeração do condensador para estabilização do equipamento por 20 minutos até o condensador alcançar a temperatura correta, após estabilização as placas de Petri congeladas são inseridas no liofilizador e o processo é iniciado com ação de bombas de vácuo. Quando o vácuo atinge o nível mais baixo possível e a sublimação estiver completa, o processo de liofilização está encerrado. Para a retirada do material submetido, é necessária a total despressurização do equipamento abrindo uma válvula de dreno.

6.6.1 Preparo e análise das amostras de sedimento e solo

O método utilizado para a preparação e análise dos HPAs nos sedimentos foi desenvolvido e validado por Brito (2009). No laboratório, foram pesados 0,50 g de cada amostra de sedimento liofilizado e adicionados 10 mL de uma mistura de solventes acetona e tetrahidrofurano (1:1) em erlenmeyer de 125 mL. As amostras foram submetidas a banho de ultrassom em temperatura ambiente por 3 horas onde, a cada meia hora foi feita a homogeneização das amostras, auxiliando na extração dos analitos de interesse. Após 3 horas em banho de ultrassom, o extrato foi centrifugado por 15 minutos a 2500 rpm para total separação da parte sólida e, ao sobrenadante foi adicionada água tipo 1 até que a concentração do solvente na mistura estivesse em torno de 40%. O extrato diluído foi percolado em cartuchos SPE (*Solid Phase Extraction*) de C-18, previamente condicionado com 10 mL de água tipo 1, seguida de 10 mL de uma solução de 30%

acetona em água. Após a percolação dos extratos pelo cartucho, um *clean up* da coluna foi feito com 10 mL de água purificada, seguido de 5 minutos de vácuo e subsequente centrifugação dos cartuchos por 25 minutos a 2500 rpm com o objetivo de eliminar a água restante. A eluição dos analitos foi feita com 4 mL (4 x 1 mL) de uma solução de tetrahidrofurano/acetona (1:1), e em seguida seco em fluxo suave de nitrogênio (menor que 30 mL min⁻¹) e retomado a 1 mL com solução acetonitrila/água (1:1). Para finalizar, esse 1 mL de amostra foi filtrado por membranas PTFE (politetrafluoretileno) de 0,45 µm utilizando filtros de seringa da Millex e finalmente analisado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência . HPLC na metodologia previamente estabelecida. Um fluxograma do preparo da amostra pode ser observado na Figura 30.

Figura 30 . Fluxograma do preparo das amostras.

6.6.2 Ensaios para Validação da Metodologia para Solo

Dispondo como base a metodologia para preparação e análise das amostras de sedimento apresentada no item 6.6.1, inicialmente foram realizados experimentos para avaliação da possibilidade de utilização desta mesma metodologia para solo. Foram então feitos os ajustes necessários, como os ajustes da programação do gradiente do solvente utilizado no HPLC, e prosseguiu-se a validação para a matriz de solo.

A validação da metodologia foi realizada de acordo com os parâmetros do documento DOQ-CGCRE-008 do INMETRO (2007; 2016; 2017) que dispõe de orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. Utilizou-se também

uma planilha de cálculos estatísticos intitulada "Validação de Ensaio Químicos", desenvolvida por Furusawa (2007) com base no documento citado nesse parágrafo. O processo de validação abrangeu os parâmetros seletividade, exatidão, precisão, limite de detecção, limite de quantificação, linearidade, recuperação, e cálculo de incertezas.

Foi utilizada uma solução mista dos padrões analíticos com certificado de pureza da *Aldrich Chemical Co.*, citada no item 6.3, com a qual foram preparadas as soluções de trabalho. As faixas de concentrações utilizadas para cada composto estudado foram apresentadas na Tabela 13.

Devido à falta de um solo padrão isento dos analitos de interesse, utilizou-se o solo do ponto PS05 . Torre Atmosférica da primeira coleta realizada em outubro de 2016, pois esse foi considerado o solo com menos interferentes presentes na amostra. Segundo o coordenador técnico o processo de licenciamento ambiental e nuclear do Projeto do Reator Multipropósito Brasileiro (RMB), MSc. Leslie de Molnary, do CEN/IPEN, este ponto está localizado em uma área fechada, preservada e com um acesso mínimo de pessoas, além de ser exatamente a área selecionada para construção futura do RMB. Portanto decidiu-se que este ponto deveria ser usado como referência para o desenvolvimento da metodologia.

Preparação das soluções para o ensaio de validação

O ensaio para validação do método para matriz de solo consistiu inicialmente na realização de quatro extrações, conforme procedimento desenvolvido e validado para sedimento. Os eluatos finais de cada extração foram recolhidos e homogeneizados em um mesmo frasco, totalizando uma quantidade de aproximadamente 16 mL de extrato. Esse volume foi dividido em 9 alíquotas iguais e concentrados em fluxo suave de nitrogênio (menor que 30 mL min^{-1}) até aproximadamente 0,5 mL em cada frasco. Em oito alíquotas foram adicionados volumes conhecidos de padrões analíticos compondo oito níveis de concentrações da curva de calibração de acordo com a Tabela 13 desta dissertação, e a alíquota sem adição de solução padrão mix foi utilizada como branco da matriz. O volume das alíquotas foi aferido para 1 mL com solução de ACN/H₂O, (1:1).

Foi preparado um conjunto de soluções nas mesmas oito faixas de concentrações sem a matriz, ou seja, somente na solução de solvente ACN/H₂O (1:1). Esses dois grupos, com matriz de solo e sem matriz, foram analisados em sete replicatas para cada um dos níveis de concentração para a obtenção das áreas dos picos cromatográficos a serem usados na maioria dos cálculos estatísticos. Os testes estatísticos utilizados foram selecionados considerando o tamanho amostral.

Os cálculos realizados foram aplicados a um conjunto de dados com distribuição normal e todos os dados foram testados quanto ao seu comportamento de distribuição. Foram aplicados testes para verificação de valores discrepantes (outliers).

Conforme já citado, foi utilizada uma planilha de cálculos estatísticos intitulada "Validação de Ensaios Químicos", desenvolvida por Furusawa (2007), baseada no documento do INMETRO "Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos" (2007; 2017). Além deste documento, para a elaboração da planilha foram utilizadas mais cinco referências a fim de estabelecer os cálculos necessários (BUSSAB, 1988; BARROS NETO et al., 1996; VANDER HEYDEN et al., 2001; ZEAITER et al., 2004; MOORE & McCABE, 2006).

Seletividade

O primeiro parâmetro a ser estudado foi a seletividade da metodologia. Esse parâmetro foi inicialmente avaliado por meio da comparação visual dos cromatogramas obtidos pela análise das oito soluções padrão com e sem matriz, observando a separação dos quatorze compostos estudados e o comportamento das curvas de calibração pela sobreposição das retas, pois, segundo o INMETRO (2016), quando não há uma matriz padrão as determinações podem ser realizadas por adição-padrão e constatar a seletividade comparando as inclinações das curvas, onde:

- Mesma inclinação da curva com e sem matriz = a matriz não interfere no método;
- Inclinação diferente da curva com e sem matriz = a matriz interfere no método.

Em seguida, cálculos estatísticos de teste F (*Snedecor*) de homogeneidade das variâncias, teste t (*Student*) de significância das diferenças das médias, teste de paralelismo e inclinação e teste do intercepto foram aplicados a partir das áreas das sete replicatas.

O teste F (*Snedecor*) foi calculado de acordo com a Equação 1, na qual utiliza-se a variância das áreas das sete replicatas dos dois grupos de análises (com e sem matriz).

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

s_1^2 = maior variância em ensaios com matriz;

s_2^2 = menor variância em ensaios sem matriz.

Os valores obtidos por meio da Equação 1 são denominados de $F_{\text{calculado}}$ e são comparados aos valores de referência denominados de F_{tabelado} . Para $n = 7$ e 95% de confiança, o valor de F_{tabelado} é igual a 4,28. Caso o $F_{\text{calculado}}$ seja menor que F_{tabelado} então os valores são homogêneos, e não há efeito da matriz sobre a precisão do método. Se os valores calculados forem significativos para algum ponto, portanto, maiores que F_{tabelado} , deve-se aplicar o teste t *Student* utilizando a Equação 2, e para calcular o número de graus de liberdade se aplica a Equação 3.

$$t_{\text{calculado}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (\text{Equação 2})$$

$$t = \frac{b_1 - b_2}{s_{xy} \sqrt{\frac{1}{\sum (x_{1i} - \bar{x})^2} + \frac{1}{\sum (x_{2i} - \bar{x})^2}}} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

$\bar{x}_1$ e $\bar{x}_2$ = média das replicatas nas amostras com e sem matriz, no mesmo nível de concentração;

s_1^2 e s_2^2 = variância das replicatas nas amostras com e sem matriz, respectivamente;

n_1 e n_2 = número de replicatas com e sem matriz, respectivamente.

Segundo os cálculos das Equações 2 e 3, o valor de t_{tabelado} com 95% de confiança é igual a 2,179. Os valores de $t_{\text{calculado}}$ e t_{tabelado} são comparados, assim como feito com o teste F, e caso $t_{\text{calc}} < t_{\text{tabelado}}$, não há diferença na média dos dois grupos de amostras e, portanto, estatisticamente a matriz não interfere na seletividade do método.

Para o teste de paralelismo e inclinação, ainda pela aplicação do teste *t Student*, o resultado encontrado por meio da Equação 4, deve ser $t_{\text{calc}} < t_{\text{tabelado}}$ para que, estatisticamente, as inclinações sejam iguais.

$$t = \frac{b_1 - b_2}{\bar{s}_{xy} \sqrt{\frac{1}{\sum(x_{1i} - \bar{x}_1)^2} + \frac{1}{\sum(x_{2i} - \bar{x}_2)^2}}} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

b_1 = coeficiente angular da equação da reta em ensaio com matriz;

b_2 = coeficiente angular da equação da reta em ensaio sem matriz.

Foi avaliado a igualdade do intercepto das retas com matriz e sem matriz, aplicando a Equação 5. O resultado obtido pela equação também deve ser $t_{\text{calc}} < t_{\text{tabelado}}$ para que as curvas tenham interceptos estatisticamente iguais com matriz e sem matriz.

$$t = \frac{a_1 - a_2}{\bar{s}_{xy} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{x_1^{-2}}{\sum(x_{1i} - \bar{x}_1)^2} + \frac{1}{n_2} + \frac{x_2^{-2}}{\sum(x_{2i} - \bar{x}_2)^2}}} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

a_1 = coeficiente linear da equação da reta em ensaio com matriz;

a_2 = coeficiente linear da equação da reta em ensaio sem matriz;

$\bar{x}_1$ = média das respostas dos analitos nos ensaios com matriz;

$\bar{x}_2$ = média das respostas dos analitos nos ensaios sem matriz;

n_1 = quantidade de amostras com matriz;

n_2 = quantidade de amostras sem matriz.

Em ambas as Equações 4 e 5, os valores de $\bar{S}_{xy}$ são calculados pela Equação 6.

$$\bar{S}_{xy} = \sqrt{\frac{(n_1-2)s_{y_1x_1}^2 + (n_2-2)s_{y_2x_2}^2}{n_1+n_2-4}}$$

(Equação 6)

Onde:

S^2 = variância do conjunto de soluções das amostras com matriz e sem matriz;

n_1 e n_2 = quantidade de amostras com matriz e sem matriz, respectivamente.

Linearidade e faixa de trabalho

O DOQ-CGCRE-008 do INMETRO (2016; 2017) indica que para a construção da curva de calibração são necessários no mínimo cinco níveis de concentrações e três replicatas. Porém, para a determinação da faixa de trabalho foi construída uma faixa preliminar a partir dos oito níveis de concentrações apresentadas na Tabela 13, e como descrito anteriormente, foram analisados em sete replicatas.

A linearidade foi avaliada por meio dos coeficientes de correlação (r) e de determinação (r^2), considerando as curvas de calibração de cada conjunto de amostras (com matriz de solo e sem matriz), de acordo com o modelo matemático estabelecido pela Equação 7.

$$y = a + bx$$

(Equação 7)

Onde:

y = resposta medida (área . TIC);

a = interseção da curva no eixo y (coeficiente linear);

b = inclinação da curva (coeficiente angular);

x = concentração do analito.

A recomendação do INMETRO para o coeficiente de correlação (r) é de valores acima de 0,90, já a ANVISA recomenda valores acima de 0,99. Quanto

mais próximo do valor 1, menor é a dispersão dos valores da curva de calibração em relação aos valores esperados do comportamento linear (ANVISA, 2003; INMETRO, 2017)

A linearidade também foi avaliada por meio de análise de resíduos (teste t). Essa análise, calculada pela Equação 8 de regressão, possibilita verificar desvios da linearidade da reta. O valor de $t_{calculado}$ é comparado ao de $t_{tabelado}$ assim como visto no item Seletividade.

$$t_{calculado} = \frac{\text{resíduo}}{\left(\frac{s_r}{\sqrt{n}}\right)} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

resíduo = $|x_{medido} - x_{calculado}|$;

S_r = desvio padrão dos resíduos;

n = quantidade da amostra (número de pontos)

A linearidade da curva de calibração ainda foi avaliada por meio de gráfico de distribuição espacial dos resíduos, teste F *Snedecor* e análise de variância (ANOVA) de regressão. Calculou-se a porcentagem máxima de variação explicável para os dados experimentais e a porcentagem de variação explicada (r^2). Pelo teste F, foi verificado se a regressão foi significativa e se há ou não evidência de falta de ajuste ao modelo linear selecionado (Brito, 2009; Otomo, 2010; 2015; Souza, 2011; Adame, 2016).

Limite de detecção (LD)

O limite de detecção (LD) pode ser calculado pelo método visual, método relação sinal-ruído e pelo método baseado em parâmetros da curva de calibração (INMETRO, 2017). O LD da metodologia do presente trabalho foi calculado por este último método citado, pelo desvio padrão das replicatas ($n=7$) da menor concentração dos analitos no branco e nas matrizes adicionadas conforme Equação 9.

$$LD = t_{(n-1,n-\alpha)} \cdot (s) \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

$t_{(n-1, 95\%)}$ = valor t *Student* considerando 95% de confiança e 6 (n-1) graus de liberdade;

s = desvio padrão das replicatas.

Limite de quantificação (LQ)

O limite de quantificação (LQ) da metodologia foi calculado utilizando a abordagem de estimativa pelo desvio padrão do branco da amostra com adição da menor concentração estudada (INMETRO, 2017). A média das 7 replicatas de menor concentração do analito foi utilizada para determinar o LQ de acordo com a Equação 10.

$$LQ = \bar{x} + 5s \quad (\text{Equação 10})$$

Onde:

$\bar{x}$ = média das replicatas do branco da matriz ou do ponto de menor concentração da curva de calibração;

s = desvio padrão dos brancos da amostra.

Exatidão

Como já citado anteriormente no capítulo 3 de revisão bibliográfica, pode-se utilizar diversas ferramentas para se avaliar a exatidão de um método analítico. Nesse estudo a exatidão foi avaliada aplicando materiais de referência certificados (ensaios de recuperação), o teste z score (Equação 11) e a análise de variâncias.

$$Z = \frac{(x_{lab} - x_v)}{s} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde:

x_{lab} = valor obtido experimentalmente;

x_v = valor aceito como verdadeiro (valor do MRC);

S = desvio padrão do ensaio.

Após aplicado o teste z *Score*, os valores obtidos são avaliados com os seguintes critérios, de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17043:

$|z| < 2$. metodologia com resultado satisfatório ou exato;

$2 < |z| < 3$. resultado questionável; e

$|z| > 3$. resultado insatisfatório.

O parâmetro exatidão foi avaliado em três níveis de concentração para todos os compostos estudados, considerando-se concentração baixa, média e alta, respectivamente próximo ao valor de LQ, no meio da curva de calibração e no ponto mais alto desta.

Precisão

A precisão da metodologia foi avaliada por meio do coeficiente de variação (CV), pelos limites de repetitividade (*r*) e limites de reprodutibilidade (*R*). O coeficiente de variação, também conhecido como desvio padrão relativo foi calculado segundo a Equação 12.

$$DPR = CV (\%) = \left(\frac{s}{\bar{x}} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 12})$$

Onde:

S = desvio padrão;

$\bar{x}$ = média aritmética das medições.

De acordo com Ribani *et al.* (2004), a taxa aceitável de DPR ou CV é de até 20% dependendo da complexidade da amostra analisada. Em geral não se deve aceitar coeficiente de variação superior a 30% (PIMENTEL GOMES, 2009).

Os critérios de aceitação para a porcentagem de variação normalmente estão atrelados ao nível de concentração. Segundo o INMETRO (2017), o desvio padrão relativo aceitável para 1 ppb é de 30%, para 10 ppb é de 21%, para 100 ppb é de 15% e para 1 ppm é de 11%.

O cálculo do limite de repetitividade, *r*, foi realizado conforme Equação 13. O valor de *r* foi comparado com a diferença entre os valores das replicatas para

verificar se nenhum é maior que este limite (OTOMO, 2010; OTOMO, 2015; ADAME, 2016; INMETRO, 2017).

$$r = t_{(n-1, 1-\alpha)} \sqrt{2} \cdot s_r \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:

$t_{(n-1, 1-\alpha)}$ = valor da estatística t de *Student* para n-1 graus de liberdade no intervalo de confiança estabelecido

s_r = desvio padrão para as n replicatas executadas.

Utilizando os valores de desvios padrão obtidos sob condições de reprodutibilidade foi possível calcular o limite de reprodutibilidade (R) pela Equação 14. Assim como para o limite de repetitividade, a diferença entre valores das replicatas não deve ser maior que o limite de reprodutibilidade (OTOMO, 2010; OTOMO, 2015; ADAME, 2016; INMETRO, 2017).

$$R = 2,8 \cdot \sqrt{S_R^2} \quad (\text{Equação 14})$$

Onde:

S_R^2 = variância de reprodutibilidade associada aos *resultados* de diferentes dias.

Da mesma forma que para o parâmetro anterior, a precisão foi avaliada em três níveis de concentração para todos os compostos estudados, considerando-se concentração baixa, média e alta, respectivamente próximo ao valor de LQ, no meio da curva de calibração e no ponto mais alto desta. A precisão foi avaliada em um mesmo dia, para avaliação do CV e do limite de repetibilidade e em sete diferentes períodos para avaliação do limite de reprodutibilidade.

Recuperação

Após a determinação do LQ, foi avaliado se a recuperação foi satisfatória. Três extrações foram feitas com adição de padrão na matriz antes do procedimento de extração estabelecido no item 6.6.1 dessa dissertação, para três concentrações escolhidas como baixa, média e alta. Sendo a concentração baixa

próxima ao LQ, a concentração média no ponto médio da faixa de trabalho e a concentração alta o último ponto da curva de calibração.

Foram realizados 6 experimentos independentes de cada uma das faixas de concentração selecionadas e analisadas em triplicata no HPLC.

Para a obtenção dos resultados de recuperação foi aplicado o cálculo de acordo com a seguinte Equação 15.

$$R(\%) = \left(\frac{C1 - C2}{C3} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 15})$$

Onde:

C1 = concentração determinada na amostra com adição do padrão;

C2 = concentração determinada na amostra sem adição do padrão;

C3 = concentração do padrão adicionado.

