



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA:
PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE**

CINTHIA LEMOS REIAL DE SOUSA

**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS EM ÁGUA E MATERIAL PARTICULADO EM
SUSPENSÃO NA BAÍA DE TODOS OS SANTOS E ARATU**

Salvador
2016

CINTHIA LEMOS REIAL DE SOUSA

**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM
ÁGUA E MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NA BAÍA DE TODOS OS
SANTOS E ARATU**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio
Ambiente, na Universidade Federal da Bahia, como
requisito parcial para a obtenção do título de Mestre
em Geoquímica do Petróleo e Ambiental

Orientadora: Prof^a Dr^a Catherine Prost

Co-orientadoras: Dr^a Karina Santos Garcia
Dr^a Sarah Adriana Rocha Soares

Salvador
2016

**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS EM ÁGUA E MATERIAL PARTICULADO EM
SUSPENSÃO NA BAÍA DE TODOS OS SANTOS E ARATU**

por

Cynthia Lemos Reial de Sousa

(Licenciado em Ciências Biológicas – Universidade Católica do Salvador - 2004 – Salvador - Bahia)

Orientadora: **Profa. Dra. Catherine Prost**
Orientadora: **Profa. Dra. Karina Santos Garcia**
Orientadora: **Profa. Dra. Sarah Adriana Rocha Soares**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Submetida em satisfação parcial dos requisitos do grau de

MESTRE EM GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO E AMBIENTAL

À Câmara de Ensino de Pós-Graduação e Pesquisa da Universidade Federal da Bahia

APROVAÇÃO

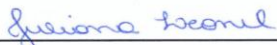
BANCA EXAMINADORA



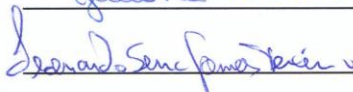
Profa. Dra. Catherine Prost (UFBA)



Profa. Dra. Sarah Adriana Rocha Soares (NEA/UFBA)



Profa. Dra. Juliana Leonel (UFBA)



Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira (UFBA)

Data da Defesa Pública: 26/04/2016

SALVADOR-BAHIA
Abril/2016

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e meu irmão, por estarem presentes e todos os momentos e me ajudarem a me tornar quem hoje sou em especial ao meu filho Guilherme, por abrilhantar meus dias e me dar forças com seus sorrisos e abraços;

A toda minha família pelas mensagens, carinhos e incentivos diários e aos meus amigos de longa data e os mais recentes, pelos momentos de ajuda, conselhos, distração, conversas, risadas e incentivo, vocês são muito especiais;

A minha orientadora e em especial as minhas co-orientadoras, pelo auxílio, apoio, experiência e confiança;

A todos os técnicos e funcionários do LEPETRO e NEA, pela dedicação, atenção e motivação para que tudo desse certo;

Aos colegas (colegones) do mestrado, nossa turma foi show, quero sempre revê-los;

Aos colegas do NEA, pela ajuda nos procedimentos, discussões sobre diversos temas, apoio logístico nas campanhas e apoio emocional também;

As meninas da Iniciação Científica, obrigada pelo apoio no laboratório;

A Universidade Federal da Bahia (UFBA) e a todos do POSPETRO, pelo esforço para realização deste projeto e melhoria contínua do programa em especial aos professores do curso, que ministraram aulas nos transmitindo conhecimento;

À CAPES pela bolsa concedida para a realização deste trabalho;

E a todos que direta e indiretamente me ajudaram ou torceram por mim, ou que contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos!

SOUSA, Cinthia Lemos Reial de. **Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água e material particulado em suspensão na Baía de Todos os Santos e Aratu.** 100 fl. il. 2016. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016.

RESUMO

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) podem ser detectados na água, solo, sedimento, material particulado, na atmosfera, biota ou alimentos e conforme suas características e condições ambientais tendem a uma adsorção a partículas em suspensão, sedimentos marinhos ou tecidos biológicos. As regiões costeiras, como baías, são boas áreas de estudos para os contaminantes orgânicos e derivados de petróleo, pois são receptoras de grande variedade de fontes, devido à característica dos HPAs como compostos persistentes e transportados por longas distâncias. Sendo a Baía de Todos os Santos (BTS), a segunda maior baía do país e a Baía de Aratu, um polo para o comércio portuário e turístico na região nordeste elas ainda fomentam muitas indústrias petroquímicas e de derivados do petróleo. Este trabalho determinou HPAs na fração dissolvida da água e material particulado em suspensão (MPS) em trinta pontos de coleta foram distribuídos na BTS e na Baía de Aratu, amostrados em três coletas, com o objetivo de verificar as concentrações dos 16 HPAs prioritários, investigando ainda, suas prováveis fontes de origem através do uso de razões diagnósticas de determinação para HPAs para fins de verificação de seu status. Em água, as concentrações totais nas amostras variaram de abaixo do limite de quantificação até os valores máximos de $0,0388 \mu\text{g L}^{-1}$ na baía de Aratu, $0,0908 \mu\text{g L}^{-1}$ no rio São Paulo e de $0,0959 \mu\text{g L}^{-1}$ em Ilha de Maré e com valores individuais que não representaram risco segundo as legislações vigentes, que determinam valores mínimos de $0,018 \mu\text{g L}^{-1}$ por composto medido. No MPS, somatórios de concentração dos HPAs, entre as três campanhas foram de $0,0020$ a $0,0273 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,0030$ a $0,0826 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,0025$ a $0,0085 \mu\text{g L}^{-1}$, para Baía de Aratu, Rio São Paulo e Ilha de maré, respectivamente. Conforme os resultados das razões diagnósticas para determinação das fontes, dependendo da razão estudada, os HPAs foram classificados ora como pirolíticos (para as razões PhA/An e An/(An+PhA)), ora como petrogênicos (Flu/Py e Flu/(Flu+Py)), sendo então indicado que a região apresenta *inputs* de HPAs de origem mista.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), Extração em fase sólida, Ultrassom, Razões diagnósticas, Baía de Todos os Santos, Baía de Aratu.

ABSTRACT

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) can be detected in water, soil, sediment, particulate matter, atmosphere, biota, or food and according to their characteristics and environmental conditions tend to adsorb particulate matter, marine sediments, or biological tissues. Coastal regions, such as bays, are good areas of organic contaminants and petroleum derivatives studies, because they are receiving a wide variety of sources, due to the PAHs characteristic as persistent compounds and transport over long distances. Todos os Santos Bay (TSB) is the second largest bay in the country and the Aratu Bay is a center for the port and tourist trade in the northeast and also foments many petrochemical and petroleum products industries. This work determined PAHs in the dissolved fraction of water and suspended particulate matter (SPM) in thirty collection sites distributed in the TSB and Aratu Bay, sampled in three different times, in order to determine the concentrations of the 16 priority PAHs, investigating their origin sources through diagnostic rates for determining PAHs. The total concentrations in the sample water ranged from below the limit of quantification to the maximum values of $0,0387 \mu\text{g L}^{-1}$ in Aratu Bay, $0,0908 \mu\text{g L}^{-1}$ in the São Paulo river and $0,0959 \mu\text{g L}^{-1}$ in the Maré Island and with individual values that did not represent risk in according to the current legislation, which determines minimum values of $0.018 \mu\text{g L}^{-1}$ by each measured compound. The total concentration of PAHs, in the three campaigns, were from 0.0020 to $0.0273 \mu\text{g L}^{-1}$, from 0.0030 to $0.0826 \mu\text{g L}^{-1}$ and from 0.0025 to $0.0085 \mu\text{g L}^{-1}$ g to Aratu Bay, São Paulo river and Maré Island, respectively. As the results of the diagnostic reasons for determination of sources, depending on the reason studied, the PAHs were classified either as pyrolytic (for reasons PhA/An and An/(An + PhA)), or as petrogênicos (Flu/Py and Flu/(Flu + Py)), and it indicated that the region has PAHs inputs of mixed origin.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Solid phase extraction, Ultrasound, Diagnostic Reasons, Bay of All Saints, Bay of Aratu.

APRESENTAÇÃO

A presente dissertação está dividida em capítulos e os resultados são expressos na forma de um artigo científico.

O primeiro capítulo é a introdução, na qual é realizada uma abordagem a respeito dos temas do trabalho, são apresentadas as justificativas para o desenvolvimento do mesmo, com uma breve discussão sobre a introdução de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nos sistemas aquáticos, processos físico-químicos e como a contribuição antrópica pode causar degradação ambiental a partir destes compostos. Segue-se então com os objetivos e hipóteses do trabalho, materiais e métodos e por fim o artigo redigido que tem por finalidade a posterior submissão à revistas científicas, contendo os resultados obtidos com as discussões a respeito deles.

O trabalho é concluído com todas as referências bibliográficas utilizadas e apêndices.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	HIPÓTESE E OBJETIVOS	20
2.1	HIPÓTESE	20
2.2	OBJETIVO GERAL	20
2.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1	ÁREA DE ESTUDO	21
3.2	AMOSTRAGEM	25
3.3	LIMPEZA DO MATERIAL	27
3.4	EQUIPAMENTOS, REAGENTES, SOLVENTES E PADRÕES	28
3.5	DETERMINAÇÃO DOS HPAS	28
3.6	CONTROLE DE QUALIDADE	30
3.7	ÍNDICES PARA DETERMINAÇÃO DE ORIGEM	30
3.8	ANÁLISE ESTATÍSTICA	31
4	OCORRÊNCIA E ORIGEM DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM ÁGUA E MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NA BAÍA DE TODOS OS SANTOS E BAÍA DE ARATU, BAHIA, BRASIL	32
	RESUMO	32
	ABSTRACT	32
4.1	INTRODUÇÃO	33
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.4	CONCLUSÃO	65
4.5	AGRADECIMENTOS	66
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
	REFERÊNCIAS	70
	APÊNDICES	78
	APÊNDICE 1	78
	APÊNDICE 2	80
	APÊNDICE 3	83
	APÊNDICE 4	88