De acordo com Ribani *et al.* (2004) e Lanças (2004), o intervalo de recuperação aceitável pode variar de 70 a 120%, ou, de 50 a 120% para amostras mais complexas.

Incertezas de medição

A estimativa das fontes de incertezas foi realizada utilizando o Diagrama de Causa e Efeito, também conhecido como Diagrama de Ishikawa, que possibilita identificar, simplificar além de agrupar todas as incertezas de medição envolvidas no processo de validação (EURACHEM, 2002). A partir das incertezas individuais de cada grandeza de entrada das fontes identificadas, foram calculadas as incertezas combinadas.

O Cálculo de Incerteza para as amostras analisadas pela metodologia estabelecida foi realizado com auxílio de uma planilha desenvolvida por Martins (2010), a qual é baseada no Guia Eurachem (2002).

Incerteza associada à massa do solo

À massa inicial do solo utilizada está associada a incerteza da balança, do peso padrão e da repetitividade na faixa de 0,50 g. A incerteza da massa inicialmente pesada é calculada de acordo com a Equação 16.

$$u_{\text{massa}} = \sqrt{(u_{\text{repe}})^2 + (u_{\text{peso padrão}})^2 + (u_{\text{calibração da balança}})^2} \quad (\text{Equação 16})$$

Incerteza associada ao volume final

Ao volume final da amostra está vinculada a incertezas referentes ao balão volumétrico de 1 mL. Essa incerteza é associada às informações do fabricante, coeficiente de dilatação térmica do vidro, repetições e variação de temperatura. A incerteza do volume final é calculado de acordo com a Equação 17.

$$u_{\text{volume}} = \sqrt{(u_{\text{repe}})^2 + (u_{\text{fabricante}})^2 + (u_{\Delta t})^2 + (u_{\text{coeficiente de dilatação}})^2} \quad (\text{Equação 17})$$

Incerteza associada à curva de calibração

A curva de calibração contribui com diversas fontes de incertezas, são elas: incertezas associadas ao preparo da solução padrão, às diluições das soluções de trabalho e às áreas do sinal analítico do equipamento. Para o cálculo foi utilizado o método de Kragten, baseado no método proposto pelo ISO GUM considerando resolução de forma numérica das derivadas parciais (INMETRO, 2012a; MACHADO et al., 2013).

Incertezas associadas à solução padrão

As fontes de incerteza associadas ao preparo da solução padrão são a massa, volume do balão volumétrico e pureza do padrão. A incerteza da massa foi calculada pela Equação 16, já a incerteza do volume foi calculada pela Equação 17. Por fim, a incerteza combinada do preparo da solução padrão foi calculada de acordo com a Equação 18.

$$u_{C_{\text{padrão}}} = \sqrt{(u_{\text{massa do padrão}})^2 + (u_{\text{volume do balão}})^2 + (u_{\text{pureza do padrão}})^2} \quad (\text{Equação 18})$$

Incertezas associadas ao preparo das soluções de trabalho

As fontes de incertezas relacionadas a diluição para o preparo das soluções de trabalho são o volume pipetado e o volume dos balões volumétricos, aos quais são consideradas as informações do fabricante, coeficiente de dilatação do vidro, variação de temperatura e repetições. O cálculo foi feito seguindo a Equação 17.

É considerada também, a incerteza de cada uma das diluições no cálculo da incerteza combinada, conforme a Equação 19.

$$u_{C_{sol.trab.}} = C_{sol.trab.} \sqrt{\left(\frac{u(V_{sol.estoque})}{V_{sol.estoque}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{10})}{V_{10}}\right)^2 + \left(\frac{u(C_{sol.estoque})}{C_{sol.estoque}}\right)^2} \quad (\text{Equação 19})$$

Onde:

$C_{sol.trab.}$ = concentração da solução de trabalho;

$\mu(V_{sol.estoque})$ = incerteza do volume pipetado da solução estoque individual para preparação da solução mista de trabalho;

$V_{sol.estoque}$ = volume pipetado da solução estoque individual para preparar a solução mista de trabalho;

$\mu(V_{10})$ = incerteza do volume final da solução de trabalho;

V_{10} = volume final da solução mista de trabalho;

$\mu(C_{sol.estoque})$ = incerteza da solução estoque de cada composto;

$C_{sol.estoque}$ = concentração da solução estoque de cada composto.

Incerteza associada à resposta do equipamento

As incertezas associadas à resposta (área) dos cromatogramas obtidas pelo HPLC/Uv-vis foram calculadas considerando as incertezas de repetitividade e do equipamento, considerando também 95% de confiança e uma distribuição retangular.

A incerteza da repetitividade de injeção no equipamento foi obtida pela Equação 20.

$$u_{repe} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{Equação 20})$$

Onde:

S = desvio padrão das medições;

n = número de injeções.

A incerteza combinada da resposta do equipamento foi calculada pela Equação 21.

$$U_{c_{\text{área}}} = \sqrt{(\mu_{\text{repe}})^2 + (\mu_{\text{equipamento}})^2} \quad (\text{Equação 21})$$

Onde:

μ_{repe} = incerteza associada à repetibilidade das medições;

$\mu_{\text{equipamento}}$ = incerteza associada à resolução do equipamento.

Para o cálculo de propagação de incertezas associadas ao HPLC, foi considerada uma incerteza de 0,5% em relação às áreas obtidas, de acordo com o proposto por Hibbert et al. (2001).

Incerteza associada à recuperação

A incerteza associada à recuperação dos analitos de interesse foi calculada pela Equação 22.

$$\mu_{\text{recuperação}} = R \sqrt{\left(\frac{\mu(C_{\text{real}})}{C_{\text{real}}}\right)^2 + \left(\frac{\mu(C_{\text{obtida}})}{C_{\text{obtida}}}\right)^2} \quad (\text{Equação 22})$$

Onde:

R = valor de recuperação;

$\mu(C_{\text{real}})$ = incerteza da solução padrão adicionada;

C_{real} = concentração real adicionada;

$\mu(C_{\text{obtida}})$ = incerteza da concentração obtida;

C_{obtida} = concentração obtida.

A incerteza da concentração obtida é calculada com auxílio da Equação 23.

$$u_{C_{obtida}} = \frac{S_{rec}}{\sqrt{n}} \quad (\text{Equação 23})$$

Onde:

S_{rec} = desvio padrão dos ensaios de recuperação;

n = número de ensaios de recuperação.

Já a incerteza da solução padrão adicionada foi calculada pela Equação 18.

Incerteza combinada e expandida

A incerteza combinada de todas as grandezas de entradas envolvidas na concentração final dos HPAs nas amostras de solo foi calculada pela Equação 24, onde foram consideradas as incertezas da massa inicial, do volume final, da recuperação e da curva de calibração.

$$u_{C(C_{HPAs})} = \sqrt{(\mu_{massa\ inicial})^2 + (\mu_{vol.\ final})^2 + (\mu_R)^2 + (\mu_{curva\ analítica})^2} \quad (\text{Equação 24})$$

Onde:

$\mu_{massa\ inicial}$ = incerteza associada à massa inicial da amostra;

$\mu_{vol.\ final}$ = incerteza associada ao volume final da amostra;

μ_R = incerteza associada à recuperação;

$\mu_{curva\ de\ calibração}$ = incerteza associada à curva de calibração.

Finalmente, a incerteza expandida do método foi calculada pela Equação 25, multiplicando a incerteza combinada pelo fator de abrangência $k = 1,96$, para 95% de confiança.

$$U_{E(C_{HPAs})} = u_{C(C_{HPAs})} \cdot k \quad (\text{Equação 25})$$

Onde:

$u_{C(C_{HPAs})}$ = incerteza combinada;

k = fator de abrangência.

Após a validação da metodologia o método foi aplicado para as amostras de solo e posteriormente analisadas em HPLC.

6.6.3 Revalidação da metodologia para sedimento

Conforme já citado anteriormente, o método utilizado para análise de HPAs em sedimento já havia sido desenvolvido e validado anteriormente por Brito (2009), porém foram realizados ensaios para revalidação desta metodologia nas condições atuais, considerando parâmetros básicos como linearidade, precisão e recuperação, afim de verificar se o método e o equipamento utilizado mantiveram a eficiência adequada para utilização neste trabalho de mestrado em uma área de estudo diferente.

6.6.4 Análise cromatográfica

Descrição da coluna cromatográfica

Comprimento Nominal: 25 cm

Diâmetro Interno: 4,6 mm

Fabricante: Supelco

Temperatura máxima recomendada: 90 °C

Condições Analíticas

Para a determinação do analito de interesse foram aplicadas as seguintes condições cromatográficas:

Volume de injeção: 20 µL;

Fase móvel: fase A (H₂O) e fase B (Acetonitrila);

Fase estacionária: Coluna composta de C₁₈;

Gradiente: 0 a 2 min . 40% da fase A e 60% da fase B;
 02 a 11min . 15% da fase A e 85% da fase B;
 11 a 20 min . 100% da fase B;
 20 a 28 min . 40% da fase A e 60% da fase B;

Pressão máxima: 280 kgf.cm⁻²

Fluxo da fase móvel: 1,5 mL min⁻¹

Detector: SPD 20A Uv/Vis da Shimadzu com comprimento de onda de 254 nm.

Na Tabela 14 são apresentados os tempos médios de retenção para os compostos presentes na mistura dos padrões.

Tabela 14 . Tempo de retenção médio em minutos para os 14 compostos HPAs estudados.

Composto	Tempo de retenção (min)
Acenaftileno	9,46
Fluoreno	9,6
Acenafteno	9,96
Fenantreno	10,4
Antraceno	11,3
Fluoranteno	12,0
Pireno	12,5
Criseno	13,65
Benzo[b]fluoranteno	16,45
Benzo[k]fluoranteno	16,9
Benzo[a]pireno	18,0
Dibenzo[a,h]antraceno	18,9
Indeno[1,2,3-c,d]perileno	20,75
Benzo[g,h,i]perileno	20,93

6.6.5 Determinação do potencial Hidrogeniônico . pH

A medição do pH nas amostras de sedimento e solo foi executada em dois meios, em solução de KCl 1 mol L⁻¹ e em H₂O, em triplicata, de acordo com o procedimento do Manual de Métodos de Análise de Solo da EMBRAPA (CLAESSEN, 1997). A determinação do pH foi realizada em ambas as soluções apenas para efeito comparativo.

O procedimento consiste basicamente em adicionar 10 mL da amostra de solo ou sedimento em um Becker de 100 mL, adicionar 25 mL de líquido (água ou KCl 1 mol L⁻¹), agitar a mistura com bastão de vidro e deixar em repouso por 1 hora. Após o término do tempo de repouso, a leitura do pH é procedida inserindo os eletrodos nas soluções sobrenadante das misturas.

A solução KCl foi preparada por meio da dissolução de 74,56 g de KCl em água destilada, avolumando para 1 L em balão volumétrico.

6.6.6 Determinação da matéria orgânica . MO

A determinação do teor de matéria orgânica presente nas amostras de sedimento e solo foi realizada de acordo com o método ABNT NBR 13600 (1996).

O procedimento consiste em pesar 2 g de sedimento ou solo e submetê-los a calcinação em mufla por 4 horas e posteriormente esfria-los em ambiente livre de umidade (dessecador). Por meio desse procedimento, a matéria orgânica presente na amostra é queimada, restando apenas o material inorgânico, e por diferença o teor de MO é calculado utilizando a seguinte Equação 26:

$$\% \text{ MO} = (Ps - Pm/Ps) \times 100 \quad \text{Equação 26}$$

Onde:

Ps: massa total ou inicial;

Pm: massa após a calcinação.

6.6.7 Determinação da granulometria

A análise granulométrica das amostras de sedimento e solo foi realizada de acordo com a técnica de peneiramento da NBR 7217, utilizando um conjunto de peneiras com malhas de 10, 18, 35, 60, 120 e 230 ABNT (ABNT, 1987; 2004). O procedimento é realizado da seguinte maneira:

- Pesa-se 100 g de amostra em recipiente previamente tarado;
- Pesa-se cada peneira limpa e registram-se as respectivas massas;
- Colocam-se as peneiras empilhadas por tamanho em ordem crescente (ABNT);
- Adiciona-se a amostra na primeira peneira e leva-se ao agitador mecânico por 15 minutos;
- Pesa-se cada peneira com as amostras e registram-se as massas.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados para os parâmetros selecionados da validação do método para matriz de solo, no item 7.1 e os parâmetros de revalidação da matriz sedimento no item 7.2.

Também são apresentados os resultados das análises das amostras de solo no item 7.3 e resultados das análises das amostras de sedimento no item 7.4. No item 7.5, foram abordadas as avaliações estatísticas das concentrações encontradas em ambas as matrizes.

7.1 Resultados para a validação do método

A seguir são apresentados os resultados obtidos para os parâmetros de seletividade, linearidade, exatidão, precisão, limite de detecção, limite de quantificação, recuperação e cálculo de incertezas para a matriz de solo. É necessário ressaltar que a aplicação desta metodologia para solos é uma adaptação e que a robustez não foi avaliada, pois este parâmetro já foi avaliado na metodologia desenvolvida por Brito (2009).

7.1.1 Seletividade

A seletividade foi inicialmente avaliada visualmente, observando o comportamento da separação dos picos cromatográficos. Na Figura 31 pode ser observado o cromatograma obtido pela injeção da solução padrão mista dos 14 HPAs estudados no método cromatográfico definido para solo, referente ao último ponto da curva analítica, cujas concentrações estão entre $0,098 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $4,95 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Figura 31 . Cromatograma da mistura de padrões com os compostos estudados (acenaftileno, fluoreno, acenafteno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo[g,h,i]perileno) referente ao oitavo ponto da curva analítica

Fonte: autora

É possível observar a separação dos compostos estudados durante a corrida cromatográfica, com exceção dos compostos fluoreno e acenafteno, e também indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo[g,h,i]perileno que coeluíram, com pequeno prejuízo da resolução dos picos. A coeluição destes compostos é um fator comum e aceito, pois mesmo no cromatograma que acompanha o MRC do fabricante estes aparecem coeluídos. Estes compostos normalmente necessitam um tempo relativamente longo para separar na coluna cromatográfica, favorecendo o equilíbrio entre as fases móvel e estacionária. É possível corrigir esse comportamento aumentando as condições de temperatura, no entanto, os compostos de menores pontos de ebulição apresentariam piores resoluções dos picos, resultando em mais coeluições ou sobreposições de picos (CRISTALE, 2008). Considera-se esse fator facilmente contornável, pois é possível quantificar esses compostos com precisão.

Em uma segunda etapa, o efeito das matrizes sobre o método foi avaliado pelo teste de homogeneidade das variâncias (teste F *Snedecor*) e pelo teste de significância das diferenças das médias (teste t *Student*), em medidas de adição padrão para os dois grupos de soluções (com matriz e sem matriz), com um número de replicatas n=7 e 95% de confiança. Os resultados de F calculado e t

calculado obtidos, para a maioria dos pontos os valores ficaram abaixo do valor crítico $F_{(6,6, 95\%)} = 4,28$, portanto, estatisticamente é evidenciado que a matriz não interfere no método.

Na Tabela 15 são apresentados os resultados dos testes F *Snedecor* e t *Student* para os testes realizados para os 14 HPAs na matriz de solo.

Tabela 15 . Resultados para o teste de seletividade (teste F, $n = 7$ e $F_{\text{tabelado } 6,6, 95\%} = 4,28$) e teste t (*Student* $t_{12, 95\%} = 2,179$) dos 14 HPAs estudados.

Acenaftileno								
Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,010	0,025	0,049	0,099	0,247	0,988	1,235	2,471
F calculado (<i>Snedecor</i>)	1,00	0,75	1,66	0,07	1,44	4,86	9,13	38,81
t calculado (<i>Student</i>)	0	0,14	0,30	0,20	0,41	1,30	0,05	0,3
Fluoreno								
Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,002	0,005	0,010	0,020	0,050	0,199	0,248	0,497
F calculado (<i>Snedecor</i>)	1,00	16,57	43,58	1,84	0,76	1,98	1,99	0,23
t calculado (<i>Student</i>)	0	0,14	0,22	61,7	1,15	0,01	0,03	0,1
Acenafteno								
Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,020	0,049	0,099	0,198	0,495	1,980	2,475	4,950
F calculado (<i>Snedecor</i>)	1,00	4,97	2,45	0,27	1,25	0,34	2,21	0,55
t calculado (<i>Student</i>)	0	0,71	0,65	0,13	0,15	0,01	4,92	0,09
Fenantreno								
Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,002	0,004	0,008	0,020	0,040	0,079	0,099	0,198
F calculado (<i>Snedecor</i>)	0,64	0,27	0,09	1,29	1,71	0,06	6,45	0,21
t calculado (<i>Student</i>)	0,53	0,21	0,04	0,09	54,65	0,41	0,31	0,13
Antraceno								
Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,0004	0,001	0,002	0,004	0,010	0,039	0,049	0,098
F calculado (<i>Snedecor</i>)	1,00	0,63	0,55	0,09	0,19	1,59	0,06	3,50
t calculado (<i>Student</i>)	0	0,12	0,06	0,12	2,11	0,05	0,03	0,18
Fluoranteno								
Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,003	0,005	0,010	0,025	0,050	0,100	0,125	0,251
F calculado (<i>Snedecor</i>)	0,83	0,5	0,001	4,23	1,81	11,31	168,13	91,09
t calculado (<i>Student</i>)	0,27	0,17	0,02	0,4	95,51	0,12	2,99	0,06
Pireno								
Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,002	0,005	0,010	0,020	0,050	0,198	0,248	0,496
F calculado (<i>Snedecor</i>)	1,00	1,32	0,26	0,92	0,23	0,40	0,23	1,14
t calculado (<i>Student</i>)	0	0,21	0,25	66,02	0,74	0,30	0,02	0,12
Criseno								
Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,001	0,002	0,005	0,010	0,025	0,100	0,125	0,249
F calculado (<i>Snedecor</i>)	1,00	1,32	0,26	0,92	0,23	0,40	0,25	1,14
t calculado (<i>Student</i>)	0	0,21	0,25	60,02	0,74	0,30	0,02	0,12
Benzo[b]fluoranteno								
Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,001	0,002	0,004	0,010	0,020	0,039	0,049	0,099
F calculado (<i>Snedecor</i>)	0,42	0,74	0,39	0,36	0,24	3,55	0,33	3,67
t calculado (<i>Student</i>)	0,12	0,07	0,01	1,05	9,93	0,19	0,07	0,07

... continuação da Tabela 15

Benzo[k]fluoranteno								
Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,001	0,002	0,004	0,010	0,021	0,041	0,051	0,103
F calculado (<i>Snedecor</i>)	2,45	3,07	0,01	1,1	0,11	1,67	0,36	4,12
t calculado (<i>Student</i>)	0,10	0,021	0,010	0,02	6,72	0,28	0,24	0,07
Benzo[a]pireno								
Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,002	0,005	0,010	0,025	0,050	0,100	0,125	0,249
F calculado (<i>Snedecor</i>)	0,16	0,30	2,75	1,94	4,48	0,49	0,53	2,02
t calculado (<i>Student</i>)	0,08	0,12	0,11	0,17	39,01	0,03	0,14	0,02
Dibenzo[a,h]antraceno								
Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,010	0,020	0,039	0,098	0,197	0,394	0,492	0,985
F calculado (<i>Snedecor</i>)	0,59	0,20	0,04	1,23	0,68	0,82	3,80	15,17
t calculado (<i>Student</i>)	0,14	0,15	0,020	0,23	31,95	0,13	0,03	0,01
Indeno[1,2,3-c,d]pireno								
Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,002	0,005	0,010	0,025	0,049	0,098	0,123	0,246
F calculado (<i>Snedecor</i>)	0,25	0,76	0,003	0,21	0,01	2,82	0,52	0,26
t calculado (<i>Student</i>)	0,10	0,10	0,004	0,48	14,14	0	0,05	0,05
Benzo[g,h,i]perileno								
Concentração ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,004	0,008	0,016	0,040	0,079	0,158	0,198	0,396
F calculado (<i>Snedecor</i>)	2,88	2,65	0,16	0,04	0,01	4,57	0,22	0,27
t calculado (<i>Student</i>)	0,37	0,04	0,10	0,09	0,84	0,07	0,05	0,01

A matriz é tida como interferente no método quando em ambos os testes estatísticos, F e t, os valores calculados são maiores que os valores tabelados. Ao analisar os resultados da Tabela 15 é possível observar que para quase todos dos compostos e faixas de concentração ambos os testes confirmam que a matriz não interfere na precisão do método. Somente os compostos fluoranteno e benzo[a]pireno apresentaram ambos os valores de F calculado e t calculado maiores que os valores de F_{tabelado} e t_{tabelado} em um dos níveis de concentração.