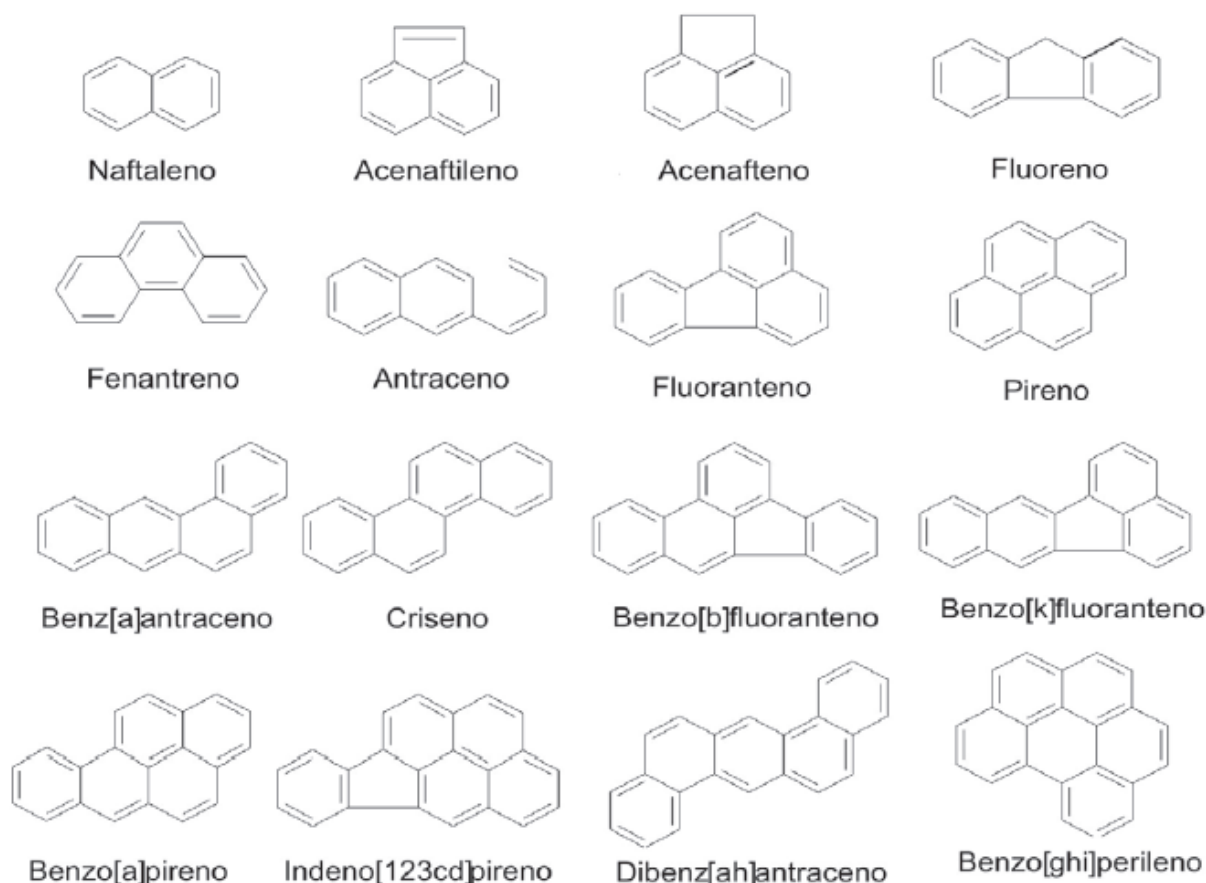
1 INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos constituídos basicamente por carbono (C) e hidrogênio (H), podendo conter, em alguns casos heteroátomos. Contém de dois a seis anéis aromáticos fundidos, organizados de forma linear, angular ou agrupada (Figura 1), constituídos por ligações simples e duplas que se alternam em seus anéis benzênicos. Possuem características como hidrofobicidade, baixa reatividade no meio ambiente (ambientalmente estáveis), elevada resistência à degradação (persistência) e são possíveis de se acumular, inclusive em organismos vivos (tecidos e gorduras) (PEREIRA NETTO et al., 2000; LAI et al., 2004; CAVALCANTE et al., 2007; WANG et al., 1999).

Os HPAs apresentam altas temperaturas de fusão (80 a 262 °C) e ebulição (218 a 496 °C), baixa pressão de vapor e solubilidade em água (Quadro 1). Sua massa molecular está inversamente relacionada com a solubilidade (que diminui com o aumento de anéis); são quimicamente estáveis, mas suscetíveis à oxidação e foto-degradação (PEREIRA NETTO et al., 2000; MEIRE et al., 2007; VEIGA, 2003; CARUSO et al., 2008). A massa molecular também está inversamente relacionada à pressão de vapor, mas é diretamente proporcional a lipofilicidade e à afinidade pela matéria orgânica, sendo maior também a associação ao sedimento ou material particulado em suspensão e adsorção dos HPAs no plâncton (BARROSO, 2010).

Os HPAs de elevada massa molecular (mais de três anéis benzênicos) são mais tóxicos que os de baixa massa molecular (NGUYEN et al., 2014). Estes HPAs possuem baixo grau de alquilação e os originários de combustão (pirólise) são mais resistentes à ação microbiana, pois são mais facilmente associáveis ao material particulado em suspensão (MPS), que funcionam como uma proteção à biodegradação bacteriana natural (BARROSO, 2010). Sedimentos superficiais podem favorecer mais facilmente, dependendo da granulometria, do tipo, da quantidade de carbono orgânico presente, dentre outros fatores, a degradação bacteriana de alguns HPAs, principalmente os de baixa massa molecular (SANTA'ANNA JR et al., 2000).

Figura 1 - Estrutura dos dezesseis HPAs considerados prioritários pela USEPA



Fonte: MEIRE et al, 2007.

HPAs de maior massa molecular são mais facilmente encontrados adsorvidos a partículas suspensas na coluna d'água ou no sedimento, enquanto que HPAs de menor massa molecular são mais biodisponíveis na forma dissolvida. Os compostos de até três anéis aromáticos, ou seja, mais leves, são mais voláteis e mais facilmente encontrados na atmosfera, em comparação aos de maior massa. No caso de um derrame de petróleo e com o intemperismo do óleo, que são alterações de suas propriedades devido a processos físico-químicos naturais, o teor de compostos voláteis e de menor massa diminuem e aumentam a concentração relativa de compostos polares e massa mais elevada, tornando o óleo menos tóxico, porém mais persistente. Isso ocorre porque os compostos mais tóxicos são os constituintes mais voláteis e solúveis e o impacto químico fica maior nos primeiros dias da exposição do óleo no ambiente. Geralmente, essa concentração da fração de agentes de maior toxicidade já foi bastante reduzida com o intemperismo. O contato de organismos com estas frações mais tóxicas causa intoxicação que pode levar a morte, especialmente aquelas associadas às frações aromáticas (PIRES, 2012).

Quadro 1 - Propriedades físico-químicas dos HPAs: número de anéis aromáticos; massa molecular (MM); solubilidade (S); pressão de vapor (PV); coeficiente de partição octanol/água (Log K_{ow}). nd-não determinado

HPA (abreviatura)	Nº anéis	MM (g mol ⁻¹)	S (mg L ⁻¹)	PV (Pa)	Log K _{ow} (25º)
Naftaleno (Na)	2	128,17	31	10,4	3,37
Acenaftileno (Acl)	3	152,19	16,1	0,9	4,00
Acenafteno (Ac)	3	154,21	3,8	0,3	3,92
Fluoreno (Fl)	3	166,20	1,9	0,09	4,18
Fenantreno (PhA)	3	178,20	1,1	0,02	4,57
Antraceno (An)	3	178,20	0,045	0,001	4,54
Fluoranteno (Flu)	4	202,25	0,26	0,00123	5,22
Pireno (Py)	4	202,25	0,132	0,0006	5,18
Benzo(a)antraceno (BaA)	4	228,30	0,011	2,80.10 ⁻⁵	5,91
Criseno (C)	4	228,30	nd*	5,70.10 ⁻⁷	5,86
Benzo(b)fluoranteno (BbF)	5	252,32	0,0015	nd*	5,80
Benzo(k)fluoranteno (BkF)	5	252,32	0,0008	5,20.10 ⁻⁸	6,00
Benzo(a)pireno (BaP)	5	252,31	0,0038	7,00.10 ⁻⁷	6,04
Dibenzo(a,h)antraceno (DahA)	5	276,33	0,0006	3,70.10 ⁻¹⁰	6,75
Indeno(1,2,3-cd)pireno (IP)	6	278,35	0,062	nd*	6,58
Benzo(g,h,i)perileno (BghiP)	6	276,33	0,00026	nd*	6,50

*nd – Não determinado.

Fonte: Adaptado de Meire, Azevedo e Torres (2007); Veiga (2003) e Tobiszewki (2012).

HPAs são considerados contaminantes persistentes ao alcançarem os sistemas aquáticos, dependendo de suas características físico-químicas e das subsequentes transformações que podem sofrer, irão se distribuir entre a água, o material particulado em suspensão, o sedimento e a biota, podendo ser transportados de diversas formas por longas distâncias (DA ROCHA, 2012). Estudos apontam meia vida de aproximadamente 6 anos em sedimentos. Do compartimento atmosférico, os HPAs podem ser transferidos para ambientes continentais ou aquáticos e por transporte fluvial podem ser transportados do continente para os oceanos e estuários. Estes hidrocarbonetos, após processos de evaporação e sedimentação, podem sofrer biodegradação por ação de bactérias e/ou fungos, porém isso dependerá da disponibilidade de nutrientes, existência de substratos alternativos, concentração e do tipo do hidrocarboneto (quanto menor o número de anéis, maior a taxa de degradação) e ainda da concentração e tipo dos microorganismos (ANDRADE et al., 2010). Alguns estudos têm levantado a hipótese de que a matéria orgânica presente no sedimento é composta por uma fração lábil e uma fração refratária (carbono negro), e que esta agiria de forma mais eficaz que a primeira, atuando como um forte adsorvente para compostos hidrofóbicos (GUSTAFSSON et al., 1997; CORNELISSEN

et al., 2005). Geralmente a água é o caminho mais dominante de exposição de HPAs aos organismos marinhos, em especial aos peixes, em especial para os compostos orgânicos que apresentam valores de Log K_{ow} menores do que 5. Partículas de sedimentos absorvidas através de alimentação de alguns peixes podem ser responsáveis pela contribuição de ingestão e acumulação de compostos orgânicos com valores de Log K_{ow} maiores do que 5 (LI et al., 2014)

Ainda sobre a distribuição dos HPAs no ambiente, o contato por mais tempo destes compostos com o sedimento envelhecidos, abaixo da superfície, fortalece a interação entre eles (contaminante-matriz) o que corrobora para a diminuição da biodisponibilidade dos HPAs ao longo da cadeia sedimentar (HARKEY et al., 1995 apud MANECONI, 2007). Por serem lipossolúveis, nos organismos aquáticos, os HPAs são retidos nos órgãos ricos em lipídios, podendo ocorrer a bioacumulação através da via alimentar ou pela pele. As maiores rotas de eliminação destas substâncias após o metabolismo hepático são as fezes e a urina (PEREIRA NETTO et al., 2000; MEIRE et al., 2007, LI et al., 2014). Essa concentração/acumulação de HPAs em organismos aquáticos é gerida por fenômenos que dependem do equilíbrio entre a aquisição, da biodisponibilidade do contaminante, do tipo de dieta do organismo, de sua depuração e capacidade de biotransformação do organismo em relação à cadeia trófica. Quanto maior for o nível trófico do organismo, menor será o acúmulo dos contaminantes, pois maior será sua capacidade de metabolização dos HPAs (NEFF, 1979, 1984 citado por MANECONI, 2007).

O ambiente marinho recebe contribuições de HPAs de diversas fontes: deposição atmosférica, escoamento pluvial e subterrâneo, queima de combustíveis veiculares, queima em escala industrial, queima de vegetação, efluentes, em determinadas regiões por atividade vulcânica, vazamentos, derramamentos, dentre outras (SOLIMAN et al., 2014).

Os HPAs podem ter origem em processos petrogênicos (gênese do petróleo, petróleo cru), pirolíticos (combustão incompleta, queima) ou biogênicos (produzido alguns organismos, fungos ou bactérias, plantas e algas) e chegam aos sistemas através de contribuição naturais ou antrópicas como por exemplo, vazamentos de petróleo, transporte terrestre ou marinho de petróleo, solventes ou combustíveis, pelo sistema de esgotamento sanitário, despejos industriais, drenagens pluviais urbanas, incêndios florestais, queima de culturas agrícolas e carvão, erupções vulcânicas ou ainda pela produção de plantas, fungos e algas. As contribuições biogênicas de HPAs para os sistemas aquáticos são consideradas pequenas. Podemos citar como exemplos a produção de naftaleno, perileno e fenantreno em tecidos de plantas, solo e nas paredes de cupinzeiros do gênero *Nasutitermes sp.* O naftaleno também pôde ser encontrado em extratos de folha de Magnolia e o fenantreno pode ser sintetizado a partir de precursores biogênicos como os alquil-fenantrenos, encontrados principalmente em tecidos vegetais (CARUSO, ALABURDA, 2008; OLMOS-

ESPEJEL et al., 2012; GALINARO, FRANCO, 2009; CAVALCANTE et al., 2007; PEREIRA NETTO et al., 2000; GUEDES, 2010; BISPO, 2005; KHALILI-FARD et al., 2012; CELINO et al., 2008; SOLIMAN et al., 2014; LI et al., 2014).

Quando são oriundos de processos petrogênicos (formados em baixas temperaturas e através da maturação lenta da matéria orgânica), existe a predominância de HPAs com baixa massa molecular (compostos com 2-3 anéis aromáticos) e quando formados por processos pirolíticos (combustão em altas temperaturas em curto tempo de duração) há o predomínio de compostos de alta massa molecular (de 4-6 anéis) e menor grau de alquilação (WANG et al., 2001; YUNKER et al., 2002; BURGESS et al., 2003).

Os HPAs têm causado preocupação considerável em diversas partes do mundo em virtude do seu potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico (IARC, 1983; WERRES, BALSAA, SCHMIDT, 2009; CELINO et al., 2010 A; KHALILI-FARD et al., 2012; SISINNO et al., 2003). São contaminantes orgânicos e representam uma ameaça para o ambiente aquático, com efeitos agudos e crônicos para os organismos e os ecossistemas, tal como perda de habitats e da biodiversidade, bem como riscos para a saúde humana (SANCHEZ-AVILA et al., 2012; YUNKER, 2003). A presença dos HPAs em alimentos pode decorrer dos processos de defumação, torrefação, secagem direta com madeira e poluição do solo ou da água (GALINARO et al., 2009).

Desde 1976, alguns HPAs estão inclusos em listas orientativas de agências ambientais, como a Agência Ambiental da União Europeia (UE), a Agência dos Estados Unidos de Proteção Ambiental (USEPA) e pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), além de constar na Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) 357/2005 e na Norma Brasileira Regulamentadora (NBR) 10.004 como substâncias necessárias de controle e monitoramento (MARTINEZ et al., 2004; KHALILI-FARD et al., 2012; SISINNO et al., 2003; BRASIL, 2005; PEREIRA NETTO et al., 2007; COUNTWAY et al., 2003). Dezesesseis HPAs são considerados prioritários de monitoramento e controle em função do potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico, são eles: Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(B)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Indeno(1,2,3-cd)pireno e Benzo(g,h,i)perileno (MEIRE et al., 2007; PERREIRA NETTO et.al., 2000; PIREZ, 2012).

Três processos são mais amplamente estudados no que diz respeito aos mecanismos para ativação metabólica dos HPAs. O primeiro é a oxidação por reação enzimática em três etapas catalisadas pelo citocromo P450, na região da cônica dos HPAs, gerando compostos eletrofílicos (tais como os diol-epóxidos) que são capazes de se ligarem ao DNA e de se associarem a substratos hidrossolúveis endógenos. Segundo pela oxidação com remoção de um elétron da molécula do HPA e formação de um radical catiônico e, por

último pela oxidação dos HPAs catalisados pelo dihidrodiol dehidrogenase (DD) com formação de orto-quinonas (HARVEY, 1991). Destes, o processo mais dominante é o processo enzimático de ativação metabólica do HPA catalisado pelo citocromo P450, que é realizado em duas etapas. A primeira, a funcionalização ou fase I, transforma os HPAs em compostos eletrolíticos (epóxidos, fenóis, dióis, quinonas, etc); a segunda, a conjugação ou fase II, os compostos formados anteriormente se ligam, formando grupamentos hidrofílicos ou podem ligar-se com DNA, o RNA ou proteínas, introduzindo mutações genéticas e tumores cancerígenos; podendo ainda ser capaz de produzir efeito deletério ao organismo (NEFF, 2002). Dentre os HPAs citados, o Benzo(a)antraceno, Benzo(a)pireno e Dibenzo(a,h)antraceno são considerados os mais tóxicos, classificados como provavelmente cancerígenos (USEPA, 2015).

Ameaças aos ecossistemas costeiros são um problema global de crescente preocupação e a necessidade de ações de monitoramento eficientes são de suma importância, bem como ações de remediação a baixo custo. A avaliação destas áreas contaminadas por hidrocarbonetos exige o conhecimento dos processos de acumulação e de dispersão em diversas matrizes ambientais (BISPO, 2005; KHALILI-FARD et al., 2012; VEIGA, 2003; SANCHEZ-AVILA et al., 2012). Para a água marinha, a *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) estabelece a concentração máxima para cada HPA na faixa de 300 $\mu\text{g L}^{-1}$, exceto para o fluoranteno, acenafteno e o naftaleno, cujos valores são de 40, 970 e 2350 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução 357/2005 (BRASIL, 2005), define concentrações de alguns HPAs em águas doces, salinas e salobras de acordo com sua classificação de padrões de qualidade da água, que variam conforme seu uso preponderante. Observa-se que em águas doces e salgadas, onde existe o cultivo de organismos para consumo humano, por exemplo, os teores máximos dos HPAs individuais são bastante restritivos, na ordem de 0,018 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os parâmetros utilizados são os mesmos de potabilidade da Portaria do Ministério da Saúde 1.469, de 29/12/2000. Algumas iniciativas em termos de legislação estão sendo tomadas em nível estadual, como é o caso do estado de São Paulo, onde a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) define alguns valores, conforme observado no Quadro 2.

Quadro 2 - Valores orientadores de concentrações de alguns HPAs em água segundo algumas agências ambientais

Hidrocarbonetos	Agências Ambientais de Meio Ambiente		
	NOAA* (mg L ⁻¹)	CETESB** (µg L ⁻¹)	CONAMA 357*** (µg L ⁻¹)
Naftaleno	2,350	140	-
Acenaftileno	300	-	-
Acenafteno	970	-	-
Fluoreno	300	-	-
Fenantreno	7,7	140	-
Antraceno	300	-	-
Fluoranteno	40	-	-
Pireno	300	-	-
Benzo(a)antraceno	300	1,75	0,018
Criseno	300	-	0,018
Benzo(b)fluoranteno	300	-	0,018
Benzo(k)fluoranteno	300	-	0,018
Benzo(a)pireno	300	0,7	0,018
Indeno(123cd)pireno	300	-	0,018
Dibenzo(ah)antraceno	300	-	0,018
Benzo(ghi)perileno	300	-	-

*Dano agudo para água marinha.

**Dano águas subterrâneas

***Dados para água salina, onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo

Fonte: BRASIL, 2005; CETESB, 2015; NOAA, 2015

A seriedade dos efeitos que a exposição aos HPAs pode ter sobre o organismo humano fez com que especial atenção fosse dedicada ao desenvolvimento de metodologias analíticas hábeis para identificação e determinação dos HPAs, onde a variabilidade da composição das misturas, a complexidade das amostras e as baixas concentrações que, em geral, são observadas, exigem a utilização de métodos analíticos altamente seletivos e de elevada sensibilidade (PEREIRA NETTO et al., 2000; MEIRE et al., 2007).

Associar e correlacionar a caracterização dos hidrocarbonetos a fontes conhecidas é um processo extremamente importante em amostras ambientais, independente da dificuldade inerente a esta tarefa. O desafio recai não apenas na complexidade das amostras, principalmente as marinhas, bem como nos efeitos de transformação sobre a composição dos óleos derramados ou efluentes descartados (MENICONI, 2007). Por isso, torna-se imprescindível a utilização de ferramentas que possibilitem a determinação das fontes de HPAs. As técnicas mais frequentemente utilizadas para determinação das fontes dos HPAs incluem padrões de distribuição relativa dos compostos, análise isotópica, a determinação de razões diagnósticas de compostos específicos ou ainda o uso de análise

de multivariadas, como análise de componentes principais. Dentre estas destacam-se as razões diagnósticas também conhecidas como índices composicionais dos HPAs (WANG et al., 1999; YUNKER et al., 2002; CELINO et al., 2010b).

O perfil das emissões de HPAs, para uma determinada fonte, vai depender dos processos que os produzem. Em processos que envolvem temperaturas mais baixas (petrogênicas), geralmente são formados os HPAs de baixa massa molecular (dois ou três anéis de componentes), enquanto que os processos que envolvem altas temperaturas (pirolíticas), emitem moléculas de massa mais elevada (com mais de três anéis de componentes). Geralmente a coluna d'água recebe contribuições de HPAs de diversas fontes, sejam elas petrogênicas ou pirolíticas. (TOBISZEWSKI et al. 2012; CELINO et al., 2010b). As amostras com predominância em HPAs de origem petrogênica apresentam um padrão de distribuição mais complexo que as de origem pirolíticas, consistindo de compostos parentais e alquilados, onde geralmente, os grupos alquilados de dois e três carbonos são mais abundantes que o HPA parental (YUNKER et al., 2002).

Razões entre HPAs de baixa e de elevada massa molecular, bem como as de seus isômeros específicos tem sido frequentemente utilizado para identificar as fontes, como petrogênica ou pirolítica. As razões evidenciam as relativas proporções de HPAs de diferentes massas moleculares, facilitando a interpretação do padrão de distribuição total dos mesmos. Diversas razões diagnósticas foram definidas, podendo conter HPAs parentais, alquilados ou ambos. As razões mais utilizadas encontram-se no Quadro 3, associada às suas faixas limítrofes de identificação de fonte (TOBISZEWSKI et al., 2012). Este método utiliza critérios de natureza cinética ou termodinâmicas da matéria orgânica para regular a distribuição dos HPAs no meio ambiente, como por exemplo a razão $Flu/(Flu+Py) > 0,5$ indica origem pirolítica dos HPAs, através da queima de carvão ou biomassa. Enquanto que valores inferiores a 0,4 sugere origem petrogênica, consequência de vazamentos de petróleo ou outras formas de inserção deste e os valores intermediários, entre 0,4 e 0,5 denotam origem pirolítica, a partir da queima de combustíveis fósseis derivados do petróleo (SILVA et al., 2007).

Estas razões baseiam-se na avaliação da estabilidade termodinâmica dos HPAs que é feita através do calor de formação dos compostos isômeros em questão, calculando sua diferença sempre em relação ao isômero mais estável. Para estes cálculos levam-se em consideração somente compostos que apresentem a mesma razão massa sobre carga utilizada para sua detecção na análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (CG-MS), minimizando as dificuldades de interpretação dos dados (YUNKER et al., 2002). Dentre as diversas razões de HPAs parentais, as mais utilizadas são: Fenantreno/Antraceno; Fluoranteno/Pireno; Antraceno/ (Antraceno+Fenantreno);

Fluoranteno/ (Fluoranteno+Pireno) e Indeno1,2,3(c,d)pireno /(Indeno1,2,3(c,d)pireno + Benzo(g,h,i)perileno).

Quadro 3 – Razões diagnósticas utilizadas para determinação da fonte de HPAs

Razão	Faixa limítrofe	Classificação da origem	Referência
PhA/An	>10 <10	Petrogênica Pirólítica	SOCLO, 1986
Flu/Py	<1 >1	Petrogênica Pirólítica	SICRE et al., 1987
An/(An+PhA)	<0,1 >0,1	Petrogênica Pirólítica	YUNKER et al., 2002
Flu/ (Flu+Py)	<0,4 >0,4 e <0,5 >0,5	Petrogênica Combustão de petróleo Combustão de carvão	YUNKER et al., 2002
BaA/C	<0,4 >0,9	Petrogênica Pirólítica	PARLANTI, 1990
BaA/(BaA+C)	<0,2 >0,35	Petrogênica Pirólítica	YUNKER et al., 2002
IPi/ (IPi+BPe)	<0,2 >0,2 e <0,5 >0,5	Petrogênica Combustão de petróleo Combustão de carvão	YUNKER et al., 2002
BaP/BghiP	<0,6 >0,6	Emissões não comerciais Emissões do tráfego	KATSOYIANNIS et al., 2007
Σ MePhe/PhA	<1 >1	Combustão de petróleo Combustão de diesel	CALLEN et al., 2011
2-metil- naftaleno/ Fenantreno	<1 2 - 6	Combustão Combustível fóssil	OPUENE et al., 2009
IcdP/(IcdP+BghiP)	<0,2 0,2 - 0,5 >0,5	Petrogênica Combustão de petróleo Combustão de carvão	YUNKER et al., 2002
BaP/(BaP+BeP)	\neq 0,5 <0,5	Partículas recentes Fotólise	OLIVEIRA et al., 2011
Flu/(Flu+Py)	<0,4 0,4 – 0,5 >0,5	Petrogênica Combustão de petróleo Combustão de carvão	DE LA TORRE-ROCHE et al., 2009
An/(An+PhA)	<0,1 >0,1	Petrogênica Pirólítica	PIES et al., 2008
Flu/(Flu+Py)	<0,5 >0,5	Emissão de petróleo Emissão de diesel	RAVINDRA et al., 2008
Σ LMW/ Σ HMW	>1 <1	Petrogênica Pirólítica	ZHANG et al., 2008
PhA/An	>10 <10	Petrogênica Pirólítica	NASHER et al., 2013
C/BaAn Flu/(Flu+Py)	<0,1 <0,5	Petrogênica Petrogênica	MONTUORI et al., 2012
PhA/An Flu/Py	<10 >1	Pirólítica Pirólítica	MONTUORI et al., 2012

Fonte: Adaptado de Tobiszewski e colaboradores (2012) e Meniconi (2007).