Nas Figura 32 e 33 são apresentadas as representações gráficas da seletividade nas faixas lineares de trabalho dos 14 compostos estudados, para os ensaios com a matriz de solo e sem a matriz, considerando $n = 7$. É observado que o comportamento dos compostos em ambos os ensaios é semelhante, pois apresentam inclinações das retas que se sobrepõem e, portanto, ambas as curvas podem ser utilizadas na quantificação dos compostos.

Figura 32 . Representação gráfica da seletividade para os ensaios com matriz de solo e sem matriz de solo dos compostos acenaftileno, fluoreno, acenafteno, fenantreno, antraceno e fluoranteno, pireno e criseno.

Figura 33 . Representação gráfica da seletividade para os ensaios com matriz de solo e sem matriz de solo dos compostos benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo[g,h,i]perileno.

A inclinação das retas com e sem matriz foi avaliada estatisticamente pelo teste t de inclinação e paralelismo e também pelo teste do intercepto. Na Tabela 16 são apresentados os resultados obtidos para o teste de paralelismo e inclinação, e teste de intercepto na avaliação da seletividade da matriz de solo.

Tabela 16 Resultados obtidos no ensaio com matriz de solo no teste t-*Student* para verificar a inclinação e paralelismo e do intercepto na análise de seletividade. Onde $t_{\text{tabelado}} = 2,179$, considerando 7 graus de liberdade e 95% de confiança.

Composto	Teste de Inclinação/ Paralelismo	Teste do Intercepto
Acenaftileno	0,02	0,05
Fluoreno	3,2	5,0
Acenafteno	0,8	0,1
Fenantreno	1,2	15,9
Antraceno	5,6	1,6
Fluoranteno	0,1	11,7
Pireno	2,7	5,2
Criseno	3,8	7,3
Benzo[b]fluoranteno	1,2	4,6
Benzo[k]fluoranteno	1,2	5,0
Benzo[a]pireno	8,8	14,1
Dibenzo[a,h]antraceno	3,3	3,3
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	3,0	12,5
Benzo[g,h,i]perileno	1,2	1,2

Os resultados para o teste de inclinação e paralelismo apontaram que a maioria dos valores de $t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}}$, o que significa que as inclinações das retas são estatisticamente iguais, ou seja, paralelas e, portanto, a matriz não interfere no método.

Dos 14 HPAs avaliados no teste de intercepto, que calcula a intersecção do eixo y, 10 destes apresentaram valores acima do t_{tabelado} , o que significa que as curvas com e sem matriz de solo têm intercepto estatisticamente diferentes. Porém, apenas esse resultado não invalida o método para a quantificação dos compostos estudados, pois foi comprovado através de outros testes.

7.1.2 Linearidade

A linearidade foi avaliada por meio das curvas de calibração, considerando os coeficientes de determinação das retas (r^2) obtido pela regressão linear de cada composto estudado em matriz e sem matriz de solo, também pela análise de resíduos obtidas pelo teste t *Student* e pelos gráficos de resíduos.

Na Figuras 32 e 33 do item 7.1.1 desta dissertação, podem ser observadas as curvas de calibração com e sem matriz, onde se verifica de forma gráfica a linearidade para todos compostos.

Na Tabela 17 são apresentados os intervalos de linearidade para cada composto estudado, e também os coeficientes de determinação (r^2) resultantes dos ensaios com matriz e sem matriz.

Tabela 17 $\bar{E}$ Coeficientes de determinação (r^2) e faixa de trabalho das retas obtidos para os 14 HPAs estudados.

Composto	Faixa de trabalho ($\mu\text{g mL}^{-1}$)		r^2 com matriz	r^2 sem matriz
	Mínima	Máxima		
Acenaftileno	0,011	2,472	1,0000	1,0000
Fluoreno	0,003	0,498	0,9997	1,0000
Acenafteno	0,022	4,949	0,9999	1,0000
Fenantreno	0,001	0,198	0,9959	0,9997
Antraceno	0,001	0,098	1,0000	1,0000
Fluoranteno	0,002	0,251	0,9959	0,9998
Pireno	0,003	0,498	0,9994	0,9999
Criseno	0,002	0,250	0,9994	0,9999
Benzo[b]fluoranteno	0,001	0,099	0,9972	0,9989
Benzo[k]fluoranteno	0,0003	0,103	0,9975	0,9997
Benzo[a]pireno	0,002	0,250	0,9957	0,9996
Dibenzo[a,h]antraceno	0,003	0,982	0,9953	0,9976
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,003	0,248	0,9951	0,9994
Benzo[ghi]perileno	0,004	0,405	0,9939	0,9930

O INMETRO recomenda valores de $r > 0,90$, que corresponde a $r^2 = 0,81$, enquanto a ANVISA recomenda valores de $r > 0,99$, que corresponde a $r^2 = 0,980$. Para ambos os critérios dos órgãos acreditadores, os valores de r e r^2 obtidos neste estudo atendem as exigências de linearidade do método. É importante ressaltar que esses valores de r^2 foram calculados utilizando-se todos os dados, ou seja, as sete replicatas das oito concentrações, portanto foram consideradas as situações extremas com todos as flutuações de dados possíveis. Como a curva de calibração é sempre ajustada para as faixas de trabalho mais próximas ao valor supostamente esperado para as amostras, esses valores de r^2 tenderão a ser muito mais próximos de 1 do que nos ensaios de validação.

Na Tabela 18 são apresentados os resultados da análise de resíduos, calculados estatisticamente pelo teste *t Student*, obtidos para os 14 HPAs estudados nos oito níveis de concentração em matriz de solo. Para os valores de $t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$ (2,365) e 95% de confiança indicam que o ponto não pertence à reta de regressão.

Tabela 18 . Valores obtidos no teste *t Student* para verificar o desvio da linearidade de cada ponto da curva para os 14 HPAs estudados, onde, o valor de $t_{\text{tabelado}} = 2,365$ para 8 (n-1) graus de liberdade e 95% de confiança.

Acenaftileno $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,010	0,025	0,049	0,099	0,247	0,988	1,235	2,471
$t_{\text{calculado}}$	1,23	0,79	3,96	1,45	5,15	2,74	1,13	0,91
Fluoreno $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,002	0,005	0,010	0,020	0,050	0,199	0,248	0,497
$t_{\text{calculado}}$	3,26	0,28	1,06	0,89	1,50	5,37	1,70	3,07
Acenafteno $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,020	0,049	0,099	0,198	0,495	1,980	2,475	4,950
$t_{\text{calculado}}$	1,15	0,92	1,74	1,27	0,70	4,53	5,26	0,72
Fenantreno $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,002	0,004	0,008	0,020	0,040	0,079	0,099	0,198
$t_{\text{calculado}}$	1,31	1,00	0,36	2,23	6,84	0,82	0,69	0,44
Antraceno $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,0004	0,001	0,002	0,004	0,010	0,039	0,049	0,098
$t_{\text{calculado}}$	3,18	0,51	2,03	1,04	4,80	3,64	0,31	1,99
Fluoranteno $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,003	0,005	0,010	0,025	0,050	0,100	0,125	0,251
$t_{\text{calculado}}$	2,28	0,85	4,81	2,58	3,52	2,31	1,25	0,95
Pireno $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,002	0,005	0,010	0,020	0,050	0,198	0,248	0,496
$t_{\text{calculado}}$	2,12	0,97	0,79	0,35	0,20	1,84	5,79	3,60
Criseno $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,001	0,002	0,005	0,010	0,025	0,100	0,125	0,249
$t_{\text{calculado}}$	2,25	0,93	0,74	0,32	0,23	1,84	5,75	3,59
Benzo[b]fluoranteno $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,001	0,002	0,004	0,010	0,020	0,039	0,049	0,099
$t_{\text{calculado}}$	0,63	0,24	1,58	2,32	6,79	0,96	0,75	0,31
Benzo[k]fluoranteno $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,001	0,002	0,004	0,010	0,021	0,041	0,051	0,103
$t_{\text{calculado}}$	1,83	1,05	3,80	2,49	4,54	3,06	0,65	0,75
Benzo[a]pireno $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,002	0,005	0,010	0,025	0,050	0,100	0,125	0,249
$t_{\text{calculado}}$	0,10	0,80	0,76	0,89	6,22	3,59	1,23	0,94
Dibenzo[a,h]antraceno $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,010	0,020	0,039	0,098	0,197	0,394	0,492	0,985
$t_{\text{calculado}}$	1,16	1,12	1,25	1,27	6,96	1,11	0,61	0,43
Indeno[1,2,3-c,d]pireno $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,002	0,005	0,010	0,025	0,049	0,098	0,123	0,246
$t_{\text{calculado}}$	1,39	0,38	2,26	1,84	3,54	4,18	3,10	2,40
Benzo[ghi]perileno $\mu\text{g mL}^{-1}$	0,004	0,008	0,016	0,040	0,079	0,158	0,198	0,396
$t_{\text{calculado}}$	0,08	0,04	0,01	1,96	3,32	4,63	3,50	2,74

A maioria dos resultados obtidos para $t_{\text{calculado}}$ estão abaixo do valor de t_{tabelado} , portanto indica que a maioria dos pontos são considerados como pertencentes a reta de regressão.

A linearidade também foi avaliada por meio de gráficos de resíduos absolutos em função da variável normal padronizada e em função das concentrações nos ensaios sem e com matriz nas Figuras 34 a 36.

Figura 34 . Gráficos de resíduo absoluto e normalizado para os compostos acenaftileno, fluoreno, acenafteno, fenantreno e antraceno.

Figura 35 . Gráficos de resíduo absoluto e normalizado para os compostos fluoranteno, pireno, criseno, benzo[b]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno.

Figura 36 . Gráficos de resíduo absoluto e normalizado para os compostos benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo[g,h,i]perileno.

Ao analisar as Figuras 34 a 36 é possível observar que os gráficos de resíduos absolutos versus concentração apresentam algumas flutuações entre as replicatas, sejam elas positivas ou negativas, porém os gráficos de resíduos

absolutos versus a variável normal padronizada apresentam distribuição geral que se assemelham a retas, demonstrando que o comportamento linear não é prejudicado.

A análise de variância . ANOVA também foi aplicada para avaliar a linearidade do método. Na Tabela 19 são apresentados os resultados.

Tabela 19 . Resultado do teste F de regressão e de ajuste, porcentagem de variação explicada e porcentagem máxima variação explicável (ANOVA) para os compostos estudados na matriz de solo.

Composto	F calculado		% de variação explicada	% máxima de variação explicável
	Regressão F 1,14, 95% t_{ab} = 4,60	Ajuste F 6,8, 95% t_{ab} = 3,29		
Acenaftileno	1830633	18,1	100,00	100,00
Fluoreno	314777	2,7	100,00	100,00
Acenafteno	668615	1,9	100,00	100,00
Fenantreno	40898	139,7	99,97	100,00
Antraceno	895190	15,2	100,00	100,00
Fluoranteno	36317	1,9	99,96	99,98
Pireno	117639	1,3	99,99	99,99
Criseno	116959	1,3	99,99	99,99
Benzo[b]fluoranteno	14761	26,1	99,91	100,00
Benzo[k]fluoranteno	7487	1,9	99,81	99,92
Benzo[a]pireno	38013	25,8	99,96	100,00
Dibenzo[a,h]antraceno	5566	706,4	99,75	100,00
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	22968	6,3	99,94	99,99
Benzo[g,h,i]perileno	2651	23,4	99,47	99,97

Pelos resultados obtidos nos testes de regressão, verificou-se que a regressão foi significativa para todos os compostos, pois os valores de F calculados foram superiores ao valor F tabelado ($F_{tab} = 4,49$), portanto os dados obtidos possuem comportamento linear considerando modelo de regressão adotado. Foi evidenciada a falta de ajuste no método final para os compostos acenaftileno, fenantreno, antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno, onde observou-se valores de $F_{calculado} > F_{Tabelado}$ ($F_{tab}=3,29$), provavelmente pela maior dispersão de alguns pontos. Esses resultados de ajuste também podem ser porque, apesar da equação ser adequada, existem alguns pontos fora da curva. Porém, independentemente de haver *outlier* ou dispersão em

alguns pontos, os resultados da porcentagem de variação explicada foram próximos aos valores de porcentagem de variação explicável, além de terem permanecido acima de 90%, demonstrando variações explicadas de maneira satisfatória pelo modelo de regressão adotado e o mesmo se ajusta aos dados (SOUZA, 2011; OTOMO, 2015; INMETRO, 2017).

Nos gráficos das Figura 37 e 38 são apresentadas as faixas de intervalos de confiança para cada um dos 14 HPAs nas faixas de trabalho consideradas.

Figura 37 . Gráficos da faixa de intervalo de confiança no ensaio com matriz para os compostos acenaftileno, fluoreno, acenafteno, fenantreno, antraceno e fluoranteno.

Figura 38 . Gráficos da faixa de intervalo de confiança no ensaio com matriz para os compostos pireno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo[g,h,i]perileno.

Com exceção dos dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno que obtiveram limites mais afastados, todos os outros HPAs apresentaram intervalos de confiança estreito em todas as faixas de trabalho.

Portanto, a metodologia se apresentou com linearidade satisfatória que pode ser verificada pelas representações das curvas de calibração com e sem matriz apresentadas nas Figura 32 e Figura 33 (item 7.1.1 desta dissertação), pelos resultados dos coeficientes de determinação (r^2) obtidos pela regressão linear de cada um dos compostos nos três ensaios apresentados na Tabela 17, pelos gráficos de resíduos absolutos, e análise de variância.

7.1.3 Limite de detecção e limite de quantificação

Os valores de LD e LQ obtidos para cada composto estudado estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 . Limites de detecção e quantificação do método para determinação de HPAs em matriz de solo.

Compostos	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Acenaftileno	0,0035	0,027
Fluoreno	0,0012	0,008
Acenafteno	0,0042	0,050
Fenantreno	0,0004	0,004
Antraceno	0,0002	0,001
Fluoranteno	0,0008	0,006
Pireno	0,0011	0,007
Criseno	0,0008	0,004
Benzo[b]fluoranteno	0,0003	0,003
Benzo[k]fluoranteno	0,0005	0,004
Benzo[a]pireno	0,0011	0,006
Dibenzo[a,h]antraceno	0,0056	0,032
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,0012	0,007
Benzo[ghi]perileno	0,0027	0,014

7.1.4 Exatidão

A exatidão do método foi avaliada pelo teste z *Score*, aplicando a Equação 11, para três concentrações, consideradas baixa (menor ponto das curvas

de calibração de cada composto), média (ponto central das curvas) e alta (último ponto das curvas). Na Tabela 21 pode ser observado o índice de *z Score* para os compostos estudados e suas respectivas concentrações verdadeiras (X_v).

Tabela 21 . Resultados de *Z Score* para os compostos estudados nos ensaios de exatidão para as três faixas de concentração selecionadas.

Composto	[] baixa		[] média		[] alta	
	<i>z Score</i>	X_v	<i>z Score</i>	X_v	<i>z Score</i>	X_v
Acenaftileno	0,61	0,025	1,62	0,049	0,515	2,471
Fluoreno	0,70	0,005	0,03	0,010	0,352	0,497
Acenafteno	1,81	0,020	1,39	0,099	0,612	4,950
Fenantreno	2,48	0,004	0,22	0,008	0,327	0,198
Antraceno	1,25	0,0004	0,67	0,002	0,726	0,098
Fluoranteno	1,59	0,005	0,47	0,010	0,585	0,251
Pireno	0,43	0,002	0,64	0,010	0,782	0,496
Criseno	1,90	0,001	0,75	0,005	0,645	0,249
Benzo[b]fluoranteno	0,80	0,002	0,43	0,004	0,275	0,099
Benzo[k]fluoranteno	0,43	0,004	2,08	0,021	0,703	0,103
Benzo[a]pireno	0,24	0,002	1,05	0,025	0,101	0,249
Dibenzo[a,h]antraceno	0,23	0,010	0,59	0,098	0,444	0,985
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,17	0,005	0,88	0,049	1,265	0,246
Benzo[g,h,i]perileno	0,70	0,004	0,63	0,079	0,951	0,396

Para quase todas as concentrações avaliadas, o índice *z Score* resultou em valores abaixo de 2, portanto a maioria dos resultados são satisfatórios e o método possui exatidão na faixa de concentração estabelecida.

7.1.5 Precisão

A precisão foi avaliada por meio do coeficiente de variação . *CV* (Equação 12), limites de repetitividade . *r* (Equação 13) e limites de reprodutibilidade . *R* (Equação 14) a partir de 7 replicatas em três níveis de concentração (baixo, médio e alto) para os compostos estudados em matriz de solo e sem matriz de solo.

Nas Tabelas 22 a 24 são apresentados os valores de *r*, valores de *R* e valores de *CV*, respectivamente, para as três concentrações estabelecidas para a metodologia proposta.

Tabela 22 . Resumo dos resultados do teste de repetitividade para os compostos estudados.

Compostos	Valores de r		
	Baixa	Média	Alta
Acenaftileno	0,003	0,005	0,004
Fluoreno	0,001	0,001	0,011
Acenafteno	0,002	0,022	0,057
Fenantreno	0,0002	0,0004	0,002
Antraceno	0,0001	0,0002	0,001
Fluoranteno	0,0005	0,0004	0,001
Pireno	0,001	0,001	0,007
Criseno	0,0005	0,001	0,003
Benzo[b]fluoranteno	0,001	0,001	0,001
Benzo[k]fluoranteno	0,0005	0,001	0,001
Benzo[a]pireno	0,001	0,0004	0,004
Dibenzo[a,h]antraceno	0,003	0,003	0,019
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,001	0,002	0,004
Benzo[g,h,i]perileno	0,002	0,012	0,027

Tabela 23 . Resumo dos resultados do teste de reprodutibilidade para os compostos estudados.

Compostos	Valores de R		
	Baixa	Média	Alta
Acenaftileno	0,00114	0,00360	0,00133
Fluoreno	0,00050	0,00040	0,00357
Acenafteno	0,00197	0,00932	0,05001
Fenantreno	0,00016	0,00018	0,00038
Antraceno	0,00005	0,00012	0,00052
Fluoranteno	0,00024	0,00012	0,00067
Pireno	0,00091	0,00067	0,00082
Criseno	0,00026	0,00034	0,00137
Benzo[b]fluoranteno	0,00039	0,00046	0,00037
Benzo[k]fluoranteno	0,00041	0,00037	0,00088
Benzo[a]pireno	0,00034	0,00012	0,00311
Dibenzo[a,h]antraceno	0,00184	0,00116	0,00845
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,00030	0,00042	0,00414
Benzo[g,h,i]perileno	0,00090	0,00232	0,02287

Tabela 24 . Coeficientes de variação (CV %) para os compostos estudados em três níveis de concentração no ensaio.

Compostos	Coeficiente de Variação (%)		
	Baixa	Média	Alta
Acenaftileno	9,94	1,83	0,06
Fluoreno	9,39	1,12	0,75
Acenafteno	4,21	3,98	0,41
Fenantreno	5,59	0,66	0,40
Antraceno	9,20	1,91	0,30
Fluoranteno	7,33	0,57	0,19
Pireno	15,48	1,86	0,47
Criseno	13,57	1,86	0,47
Benzo[b]fluoranteno	9,40	3,19	0,46
Benzo[k]fluoranteno	8,87	3,19	0,46
Benzo[a]pireno	13,97	0,58	0,62
Dibenzo[a,h]antraceno	7,61	0,94	0,70
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	10,24	2,49	0,56
Benzo[g,h,i]perileno	9,24	7,95	2,38

Dos resultados obtidos para repetitividade (Tabela 23), nenhum composto apresentou diferença entre os valores de replicatas maior que o valor de r obtido.

Todos os valores de diferença entre os limites de reprodutibilidade e os desvios padrão das replicatas são menores que os limites estabelecidos na literatura. Segundo o INMETRO (2017), o desvio padrão relativo aceitável para 1 ppb é de 30%, para 10 ppb é de 21%, para 100 ppb é de 15% e para 1 ppm é de 11%.

Em todas as faixas de concentrações avaliadas, todos os HPAs apresentaram CV abaixo de 20%, valor este recomendado pela literatura para análise de traços (RIBANI *et al.*, 2004).

Após a avaliação de todas as informações obtidas de CV, r e R , considera-se que a metodologia possui boa precisão.

7.1.6 Recuperação

A porcentagem de recuperação foi calculada pela Equação 15 apresentada no item 6.6.2 desta dissertação. Os três níveis de fortificação (baixo, médio e alto) foram estabelecidos tendo como base o intervalo linear das curvas analíticas. Nas Tabelas 25 a 27 são apresentados os percentuais de recuperação obtidos para os 14 HPAs estudados.

Tabela 25 . Valores de recuperação obtidos para concentrações baixas na matriz de solo.

Composto	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Rec. (%)
	Adicionada	Recuperada	
Acenaftileno	0,0250	0,0136	54,5
Fluoreno	0,0050	0,0027	54,2
Acenafteno	0,0490	0,0247	50,3
Fenantreno	0,0020	0,0014	68,0
Antraceno	0,0010	0,0005	50,0
Fluoranteno	0,0030	0,0017	57,5
Pireno	0,0050	0,0028	56,1
Criseno	0,0020	0,0015	74,2
Benzo[b]fluoranteno	0,0020	0,0015	76,6
Benzo[k]fluoranteno	0,0020	0,0015	73,5
Benzo[a]pireno	0,0050	0,0028	56,6
Dibenzo[a,h]antraceno	0,0200	0,0194	97,2
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,0050	0,0037	73,3
Benzo[g,h,i]perileno	0,0080	0,0076	95,1

Tabela 26 . Valores de recuperação obtidos para concentrações média na matriz de solo.

Composto	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Rec. (%)
	Adicionada	Recuperada	
Acenaftileno	0,2470	0,2334	94,5
Fluoreno	0,0500	0,0429	85,8
Acenafteno	0,4950	0,4824	97,5
Fenantreno	0,0200	0,0209	104,6
Antraceno	0,0100	0,0094	94,0
Fluoranteno	0,0250	0,0229	91,5
Pireno	0,0500	0,0544	108,8
Criseno	0,0250	0,0204	81,4
Benzo[b]fluoranteno	0,0100	0,0093	93,2
Benzo[k]fluoranteno	0,0100	0,0090	90,1
Benzo[a]pireno	0,0250	0,0201	80,3
Dibenzo[a,h]antraceno	0,0980	0,0890	90,8
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,0250	0,0206	82,5
Benzo[g,h,i]perileno	0,0400	0,0389	97,3

Tabela 27 . Valores de recuperação obtidos para concentrações alta na matriz de solo.

Composto	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Rec. (%)
	Adicionada	Recuperada	
Acenaftileno	2,4710	2,9561	119,6
Fluoreno	0,4970	0,4426	89,1
Acenafteno	4,9500	5,0901	102,8
Fenantreno	0,1980	0,2232	112,7
Antraceno	0,0980	0,0920	93,8
Fluoranteno	0,2510	0,2884	114,9
Pireno	0,4960	0,4969	100,2
Criseno	0,2490	0,2556	102,7
Benzo[b]fluoranteno	0,0990	0,1087	109,8
Benzo[k]fluoranteno	0,1030	0,1106	107,4
Benzo[a]pireno	0,2490	0,2590	104,0
Dibenzo[a,h]antraceno	0,9850	0,8317	84,4
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,2460	0,2258	91,8
Benzo[g,h,i]perileno	0,3960	0,3942	99,5

Como pode ser observado, as porcentagens de recuperação baixa variaram de 50% a 97,24%, para recuperação média a faixa de recuperação foi de

81,40% a 108,78 e para recuperação alta de 84% a 120%, demonstrando que os valores estão dentro da faixa recomendada pela literatura, de 50 a 120% (LANÇAS, 2004; RIBANI *et al.*, 2004).

7.1.7 Cálculos de incerteza

As principais fontes de incerteza identificadas foram as associadas à curva analítica, ao fator de recuperação, à massa inicial e ao volume final do extrato. A cada uma destas fontes de incerteza principais estão relacionadas outras fontes de incerteza de entrada (MARTINS *et al.*, 2014). Na Figura 39 é apresentado o Diagrama de Causa e Efeito para a metodologia desenvolvida para a análise dos HPAs em amostras de solo.

Figura 39 - Diagrama de Causa e Efeito (Ishikawa) da metodologia desenvolvida para análise de HPAs em matriz de solo.

Fonte: Autora da dissertação

Os resultados reportados a seguir para a estimativa da incerteza de medição foram calculados de acordo com as Equações 16 a 23 e avaliadas para a concentração média da faixa de trabalho de cada composto.

Na Tabela 28 são apresentados os resultados dos cálculos de incerteza expandida para os compostos estudados em matriz de solo, considerando-se o ponto médio da curva analítica.

Tabela 28 . Resultados dos cálculos de incerteza expandida dos compostos estudados em matriz de solo, considerando-se a faixa de concentração média da curva analítica.

Compostos	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Incerteza expandida ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% de incerteza
Acenaftileno	0,125	±	0,003	2,2
Fluoreno	0,125	±	0,002	1,9
Acenafteno	0,25	±	0,01	2,7
Fenantreno	0,052	±	0,001	2,0
Antraceno	0,052	±	0,002	3,4
Fluoranteno	0,052	±	0,002	3,0
Pireno	0,126	±	0,004	3,3
Criseno	0,026	±	0,001	5,2
Benzo[b]fluoranteno	0,066	±	0,004	6,2
Benzo[k]fluoranteno	0,009	±	0,001	6,6
Benzo[a]pireno	0,050	±	0,002	4,1
Dibenzo[a,h]antraceno	0,29	±	0,01	5,0
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,027	±	0,001	3,6
Benzo[g,h,i]perileno	0,034	±	0,002	5,3

A faixa da incerteza expandida obtida pelos resultados variou de 1,9% a 6,6%, e, portanto, se encontra dentro do esperado de acordo com a literatura (HORWITZ & ALBERT, 2006; MARTINS, 2014).

Nas Figuras 40 a 46 são apresentadas as contribuições das grandezas de entrada relacionadas ao fator de recuperação, massa inicial, volume final do extrato e curva de calibração para cada um dos compostos avaliados.

Figura 40 . Representação gráfica das incertezas identificadas na metodologia validada para determinação dos compostos Acenaftileno e Fluoreno em matriz de solo da região do RMB.

Figura 41 . Representação gráfica das incertezas identificadas na metodologia validada para determinação dos compostos Acenafteno e Fenantreno em matriz de solo da região do RMB.

Figura 42 . Representação gráfica das incertezas identificadas na metodologia validada para determinação dos compostos Antraceno e Fluoranteno em matriz de solo da região do RMB.

Figura 43 . Representação gráfica das incertezas identificadas na metodologia validada para determinação dos compostos Pireno e Criseno em matriz de solo da região do RMB.

Figura 44 . Representação gráfica das incertezas identificadas na metodologia validada para determinação dos compostos Benzo[b]fluoranteno e Benzo[k]fluoranteno em matriz de solo da região do RMB.

Figura 45 . Representação gráfica das incertezas identificadas na metodologia validada para determinação dos compostos Benzo[a]pireno e Dibenzo[a,h]antraceno em matriz de solo da região do RMB.

Figura 46 . Representação gráfica das incertezas identificadas na metodologia validada para determinação dos compostos Indeno[1,2,3-c,d]pireno e Benzo[g,h,i]perileno em matriz de solo da região do RMB.

Ao analisar os gráficos das Figuras 40 a 46, é possível confirmar que as grandezas de entrada que mais contribuíram nas incertezas foram as associadas à curva analítica e ao fator de recuperação. A contribuição da incerteza relacionada a massa inicial é desprezível, e o volume final pode contribuir mais ou menos significativamente.

7.2 Resultados de reavaliação da metodologia para sedimento

Conforme já citado anteriormente, o método utilizado para análise de HPAs em sedimento já havia sido desenvolvido e validado anteriormente por Brito (2009), e o teste de recuperação foi realizado apenas para verificar se o método e

o equipamento utilizado mantiveram a eficiência adequada para utilização neste trabalho em uma área de estudo diferente.

7.2.1 Resultados de recuperação para a matriz sedimento

Os resultados obtidos para recuperação em concentrações baixa, média e alta para sedimentos coletados no entorno do RMB são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 . Valores de recuperação obtidos para concentrações baixa, média e alta na matriz de sedimento do entorno do RMB.

Composto	[] baixa ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Rec. (%)	[] média ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Rec. (%)	[] alta ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Rec. (%)	% Médias obtidos por BRITO, 2009
Acenaftileno	0,049	95	0,988	100	2,471	75	46,3
Fluoreno	0,010	96,2	0,199	75	0,497	65	66,2
Acenafteno	0,099	104,4	1,980	70	4,950	51	-
Fenantreno	0,004	95	0,079	97	0,198	61	81,3
Antraceno	0,002	100	0,039	64	0,098	115	74,0
Fluoranteno	0,005	79	0,100	81	0,251	49	87,8
Pireno	0,010	78	0,198	62	0,496	64	85,8
Criseno	0,005	96	0,100	69	0,249	98	90,2
Benzo[b]fluoranteno	0,002	89	0,039	74	0,099	65	83,4
Benzo[k]fluoranteno	0,002	62	0,041	54	0,103	69	75,1
Benzo[a]pireno	0,005	82	0,100	62	0,249	82	70,9
Dibenzo[a,h]antraceno	0,020	76	0,394	59	0,985	67	71,8
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,005	80	0,098	53	0,246	106	65,2
Benzo[g,h,i]perileno	0,008	70	0,158	72	0,396	71	-

Assim como para solo, os valores encontrados para recuperação em concentração baixa (70,25% a 104,04%), média (53,00% a 99,69%) e alta (50,76% a 115,41%) estão dentro do recomendado pela literatura, de 50 a 120%, portanto o método desenvolvido e validado por Brito (2009) e o equipamento neste trabalho são adequados para o uso que se propõe (LANÇAS, 2004; RIBANI *et al.*, 2004).

Avaliando-se as recuperações obtidas nesta dissertação de mestrado em comparação ao método originalmente desenvolvido por Brito (2009), observa-se uma melhoria das porcentagens obtidas.

7.2.2 Resultados de Limite de Quantificação para a matriz sedimento

Os valores de Limite de Quantificação encontrados para a matriz sedimento foram os mesmos para a matriz solo. Na Tabela 30, avaliando-se os valores obtidos em relação aos originalmente propostos por Brito (2009) para matriz semelhante, observa-se que houve uma diminuição destes. Conclui-se então, que houve uma melhora na sensibilidade do método.

Tabela 30 . Limites de Quantificação obtidos para a matriz de sedimento do entorno do RMB.

Composto	LQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LQs obtidos por BRITO, 2009 ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Acenaftileno	0,027	0,060
Fluoreno	0,008	0,032
Acenafteno	0,050	-
Fenantreno	0,004	0,052
Antraceno	0,001	0,072
Fluoranteno	0,006	0,024
Pireno	0,007	0,060
Criseno	0,004	0,024
Benzo[b]fluoranteno	0,003	0,024
Benzo[k]fluoranteno	0,004	0,032
Benzo[a]pireno	0,006	0,024
Dibenzo[a,h]antraceno	0,032	0,080
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,007	0,068
Benzo[g,h,i]perileno	0,014	-

7.2.3 Resultados de precisão para a matriz sedimento

Para o parâmetro precisão todos os compostos apresentaram coeficiente de variação abaixo de 20%, obedecendo aos critérios estabelecidos pela literatura (RIBANI, 2004; INMETRO, 2017). Considerou-se, portanto, no processo de revalidação, que o método continua preciso para a matriz de sedimento da região RMB. Na Tabela 31 são apresentados os resultados do coeficiente de variação obtidos para três níveis de concentração nos ensaios de revalidação.

Tabela 31 . Coeficientes de variação (CV %) para os compostos estudados em três níveis de concentração nos ensaios de revalidação da matriz de sedimento do entorno do RMB.

Compostos	Concentração $\mu\text{g mL}^{-1}$	CV %	Compostos	Concentração $\mu\text{g mL}^{-1}$	CV %
Acenaftileno	0,025	1,05	Criseno	0,002	0,43
	0,247	0,60		0,025	0,13
	2,471	0,07		0,125	0,03
Fluoreno	0,005	1,49	Benzo[b]fluoranteno	0,002	2,46
	0,050	1,00		0,010	1,15
	0,497	0,41		0,099	0,12
Acenafteno	0,049	6,99	Benzo[k]fluoranteno	0,001	9,59
	0,495	0,79		0,010	0,71
	0,990	0,16		0,103	0,04
Fenantreno	0,002	1,94	Benzo[a]pireno	0,002	8,72
	0,020	0,28		0,025	1,88
	0,198	0,06		0,249	0,05
Antraceno	0,001	4,45	Dibenzo[a,h]antraceno	0,010	8,51
	0,010	0,15		0,098	0,53
	0,098	0,06		0,985	0,10
Fluoranteno	0,003	4,84	Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,002	5
	0,025	1,98		0,025	0,47
	0,125	0,12		0,246	0,35
Pireno	0,005	3,14	Benzo[g,h,i]perileno	0,004	1,16
	0,050	0,08		0,040	1,87
	0,496	0,07		0,396	0,62

7.3 Resultados para amostras de solo

Os parâmetros físico-químicos analisados para solo foram: pH, granulometria e matéria orgânica, conforme métodos de análises descritos no item 6.6.5, 6.6.6 e 6.6.7. Os resultados destes parâmetros analisados são apresentados a seguir.

7.3.1 Resultados de potencial Hidrogeniônico . pH

Na Tabela 32 são apresentados os resultados obtidos na análise química da determinação do pH e pH nas amostras de solo.

Tabela 32 . Resultados da determinação do pH em amostras de solo do entorno do RMB.

Amostras	KCL 1 mol L ⁻¹		H ₂ O		pH (pH _{KCl} - pH _{H₂O})
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	
PS01	5,61	0,02	7,43	0,41	-1,8
PS02	4,63	0,04	5,90	0,09	-1,3
PS03	5,70	0,03	6,74	0,02	-1,0
PS04	5,39	0,03	6,57	0,04	-1,2
PS05	5,21	0,02	5,90	0,02	-0,7

Observa-se nos resultados obtidos para pH que os solos do entorno da área de instalação do RMB apresentam caráter ácido. A única variação significativa entre os pontos de coleta foi obtida no ponto PS01 para medição de pH em água, onde este foi de $7,43 \pm 0,41$, indicando pH neutro. O pH para todas as amostras apresentou resultados negativos, indicando o predomínio de cargas negativas dos coloides presentes no solo, como matéria orgânica, óxidos e argilas. Segundo Petroni (2004), o pH em soluções salinas (KCl ou CaCl₂) é menor do que em H₂O pois o efeito dos sais faz com que o pH diminua em relação ao aumento da concentração salina. Esse efeito de sais acontece porque as reações de troca iônica são predominantes, aumentando a quantidade de H⁺ presente na solução analisada, e consequentemente diminuindo o pH. Os perfis da variação do pH das amostras de solo podem ser melhor visualizados na Figura 47.

Figura 47 . Perfis de pH médio nas amostras de solo do entorno do RMB analisadas em soluções de KCl e água.

Os resultados obtidos estão coerentes com o que a literatura indica como valor de pH normalmente encontrado em 95% dos latossolos (solo caracterizado em Iperó), que varia de 4,0 a 5,5 (EMBRAPA, 2009).

7.3.2 Resultados de análise granulométrica

A caracterização granulométrica do solo é importante, pois essa propriedade influencia na capacidade de adsorção de contaminantes, entre outras propriedades do solo (OTTEN *et al.*, 1997).

Na Tabela 33 são apresentados os resultados obtidos para a classificação granulométrica das amostras de solo estudadas neste trabalho.

Tabela 33 . Classificação das frações granulométricas encontradas nas amostras de solo do entorno do RMB.

Amostra	Fração Granulométrica (%)					
	> 2 mm Grânulo	2. 1 mm Areia muito grossa	1. 0,50 mm Areia grossa	0,50. 0,25 mm Areia média	0,25. 0,062 mm Areia fina	< 0,062 mm Silte/Argila
PS01	31,55	11,11	8,75	10,35	16,5	21,7
PS02	0,66	2,04	9,15	33,25	37,8	17,1
PS03	2,35	3,71	9,36	26,58	33,9	24,1
PS04	2,04	10,13	17,19	24,61	26,94	19,08
PS05	9,45	61,96	8,34	4,53	4,81	10,91

Com base na distribuição granulométrica obtida de cada amostra, pode-se observar que o solo PS01 possui maior fração de grânulos com 31,55%, o solo PS02, PS03 e PS04 possuem maiores frações de areia fina com 37,8%, 33,9% e 26,94% respectivamente, e o solo PS05 possui maior fração de areia muito grossa com 61,96%. Na Figura 48 são apresentadas as distribuições das frações granulométricas de cada amostra estudada.