Para o uso das razões diagnósticas parentais como indicadores de fontes de HPAs é importante ressaltar os seguintes fatores: os diferentes HPAs parentais possuem uma habilidade relativa de discriminação face as suas relativas estabilidades termodinâmicas; cada fonte de HPAs possui suas características próprias e podem ocorrer modificações na composição dos HPAs entre a fonte e o local onde foram depositados ou estão disponíveis (YUNKER et al., 2002). Pode-se citar como exemplo a diferença de calor de formação entre os isômeros fenantreno e antraceno, que é de 5,48 Kcal mol⁻¹, tendo o fenantreno como referência por ser o isômero mais estável. Já a diferença de calor de formação entre os isômeros pireno e fluoranteno é de 22,58 Kcal mol⁻¹, com o pireno como referência. Portanto, a razão diagnóstica que utiliza os compostos isômeros pireno/fluoranteno representa maior habilidade de discriminação entre os HPAs de origem petrogênica e pirolítica do que a razão de fenantreno/antraceno, por apresentar maior diferença de calor de formação (Quadro 4). Vale ressaltar que os HPAs originados por processos de combustão incompleta (pirolíticos) geralmente apresentam uma maior produção de isômeros menos estáveis termodinamicamente, chamados isômeros cinéticos (MENICONI, 2007).

As relações de meias-vidas do antraceno e do fenantreno são 2,9 e 150 h, em sílica gel, respectivamente e 0,5 e 45 h em alumina. Já as respectivas meia-vidas de fluoranteno e pireno são de 74 e 21 h em sílica gel adsorvida e de 23 e 31 h em alumina. Por isso também a razão Fluoranteno/Pireno, dentre as três comparadas anteriormente (Fenantreno/Antraceno; Pireno/Fluoranteno e Benzo(ghi)perileno/ Indeno(1,2,3-cd)pireno), parece ser mais conservadora do que as demais, pois as outras são particularmente mais sensíveis a fotodegradação (TOBISZEWSKI et al., 2012).

Quadro 4 - Estabilidade termodinâmica de alguns isômeros na determinação de sua fonte emissora

Massa	178	202	276
Isômero termodinâmico (mais estável)	Fenantreno	Pireno	Benzo(ghi)perileno
Isômero cinético (menos estável)	Antraceno	Fluoranteno	Indeno(1,2,3-cd)pireno
Diferença no calor de formação (Kcal mol ⁻¹)	5,48	20,58	16,6

Fonte: Adaptado de Meniconi (2007).

Por vezes se faz necessário o uso de normalização da concentração de cada composto total de HPAs da amostra, correção pela média do desvio padrão e uso da metade do valor do limite de detecção do método para os compostos que não foram detectados (MENICONI, 2007).

Poucos trabalhos avaliando HPA em água do mar são encontrados na literatura em consideração a outras matrizes, pois em geral em águas as concentrações são mais baixas em comparação com lixo, esgoto, solos ou sedimentos (FILIPKOWSKA et al., 2005). Porém, a matriz marinha é a mais abundante, disponível e utilizada no mundo. Além disso, muitos estudos de HPAs em sedimentos têm sido realizados em função da sua baixa solubilidade em água. Vale ressaltar que a matriz água e o seu material particulado em suspensão respondem de maneira mais momentânea este tipo de contaminação da região e adjacências, pois estudos em sedimentos devem levar em consideração taxa de deposição do corpo d'água e sua redistribuição no ambiente (ZHENG et al., 2016).

Grande parte dos dados gerados sobre contaminação por HPAs em água são oriundos de baías e estuários. O Quadro 5 mostra alguns estudos de HPAs em matrizes salinas no Brasil e outras regiões do mundo. Dados de HPAs em água, são escassos para as baías de Todos os Santos (BTS) e de que costumam atuar como receptores de esgoto, efluentes industriais, urbanos e rurais (CELINO, QUEIROZ, 2006).

Quadro 5 – Concentrações de HPAs em água em diversas partes do mundo

Local da amostragem	Concentração HPA	Referência
Mar Báltico	0,1 a 1,0 ng L ⁻¹	WITT, 2002
Inglaterra e País de Gales	<1 a 6850 ng L ⁻¹	LAW, 1997
Rio Sarno	23,1 a 2670,4 ng L ⁻¹	MONTUORI, TRIASSI, 2002
Tianjin	<1 a 1420 ng L ⁻¹	CAO et al., 2005
Golfo de Saronikos	<LD* a 160 ng L ⁻¹	VALAVANIDIS et al., 2008
Rio Yangtze	<LD* a 2535 µg L ⁻¹	CHEN et al., 2004
Rio Gao-ping	0.01 a 0,23 µg L ⁻¹	DOONG, LIN, 2004
Bizerte	<LD* a 0,1 mg L ⁻¹	LIMAM, DRISS, 2013
Itália	0,52 a 0,98 ng L ⁻¹	BUSETTI et al., 2006
Rio Paraíba do Sul	<LD* a 0,255 µg L ⁻¹	AZEVEDO, GERCHON, REIS, 2004
Rio Paraguaçu e Jacuípe	<LD* a 0,0570 ng L ⁻¹	CELINO et al., 2010
Baía de Chesapeake	NQ** a 33,61 ng L ⁻¹	COUNTWAY et al., 2003
Baía de Todos os Santos	NQ** a 0,271 ng L ⁻¹	CELINO et al., 2010

*LD - limite de detecção

**NQ - não quantificado

A BTS é a segunda maior baía costeira do Brasil e ocupa uma área de mais de mil quilômetros quadrados de perímetro de costa. No seu entorno está compreendida uma área urbana, incluindo Salvador, uma extensa zona industrial, com muitos terminais portuários e uma refinaria (Refinaria Landulpho Alves). A BTS se comunica com a Baía de Aratu, pelo canal de Cotegipe, que sedia a Base Naval de Aratu, o Porto de Aratu, marinas, indústrias e fomenta o Pólo Petroquímico de Camaçari, um dos mais importantes do Brasil (DA ROCHA, 2012; WAGENER et al., 2010). As zonas costeiras, incluindo baías, estuários e lagoas,

compreendem importantes locais de deposição e regeneração dos hidrocarbonetos, tratando-se, portanto de regiões que acumulam tanto material natural quanto antropogênico lançados do continente para o oceano. Neste contexto, este projeto justifica-se como uma medida para determinar e avaliar as concentrações de HPAs na Baía de Aratu e porção nordeste da BTS em diferentes compartimentos ambientais, relacionando as concentrações determinadas com possíveis fontes emissoras, inferindo uma avaliação ambiental destas áreas.

2 HIPOTESE E OBJETIVOS

2.1 HIPÓTESE

Os níveis de HPAs presentes na água e material particulado na Baía de Todos os Santos e Baía de Aratu, atualmente, representam risco ambiental para as áreas amostradas, segundo legislação vigente.

2.2 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem o objetivo de realizar uma avaliação ambiental tendo como parâmetro os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nas frações dissolvida e particulada em suspensão da água, na porção nordeste da Baía de Todos os Santos (litoral leste da Ilha de Maré e Rio São Paulo) e na Baía de Aratu.

2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos para este trabalho são:

- verificar ocorrência de 16 HPAs nas frações dissolvida e particulada da água na porção nordeste da Baía de Todos os Santos e Baía de Aratu;
- avaliar as possíveis fontes de origem dos HPAs encontrados nas áreas de estudo através do uso de razões diagnósticas, verificando similaridade entre as áreas;
- avaliar as inter-relações das variáveis: pH, Eh, temperatura, salinidade e condutividade, com a concentração dos HPAs determinados, para verificar possíveis correlações significativas que justifiquem a sua distribuição na região de estudo;
- produzir e atualizar dados científicos da BTS e Baía de Aratu, subsidiando trabalhos de monitoramento ambiental adequados à realidade local.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este projeto integra o Programa de Articulação em Rede para as Baías da Bahia, edital nº 009/2012 que possui financiamento da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB. O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA) do Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

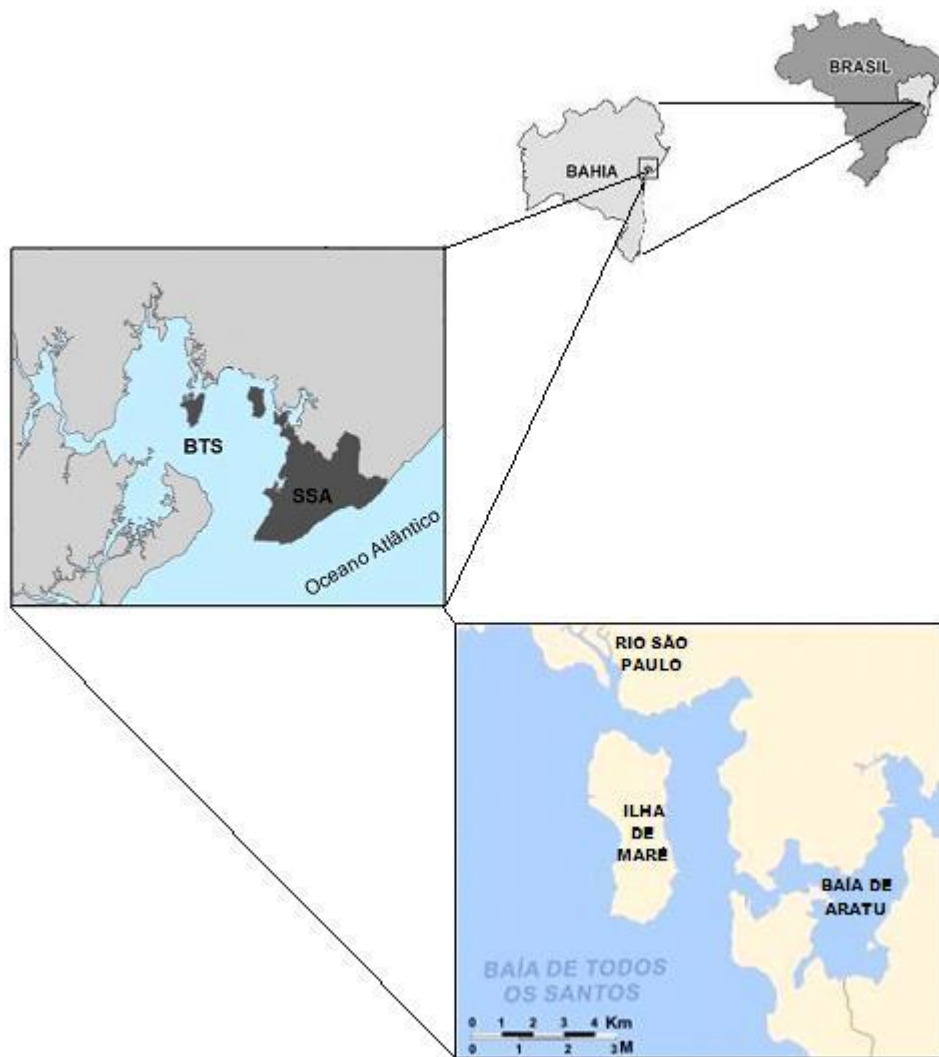
3.1 ÁREA DE ESTUDO

Neste trabalho, a área de estudo, compreende a porção mais a noroeste da Baía de Aratu, próximo ao canal de Cotegipe e Baía de Todos os Santos (BTS), na sua porção mais a nordeste, o que inclui a costa leste da Ilha de Maré e o interior do Rio São Paulo, conforme observado na Figura 2.