Figura 48 . Distribuição das frações granulométricas encontradas nas amostras de solo do entorno do RMB analisadas.

7.3.3 Resultados de matéria orgânica

Os resultados obtidos para matéria orgânica das amostras de solo podem ser observados na Tabela 34.

Tabela 34 . Resultados dos cálculos do teor de matéria orgânica em solo do entorno do RMB.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa inorgânica (g)	Massa orgânica (g)	M.I. (%)	M.O. (%)
PS01	2,000	1,902	0,098	95,100	4,900
PS02	2,000	1,945	0,055	97,250	2,750
PS03	2,000	1,910	0,090	95,500	4,500
PS04	2,000	1,875	0,125	93,750	6,250
PS05	2,000	1,757	0,243	87,850	12,150

Pelos resultados obtidos, foi possível observar que o teor de matéria orgânica variou de 2,75 a 12,15% nas amostras de solo. Normalmente o teor de matéria orgânica presente em solos se encontra na faixa de 2 a 6% (LAVEE & PARIENTE, 2000). O solo PS05 . Torre Atmosférica apresentou um teor de matéria orgânica maior do que o encontrado para as outras quatro amostras, indicando que esse ponto possui mais substâncias húmicas, que constituem de 70 a 80% da M.O. na maioria dos solos, e maior decomposição de resíduos vegetais (MOREIRA & SIQUEIRA, 2006). Na Figura 49 é ilustrado o teor de matéria orgânica presente nas amostras de solo analisadas.

Figura 49 . Distribuição do teor de matéria orgânica presente nas amostras de solo do entorno do RMB analisadas.

7.3.4 Resultados das análises cromatográficas para solo

Após a validação do método, as amostras de solo, coletadas nos quatro períodos distintos, foram submetidas a análise para identificação e quantificação dos HPAs. Os valores de concentração dos HPAs, em $\mu\text{g g}^{-1}$, obtidos pela média de três determinações mais a incerteza expandida, são apresentados nas Tabelas 35 e 36 e Figura 50.

Os resultados foram comparados com os valores da Resolução nº 454/12 do CONAMA. As concentrações destacadas em verde são valores abaixo dos limites de intervenção, e os valores destacados em amarelo são aqueles que se encontram entre os limites de intervenção e de investigação, portanto requer maior atenção.

Tabela 35 - Resultados das amostras de solo coletadas na região do RMB nas coletas de outubro/2016 e junho/2017 para os 5 pontos estudados.

Composto	LQ $\mu\text{g g}^{-1}$	Solo – Outubro/16					Solo – Junho/17					Valor de Intervenção	Valor de Investig. Residencial	Valor de Investig. Agrícola
		PS01	PS02	PS03	PS04	PS05	PS01	PS02	PS03	PS04	PS05			
Acenafileno	0,049	0,164± 0,004	0,121±0,003	< LQ	< LQ	0,04±0,01	0,033±0,004	0,062±0,003	< LQ	0,21±0,01	0,118±0,004	-	-	-
Fluoreno	0,010	0,058± 0,002	0,032±0,001	0,031±0,001	0,026±0,001	0,023±0,002	0,058±0,002	0,046±0,002	0,024±0,001	0,021±0,001	0,024±0,001	-	-	-
Acenafteno	0,099	0,77±0,02	0,40±0,01	0,49±0,02	0,35±0,01	0,39±0,02	0,91±0,03	0,50±0,01	0,29±0,02	0,72±0,02	0,50±0,02	-	-	-
Fenantreno	0,004	0,093± 0,002	0,028±0,001	0,043±0,002	0,035±0,002	0,029±0,002	0,096±0,002	0,034±0,001	0,021±0,001	0,050±0,002	0,032±0,001	3,3	40	15
Antraceno	0,002	0,0021± 0,0001	< LQ	< LQ	< LQ	0,0028± 0,0002	0,0081± 0,0004	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,039	-	-
Fluoranteno	0,005	0,013±0,001	0,065±0,003	0,093±0,003	0,089±0,003	0,039±0,002	0,025±0,001	0,067±0,002	0,047±0,005	0,157±0,005	0,069±0,002	-	-	-
Pireno	0,010	< LQ	0,46±0,01	1,16±0,03	0,48±0,01	0,42±0,01	< LQ	0,580±0,020	0,6±0,1	0,48±0,01	0,67±0,02	-	-	-
Criseno	0,005	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,012±0,001	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	8,1	-	-
Benzofl[fluoranteno]	0,002	0,025±0,001	< LQ	0,025±0,006	< LQ	< LQ	0,041±0,005	< LQ	0,009±0,002	< LQ	< LQ	-	-	-
Benzofl[fluoranteno]	0,002	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,020±0,002	< LQ	< LQ	< LQ	0,010±0,001	0,010±0,001	0,38	-	-
Benzofl[a]pireno	0,005	0,017±0,001	< LQ	0,022±0,002	< LQ	0,012±0,001	0,038±0,003	< LQ	0,015±0,003	< LQ	0,010±0,002	0,052	1,5	0,4
Dibenzo[a,h]antraceno	0,020	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,08	0,6	0,15
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,005	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,04±0,01	0,031	25	2
Benzofl[ghi]perileno	0,008	0,012±0,001	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,014±0,004	< LQ	< LQ	0,027±0,008	0,05±0,01	0,57	-	-

Tabela 36 . Resultados das amostras de solo coletadas na região do RMB nas coletas de outubro/2017 e dezembro/2017 para os 5 pontos estudados.

Composto	LQ µg g ⁻¹	Solo – Outubro/17					Solo – Dezembro/17					Valor de Intervenção	Valor de Investig. Residencial	Valor de Investig. Agrícola
		PS01	PS02	PS03	PS04	PS05	PS01	PS02	PS03	PS04	PS05			
Acenafileno	0.049	0,059±0,003	0,084±0,003	< LQ	0,10±0,01	0,08±0,01	0,114±0,004	0,057±0,003	< LQ	-	0,172±0,004	-	-	-
Fluoreno	0.010	0,051±0,002	0,045±0,003	0,024±0,001	0,023±0,002	0,031±0,001	0,061±0,001	0,045±0,002	0,027±0,002	-	0,020±0,001	-	-	-
Acenafteno	0.009	0,98±0,02	0,80±0,02	0,14±0,01	0,36±0,02	0,40±0,01	0,98±0,02	0,42±0,02	0,39±0,02	-	0,43±0,02	-	-	-
Fenantreno	0.004	0,069±0,001	0,047±0,001	0,025±0,001	0,036±0,001	0,030±0,001	0,095±0,002	0,038±0,002	0,027±0,001	-	0,019±0,001	3,3	40	15
Antraceno	0.002	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,0028±0,002	0,0038±0,0002	< LQ	< LQ	-	< LQ	0,039	-	-
Fluoranteno	0.005	0,012±0,001	0,096±0,003	0,027±0,003	0,072±0,003	0,060±0,002	0,038±0,002	0,045±0,002	0,104±0,003	-	0,061±0,002	-	-	-
Pireno	0.010	< LQ	0,81±0,03	0,36±0,03	0,50±0,01	0,48±0,01	< LQ	0,35±0,01	0,92±0,02	-	0,46±0,01	-	-	-
Criseno	0.005	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,0050±0,0005	< LQ	< LQ	-	< LQ	8,1	-	-
Benzo[b]fluoranteno	0.002	0,022±0,005	< LQ	0,005±0,001	< LQ	< LQ	0,040±0,010	< LQ	0,010±0,001	-	< LQ	-	-	-
Benzo[k]fluoranteno	0.002	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	-	< LQ	0,38	-	-
Benzo[a]pireno	0.005	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,035±0,002	< LQ	0,009±0,002	-	< LQ	0,052	1,5	0,4
Dibenz[a,h]antraceno	0.020	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	-	< LQ	0,08	0,6	0,15
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0.005	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	-	< LQ	0,031	25	2
Benzo[ghi]perileno	0.003	0,012±0,004	< LQ	0,015±0,004	< LQ	< LQ	0,015±0,004	< LQ	< LQ	-	< LQ	0,57	-	-

Figura 50 . Distribuições individuais dos HPAs contemplados na legislação nº 454/12 do CONAMA e seus respectivos limites de prevenção.

Avaliando individualmente a contribuição dos HPAs nos solos estudados, é possível afirmar que apenas o composto indeno[1,2,3-c,d]pireno apresentou concentrações acima do valor de intervenção estabelecido pela Resolução, de $0,031 \mu\text{g g}^{-1}$, mais especificamente no ponto PS05 . Torre Atmosférica para a coleta de jun/17, com $0,04 \mu\text{g g}^{-1}$.

Os resultados também foram divididos e avaliados por ponto de coleta e podem ser melhor observados nos gráficos das Figuras 51 a 54. Na Figura 51 são apresentados os resultados obtidos para o ponto PS01.

Figura 51 . Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ dos HPAs estudados nas amostras de solo PS01 durante os quatro períodos de coleta.

Na Figura 51 é possível observar que o composto acenafeno apresentou concentrações superiores à média dos demais HPAs estudados no ponto PS01 (Ginásio de Iperó) durante todo o período de estudo, variando entre $0,77 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,98 \mu\text{g g}^{-1}$.

Na Figura 52 são apresentados os resultados obtidos para o ponto PS02.

Figura 52 . Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ dos HPAs estudados nas amostras de solo PS02 durante os quatro períodos de coleta.

Conforme observado na Figura 52, observa-se que nenhum dos compostos estudados está acima dos valores orientadores do CONAMA e CETESB e de acordo com os resultados obtidos para cada HPA analisado no ponto PS02 (Torre meteorológica do CEA), apresentados na Figura 52, as concentrações dos mesmos são homogêneas, com exceção dos compostos acenafteno e pireno, e sem grandes variações durante o período de estudo. No ponto PS02 a concentração dos HPAs variou entre $0,028 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,81 \mu\text{g g}^{-1}$, onde os compostos que apresentaram a maiores concentrações foram o acenafteno ($0,40 \mu\text{g g}^{-1}$ a $0,80 \mu\text{g g}^{-1}$) e pireno ($0,35 \mu\text{g g}^{-1}$ a $0,81 \mu\text{g g}^{-1}$) em todo o período de estudo.

Na Figura 53 são apresentados os resultados das concentrações dos HPAs nas amostras de solo do ponto PS03 durante o período de estudo. O ponto PS03 da primeira coleta representa o solo da Fazenda Regina . Sarapuí, que posteriormente foi alterado a localização pelo PMRA-RMB para SABESP . Sarapuí.

Figura 53 . Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ dos HPAs estudados nas amostras de solo PS03 durante os quatro períodos de coleta.

Para o ponto PS03 (SABESP/Sarapuí), os resultados das concentrações obtidos para cada HPA, assim como para o ponto PS02, também não apresentaram nenhuma concentração acima dos limites estabelecidos, e as maiores concentrações foram encontradas para os compostos acenafteno ($0,14 \mu\text{g g}^{-1}$ a $0,49 \mu\text{g g}^{-1}$) e pireno ($0,36 \mu\text{g g}^{-1}$ a $1,16 \mu\text{g g}^{-1}$). Além disso, houve pouca variação nos valores entre os períodos de amostragem. A faixa de concentração desse ponto variou de $0,005 \mu\text{g g}^{-1}$ a $1,16 \mu\text{g g}^{-1}$.

Na Figura 54 são apresentados os resultados obtidos para o ponto PS04.

Figura 54 . Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ dos HPAs estudados nas amostras de solo PS04 durante os três períodos de coleta.

Em dezembro de 2017 o ponto PS04 (Sítio do Quito), não foi coletado pois o proprietário do local não autorizou a coleta na área. De acordo com os resultados das três coletas realizadas com suas devidas concentrações e incertezas associadas apresentados nas Tabelas 35 e 36 e ilustrados na Figura 54, ao comparar individualmente as concentrações dos HPAs no ponto PS04 é possível observar que os HPAs identificados apresentaram pouca variação das concentrações entre as coletas, em uma faixa de $0,010 \mu\text{g g}^{-1}$ e $0,72 \mu\text{g g}^{-1}$, e mais uma vez os compostos com maiores concentrações foram o acenafteno ($0,35 \mu\text{g g}^{-1}$ a $0,72 \mu\text{g g}^{-1}$) e o pireno ($0,48 \mu\text{g g}^{-1}$ a $0,50 \mu\text{g g}^{-1}$).

Na Figura 55 são apresentados os resultados obtidos para o ponto PS05 (Torre Atmosférica do RMB).

Figura 55 . Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ dos HPAs estudados nas amostras de solo PS05 durante os quatro períodos de coleta.

No ponto PS05 (Torre Atmosférica do RMB), o único composto que apresentou valor acima do limite estabelecido pela resolução CONAMA nº 420/09 foi o Indeno[1,2,3-cd]pireno da coleta de junho/17, que apresentou concentração de $0,04 \pm 0,01 \mu\text{g g}^{-1}$, portanto está acima do valor de prevenção que estabelece um limite de 0,031 para este composto. A faixa de concentração desse ponto variou de $0,0028 \mu\text{g g}^{-1}$ a $0,67 \mu\text{g g}^{-1}$, onde os maiores valores foram encontrados para os compostos acenafteno ($0,39 \mu\text{g g}^{-1}$ a $0,50 \mu\text{g g}^{-1}$) e pireno ($0,42 \mu\text{g g}^{-1}$ a $0,67 \mu\text{g g}^{-1}$).

De modo geral, em todos os pontos de solo os compostos com maiores concentrações foram o acenafteno e o pireno. A faixa de concentração encontrada para as amostras de solo variou de $0,0021 \pm 0,0001 \mu\text{g g}^{-1}$ a $1,16 \pm 0,03 \mu\text{g g}^{-1}$. Seguindo os parâmetros estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 420/09 todos os compostos contemplados nesta apresentaram concentrações abaixo dos valores de prevenção e investigação/intervenção, com exceção do indeno[1,2,3-c,d]pireno do ponto PS05, que apesar de estar acima do limite não foi um resultado muito excedente. Ao comparar os resultados entre as coletas não foi observado grandes variações das concentrações, mostrando que o comportamento dos HPAs estudados em solo nos cinco pontos de coleta em quatro períodos diferentes é

bastante homogêneo e constante, sugerindo que a fonte de emissão desses HPAs possa ser a mesma (BRITO, 2014).

Na Tabela 37 são apresentados, para nível de comparação, alguns trabalhos que também avaliaram a concentração de HPAs em matriz de solo.

Tabela 37 . Estudos realizados em outras localizações que visaram avaliar os níveis de HPAs em solos no Brasil e em outros países.

Locais avaliados	Níveis da HPAs determinados em solos em $\mu\text{g g}^{-1}$
O presente trabalho	0,0020 a 1,16
Fazenda Santa Isabela, Rodovia SP215, km 140 . São Carlos, SP (Cotta <i>et al.</i> , 2009)	0,002 a 17,18
Postos de combustível . RN (Anjos, 2012)	0,02 a 79,27
Próximo a indústria de biomassa . SC (Júnior, 2006)	0,035 a 0,948
Próximo as rodovias BR 277 e BR 376 . PR (Zanello & Melo, 2015)	1,5 a 27,3
Áreas rurais . China (Wang <i>et al.</i> , 2010)	0,032 a 1,475
Área fortemente industrializada . Turquia (Cetin, 2016)	0,061 a 6,726
Tráfego urbano . Índia (Suman <i>et al.</i> , 2016)	1,019 a 10,856

Ao comparar os resultados com os de trabalhos realizados próximos a rodovias, observa-se que os níveis de HPAs desta dissertação se encontram abaixo do normalmente avaliado em trabalhos semelhantes. Resultados de outros países possuem uma variável muito grande para efeito comparativo.

Na Tabela 38 são apresentadas as amplitudes das concentrações dos 14 HPAs em solo estudados nessa dissertação.

Tabela 38 . Faixas de concentrações em solo dos 14 HPAs avaliados em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Solos	
Compostos	Amplitude em $\mu\text{g g}^{-1}$
Acenaftileno	< 0,022 a 0,21
Fluoreno	< 0,010 a 0,061
Acenafteno	< 0,046 a 0,98
Fenantreno	< 0,004 a 0,096
Antraceno	< 0,002 a 0,081
Fluoranteno	< 0,005 a 0,157
Pireno	< 0,004 a 1,16
Criseno	< 0,005 a 0,012
Benzo[b]fluoranteno	< 0,003 a 0,41
Benzo[k]fluoranteno	< 0,001 a 0,020
Benzo[a]pireno	< 0,006 a 0,038
Dibenzo[a,h]antraceno	< 0,032
Indeno[1,2,3-c,d]íreno	< 0,007 a 0,04
Benzo[g,h,i]perileno	< 0,008 a 0,05

7.3.5 Avaliação das fontes de HPAs em solo

Segundo Brito (2014), os HPAs podem ser divididos em três grupos de acordo com a quantidade de anéis aromáticos presente em suas estruturas. A classificação dos HPAs está ilustrada na Tabela 39.

Tabela 39 . Classificação dos 14 HPAs estudados nesta dissertação de acordo com a quantidade de anéis aromáticos.

Classificação	Composto	Massa Molecular (g mol ⁻¹)
2 e 3 anéis	Acenaftileno	152
	Fluoreno	166
	Acenafteno	154
	Fenantreno	178
	Antraceno	178
4 anéis	Fluoranteno	202
	Pireno	202
	Criseno	228
5 e 6 anéis	Benzo[b]fluoranteno	252
	Benzo[k]fluoranteno	252
	Benzo[a]pireno	252
	Dibenzo[a,h]antraceno	278
	Benzo[g,h,i]perileno	276
	Indeno[1,2,3-c,d]pireno	276

Fonte: Brito, 2014.

Os perfis de distribuição dos HPAs presentes nas amostras de solo, em relação aos anéis aromáticos são apresentados na Figura 56.

Figura 56 . Representação gráfica da classificação dos HPAs analisados quanto ao número de anéis aromáticos.

Fonte: Autora da dissertação

Em termos percentuais, nota-se na Figura 56, que os grupos de HPAs com três anéis aromáticos (MM de 152 a 178 g mol⁻¹) representam em média aproximadamente 56% da composição de HPAs nas amostras de solo analisadas. O grupo de quatro anéis aromáticos (MM de 202 a 228 g mol⁻¹) representa em média cerca de 42%, e o grupo de cinco a seis anéis aromáticos (MM de 252 a 278 g mol⁻¹) representa em média cerca de 3%. HPAs de 2-3 anéis aromáticos, que possuem menor massa molecular, são encontrados em sua maioria na fase gasosa, e HPAs de 4-6 anéis são encontrados normalmente adsorvidos na superfície de particulados atmosféricos (Bourotte *et al.*, 2005 *apud* Brito, 2014), portanto, a maior parte dos HPAs encontrados neste estudo podem se deslocar em maiores distâncias da fonte poluidora comparados aos HPAs de maiores massas moleculares.

Como citado anteriormente nessa dissertação, é possível distinguir as fontes de origem dos HPAs com base nas composições das misturas encontradas calculando as razões diagnósticas entre alguns HPAs. Tomando como base estudos de Bundzinski *et al.*, 1997, Chen *et al.*, 2007, Soclo *et al.*, 2000, Mostafa *et*

al., 2003, Yunker *et al.*, 2002, e Readman *et al.*, 2002, estabelecidos na Tabela 40, utilizou-se esses critérios para a caracterização das fontes de origem dos HPAs estudados.