A segunda maior baía do litoral brasileiro, a Baía de Todos os Santos (BTS) se encontra entre a latitude de 12° 50'S e longitude 38° 38' W no estado da Bahia, possuindo área de mais de mil metros quadrados. É altamente povoada ao longo de suas margens, possuindo grande importância social e econômica para a região, incluindo Salvador, a terceira maior cidade brasileira (LESSA et al., 2001).

Como característica, apresenta correntes bi-direcionais, sendo mais fortes durante a vazante, com marés semi-diurnas. A circulação dentro da BTS parece ser dirigida principalmente pelas marés, uma vez que a entrada de água doce média é de duas ordens de grandeza menor do que a descarga média das marés através do canal de Salvador. Por isso as características oceanográficas indicam que suas águas possuem características tipicamente marinhas, corroboradas por medições de salinidade média de 36,5 na BTS (LESSA et al., 2001). Apresenta vasta diversidade de ambientes: manguezais, coqueirais, plantações, mariculturas, remanescentes de mata atlântica, recifes de corais e restinga. Esta baía possui duas entradas via marítima, que são separadas pela Ilha de Itaparica: o canal de Itaparica e o canal de Salvador; este último mais importante no quesito de trocas entre a baía e o oceano. Com relação a profundidade, vão de poucos metros (menos que 0,5 m) na extremidade norte, até 60 metros, entre as ilhas de Madre de Deus e dos Frades e podem chegar a 70 m como em trechos no vale do rio Paraguaçu (LESSA et al., 2001; HADJE, ANDRADE, 2009).

Figura 2 - Área de estudo com destaque na Baía de Aratu, Ilha de Maré e Rio São Paulo



Fonte: Autora Fonte: Google earth,2016.

Os rios Paraguaçu e Subaé, são suas principais fontes de água fluvial na BTS, aporte este, aumentado no período chuvoso da região, compreendido entre os meses de março a julho. A circulação no interior da baía não apresenta grande variação ao longo do ano, porém os períodos chuvoso e seco geram alterações significativas nas propriedades das águas do interior da BTS. A coluna d'água é bem misturada verticalmente em termos de temperatura e salinidade, exceto a oeste (no rio Paraguaçu) com condições estuarinas mais típicas (WOLGEMUTH et al., 1981 apud GARCIA, 2009). Os valores médios de temperatura e salinidade são típicos de águas tropicais costeiras submetidas a baixo aporte fluvial, sendo suas amplitudes variando entre 22 a 31°C para a temperatura e de 28 a 36 para salinidade. Os valores médios da porcentagem de oxigênio dissolvido são geralmente, superiores a 80%, caracterizando condições adequadas para o desenvolvimento de

comunidades aeróbicas. A transparência da água (entre 0,5 a 3,0 m) e o pH (de 6,8 a 8,1) possuem variação sazonal, com valores próximos dos encontrados em sistemas estuarinos (LAZARO, 2013).

Em seu interior, a BTS apresenta dez grandes terminais portuários, indústrias, portos e marinas, além da primeira refinaria instalada no Brasil, a Refinaria Landulpho Alves (RLAM). Reservas de óleo e gás são exploradas na plataforma interna a menos de cem quilômetros da entrada da baía e suas águas são afetadas, influenciando na sua qualidade em função desta intensa atividade industrial e portuária existente, como também da importação de poluentes provenientes de atividades industriais de áreas próximas, como do Porto de Aratu (PEREIRA, 2008). Próximas a RLAM, na BTS, podemos encontrar pequenos rios e dentre eles podemos citar o Rio São Paulo.

O Rio São Paulo nasce no município de Candeias (Bahia) e desaguando nas águas da BTS. Nele desenvolvem-se atividades de natureza predominantemente industrial como exploração, refino e armazenamento de petróleo, porém observa-se contribuições de esgotos domésticos, principalmente da cidade de Candeias e descargas industriais (BAHIA, 2004 apud MOREIRA, 2011). Vale destacar a importância socioeconômica deste estuário, já que são praticadas atividades de pesca artesanal e mariscação, provendo o sustento de populações ribeirinhas. A bacia hidrográfica do rio São Paulo tem sua delimitação ao norte (N) com a bacia do rio Joanes, ao sul (S) com a Baía de Todos os Santos, ao leste (L) com as bacias dos rios Bonessu, Petecada e Jacarenga, e ao oeste (W) com as bacias do rio Parnamirim e Mataripe. Sua área de drenagem é de 37 km², tem uma vazão média de 0,3 m³ s⁻¹, possuindo uma extensão total de 17 km, desses, 9 km são margeados por manguezal. Deságua na Baía de Todos os Santos no sentido norte-sul e não possui grande afluente (MILLAZO, 2011). Está inserido na região que integra a bacia sedimentar do Recôncavo Baiano (Cretáceo), sendo os sedimentos desta região predominantemente arenosos e argilosos, depositados num sistema delimitado por grandes falhas.

A BTS ainda engloba a Baía de Aratu e a comunicação entre estas baías ocorre através de um canal estreito e profundo denominado Canal de Cotegipe (PEREIRA, 2008). A Baía de Aratu possui uma área de mais de 24 km² sendo que cerca de 25% da área total é ocupada por áreas intermareais que podem ser ou não vegetadas e com um canal central de orientação SW-NE com profundidades que raramente ultrapassam os 10 metros (PEREIRA, 2008). É uma baía dentro de outra baía (BTS), com pouca profundidade (média de 1,8 m) e se apresenta com profundidades menores que 5 metros, em 85% da sua extensão. Suas áreas mais profundas, com mais de 10 metros, estão restritas ao canal de Cotegipe, onde a profundidade máxima registrada é de 40 m (LESSA et al., 2009). Recebe o aporte de água doce através de três pequenas bacias de drenagem que fluem para esta baía, sendo elas: a bacia do Macaco, Santa Maria e Engenho de Baixo, com vazões médias

anuais de $0,29 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $0,70 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e $0,66 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ respectivamente (CRA, 2000 apud PEREIRA, 2008).

O porto de Aratu é responsável por 60% de toda a carga movimentada em modal marítimo na Bahia, portanto possui grande importância para a economia do estado, também servindo como meio de escoamento da produção e da entrada de produtos para o Pólo Petroquímico de Camaçari, o Centro Industrial de Aratu (CIA) e outros complexos industriais, como o da montadora de veículos Ford em Camaçari. Atualmente o porto está vinculado à Companhia Docas do Estado da Bahia (CODEBA; ANTAC, 2014). A Baía de Aratu possui uma grande enseada que abriga a Base Naval de Aratu, o Porto de Aratu, estaleiros, as marinas Aratu late Clube e Marina Aratu, dentre outras e também empresas que operam em escala industrial. A atmosfera de Aratu, assim como na BTS, recebe forte influência de fontes antrópicas de HPAs (emissão industrial, emissão veicular, vazamentos, queima de combustível, etc.) provenientes do Polo Petroquímico de Camaçari, Centro Industrial de Aratu, Região Metropolitana de Salvador, Porto de Aratu e Porto de Salvador, bem como de fontes biogênicas (emissão pela vegetação, emissão marinha, re-suspensão de partículas, etc.) (DA ROCHA, 2012). Adentrando na baía, na margem direita, se localiza a base naval e a sua frente está localizada a ilha de Maré, que pertence a Salvador.

O clima da região se caracteriza por duas estações bem marcadas. Uma estação chuvosa (entre março e julho) e outra seca no restante do ano. A taxa de precipitação mensal média é de 164 mm e de evaporação de 96 mm. Na estação chuvosa a média mensal de pluviosidade é de 225 mm, onde ocorrem aproximadamente 60% da precipitação anual acumulada, concentradas historicamente nos meses de abril e maio. O mês de maior evaporação e menor precipitação é janeiro com médias de 110 mm e 91 mm respectivamente. A temperatura anual média na região é de $25,5 \text{ }^\circ\text{C}$, com variação sazonal de três graus. As maiores temperaturas são observadas entre janeiro a março, com média de $27 \text{ }^\circ\text{C}$ e as mínimas em julho e agosto, com média de 24°C . No verão as direções principais dos ventos são E, SE-E e SE. No inverno há predominância de ventos S e S-SW (PEREIRA, 2008).

A Ilha de Maré é a segunda maior ilha da BTS e localiza-se a cerca de 5 km de São Tomé de Paripe, subúrbio de Salvador, cidade da qual faz parte. Possui uma população de mais de cinco mil habitantes, distribuída em uma área de $13,79 \text{ km}^2$. Possui em torno de mil domicílios situados em pequenas localidades da borda litorânea, denominadas: Itamoabo, Botelho, Santana, Neves, Praia Grande, Bananeiras, Maracanã, Porto dos Cavalos, Caquende e Martelo (MACHADO, 2008; PAIVA, 2009; ESCUDEIRO, 2010). Na Ilha, a praia de Nossa Senhora das Neves é a mais importante em termos de visitação turística. Devido à proximidade da cidade de Salvador, muitos trabalham nos bairros mais próximos da capital,

onde a travessia é feita em barcos até a Ilha, único meio de transporte motorizado, com exceção de algumas motos.

Com um relevo acidentado e variações altimétricas na faixa de 0 a 105 m, a Ilha de Maré apresenta a costa recortada e caracteriza-se por reentrâncias e saliências, falésias, manguezais e praias arenosas, principalmente na porção norte (ESCUDEIRO, 2010). A Ilha de Maré possui grande parte de sua população vivendo basicamente da pesca, maricultura, da pequena agricultura familiar, artesanato e do turismo. Sua população é bastante atuante no sentido intervenções sociais de cunho conservacionista de seus recursos naturais e da garantia do pescado, porém sofrem com a falta de saneamento e condições ideais de saúde e moradia.

3.2 AMOSTRAGEM

Para a coleta em campo, decidiu-se pela execução de uma amostragem em uma área conhecidamente influenciada pelas indústrias petrolíferas e elos da cadeia do petróleo, que foram: face leste da Ilha de Maré, Rio São Paulo e interior da Baía de Aratu, como pode ser observado nas Figuras 3, 4 e 5. Essa zona compreende a área dentro do campo de estudos do Programa de Articulação em Rede para as Baías da Bahia, da qual este projeto faz parte. As coletas ocorreram trimestralmente, ou seja, nos meses de março, junho e setembro de 2014. Os 30 pontos de coleta para este projeto foram escolhidos aleatoriamente, identificados, georreferenciados e possuindo equidistância aproximada de 400 metros. O georreferenciamento dos pontos amostrais foi checado em campo, utilizando um aparelho de GPS (Garmim, USA).

Figura 3 - Localização dos pontos de coleta na Baía de Aratu em imagem ampliada (A), no mapa da área amostral (B) e na carta náutica (C)



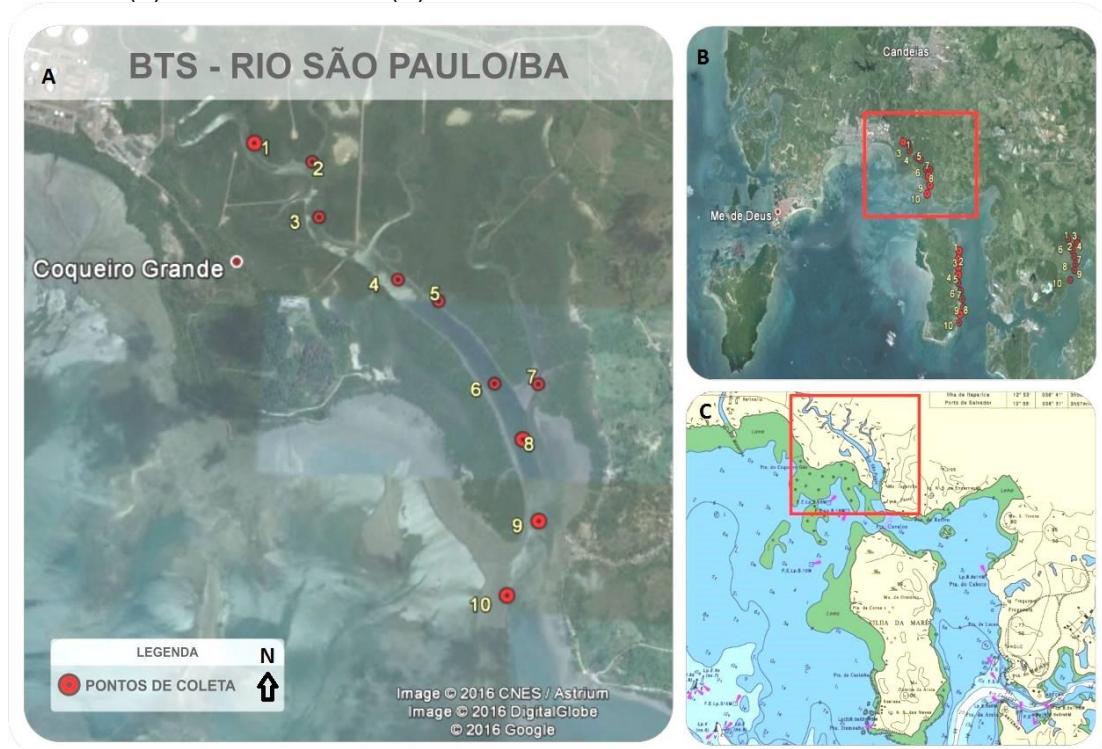
Fonte: Autora, adaptado da carta náutica 1110

Figura 4 - Localização dos pontos de coleta na Ilha de Maré em imagem ampliada (A), no mapa da área amostral (B) e na carta náutica (C)



Fonte: Autora, adaptado da carta náutica 1110

Figura 5 - Localização dos pontos de coleta no Rio São Paulo em imagem ampliada (A), no mapa da área amostral (B) e na carta náutica (C)



Fonte: Autora, adaptado da carta náutica 1110

As coletas ocorreram preferencialmente em maré alta, em função da navegabilidade até alguns pontos (impedidas na maré baixa). As amostras superficiais de água, nas três áreas, foram coletadas com as próprias garrafas de vidro âmbar, ambientadas por três vezes antes da coleta. Em cada ponto foram medidos parâmetros físico-químicos como pH, Eh, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, salinidade, temperatura e turbidez, através de sonda multiparâmetro (U-50 HORIBA- Japão). As amostras foram resfriadas em caixas térmicas com gelo, até a chegada ao laboratório, onde foram congeladas até seu tratamento e análise.

3.3 LIMPEZA DO MATERIAL

A descontaminação de toda vidraria, incluindo as garrafas de vidro âmbar, ocorreu com o uso de em banho com detergente líquido para material orgânico Extran a 20% por 48 horas, seguidas de lavagem com água destilada (3X) e ultrapura (1X) e secas em estufa a 100°C, tampadas ou cobertas com alumínio até o seu uso.

A limpeza dos itens de polímeros, como mangueiras e ponteiros do manifold foram descontaminadas com o uso de imersão ou com sucessivas passagens de metanol.

O sulfato de sódio (Merck, Alemanha) foi calcinado em forno mufla (Quimis, Brasil) a 500 °C, por 04 horas para sua limpeza e retiradas residuais, posteriormente guardado em

dessecador até seu uso, assim como ocorreu com os filtros também. O algodão utilizado foi purificado com lavagem em sistema Soxhlet com diclorometano por 04 horas

3.4 EQUIPAMENTOS, REAGENTES, SOLVENTES E PADRÕES

Os solventes diclorometano, hexano, acetona e metanol, utilizados nas análises foram de grau analítico P.A.(Merck, Alemanha). A água ultrapura foi obtida utilizando o sistema de ultrapurificação da Millipore (Merck, Alemanha).

A solução padrão contendo os 16 HPAs (2000 mg L^{-1}) (Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(B)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Indeno(1,2,3-cd)pireno e Benzo(g,h,i)perileno) foi obtida da AccuStandard (USA).

Em campo foram utilizados uma sonda mutliparâmetros (U-50 HORIBA- Japão) e um GPS - *Global Positioning System* (Etrex Garmim, USA). As amostras foram filtradas em sistema à vácuo utilizando filtros de fibra de vidro de 47 mm GF-1, gramatura média de 55 g m^{-2} , poro médio, $0,7 \text{ } \mu\text{m}$ - microns (Macherey-Nagel, Alemanha). Foram utilizados cartuchos C18 das marcas SampliQ C18 (Agilent Technologies, USA) e Strata (Phenomenex, USA), acoplado a um sistema de vácuo tipo “manifold”.

Os HPAs em água foram quantificados utilizando um cromatógrafo à gás da Agilent Technologies modelo 7890B (USA), acoplado a um espectrômetro de massa 5977A, (MSD, USA) utilizando uma coluna HP-5 (5% fenil) de $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ } \mu\text{m} \times 250 \text{ mm}$, operando nas seguintes condições: temperatura do forno inicial 100°C , com rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1,5 min, $25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $250 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 min, 5°C min^{-1} até 300°C . A temperatura do injetor foi 250°C e linha de transferência $250 \text{ }^\circ\text{C}$, com fluxo de hélio 1 mL min^{-1} . Em MPS foram quantificados utilizando um cromatógrafo à gás da Agilent Technologies modelo 7890B (USA), acoplado a um espectrômetro de massa 5977A, (MSD, USA) utilizando uma coluna HP-5 (5% fenil) de $60 \text{ m} \times 0,25 \text{ } \mu\text{m} \times 250 \text{ mm}$, operando nas seguintes condições: temperatura do forno inicial 50°C , com rampa de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1,5 min; $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $260 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 min, $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até 300°C por 2,5 min.

As análises foram realizadas no modo de aquisição do sinal analítico SIM (do inglês, *Singular Ion Monitoring*).

3.5 DETERMINAÇÃO DOS HPAs

A determinação dos HPAs é a etapa laboratorial seguinte ao preparo das amostras e descontaminação de todo material a ser utilizado. Neste estudo foram utilizadas duas metodologias: a extração em fase sólida para a água e o ultrassom para o material particulado em suspensão.

3.5.1 Preparo das amostras

As amostras coletadas foram filtradas em sistema à vácuo, separando a fração particulada da fração dissolvida, com alíquotas variando de 810 a 1055 mL de amostra, utilizando filtros de fibra de vidro previamente calcinados. Em seguida a amostra filtrada e os filtros foram refrigerados até o momento da análise. Antes da extração, os mesmos foram secos por 32 horas em liofilizador e pesados para a obtenção da massa de material particulado retido.

3.5.2 Determinação dos HPAs

Os analitos alvo do trabalho foram extraídos e pré-concentrados da fração dissolvida utilizando-se a extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid phase extraction*). Os cartuchos de SPE foram condicionados, por gravidade, através da eluição de 6,0 mL de metanol, seguidos por 6,0 mL de água ultrapura. Uma alíquota de 200 mL de amostra misturada a 60 mL de acetona ($v v^{-1}$) como co-solvente, foi eluída com fluxo de percolação de 5 mL min^{-1} , utilizando um sistema *manifold* com bomba de vácuo. Para retirar toda água residual, fez-se centrifugação dos cartuchos a 4000 rpm por 10 min. A eluição dos analitos do cartucho ocorreu, por gravidade, em balão de fundo redondo utilizando 10,0 mL de diclorometano e em seguida o volume de solvente foi reduzido em evaporador rotativo (Buchi, Rotavapor R-210, Alemanha). O extrato concentrado foi então transferido para vial, avolumado até 0,5 mL com diclorometano e em seguida analisados em cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (CG-MS). Esta metodologia de SPE foi adaptada do trabalho de Cavalcante e colaboradores (2007).

Para a determinação dos HPAs no MPS foram utilizadas três extrações sucessivas em banho de ultrassom (Maxiclean, 750 A, Unique) utilizando 10,0 mL na mistura acetona/diclorometano (1:1, $v v^{-1}$) por 15 min cada. Entre as extrações, os tubos de ensaio foram centrifugados a 2000 rpm por 10 min. Em seguida fez-se filtração utilizando uma pipeta de *Pasteur* contendo algodão e sulfato de sódio ativado. Os extratos das três extrações consecutivas foram concentrados em evaporador rotativo (Buchi, Rotavapor R-210, Alemanha) e em seguida transferido para vial, utilizando diclorometano com volume final de 0,5 mL e posterior determinação por CG-MS. Esta metodologia de extração foi adaptada dos trabalhos de Cavalcante e colaboradores (2008) e Cotta e colaboradores (2009).

Tabelas com os resultados individuais para os 16 HPAs analisados encontram-se em tabelas no Apêndice para maior compreensão dos resultados.

3.6 CONTROLE DE QUALIDADE

O limite de quantificação do método (LQM) para os HPAs de $0,25 \text{ ng L}^{-1}$ para as amostras de água e $0,05 \text{ ng L}^{-1}$ para as amostras de material particulado em suspensão (MPS). Os limites individuais por HPA estão disponíveis no banco de dados do IGEO/UFBA.

A eficiência do procedimento de extração por SPE foi avaliada adicionando-se padrão surrogado p-Tetrafenil-d14 (concentração final de $10 \mu\text{g L}^{-1}$) nas amostras e nos brancos, com recuperações variando de 78,5% a 115,9%. Realizou-se triplicata em 30% das amostras e um branco a cada duas amostras. Os valores de concentração dos brancos foram subtraídos das amostras correspondentes.

A eficiência do procedimento de extração dos HPAs no MPS utilizando o ultrassom foi avaliada adicionando-se padrão surrogado p-Tetrafenil-d14 (concentração final de $10 \mu\text{g L}^{-1}$) nas amostras e nos brancos, com recuperações variando entre 58,8% e 116,5%. Realizou-se triplicata em 10% das amostras e dez brancos. A média de concentração dos brancos foi subtraída de todas as amostras.

O limite de quantificação do equipamento se deu através de realização de 7 replicatas de padrões na concentração de 5 ppb. O desvio padrão multiplicado por 3 chegando ao limite de detecção do equipamento e multiplicando este desvio padrão por 10, temos o limite de quantificação.

3.7 ÍNDICES PARA DETERMINAÇÃO DE ORIGEM

Para determinar as possíveis fontes dos HPAs, foram utilizadas razões diagnósticas estabelecidas a partir de HPAs isômeros. Essas razões evidenciam as proporções relativas de HPAs de diferentes massas moleculares, facilitando a interpretação do padrão de distribuição total dos mesmos. Neste trabalho foram utilizadas as razões descritas no Quadro 6 abaixo.

Quadro 6 - Razões diagnósticas de origem dos HPAs, seus valores de correspondência e a classificação de origem utilizadas no presente estudo

Razão	Razão	Valores de referência	Classificação quanto a origem
Fluoranteno/Pireno	Flu/Py	<1 >1	Petrogênica Pirólítica
Fenantreno/Antraceno	PhA/An;	>10 <10	Petrogênica Pirólítica
Fluoranteno/(Fluoranteno + Pireno)	Flu/(Flu+Py);	<0,4 >0,4 e <0,5 >0,5	Petrogênica Combustão de petróleo Combustão de carvão
Antraceno/ (Fenantreno + Antraceno)	An/(An+ PhA).	<0,1 >0,1	Petrogênica Pirólítica
Σ HPAs com até 3 anéis aromáticos/ Σ HPAs com 4 a 6 anéis	Σ LMM/ Σ HMM	<1 >1	Pirólítica Petrogênica

3.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para identificar as fontes de origem dos HPAs, foi utilizada a análise de gráficos de dispersão, que demonstra as correlações entre os pontos e as áreas amostrais. Estas relações foram avaliadas a partir de gráficos de correlação.