Tabela 40 . Razões diagnósticas selecionadas na literatura para determinar as fontes de emissões de HPAs.

Razão diagnóstica	Faixa limite	Origem	Referência
FE / ANT	> 15	Petrogênica	Budzinski <i>et al.</i> , 1997
	< 10	Pirolítica	
FLR / PI	< 1	Pirolítica (escapamento de motor a diesel)	Chen <i>et al.</i> , 2007
	> 1	Pirolítica (aerossóis)	
FLR / (FLR + PI)	< 0,4	Petrogênica	Yunker <i>et al.</i> , 2002
	> 0,4 e < 0,5	Combustão de petróleo	
	> 0,5	Pirolítica	
ANT / (ANT + FE)	< 0,1	Petrogênica	Yunker <i>et al.</i> , 2002
	> 0,1	Pirolítica	
IP / (IP + B[ghi]P)	< 0,2	Petrogênica	Yunker <i>et al.</i> , 2002
	> 0,2 e < 0,5	Combustão de petróleo	
	> 0,5	Combustão de biomassa	
FLR / (FLR + FE)	< 0,1	Petrogênica	Yunker <i>et al.</i> , 2002
	> 0,1	Pirolítica	
BMM / AMM	> 1	Petrogênica	Soclo <i>et al.</i> , 2000 Mostafa <i>et al.</i> , 2003.
	< 1	Pirolítica	

A seguir os resultados obtidos após a aplicação das razões diagnósticas entre os HPAs são apresentados na Tabela 41 e Figura 57.

Tabela 41 . Razões diagnósticas de HPAs aplicadas aos resultados de solo para inferir sobre as suas origens.

Ponto/Razão		Fenantreno/ Antraceno	Fluoranteno/ Pireno	Fluoranteno/ (Fluoranteno +Pireno)	Antraceno/ (Antraceno+ Fenantreno)	Fluoranteno/ (Fluoranteno + Fenantreno)	BMM/AMM
PS01	out/16	44,29			0,02	0,12	16,17
	jun/17	11,85			0,08	0,21	7,30
	out/17					0,15	15,21
	dez/17	25,00			0,04	0,29	7,9
PS02	out/16		0,14	0,12		0,70	1,11
	jun/17		0,12	0,10		0,66	0,99
	out/17		0,12	0,11		0,67	1,08
	dez/17		0,13	0,11		0,54	1,41
PS03	out/16		0,08	0,07		0,68	0,43
	jun/17		0,08	0,07		0,69	0,50
	out/17		0,08	0,07		0,52	0,46
	dez/17		0,11	0,10		0,79	0,43
PS04	out/16		0,19	0,16		0,72	0,72
	jun/17		0,33	0,25		0,76	1,49
	out/17		0,14	0,13		0,67	0,91
PS05	out/16	10,36	0,09	0,08	0,09	0,57	0,96
	jun/17		0,10	0,09		0,68	0,80
	out/17	10,71	0,13	0,11	0,09	0,67	1,01
	dez/17		0,13	0,12		0,76	1,23

Origem Petrogênica

Origem Pirolítica

Figura 57 . Gráficos de razões diagnósticas dos HPAs distribuídos por pontos e períodos de coleta.

Os resultados observados para a razão diagnóstica entre compostos de baixa massa molecular e alta massa molecular (BMM/AMM) indicam, em sua maioria, que os HPAs são de origem petrogênica, pois os HPAs de BMM estiveram predominantes em relação aos HPAs de AMM. Também foi observado que a razão fluoranteno/pireno apresentou todos os resultados abaixo de 1,0, qualificando fontes provenientes de escapamentos de motor a diesel, reafirmando a predominância de fontes pirolíticas na área de estudo.

De modo geral, ao analisar a Tabela 41 e gráficos da Figura 57, observa-se uma mistura quase equilibrada de aportes petrogênicos e pirolíticos, porém, ainda há o predomínio de fontes que sugerem a origem pirolítica. É possível deduzir

que os HPAs presentes nos solos da área estudada são originários tanto de fontes pontuais como difusas. Algumas fontes possíveis são: emissão veicular proveniente da combustão de diesel e gasolina; queima de carvão, madeira e outros materiais orgânicos.

7.4 Resultados para amostras de sedimento

Os parâmetros físico-químicos analisados para sedimento foram os mesmos analisados em solo, ou seja, pH, granulometria e matéria orgânica, conforme métodos de análises descritos no item 6.6.5 6.6.6 e 6.6.7. Os resultados destes parâmetros analisados são apresentados a seguir.

7.4.1 Resultados de potencial Hidrogeniônico para sedimentos

A Tabela 42 apresenta os resultados obtidos na análise química da determinação do pH e pH nas amostras de sedimento.

Tabela 42 . Resultados da determinação do pH em amostras de sedimento do entorno do RMB.

Amostras	KCL 1 mol L ⁻¹		H ₂ O		pH
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	(pH _{KCl} . pH _{H2O})
PC2	5,60	0,04	6,3	0,2	-0,7
P6	4,93	0,03	6,2	0,1	-1,27
P7	5,22	0,04	6,1	0,01	-0,88
P8	4,90	0,02	6,0	0,1	-1,10

É possível observar na Tabela 42 que os sedimentos do rio Sorocaba (P7 e P8) e ribeirão do Ferro (PC2 e P6) apresentam caráter ácido, variando na faixa de 4,90 a 5,60 em solução de KCl, e de 6,0 a 6,3 em solução aquosa. O pH para todas as amostras apresentou resultados negativos, assim como para solo, portanto indicando que prevalecem cargas negativas dos coloides presentes nos sedimentos. Na literatura não há estudos para efeito comparativo de pH em sedimentos dos dois corpos d'água. Na Figura 58 são apresentados os perfis da variação do pH das amostras de sedimento.

Figura 58 . Perfis de pH médio nas amostras de sedimento do entorno do RMB analisadas em soluções de KCl e água.

7.4.2 Resultados de análise granulométrica para sedimento

Na Tabela 43 são apresentados os resultados obtidos para a classificação granulométrica das amostras de sedimento.

Tabela 43 . Classificação granulométrica resultante das amostras de sedimento do entorno do RMB.

Amostra	Fração Granulométrica (%)					
	> 2 mm Grânulo	2. 1 mm Areia muito grossa	1. 0,50 mm Areia grossa	0,50. 0,25 mm Areia média	0,25. 0,062 mm Areia fina	< 0,062 mm Silte/Argila
PC2	17,32	14,98	18,64	22,35	16,93	9,79
P6	0,51	1,12	2,43	7,20	29,10	59,64
P7	8,29	14,18	12,85	10,63	24,18	29,86
P8	13,16	18,70	15,66	10,44	13,10	28,93

Com base na distribuição granulométrica obtida de cada amostra, pode-se observar que o sedimento PC2 possui maior fração de areia média com 22,35%, o sedimento P6, P7 e P8 possuem maiores frações de silte + argila com 59,64%, 29,86% e 28,93% respectivamente. A presença em sua maioria de silte e argila nas amostras de sedimento é importante, pois os contaminantes orgânicos e inorgânicos estão associados à fração mais fina devido à área superficial, portanto

é possível que os sedimentos dos pontos P6, P7 e P8 possuam grande potencial a bioacumulação de contaminantes.

Na Figura 59 são apresentadas as distribuições das frações granulométricas de cada amostra de sedimento estudada.

Figura 59 - Distribuição das frações granulométricas encontradas nas amostras de sedimento do entorno do RMB.

7.4.3 Resultados de matéria orgânica em sedimento

Os resultados obtidos para matéria orgânica das amostras de sedimento podem ser vistos na Tabela 44.

Tabela 44 . Resultados dos cálculos do teor de matéria orgânica nas amostras de sedimento do entorno do RMB.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa inorgânica (g)	Massa orgânica (g)	M.I. (%)	M.O. (%)
PC2	2,02	1,89	0,13	93,4	6,6±0,1
P6	2,02	1,90	0,12	98,5	1,5±0,1
P7	2,02	1,83	0,19	90,8	9,2±0,1
P8	2,03	1,81	0,22	89,2	10,8±0,3

Pelos resultados obtidos na Tabela 44 foi possível observar que o teor matéria orgânica presente nas amostras de sedimento variou de 1,5 a 10,8%, sendo o maior teor encontrado no ponto P8 (PAS3) . Rio Sorocaba, a montante do ponto de descarga do Ribeirão do Ferro, após o ponto de descarga do rio Ipanema. Esse maior valor, comparado aos encontrados no restante das amostras pode ser justificado pelo fato desse ponto amostral apresentar a presença de fezes de capivara, plantações de cana, laranja e milho no seu entorno, e também mata densa em suas margens, portanto aumentando a decomposição de resíduos tanto animais quanto vegetais (STELLATO, 2017).

Na Figura 60 é apresentada a distribuição de matéria orgânica nas amostras de sedimentos analisadas.

Figura 60 . Distribuição do teor de matéria orgânica analisada em amostras de sedimento do entorno do RMB.

Esteves (1998) classifica sedimentos com teores de M.O. acima de 10% como orgânicos, e sedimento com teores de M.O. menores que 10% como inorgânicos ou minerais, portanto, seguindo essa classificação, as amostras PC2, P6 e P7 são de sedimentos inorgânicos e a amostra P8 é um sedimento orgânico.

7.4.4 Resultados de análise cromatográfica para sedimento

As amostras de sedimento coletadas foram analisadas de acordo com a metodologia descrita no item 6.2. Os resultados apresentados na Tabela 45 foram obtidos pela média de três determinações mais a incerteza expandida. Os resultados foram comparados com os valores da Resolução nº 454/2012 que são semelhantes aos adotados pela legislação canadense de qualidade de sedimento TEL (*Threshold Effects Levels*) e PEL (*Probable Effect Levels*). O Nível 1, ou TEL, é o limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota. O Nível 2, ou PEL, é o limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota.

Na Tabela 45, os resultados destacados em verde são os valores abaixo do nível 1 (TEL), em amarelo os valores estão entre o TEL e o PEL e em vermelho acima do nível 2, portanto requer mais atenção.

Conforme a Figura 61 e Tabela 45, os resultados das concentrações individuais dos HPAs nos sedimentos do rio Sorocaba e ribeirão do Ferro foram comparados com os Valores-Guia de Qualidade de Sedimento TEL e PEL estabelecidos pela *Canadian Council of Ministers of the Environment* . CCME (2002).

Tabela 45 - Resultados das amostras de sedimento coletadas na região do RMB nas 4 coletas avaliadas para os 4 pontos estudados

Composto	LQ µg g ⁻¹	Sedimento - Outubro/16				Sedimento - Junho/17				Sedimento - Outubro/17				Sedimento - Dezembro/17				TEL	PEL
		PC2	P6	P7	P8	PC2	P6	P7	P8	PC2	P6	P7	P8	PC2	P6	P7	P8	Nível 1	Nível 2
Acenafileno	0,027	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,08±0,01	< LQ	0,094±0,04	0,10±0,01	< LQ	< LQ	0,35±0,01	0,102±0,005	< LQ	< LQ	0,17±0,01	< LQ	0,006	0,128
Fluoreno	0,008	0,013±0,003	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,012±0,001	0,015±0,001	0,054±0,002	0,067±0,001	0,073±0,004	0,063±0,001	0,021	0,144
Acenafeno	0,050	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,4±0,1	0,11±0,01	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,09±0,01	0,37±0,01	0,37±0,02	0,35±0,01	0,36±0,01	0,007	0,089
Fenantreno	0,004	< LQ	0,015±0,004	< LQ	0,07±0,01	0,016±0,002	0,013±0,001	0,17±0,02	0,06±0,01	0,005±0,001	0,008±0,001	0,078±0,002	0,033±0,001	0,055±0,002	0,047±0,002	0,16±0,01	0,122±0,004	0,042	0,515
Antraceno	0,001	< LQ	0,013±0,002	< LQ	0,015±0,002	< LQ	< LQ	0,016±0,003	0,004±0,001	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,0045±0,0009	0,0039±0,0008	< LQ	0,0028±0,0006	0,047	0,245
Fluoranteno	0,006	< LQ	0,07±0,01	< LQ	0,06±0,01	< LQ	< LQ	0,12±0,01	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,14±0,02	< LQ	0,016±0,004	0,029±0,004	0,111	2,355
Pireno	0,007	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,39±0,01	0,185±0,004	0,52±0,02	0,61±0,01	< LQ	0,17±0,01	0,20±0,02	0,17±0,01	2,13±0,14	< LQ	2,6±0,2	< LQ	0,053	0,875
Criseno	0,004	0,010±0,001	0,026±0,001	< LQ	0,024±0,001	< LQ	< LQ	0,039±0,002	0,007±0,001	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,008±0,003	0,021±0,004	0,057	0,962
Benzo[b]fluoranteno	0,003	0,51±0,05	< LQ	0,13±0,02	< LQ	< LQ	0,009±0,001	< LQ	0,11±0,01	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,022±0,001	0,016±0,001	0,022±0,002	0,023±0,001	-	-
Benzo[k]fluoranteno	0,004	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,039±0,003	0,025±0,002	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,008±0,005	< LQ	0,003±0,001	< LQ	-	-
Benzo[a]pireno	0,006	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,016±0,001	< LQ	0,051±0,005	0,031±0,002	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,023±0,002	< LQ	0,033±0,002	0,028±0,001	0,032	0,782
Dibenzo[a,h]antraceno	0,032	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,006	0,135
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,007	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,007±0,001	0,012±0,001	-	-
Benzo[ghi]perileno	0,014	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,27±0,05	0,13±0,01	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,21±0,01	0,12±0,01	-	-
Somatória dos HPAs		0,53	0,12	0,13	0,17	0,50	0,61	1,43	1,07	0,06	0,18	0,69	0,41	2,81	0,50	3,65	0,83	1,00	4,00

Figura 61 . Gráficos das distribuições individuais dos HPAs que são contemplados na legislação nº 420/09 do CONAMA, baseado nos

Avaliando individualmente a contribuição dos HPAs nos sedimentos, é possível afirmar que os compostos que apresentaram concentração apenas acima do limite estabelecido por TEL (nível 1) e, portanto, são esperados efeitos adversos à biota ocasionalmente, foram: acenaftileno (PC2, P7 e P8 . jun/17; P8 . out/17 e dez/17), fluoreno (todos os pontos . dez/17), acenafteno (PC2 e P7 . out/17), fenantreno (P8 . out/16; P7 e P8 . jun/17; P7 . out/17; todos os pontos . dez/17), fluoranteno (P7 . jun/17; PC2 . dez/17), pireno (todos os pontos . jun/17; P6, P7 e P8 . out/17) e benzo[a]pireno (P7 . jun/17 e dez/17).

Os compostos que apresentaram concentrações acima do limite de PEL (nível 2) e, portanto, há maior probabilidade de efeitos adversos à biota foram: acenaftileno (P7 . out/17 e dez/17), acenafteno (P6 e P7 . jun/17; P8 . out/17; todos os pontos . dez/17) e pireno (PC2 e P7 . dez/17). Os resultados encontrados para antraceno e criseno, não estavam acima de nenhum dos dois limites estabelecidos de TEL e PEL.

É possível observar que a partir de junho de 2017 alguns compostos começaram a apresentar concentrações acima do limite estabelecido por PEL (nível 2), como foi o caso do acenaftileno (P7 . outubro e dezembro/17), acenafteno (P6 e P7 . junho/17, P8 . outubro/17, e em todos os pontos de dezembro/17), e, pireno (PC2 e P7 . dezembro/17). Esse é um fato que deve ser considerado na avaliação da área, pois pode indicar uma contaminação crescente ao longo do tempo, provavelmente ao aumento no fluxo de veículos próximo à área de instalação do RMB durante os períodos de coleta, e devido a variação sazonal visto que junho é um mês seco e sem precipitações, dificultando a dispersão dos poluentes.

Os VGQS são usados como ferramentas iniciais para guiar os estudos e não como valores definitivos de toxicidade, devendo ser usado também outros critérios para definir a qualidade dos sedimentos (BRITO, 2014).

Os resultados também foram divididos e avaliados por ponto de coleta e podem ser melhor observados nos gráficos das Figura 62 a Figura 65.

Figura 62 . Representação gráfica dos resultados obtidos para as amostras de sedimento coletadas na região do RMB nas 4 coletas avaliadas para o ponto PC2.

Figura 63 . Representação gráfica dos resultados obtidos para as amostras de sedimento coletadas na região do RMB nas 4 coletas avaliadas para o ponto P6 (PAS1).

Figura 64 . Representação gráfica dos resultados obtidos para as amostras de sedimentos coletadas na região do RMB nas 4 coletas avaliadas para o ponto P7 (PAS2).

Figura 65 . Representação gráfica dos resultados obtidos para as amostras de sedimento coletadas na região do RMB nas 4 coletas avaliadas para o ponto P8 (PAS3).

Ao comparar os resultados de junho de 2017 com os obtidos na primeira coleta é possível observar um aumento nas concentrações de alguns HPAs onde alguns desses apresentaram valores acima dos limites estabelecidos. Esse aumento das concentrações pode ser justificado devido a variação sazonal, pois o mês de junho é caracterizado por ser mais seco e com menor precipitação de chuvas, dificultando a dispersão dos poluentes.

Outra forma de avaliar a qualidade dos sedimentos estudados é por meio da somatória das concentrações dos 14 HPAs. A Figura 66 apresenta os gráficos da somatória dos HPAs, em $\mu\text{g g}^{-1}$, avaliados nas amostras de sedimento com os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 420/09, onde TEL (nível 1) = $1,00 \mu\text{g g}^{-1}$ e PEL (nível 2) = $4,00 \mu\text{g g}^{-1}$.

Figura 66 . Somatória dos 14 HPAs em $\mu\text{g g}^{-1}$ nas amostras de sedimento da região do RMB analisadas entre 2016 e 2017, indicando os limites de TEL e PEL.

A faixa de concentração da soma dos HPAs estudados variou de 0,06 a $3,65 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, em outubro de 2017 (PC2) e em dezembro de 2017 (P7). Ao observar os gráficos é possível observar que há um aumento nas concentrações com o decorrer dos períodos de amostragem, onde em outubro de 2016 foram encontradas as menores concentrações, com exceção do PC2, e em dezembro de 2017 foram encontradas as maiores concentrações para todos os

pontos. Também foi identificado que nas coletas de junho/17 (P7 e P8) e dezembro/17 (PC2 e P7) a somatória dos HPAs estão acima de TEL ($1,00 \mu\text{g g}^{-1}$), nível abaixo do qual os efeitos às comunidades biológicas aquáticas são pouco prováveis (CCME, 2002; BRASIL, 2016). Apesar disso, as concentrações encontradas em todos os pontos de amostragem durante o período de estudo não ultrapassaram os limites de PEL, de $4,00 \mu\text{g g}^{-1}$.

Embora os valores de somatória dos HPAs não tenham excedido o PEL (nível 2) estabelecido na legislação, é importante que se tenha uma maior atenção à área.

A Tabela 46 apresenta os níveis da soma dos HPAs deste trabalho comparados aos resultados de trabalhos que avaliaram HPAs presentes em sedimentos em outras regiões.