Na tentativa de identificar como as variáveis estudadas podem influenciar na resposta e se podemos observar a formação de grupos, foi utilizada a análise de componentes principais (PCA).

4 OCORRÊNCIA E ORIGEM DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM ÁGUA E MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NA BAÍA DE TODOS OS SANTOS E BAÍA DE ARATU, BAHIA, BRASIL

RESUMO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são compostos, derivados do petróleo, que podem se apresentar amplamente distribuídos e em diversas matrizes ambientais. Estes contaminantes persistentes podem permanecer por muito tempo no ambiente e seu potencial carcinogênico, mutagênico e sua toxicidade desperta a atenção para suas quantificações em regiões densamente povoadas, como a Baía de Todos os Santos e a Baía de Aratu. São compostos inseridos no ambiente marinho através de fontes petrogênicas, pirolíticas ou biogênicas, muito mais fortemente pelas duas primeiras e mais frequentemente por ações humanas, não naturais. Este estudo foi realizado em trinta pontos amostrais distribuídos nas referidas baías, onde se determinou as concentrações dos 16 HPAs prioritários, em água e material particulado em suspensão (MPS), investigando ainda, suas fontes de origem através de razões diagnósticas. Seu objetivo está no reconhecimento das condições que se encontram estas baías e grau de contaminação atual. As campanhas amostrais ocorreram em três meses do ano de 2014 para avaliar as diferenças sazonais das regiões em estudo. Os HPAs foram extraídos das amostras de água utilizando a extração em fase sólida (SPE) e do material particulado, utilizando banho de ultrassom com solventes orgânicos, com posterior determinação por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS). Em água a maioria dos compostos estava abaixo do limite de quantificação ($0,25 \text{ ng L}^{-1}$) com concentração média de Σ HPAs de $13,17 \pm 18,09 \text{ ng L}^{-1}$ e concentrações totais que variaram de $<0,25 \text{ ng L}^{-1}$ a $95,94 \text{ ng L}^{-1}$, e no MPS as concentrações totais de HPAs variaram de 2,0 a $82,6 \text{ ng L}^{-1}$. As maiores concentrações de HPA (Σ HPAs) no material particulado foram de $27,3 \text{ ng L}^{-1}$ na Baía de Aratu, de $82,6 \text{ ng L}^{-1}$ no Rio São Paulo e $8,5 \text{ ng L}^{-1}$ em Ilha de Maré. Estas baías são caracterizadas por forte presença de ambientes estuarinos com manguezais, tráfego de embarcações motorizadas (pequeno, médio e grande portes), além de servir de atracadouro para muitas delas, são bastante próximas de polos industriais e de escoamento de petróleo e derivados. As concentrações mais altas foram encontradas para os compostos: naftaleno, pireno e antraceno. As concentrações dos HPAs, nas três áreas, foram inferiores aos índices estabelecidos legalmente, não representando alto risco ambiental para as populações da região, porém sua presença por si só no ambiente requer uma atenção e sugere-se monitoramento dos referidos compostos. Conforme as razões diagnósticas de origem dos HPAs que envolvem os compostos fluoranteno e pireno, a maioria das amostras foi classificada como oriunda de fonte petrogênica. Porém as razões com uso do fenantreno e antraceno indicaram origem pirolítica, o que demonstra a inserção de múltiplas fontes e de mistura delas, porém concentrações maiores dos compostos com menor massa molecular e índices de correlação mais robustos, reforçam mais fortemente a hipótese de inserções petrogênicas.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), Extração em fase sólida, Ultrassom, Razões diagnósticas, Baía de Todos os Santos, Baía de Aratu.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are derived from petroleum compounds which may be widely present and distributed in different environmental matrices. These persistent contaminants can remain for long time in the environment and, the carcinogenic and mutagenic potential and toxicity, attract attention to their quantifications in densely populated

regions such as the Todos os Santos Bay (TSB) and the Aratu Bay. Compounds are inserted into the marine environment through petrogenic, pyrolytic, or biogenic sources, more intensely by the first two sources and more often by human actions, not natural. This study was conducted in thirty sampling points distributed in TSB and Aratu Bay, where the concentration of 16 priority PAHs in water and suspended particulate matter (SPM) were determined, investigating also their originating sources through diagnostic reasons. The sampling campaigns occurred in three months over the year 2014 to assess seasonal differences in the studied regions. The PAHs were extracted from water samples using the solid phase extraction (SPE) and of particulate matter, using ultrasound bath with organic solvents, with subsequent determination by gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS). Most compounds in water were below the limit of quantification (0.25 ng L^{-1}) with an average concentration of $\Sigma\text{HPAs } 13.17 \pm 18.09 \text{ ng L}^{-1}$ and total concentrations ranging from $<0.25 \text{ ng L}^{-1}$ to 95.94 ng L^{-1} , and in SPM, the concentrations of total PAHs, ranged from 2.0 to 82.6 ng L^{-1} . The highest concentrations of PAHs (ΣHPAs) in particulate matter were 27.3 ng L^{-1} in the Aratu Bay, 82.6 ng L^{-1} in the São Paulo river, and 8.5 ng L^{-1} in Maré Island. TSB and Aratu Bay are characterized by a strong presence of estuarine environments with mangroves, traffic of motorized boats (small, medium, and large), and serve as a berth for many of them. They are very close to industrial centers and petroleum and petroleum products effluents. The highest concentrations were found for compounds: naphthalene, anthracene, and pyrene. The PAHs concentrations in the three sampling areas, were lower than the rates legally established, not representing high environmental risk to the populations of the region, but their presence alone in the environment requires attention and a monitoring plan is suggested. As the diagnostic reasons of the PAHs source that involving fluoranthene and pyrene compounds, most of the samples was classified as originating from petrogenic source. However, the diagnostic reasons with phenanthrene and anthracene indicated pyrolytic origin, demonstrating the insertion of multiple sources and their mix, but higher concentrations of the compounds with lower molecular mass and more robust correlation index, reinforced more strongly the petrogenic insert hypothesis.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Solid phase extraction, Ultrasound, Diagnostic Reasons, Bay of All Saints, Bay of Aratu.

4.1 INTRODUÇÃO

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) estão presentes em todos os compartimentos ambientais (água, ar, solo, sedimento, material particulado, biota) e são inseridos no ambiente através de processos naturais ou antrópicos, podendo ainda, ser carregados por longas distâncias em função de sua persistência no ambiente (VEIGA, 2003). Os HPAs são compostos que possuem dois ou mais anéis benzênicos condensados em sua estrutura e eles estão presentes nos estados líquido ou sólido e contém basicamente átomos de carbono e hidrogênio em sua composição (COTTA et al., 2009). Estas substâncias podem ter origem petrogênica, pirolítica ou biogênica (plantas, algas e bactérias). Os HPAs petrogênicos, originados em baixa temperatura, são caracterizados pela predominância da formação de compostos com baixa massa molecular, já os pirolíticos, formados pela combustão incompleta de compostos orgânicos à altas temperaturas, dão origem a compostos estáveis, com menor grau de alquilação e alta massa molecular

(YUNKER et al., 2002). Os HPAs são uma classe de poluentes químicos persistentes, com características de hidrofobicidade, foto-oxidativos, baixa reatividade no meio ambiente (ambientalmente estáveis), são semi-voláteis, possuem elevada resistência à degradação e são possíveis de se acumular, inclusive em organismos vivos, em função de uma afinidade por tecidos e gorduras (PEREIRA NETTO et al., 2000).

Os HPAs são lipofílicos e esta característica aumenta com o aumento do número de anéis aromáticos presentes na molécula. Porém a volatilidade destes compostos apresenta comportamento inverso, diminuindo com o aumento da massa molecular. Conseqüentemente os HPAs de massas moleculares menores são mais voláteis e apresentam maior pressão de vapor que os mais pesados, sendo assim estes compostos podem ser encontrados na atmosfera tanto em fase gasosa como adsorvidas no material particulado em suspensão. No solo, os HPAs encontram-se geralmente adsorvidos no material constituinte e ficam retidos nas camadas superiores. Nos corpos de água superficiais, estes compostos são geralmente adsorvidos pelas partículas em suspensão e rapidamente conduzidos para os sedimentos (PEREIRA NETTO et al., 2000; PIRES, 2012).

Dentre mais de cem compostos conhecidos, dezesseis HPAs foram estabelecidos como poluentes prioritários pela Agência Americana de Proteção Ambiental. São compostos ditos carcinogênicos, mutagênicos e tóxicos, além de influenciarem em hormônios reprodutivos, se acumularem nos tecidos e gorduras principalmente para alguns grupos populacionais, que trabalham ou residem próximas a fontes de HPAs. São eles: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3,cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno, aqui estudados (MEIRE et al., 2007)

Estes compostos, portanto, têm chamado atenção da comunidade científica que se esforça em avaliar a presença e o comportamento deles no ambiente, na comunidade biológica e seres humanos (PEREIRA NETTO et al., 2000; YUNKER; MACDONALD, 2003; WANG et al., 2006). Os HPAs podem ser inseridos no ambiente marinho, através de emissões diretas, indiretas, da atmosfera ou ainda pelo aporte pluvial. Com isso, os corpos hídricos podem ser tornar grandes acumuladores dessas substâncias, principalmente onde existem grandes centros urbanos e concentrações industriais, como é o caso da Baía de Todos os Santos (BTS) e da Baía de Aratu, circundadas de portos, marinas, indústrias siderúrgicas, automobilística, química, uma refinaria, dentre outras.

A fim de identificar a origem de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em ambientes costeiros, os índices geoquímicos têm sido largamente utilizados, onde são obtidos com base na razão entre HPAs isômeros, ou seja, de mesma massa molecular, baseado nas suas diferenças de estabilidades termodinâmicas. Yunker e colaboradores

(2002) bem como Tobiszewski e Namiesnik (2012) avaliaram amplamente a capacidade diagnóstica de algumas razões geoquímicas para encontrar as que apresentavam as respostas mais confiáveis na identificação da origem dos HPAs. Para os autores anteriormente citados, a razão entre os isômeros fluoranteno (Flu) e Pireno (Py), (Flu/Flu+Py) foi considerada a razão mais estável, uma vez que esses compostos possuem período de meia-vida semelhantes e suas taxas de oxidação fotoquímica são equivalentes, guardando a proporção característica da fonte emissora.

Este trabalho tratará da determinação de HPAs em água, material particulado em suspensão, bem como utilização das razões diagnósticas para indicar suas possíveis fontes de contaminação nas Baías de Aratu e de Todos os Santos, Bahia, Brasil.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item estão apresentados a área de estudo, como foi realizada amostragem e os procedimentos analíticos envolvidos.

4.2.1 Área de estudo

Neste trabalho, a área de estudo, está compreendida na porção mais a oeste da Baía de Aratu em sua porção comunicante com a Baía de Todos os Santos (BTS) e porções mais a nordeste desta baía, que são a costa leste da Ilha de Maré e no interior do Rio São Paulo, estado da Bahia, Brasil, como observado na Figura 6. A BTS chama atenção pelo seu tamanho e localização. Com mais de mil metros quadrados, esta baía circunda a capital baiana e ainda atende a toda sua região metropolitana. Apresenta profundidades variáveis de 0,5 a 70 metros, porém é navegável durante todo o ano. Nela, estão situados diversos portos e marinas, incluindo Porto de Salvador, o Terminal de Madre de Deus, o terminal *ferry-boat*, que liga Salvador a Ilha de Itaparica, além de muitas indústrias e a Refinaria Landulpho Alves (RLAM). Ao seu redor, a BTS apresenta áreas urbanas com grande contingente populacional e essa intensa atividade urbana, portuária e industrial dos mais variados ramos, despejam poluentes, causando efeitos nocivos na fauna e flora aquáticas da região. O canal de Cotegipe, com 4 km de extensão, faz a ligação da BTS com a Baía de Aratu, que também fomenta a mais de 100 empreendimentos, dos ramos têxtil, mecânico, siderúrgico, agrícola e petroquímico, que se instalaram em suas imediações, nos últimos 60 anos, além do Porto de Aratu e a Base Naval da Marinha do Brasil.