Tabela 46 . Comparação dos valores da somatória de HPAs, em $\mu\text{g g}^{-1}$, com outros trabalhos no Brasil e em outros países.

Locais avaliados	Níveis da HPAs determinados em sedimentos em $\mu\text{g g}^{-1}$
O presente trabalho	0,11 a 3,18
Represa Parque Pedroso, Santo André . SP (Brito, 2014)	0,46 a 2,82
Baía de Guanabara . RJ (Meniconi, 2007)	0,4 a 58,44
Rio Gomti . Índia (Malik et al., 2011)	0,0052 a 3,723
Rio Paraguaçu . BA (Santos et al., 2018)	0,621 a 0,943
Lago Chapala . México (Ontiveros-Cuadras et al., 2018)	0,095 a 1,482
Rio Brisbane . Austrália (Duodu et al., 2017)	0,148 a 3,079

Na Tabela 47 são apresentadas as amplitudes das concentrações dos 14 HPAs estudados nessa dissertação.

Tabela 47 . Faixas de concentrações dos 14 HPAs avaliados em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Compostos	Amplitude em $\mu\text{g g}^{-1}$
Acenaftileno	< 0,027 a 0,35
Fluoreno	< 0,008 a 0,073
Acenafteno	< 0,050 a 0,4
Fenantreno	< 0,004 a 0,17
Antraceno	< 0,001 a 0,016
Fluoranteno	< 0,006 a 0,14
Pireno	< 0,007 a 2,6
Criseno	< 0,004 a 0,039
Benzo[b]fluoranteno	< 0,003 a 0,51
Benzo[k]fluoranteno	< 0,004 a 0,039
Benzo[a]pireno	< 0,006 a 0,051
Dibenzo[a,h]antraceno	< 0,032
Indeno[1,2,3-c,d]íreno	< 0,007 a 0,012
Benzo[g,h,i]perileno	< 0,014 a 0,27

7.4.5 Avaliação das fontes de HPAs em sedimento

Assim como realizado em solo, as razões diagnósticas foram aplicadas para se obter maiores informações sobre as fontes de origem dos HPAs. Na Tabela 48 e Figura 67 são apresentados os resultados obtidos após a aplicação das razões diagnósticas entre os HPAs.

Tabela 48 . Resultados das razões diagnósticas dos HPAs utilizadas para inferir sobre sua origem.

Ponto/Razão		Fenantreno /Antraceno	Fluoranteno/ Pireno	Fluoranteno/ (Fluoranteno + Pireno)	Antraceno/ (Antraceno + Fenantreno)	Fluoranteno/ (Fluoranteno + Fenantreno)	BMM/AMM
Ribeirão do Ferro	out/16	1,15		1,0	0,46	0,82	0,07
	jun/17						0,85
	out/17	8,67			0,10		0,70
	dez/17	12,14	0,07	0,06	0,08	0,58	0,41
Rio Sorocaba	out/16	4,67		1,00	0,18	0,46	0,40
	jun/17	11	0,11	0,10	0,08	0,35	0,28
	out/17	39,64			0,02		1,98
	dez/17	100,71	0,02	0,02	0,0098	0,14	0,43

Origem Petrogênica

Origem Pirolítica

Figura 67 . Resultados da avaliação das razões diagnósticas dos HPAs distribuídos entre períodos de coleta.

Como foi possível observar na Tabela 49 e Figura 67, ao aplicar as razões diagnósticas aos resultados de sedimento percebe-se que há uma mistura de fontes de origem na área avaliada (aportes petrogênicos e pirolíticos), porém é visível a predominância de razões sugerindo fontes pirolíticas.

O resultado encontrado para a razão BMM/AMM indica, em sua maioria, que os HPAs são de origem pirolíticas, pois há o predomínio de HPAs de alta massa molecular (AMM), onde a razão BMM/AMM é menor que 1, com exceção da coleta de outubro de 2017 para os pontos do Rio Sorocaba, que apresentou razão maior que 1, sugerindo que a fonte é petrogênica.

A razão fluoranteno/pireno quando menor que 1,0 qualifica como fonte originária os escapamentos de motor a diesel, característico de pirólise. Neste

estudo todos os resultados calculados para esta razão apresentaram valores menor que 1,0 e, portanto, mais uma vez confirmando a origem pirolítica dos HPAs.

Na Figura 68 é ilustrada a distribuição dos HPAs em relação aos anéis aromáticos que compõem suas estruturas.

Figura 68 . Distribuição dos HPAs estudados por quantidade de anéis aromáticos presentes em suas estruturas.

Ao analisar a Figura 68 é possível observar o predomínio de 4 ou mais anéis aromáticos, com exceção da coleta de out/17 para o rio Sorocaba. A homogeneidade da distribuição de anéis comparando ambos os corpos hídricos, pode indicar que a fonte poluidora é a mesma. O predomínio de HPAs de 4 ou mais anéis sugere que esses HPAs provavelmente alcançaram os sedimentos estudados por fontes de poluição presentes em pequena escala (Brito, 2014).

Além das razões diagnósticas, a ocorrência de crisenos, presente em $\frac{3}{4}$ dos períodos de coleta, pode indicar fontes de combustão de óleo industrial, emissão veicular de gasolina e de incineradores (YANG *et al.*, 1998; FANG *et al.*, 2004 *apud* Brito, 2014).

7.5 Avaliação estatística da correlação dos resultados de HPAs em sedimento e solo

Nas Figuras 69 e 70 são apresentados os dendrogramas resultantes da análise estatística de agrupamento hierárquico, análise cluster, para as amostras de sedimento e solo, obtidos por meio da utilização do Software Statistica 13.3.

Figura 69 - Dendrograma de linkagem *cluster* para somatória dos HPAs dos resultados de sedimentos nas 4 coletas para todos os pontos.

Na Figura 69, referente aos resultados de sedimento, observa-se que os agrupamentos são coerentes, visto que os pontos que se correlacionam semelhantes são nos mesmos corpos d'água, PC2 e P6 no ribeirão do Ferro, P7 e P8 no rio Sorocaba.

Figura 70 - Dendrograma de linkagem *cluster* para somatória dos HPAs dos resultados de solos nas 4 coletas para todos os pontos.

Na Figura 70, referente aos resultados de solo, observa-se que os pontos PS05 e PS04 têm uma correlação, embora sejam distantes, provavelmente pelas baixas concentrações em ambos na maior parte do ano. O PS03, é um ponto mais distante, portanto é coerente que se destaque entre todos. Já os pontos PS01 e PS02 são áreas com maior movimento no seu arredor, porém com características bem diferentes, o que pode justificar este perfil.

8 CONCLUSÃO

A partir dos objetivos propostos nesta dissertação foi possível concluir que:

1. Os resultados para validação do método para a matriz de solo demonstraram que a metodologia forneceu confiabilidade estatística aos dados, pois o método apresentou ótima seletividade, linearidade, exatidão e precisão. Os limites de detecção e quantificação alcançados são coerentes com os limites necessários para a análise em nível de traço, portanto, é adequada para a determinação de 14 dos 16 HPAs majoritários em amostras de solo na faixa de $\mu\text{g g}^{-1}$. As recuperações obtidas para os 14 HPAs estudados estão dentro da faixa recomendada pela literatura e, portanto, são satisfatórias;
2. Os resultados de revalidação do método original para matriz de sedimento demonstraram que a metodologia continua fornecendo confiabilidade estatística aos dados, além de ter sido possível melhorar os resultados para alguns parâmetros como Limite de Quantificação e Recuperação;
3. As amostras de solo analisadas apresentaram baixas concentrações em relação à Resolução CONAMA nº 420/09 e DD da CETESB nº 256/16, indicando que o solo do entorno da área de instalação do RMB ainda se encontra preservado em relação aos 14 HPAs estudados;
4. Pela avaliação das amostras de sedimento coletadas nas quatro coletas, foi possível constatar um aumento nas concentrações de HPAs ao longo do período de estudo. Em comparação com os valores da primeira coleta em outubro de 2016, onde os valores estavam abaixo do legislado pela resolução CONAMA nº 454/12, já em 2017 foram observados que alguns resultados obtidos estiveram acima do limite estabelecido como o limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota, principalmente para os compostos acenaftileno, acenafteno e pireno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17025**: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de calibração e ensaio, 2017.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos . Classificação. 2004.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13600:1996**: Solo - Determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440°C - Método de ensaio. 1996.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7217**: Agregados . Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro. 1987.

ADAME, G. **Desenvolvimento e validação de método para a extração e quantificação de compostos fenólicos em sedimento. Estudo de caso: Reservatório Guarapiranga, SP**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução RDC nº 166**, 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução RE nº 899**, 2003.

AHMED, M. M.; DOUMENQ, P.; AWALEH, M. O.; SYAKTI, A. D.; ASIA, L.; CHIRON, S. Levels and sources of heavy metals and PAHs in sediment of Djibouti-city (Republic of Djibouti). **Marine Pollution Bulletin**, 2017.

ALMEIDA, F. V. **Base técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes**. 2003. 114f. Tese (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. 2003.

AMORIM, M. S. N. Classificação de substâncias tóxicas persistentes através de indicadores obtidos por modelos ambientais de multimeios. **Relatório final de pesquisa**. Rio de Janeiro. 2012.

ANA/CETESB . Agência Nacional de Águas/ Companhia Ambiental do Estado de São Paulo . CETESB, 2011. Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras. Disponível em: <<http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2012/GuiaNacionalDeColeta.pdf>>. Acesso em: 01 jan. 2018.

ANDERSON, K. E.; KADLUBAR, F. F.; KULLDORFF, M.; HARNACK, L.; GROSS, M.; LANG, N. P.; BARBER, C.; ROTHMAN, N.; SINHA, R. **Short Communication Dietary Intake of Heterocyclic Amines and Benzo(a)Pyrene: Associations with Pancreatic Cancer**. v. 14, n. September, p. 2261-2266, 2005.

ANJOS, R.B. **Avaliação de HPA e BTEX no Solo e Água Subterrânea, em Postos de Revenda de Combustíveis: Estudo de Caso na Cidade de Natal-RN.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Ciências e Engenharia de Petróleo, 2012.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos Oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água É An Interdisciplinary Journal of Applied Science**. v. 11. n. 2. 2016.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I.S.; BRUNS, R.E. Planejamento e otimização de experimentos. 2.ed., Campinas, Editora da Unicamp, 1996.

BICUDO, C. E. M.; TUNDISI, J. G.; SCHEUENSTUHL, M. C. B. Águas do Brasil: análises estratégicas. São Paulo, SP: Instituto de Botânica, 2010.

BICUDO, C.E.M.; BICUDO, D. C. **100 anos da Represa Guarapiranga: lições e desafios.**/ Carlos Eduardo de Mattos Bicudo, Denise de Campos Bicudo (organizadores). . Curitiba: CRV, 2017 Cap. 9, Principais contaminantes na represa Guarapiranga: condições pretéritas e recentes. p. 281-308.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BISPO, J. R. L. **Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água produzida por extração em fase sólida e cromatografia gasosa com detector de ionização por chama.** Dissertação (Mestrado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe. 2005.

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**, Amsterdam, v.52, n. 8, p. 942-956, 2006.

BOURETTE, C.; FORTI, M. C.; TANIGUCHI, S.; BICEGO, M. C.; LOTUFO, P. A. *A winter line study of PHAs in fine and coarse aerosol in São Paulo city, Brazil.* **Atmosp. Env.** v. 39, p. 3799-3811, 2005.

BRASIL. Fontes Fixas. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/fontes-fixas>>>. Acesso em: 26 de Abr. de 2018.

BRASIL. Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo. **Decreto Estadual n. 59.263**, de 5 de junho de 2013. Diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas. Disponível em: <<<https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/2013/decreto-59263-05.06.2013.html>>> Acesso em: 13 de janeiro de 2018.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução n. 454**, D.O.U., de 08 de novembro de 2012. Brasília.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução n. 420**, D.O.U., de 28 de dezembro de 2009. Brasília.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução n. 001**, D.O.U., de 23 de janeiro de 1986, Brasília.

BRITO, C. F. **Avaliação dos efeitos da construção do rodanel na qualidade da água e sedimento da represa do Parque Pedroso, Santo André-SP. Estudo geoquímico de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), metais e elementos traço com vistas ao abastecimento público.** 2014. Tese de Doutorado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

BRITO, C.F. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em sedimentos. Avaliação da Represa do Parque Pedroso, Santo André, SP.** Dissertação de Mestrado . IPEN/ USP, 2009.

BROLLO, M. J.; FERREIRA, C. J. Indicadores de desastres naturais no Estado de São Paulo. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE, XI, 14 A 17/10/2009, Águas de São Pedro, SP. **Anais**, Sociedade Brasileira de Geologia, 2009. p. 125.

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

BUSSAB, W.O. Análise de variância e de regressão: uma introdução. In: Métodos Quantitativos, 2.ed., São Paulo, Atual, 1988.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. Canadian Sediment Quality Guidelines For The Protection of Aquatic Life: Summaryy Tables. Updated. In: **Canadian Environmental Quality Guidelines**, 1999, Winnipeg. 2002.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT (CCME). Canadian Water Quality Guidelines, prepared by the Task Force on Water Quality Guidelines of the Canadian Council of Ministers of the Environment, **Eco-Health Branch**, Ottawa, Ontario, Canada. 1992.

CAO, Y.; YANG, B.; SONG, Z.; WANG, H.; HE, F.; HAN, X. *Wheat straw biochar amendmets on the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soil.* **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 130, p. 248-255, 2016.

CARUSO, M. S. F.; ALABURDA, J. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos . benzo(a)pireno: uma revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**. v. 67, n. 1, p. 1-27, 2008.

CAVALCANTE, R.M. FILHO, N.S.M., VIANA, R.B., OLIVEIRA, I.R.N., NASCIMENTO, R.F., SILVEIRA, E.R., FREIRE, G.S.S. Utilização da extração em fase sólida (SPE) na determinação de hidrocarbonetos aromáticos em matrizes aquosas ambientais. **Química Nova**, São Paulo v. 30, n. 3, p. 560-564. 2007

CENTRO DE PESQUISAS METEOROLOGICAS E CLIMÁTICAS APLICADAS A AGRICULTURA - CEPAGRI Meteorologia UNICAMP. **Clima dos municípios Paulistas**. Cidade Universitária "Zeferino Vaz" Campinas SP, 2018. [Online]. Disponível em: <http://www.cpa.unicamp.br/outrasinformacoes/clima_muni_243.html>. Acesso em 29 ago. 2018.

CETIN, B. *Investigation of PAHs, PCBs and PCN in soils around a heavily industrialized area in Kocaeli, Turkey: Concentrations, distributions, sources and toxicological effects*. **Science of the Total Environment**, v. 560-561, p. 160-169, 2016.

CHAKRAVARTI, D.; VENUGOPI, D.; MAILANDER, P. C.; MEZA, J. L.; HIGGINBOTHAM, S.; CAVALIERI, E. L.; ROGAN, E. G. *The role of polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts in inducing mutations in mouse skin*. **Mutation Research**. v. 649, p. 161-178, 2008.

CHEN, H. W. Distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in household drinking water. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. 2007.

CIOLA, R. Fundamentos da cromatografia a líquido de alto desempenho: HPLC. São Paulo: Edgard Blücher, 1998. 179p.

CLAESSEN, M. E. C. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos. EMBRAPA, 1997, p. 83.

CLIMATEMPO. **Climatologia: Iperó É SP**. [Online]. Disponível em: <<https://www.climatepo.com.br/climatologia/456/iperio-sp>>. Acesso em: 14 de ago. de 2018.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L. Introdução a métodos cromatográficos. 7 ed. Campinas: Universidade de Campinas, 1997. 279p.

COLOMBO, M.; CAVALCA, L.; BERNASCONI, S.; ANDREONI, V. *Bioremediation of polyaromatic hydrocarbon contaminated soils by native microflora and bioaugmentation with *Sphingobium chlorophenolicum* strain C3R . a feasibility study in solid and slurry phase microcosms*. **Int. Biodeterior. Biodegrad.** v. 65, p. 191-197, 2011.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR-CNEN. Diretoria de pesquisa e desenvolvimento Reator Multipropósito Brasileiro . IPEN. **Programa de Monitoração Radiológica Ambiental Pré-Operacional do RMB (PMRA)**. São Paulo, 2012.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO . CETESB. **Qualidade do Solo**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/solo/poluicao/>>. Acesso em: 27 de set 2018.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Relação de Áreas Contaminadas. 2018. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/relacao-de-areas-contaminadas/>>. Acesso em: 26 de fev. de 2018.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Ficha de Informação Toxicológica: Naftaleno. 2017a. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Naftaleno.pdf>>. Acesso em: 22 de jun. de 2018.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade da Águas Interiores no Estado de São Paulo**. 2017b. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2018/06/Relat%C3%B3rio-de-Qualidade-das-%C3%81guas-Interiores-no-Estado-de-S%C3%A3o-Paulo-2017.pdf>>. Acesso em: 24 de mai. 2018.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **D.D. nº 256/2016/E**. Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - 2016. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2014/12/DD-256-2016-E-Valores-Orientadores-Dioxinas-e-Furanos-2016-Intranetpdf>>. Acesso em: 14 de abr. de 2017.

CONNEL D. W. **Basic Concepts of Environmental Chemistry**. CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, 2005. 480 p.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; LANDGRAF, M. D. Avaliação de solvents de extração por ultrassom usando-se cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos contaminados. **Química Nova**. v. 32, n. 8, p. 2026-2033, 2009.

CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; MARCHI, M. R. R. Desenvolvimento e aplicação de método GC-MS/MS para análise simultânea de 17 HPAs em material particulado atmosférico. **Eclética Química**. v. 33, n. 4, p. 69-78, 2008.

DEL ROSSO, C. **Avaliação do aporte de hidrocarbonetos à Lagoa dos Patos (RS É Brasil)**. 2005. 118f. Dissertação (Mestrado) . Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande do Sul. 2005.

DUODU, G. O.; OGOGO, K. N.; MUMMULLAGE, S.; HARDEN, F.; GOONETILLEKE, A.; AYOKO, G. A. *Source apportionment and risk assessment of PAHs in Brisbane River sediment, Australia*. **Ecological Indicators**, v. 73, p. 784-799, 2017.

EMBRAPA . Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema Brasileiro de Classificação do Solo É SBSCS**, 2009.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 602p., 1998.

FANG, G. C.; WU, Y. S.; CHEN, M. H.; HO, T. T.; HUANG, S. H.; RAU, J. Y. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Study in Taichung, Taiwan, during 2002-2003. Atmospheric Environment*. v. 38, p. 3385-3391, 2004.

FIESP . FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Informações básicas sobre áreas contaminadas**. p. 32, 2011.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **FAO STAT**. Rome, Italy, 2015. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/default.aspx>>. Acesso em: 03 de mar. de 2017.

FOTH, H.; KAHL, R.; KAHL, G. F. *Pharmacokinetics of low doses of benzo[a]pyrene in the rat. Food and Chemical Toxicology*. v. 26, n. 1, p. 45-51, 1988.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F. Avaliação do destino e bioacumulação de benzo[a]pireno através da simulação computacional. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1089-1093. 2008.

FRONZA, L. **Capacidade de liberação de hidrocarbonetos dos sedimentos de áreas contaminadas do estuário da Lagoa de Patos - RS**. 2006. 126f. Dissertação (Mestrado) - Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande do Sul. 2006.

FURUSAWA, H. A. **Validação de Ensaios Químicos**. IPEN-CNEN/SP, (adaptação eletrônica baseada no documento DOQ-CGCRE-008 de 01/03/2003 do INMETRO). São Paulo, 2007.

GALLARDO, A. L. C. F. Avaliação de Impacto: Instrumentos de suporte à tomada de decisão. **GEOeduc**. e-book. 2017.

GARCÍA-FALCÓN, M. S.; PÉREZ-LAMELA, M.; SIMAL-GÁNDARA J. *Comparison of strategies for extraction of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons from drinking waters. Jornal of Agricultural and Food Chemistry*, v.52, p. 6897-6903, 2004.

HARMENS, H.; FOAN, L.; SIMON, V.; MILLS, G. Terrestrial mosses as biomonitors of atmospheric POPs pollution: A review. **Environmental Pollution**, v. 173, p. 245-254, 2013.

HEEMKEN, O.P.; STACHEL, B.; THEOBALD, N.; WENCLAWIAK, B.W. *Temporal variability of organic micropollutants in suspended particulate matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany. Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. v. 38, n. 1, p. 11-31, 2000.

HIBBERT, D.B.; JIANG, J.; MULHOLLAND, M. I.; Propagation of uncertainty in high performance liquid chromatography with UV-VIS detection. **Anal. Quim. A.**, v. 443 p. 205-214, 2001.

HORWITZ, W.; ALBERT, R. The Horwitz ratio (HorRat): a useful index of method performer with respect to precision. **Journal of AOAC International**. V. 89, n. 4, 2006.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA (IEA). **Levantamento Subjetivo 2009, Previsões e Estimativas de Safras do Estado de São Paulo**. Coordenadoria de Assistência Técnica Integral (CATI), Governo do Estado de São Paulo, 2009.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA . INMETRO - 2012. **Avaliação de dados de medição: Guia para a expressão de incerteza de medição** *É GUM 2008*. 1ª Edição Brasileira da 1ª Edição do BIPM de 2008: Evaluation of measurement data . Guide to the expression of uncertainty in measurement. Duque de Caxias, RJ: INMETRO/CICMA/SEPIN, 2012a.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA. **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Rio de Janeiro. DOQ-CGCRE-008. Revisão 06. ago. 2017.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA . INMETRO. **Vocabulário Internacional de Metrologia**: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM, 2012). Duque de Caxias, RJ. 1ª ed. 94 p. 2012.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER - IARC. Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC Monographs volumes 1-42. Lyon, International Agency for Research on Cancer, 403 pp. (IARC Monographs on the **Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans**, Suppl. 7). 1987.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.

JUHASZ, A. L.; SMITH, E.; WALLER, N.; STEWART, R.; WEBER, J. *Bioavailability of residual polycyclic aromatic hydrocarbons following enhanced natural attenuation creosote-contaminated oil*. **Environmental Pollution**. v. 158, p. 585-591. 2010.

JÚNIOR, O. F. **Distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em solos da região da Serra Catarinense: Comparação entre metodologias de extração e avaliação do impacto ambiental**. 2006. Dissertação (Mestrado). Universidade Regional de Blumenau, Blumenau.

KUBOTA, L. T.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N., ROSATTO, S. S. Biossensores amperométricos para determinação de compostos fenólicos em fiesamostras de interesse ambiental. **Química Nova**, v. 24, p. 77-86. 2001.

LANÇAS, F. M. Cromatografia líquida moderna: HPLC/CLAE. Editora Atomo, 2009. 382p.

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

LARSEN, J. Levels of Pollutants and their Metabolites: exposure to organic substances. **Toxicology**. v. 101, n. 1-2, p. 11-27, 1995.

- LAVEE, H.; PARIENTE, S. Soil organic matter and degradation. Scape . Soil conservation and Protection for Europe. Laboratory of Geomorphology, Bar . Ilan University, Ramat . Gan, Israel, 2000.
- LEBRE, D. T. **Desenvolvimento de metodologia para a determinação de herbicidas e inseticidas em águas superficiais utilizando extração líquido-sólido e cromatografia líquida de alta eficiência**. 2000. Dissertação de Mestrado . Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- LEMES, M. J. L. Avaliação de Metais e Elementos-Traço em Águas e Sedimentos das Bacias Hidrográficas dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo. 2001.
- LEMOES, R. C.; SANTOS, R. D. **Manual de descrição e coleta** de solo no campo. 2. ed. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; EMBRAPA-SNLCs, 1984. 46p.
- LIMA, V. C.; LIMA, M.R.; MELO, V. F. (Eds.) O solo no meio ambiente: abordagem para professores do ensino fundamental e médio e alunos do ensino médio. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, 2007. 130 p.
- LIU, A.; LANG, Y.; XUE, L.; LIU, J. *Ecological risk analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Laizhou Bay*. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 159, n. 1-4, p. 429-436, 2008.
- LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**. v. 19, n. 5, p. 497-515, 1996.
- LORS, C.; DAMIDOT, D.; PONGE, J. F.; PÉRIÉ, F. *Comparison of a bioremediation of PAHs in a PAH-contaminated soil at field and laboratory scales*. **Environemntal Pollution**. v. 165, p. 11-17, 2012.
- LUCHESI, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. **Fundamentos da química do solo**. Livraria Freitas Bastos Editora S.A. Rio de Janeiro, 182p. 2001.
- MACHADO, V.N.; SETTI, J.A.P.; SOVIERZOSKI, M.A. Metrologia química e suas particularidades no cálculo da incerteza de medição. **7º Congresso Brasileiro de Metrologia**, Ouro Preto/MG, novembro de 2013. Disponível em: <http://www.energiapura.net.br/Trabalhos%20Publicados/2013/incertezas_na_mq_versao_final_apos_revisor_290813.pdf>. Acesso em: 25/04/2016.
- MALIK, A., VERMA, P., SINGH, A.K., SINGH, K.P. *Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bed sediments of the Gomti River, India*. **Environ. Monit. Assess.** v. 172, n. 1, p. 529. 545. 2011.
- MANAHAN, S. E. **Química Ambiental**. 9ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2016. 944p.
- MANOLI, E.; SAMARA, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural water: sources, occurrence and analysis. **Trends in Analytical Chemistry**. v.18, p.417-428. 1999.

MANSILHA, C.; MELO, A.; FERREIRA, I. M. P. L. V. O.; PINHO, O.; DOMINGUES, V.; PINHO, C.; GAMEIRO, P. *Quantification of endocrines disruptors and pesticides in water by gas chromatography-tandem mass spectrometry. Method validation using weighted linear regression schemes. Journal of Chromatography A.* v. 10, n. 10, p. 1-11. 2010.

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 em Oceanografia Química e Geológica) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
doi:10.11606/T.21.2005.tde-03042006-171357

MARTINS, E. A. J.; FURUSAWA, H. A.; OTOMO, J. I.; SOUZA, R. R.; OLIVEIRA, C. L.; COTRIM, M. E. B.; PIRES, M. A. F. Avaliação de incerteza de medição na determinação de interferentes endócrinos em água superficial por cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas. *In: XIII International Conference on Engineering and Technology Education.* Guimarães, Portugal: 2014.

MARTINS, E. A. J. **Estimativa da incerteza em ensaios químicos.** São Paulo, IPEN-CNEN/SP (adaptação eletrônica baseada no documento EURACHEM/CITAC Guide. 2nd Edition, 2000). 2010.

MASTANDREA, C., CHICHIZOLA, C., LUDUEÑA, B., SÁNCHEZ, H., ÁLVAREZ, H., GUTIERREZ, A. *Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Riesgos para la salud y marcadores biológicos. Acta Bioquím Clín Latinoam,* n. 39, p.27-36, 2005.

MASTRAL, A.M., CALLÉN, M.S., *A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions from Energy Generation. Environmental Science & Technology,* Washington v. 34, n. 15, p. 3051-3056, 2000.

MAZZUCO, L. M. Atenuação natural de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados com óleo diesel. 2004. **Dissertação (Mestrado)** . Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina. 2004.

McGRATH, T. E.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. *Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* v. 66, n. 1-2, p. 51-70. 2003.

MEIRE, R. O.; AZEVEDO, A.; TORRES, J. P. M. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos Aromáticos. **Oecol Brasil.** v.11, n. 2, p. 188-201. 2007.

MEIRE, R.O. 2006. **Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em áreas de proteção permanente E sudeste brasileiro.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho. p. 53. 2006.

MENICONI, M. F. G. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no Meio Ambiente: Diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixes**. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

MOORE, D.S.; McCABE, G.P. *Introduction do the practice of statistics*. 5.ed., New York, 2006.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. *Microbiologia e bioquímica do solo*. 2ª ed. Lavras: Editora UFLA, 2006. 729p.

MORET, S.; CONTE, L. S. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods*. **Jornal of Chromatography A**. v. 882, n. 1-2, p. 245-253, 2000.

MOSTAFA, A. R.; BARAKAT, A. O.; QIAN, Y.; WADE, T. L. *Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment of the Western Harbour of Alexandria, Egypt*. **Journ. of Sol. & Sedim.** v. 3, p. 173, 2003.

MRS Estudos Ambientais Ltda Relatório de Impacto Ambiental do Reator Multipropósito Brasileiro [Report]. - 2013.

NADALIG, T. **Estude de la degradation acte rienne des hydrocarbures aromatiques polycycliques en conditions oxides**. Tese (Doutorado), LPTC, Université Bordeaux I, Bordeaux, France, 215p., 1998.

National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=9115. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/9115>> Acesso em: 10 de ago. 2017.

NEFF, J. M. Bioacumulation of organic micropollutants from sediments and suspended particulates by aquatic animals. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**. v. 319, p. 132-136. 1984.

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 nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 6, p. 765-773. 2000.

NEUBERT, D. & TAPKEN, S. *Transfer of benzo[a]pyrene into mouse embryos and fetuses*. **Archives of Toxicology**. v. 62, n. 2-3, p. 236-239, 1988.

OMS - WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for Drinking-water Quality*. 3 ed. Genebra, 2004. 18 v.

ONTIVEROS-CUADRAS, J. F.; RUIZ-FERNÁNDEZ, A. C.; SANCHEZ-CABEZA, J. A.; SERICANO, J.; PÉREZ-BERNAL, L. H.; PÁEZ-OSUNA, F.; DUNBAR, R. B.; MUCCIARONE, D. A. *Recent history of persistent organic pollutants (PAHs, PCBs, PBDEs) in sediments from a large tropical lake*. **Journal of Hazardous Materials**. 2018.

OTOMO, J. I. **Contribuição antrópica na qualidade das águas da represa do Guarapiranga. Um estudo sobre interferentes endócrinos**. 2015. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

OTOMO, J. I. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de hormônios, considerados disruptores endócrinos, nas águas destinadas ao abastecimento público na região do Rio Paraíba do Sul, SP**. 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

OTTEN, A.; ALPHANAAR, A.; PIJLS, C.; SPUIJ, F.; DE WIT, H. *In Situ Soil Remediation*. **The Netherlands: Kluwer Academic Publishers**, v. 6, 1997.

PERES, S.S. E MARTINS, N.S.F. (2011). Informações Preliminares do Local do RMB: Uso e Ocupação do Solo, Uso das Águas, Vias Críticas de Exposição, Grupo Crítico da População. **Relatório Técnico do RMB/DPD/CNEN**, 05/12/2011.

PETRONI, S. L. G. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) . Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2004. 134p.

PHILLIPS, D H; GROVER, P L; *Polycyclic Hydrocarbon Activation: bay regions and beyond*. **Drug Metabolism Reviews**. v. 26, n. 1-2, p. 443-467, 1994.

PICHON, V. Solid Phase Extraction for Multiresidue Analysis of Organic Contaminants in Water. **Jornal of Chromatography A**, n.885, p. 195-215, 2000.

PIMENTEL GOMES, F. Curso de Estatística Experimental. Editora: FEALQ, 2009. 451P.

POLAKIEWICZ, L. **Estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos estuários de Santos e São Vicente E SP utilizando diatomito como material adsorvente**. 2008. 100f. Dissertação (Mestrado) . IPEN/USP, São Paulo. 2008.

QING, G.; GONG, D.; FAN, M. *Bioremediation of petroleum-contaminanted soil by biostimulation amended with biochar*. **Inte. Biodeterior. Biodegra**. v. 85, p. 150-155, 2013.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 68-76, 2001.

RAMOS, R. R. Desenvolvimento de uma metodologia de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para análise SARA de petróleo. 2014. 84f. **Dissertação (Mestrado)** . Universidade de São Paulo . Escola Politécnica, São Paulo, 2014.

READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCHI, J.; VILLENEUVE, J. P.; CATINNI, C. & MEE, L. D. *Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. Marine Pollution Bulletin*, v.44, p. 48-62, 2002.

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. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

SÁNCHEZ, L. E. Avaliação de impacto ambiental: conceitos e métodos. 2. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2013. 496 p.

SANTOS, A. P. **Determinação de Compostos Organoclorados e Hidrocarbonetos Poliaromáticos na Lagoa de Carapicuíba - SP**. Dissertação (Mestrado) . Universidade de São Paulo . Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2007.

SANTOS, L. O.; SANTOS, A. G.; DE ANDRADE, J. B. *Methodology to examine polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) nitrated PAHs and oxygenated PAHs in sediments of the Paraguaçu River (Bahia, Brazil)*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 136, p. 248-256. 2018.

SCHWARZENBACH, R. P.; ESCHER, B. I.; FENNER, K.; HOFSTETTER, T. B.; JOHNSON, C. A.; GUNTEN, U. V.; WEHRLI, B. *The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems*. **Science Magazine**. v. 313. p. 1072-1077. 2006.

SEDNET . European Sediment Research Network. **Contaminated Sediments in European River Basins**. 2004. Disponível em: <<https://sednet.org>>. Acesso em: 23 de jun. 2018.

SIGMA-ALDRICH. Sigma-Aldrich Brasil Ltda. Disponível em <<https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>. Acesso em 28 maio 2018.

SILVEIRA, P. F. **Base técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sediment para metais: experimentos de campo e laboratório**. 2003. 145f. Tese (Doutorado) . Universidade Federal de São Carlos. 2003.

SMITH, M. J.; FLOWERS, T. H.; DUNCAN, H. J.; ALDER, J. *Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on germination and subsequent growth of grasses and legumes in freshly contaminated soil and soil with aged PAHs residues*. **Environmental Pollution**. v. 141, n. 3, p. 519-525, 2006.

SOCLO, H. H.; GARRIGUES, P. H.; EWALD, M. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PHAs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France). **Mar. Poll. Bull.** v. 40, p. 387-396, 2000.

SOUZA, R. R. **Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de disruptores endócrinos resultantes de atividades antrópicas nas águas da região do rio Paraíba do Sul, SP**. 2011. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

STELLATO, T.B.; **Avaliação da qualidade da água superficial e subterrânea da área de instalação do futuro Reator Multipropósito Brasileiro Ë RMB, como uma ferramenta para a obtenção da licença de instalação.** 2017. Dissertação (Mestrado) . Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SUMAN, S.; SINHA, A.; TARAFDAR, A. *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration level, pattern, source identification and soil toxicity assessment in urban traffic soil of Dhanbad, India.* **Science of the Total Environment**, v. 545-546, p. 353-360, 2016.

SUN, L.; ZHU, G.; LIAO, X. Enhanced arsenic uptake and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dissipation using *Pteris Vittata* L. and a PAH degrading bacterium. **Science of the Total Environment**. v. 624, p. 683-690, 2018.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report) **Pure Appl. Chem.** 2002.

TUNDISI, J. G. Recursos Hídricos no Brasil: Problemas, desafios e estratégias para o futuro. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2014. ISBN: 978-85-85761-36-3.

UNEP . *United National Environment Programme. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference methods for marine pollution studies.* N. 20 UNEP/IOC/IAEA. Monaco: 1992.

VAN DE WIEL, J. A. G.; FIJNEMAN, P. H. S.; DUIJF, C.M.P.; ANZION, R.B.M.; THEUWS, J.L.G.; BOS, R.P. Excretion of benzo[a]pyrene and metabolites in urine and feces of rats: influence of route of administration, sex and long-term ethanol treatment. **Toxicology**, v. 80, n. 2-3, p. 103-115, 1993.

VANDER HEYDEN, Y.; NIJHUIS, A.; SMEYERS-VERBEKE; J., VANDEGINSTE, B.G.M.; MASSART, D.L. Guidance for robustness/ruggedness tests in method validation. **J. Pharm. Biomed. Anal.**, 24 (2001) 723-753.

VIEIRA, L. S. Manual de ciência do solo com ênfase aos solos tropicais, 2ª ed., São Paulo: Ed. Agronômica Ceres Ltda, 1988, p. 375.

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Química orgânica: estrutura e função.** 4. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

WANG, W.; STACI, L.; SIMONICH, M.; XUE, M.; ZHAO, J.; ZHANG, N.; WANGM R.; CAO, J.; TAO, S. *Concentrations, sources and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing, Tianjin and surroundings areas, Noth China.* **Environmental Pollution**, v. 158, p.1245-1251, 2010.

WANG, Z.; FINGAS, M. & PAGE, D. S. *Oil spill identification (Review).* **Marine Pollution Bulletin**, v. 843, p. 369-411, 1999.

WINBERRY, W. T., AND MURPHY, N. T. *Second Supplement to Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*, U.S.

Environmental Protection Agency (USEPA), Environmental Monitoring Systems Laboratory, Quality Assurance Division, Research Triangle Park, NC, EPA 600/4-89-018, 1989.

WITHEY, J.R.; SHEDDE, J.; LAW, F. C. P.; ABEDINI, S. Distribution of benzo[a]pyrene in pregnant rats following inhalation exposure and a comparison with similar data obtained with pyrene. **Journal of Applied Toxicology**, v.13, n. 3, p. 193-202, 1993.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants. Geneva, 2010.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental Health Criteria 202: Polycyclic aromatic hydrocarbons - selected non-heterocyclic. **World Health Organization**, Geneva. 1998.

YAMADA, T. M. **Determinação de fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos de ambientes aquáticos**. 2006. Dissertação (Mestrado) . Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2006.

YANG, H. H., LEE, W. J., CHEN, S. J., & LAI, S. O. *PAH emission from various industrial stacks*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 60, p. 159. 174, 1998.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, 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. 3, p. 489-515. 2002.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (2006). **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações**. Editora Rima, São Carlos, SP. 478 p.

ZANELLO, S.; MELO, V. F. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em solos contíguos às rodovias BR 277 e BR 376 entre Curitiba e Ponta Grossa . PR. In: XXXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 35., 2015. Natal. Disponível em: <<https://www.sbcs.org.br/cbcs2015/arearestrita/arquivos/490.pdf>>. Acesso em: 21 de jan. 2017.

ZEAITER, M.; ROGER, J.-M.; BELLON-MAUREL, V.; RUTLEDGE, D.N. Robustness of models developed by multivariate calibration. Part I: The assessment of robustness. **Trends Anal. Chem.**, v.23, n.2, 2004.

ZHANG, J.; FAN, S. Influence of PAH speciation in soils on vegetative uptake of PAHs using successive extraction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 320, n.30, p. 114-122. 2016.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.