O porto de Aratu é responsável por 60% de toda a carga movimentada em modal marítimo na Bahia, portanto possui grande importância para a economia do estado, pois serve como meio de escoamento da produção e da entrada de produtos principalmente para

o Pólo Petroquímico de Camaçari e o Centro Industrial de Aratu (CIA). À frente da Baía de Aratu se encontra a Ilha de Maré, segunda maior ilha da BTS, possuindo uma área aproximada de 1380 hectares e integra à XVIII Região Administrativa de Salvador. Possui uma população que vive basicamente da pesca, maricultura, da agricultura familiar, artesanato e do turismo. A extremidade da ilha de Maré fica a poucos quilômetros da RLAM e da entrada do Rio São Paulo. O Rio São Paulo nasce no município de Candeias e desagua nas águas da BTS e não possui grande afluente. Sua área de drenagem é de 37 km², tem uma vazão média de 0,3 m³ s⁻¹, possuindo uma extensão total de 17 km, sendo que desses, 9 km são margeados por manguezal.

O mar é o meio de sobrevivência de muitas pessoas que vivem na BTS, principalmente aquelas com menores condições financeiras e que estão fora do mercado de trabalho devido à falta de qualificação profissional e exclusão social, unido a isso a pesca artesanal representa uma forma de identidade individual e cultural nesta região.

4.2.2 Amostragem

Foram coletas amostras de água superficial em dez pontos ao longo da entrada da Baía de Aratu, 10 pontos no estuário do Rio São Paulo e 10 pontos na face leste da Ilha de Maré, conforme observado na Figura 6. As coletas foram realizadas nos meses de março, junho e setembro de 2014 e ocorreram na maré alta. Foram adotados procedimentos específicos de coleta, transporte e armazenamento para as amostras, com refrigeração das mesmas em campo e posteriormente em laboratório (-4°C), até o momento das análises. Para a coleta de água foram utilizadas garrafas de vidro âmbar, previamente descontaminadas em detergente líquido Extran a 20%, e ambientadas por três vezes, em campo, antes do preenchimento com a amostra.

Fez-se necessário o uso de luvas nitrílicas para a coleta, uma por ponto. Temperatura, salinidade, oxigênio dissolvido (OD) e o pH foram medidos *in situ* em cada ponto de coleta com auxílio de uma sonda multiparâmetros (HORIBA U-50). A sonda é previamente auto-calibrada, utilizando solução padrão de calibração disponível pelo próprio fabricante, seguindo seu manual de instruções. Em laboratório as amostras de água foram filtradas para separação do material particulado em suspensão (MPS) da fração dissolvida, com uso de filtros de fibra de vidro (47 mm GF-1, prosidade média 0,7 µm, Macherey-Nagel, Alemanha), previamente calcinados e pesados.

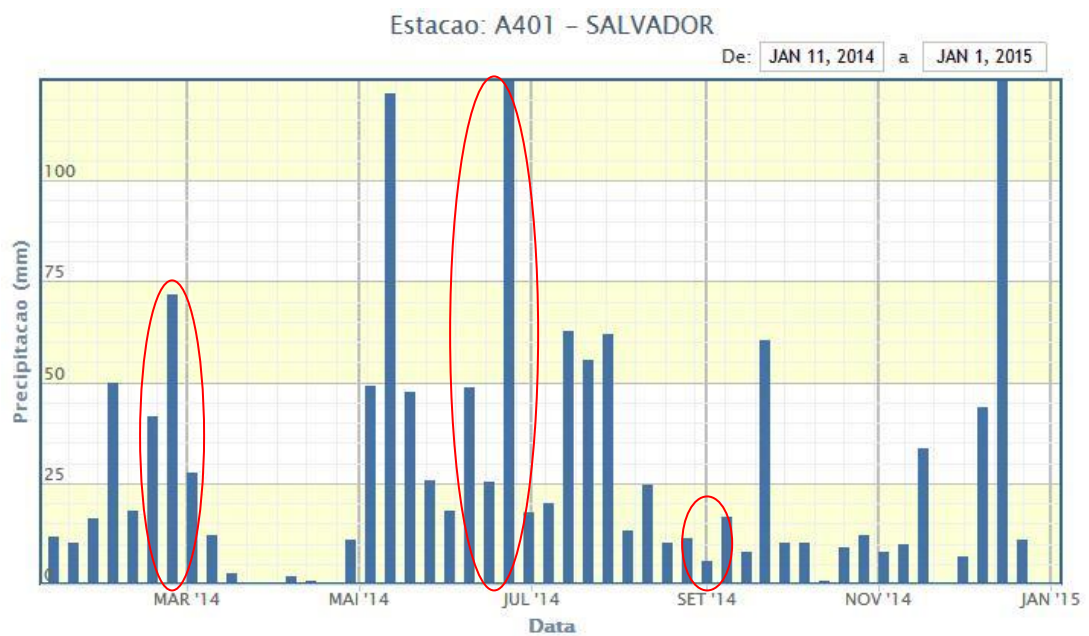
As campanhas seguiram uma distribuição trimestral seguindo o padrão de pluviosidade para a região. Conforme dados históricos as menores precipitações (<150 mm) ocorrem entre janeiro e setembro, conhecida como a estação seca e as maiores em abril, maio e junho (>300 mm), chegando a concentrar cerca de 40% da precipitação anual, conforme verificado na Figura 7, caracterizando-se como o período chuvoso (LESSA et al., 2009).

Figura 6 - Área de estudo com destaque para os pontos de coleta nas áreas do Rio São Paulo (1), Ilha de Maré (2) e Baía de Aratu (3)



Fonte: Autora, adaptado da carta náutica 1110

Figura 7 - Pluviosidade registrada no ano de 2014 em Salvador, estação de maior proximidade aos locais de amostragem (Baía de Todos os Santos e Baía de Aratu)



Fonte: INMET, 2014.

4.2.3 Procedimentos analíticos

Para análise dos HPAs, na fração dissolvida, foram utilizadas três alíquotas de 200 mL retiradas de cada amostra previamente filtrada. A filtração prévia tenha como objetivo a separação do material particulado em suspensão que foram separadamente analisados. A metodologia usada foi a de extração em fase (SPE), com cartuchos de resina C18 condicionados com 6,0 mL de metanol e 6,0 mL de água. Cada alíquota de 200 mL de amostra contendo 30% (v v⁻¹) de acetona, foi percolada através do cartucho com fluxo de 05 mL min⁻¹, utilizando um sistema de *manifold* sob vácuo. Adicionou-se nas amostras e nos brancos 10 µL solução de padrão surrogatado (p-Tetrafenil-d14) 0,5 mg L⁻¹ em metanol. Os analitos foram eluídos, por gravidade, em balões de fundo redondo, utilizando 10 mL de diclorometano e concentrados em evaporador rotativo, com posterior transferência para vial e volume final de 0,5 mL.

A extração dos HPAs das amostras de MPS foi realizada utilizando banho de ultrassom. Os filtros secos em liofilizador, foram imersos em solução de 10 mL da mistura diclorometano/acetona (1:1, v v⁻¹), por três ciclos de 15 minutos, com aquecimento. Após cada tempo, as amostras foram centrifugadas a 2000 rpm por 10 minutos e em seguida fez-se filtração, utilizando uma coluna em pipeta de *Pasteur* contendo sulfato de sódio e algodão e transferidas para balão de fundo redondo, para eliminar resíduo de papel de filtro e/ou água. Posteriormente foram concentradas em evaporador rotativo e solução final foi transferida para vial com volume de final de 0,5 mL.

As amostras de água foram analisadas utilizando o CG-MS, com uma coluna HP-5 (30 m x 0,25 µm x 250 mm) com fluxo de hélio 1 mL min⁻¹, operado nas seguintes condições: temperatura do forno inicial 100°C, rampa de 10 °C min⁻¹ até 200 °C por 1,5 min, 25 °C min⁻¹ até 250 °C por 2 min, 5°C min⁻¹ até 300 °C A temperatura do injetor estava a 250°C e linha de transferência a 250 °C. Para o material particulado a coluna utilizada foi de 60 m, utilizada nas seguintes condições: temperatura do forno inicial 50 °C, com rampa de 20 °C min⁻¹ até 200 °C por 1,5 min; 15 °C min⁻¹ até 260 °C por 3 min, 5 °C min⁻¹ até 300°C por 2,5 min. O limite de quantificação do método (LQM) para os HPAs de 0,25 ng L⁻¹ para as amostras de água e 0,05 ng L⁻¹ para as amostras de material particulado em suspensão (MPS). O limite de quantificação do equipamento se deu através de realização de 7 replicatas de padrões na concentração de 5 ppb. O desvio padrão multiplicado por 3 chegando ao limite de detecção do equipamento e multiplicando este desvio padrão por 10, temos o limite de quantificação.

Os testes de recuperação para o padrão surrogatado p-terfenil d-14 (concentração final de 10 µg L⁻¹) variaram de 78,5 % a 115,9 % para o SPE e de 58,8 % a 116,5 % no ultrassom. Foram realizadas triplicatas das amostras e foram feitos os brancos do método.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Parâmetros físico-químicos

Os resultados dos parâmetros físico-químicos medidos estão apresentados na Tabela 1. As maiores variações foram observadas no Eh e oxigênio dissolvido. A temperatura variou entre 26,4°C e 31,6°C entre os períodos e localidades amostrados. As menores médias de temperaturas foram registradas na terceira campanha (setembro) e as maiores temperaturas foram registradas na primeira campanha (março).

Celino e colaboradores (2010) registraram temperaturas para a BTS, que variaram de 25,1 a 29,6°C. Conforme Lessa e colaboradores (2009), o clima na entrada da BTS (canal de Salvador) é tropical-úmido, com médias anuais de temperatura de 25,2°C, sendo que as temperaturas máximas (aproximadamente 30°C), ocorrem nos meses de janeiro, fevereiro e março e temperaturas mínimas climatológicas entre 21°C e 22°C nos meses de julho, agosto e setembro, associadas à menor quantidade de radiação incidente e à entrada de frentes frias provenientes do sul. Baixas temperaturas propiciam uma diminuição na eficiência da degradação fotoquímica e maior acúmulo dos HPAs de alto peso molecular na atmosfera. A temperatura mais elevada no verão pode aumentar a liberação de HPAs do MPS, resultando em concentrações mais elevadas na fase dissolvida. Com relação a pluviosidade, quando se apresenta alta, neste caso na campanha do mês de junho (segunda), correlaciona-se com proporções mais altas de HPAs de baixo peso molecular (MOTELAY- MASSEI et al., 2004).

Os valores de pH foram menores no mês de setembro (terceira coleta), caracterizado pelo período mais seco. O pH, nos locais amostrados, variou entre 7,4 e 8,4, sendo as menores médias registradas no Rio São Paulo, onde provavelmente a quantidade de matéria orgânica é maior o que diminuiria o pH. Trabalhos anteriores registraram o pH variando de 6,2 a 8,2 (CELINO et al., 2010) e de 7,0 a 9,0 (GARCIA, 2009).

A condutividade elétrica está relacionada à presença de sais dissolvidos na água de forma que altos valores podem indicar alto teor de sais ou alguma anomalia por interferência antrópica, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes. A condutividade da água aumenta à medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados e depende ainda das concentrações iônicas e da temperatura. Em geral níveis superiores a 100 mS cm⁻¹ indicam ambientes impactados, o que não foi o caso para a região, que apresentou médias entre 50,2 e 57,3 mS cm⁻¹.

Tabela 1 - Média e desvio padrão dos parâmetros físico-químicos medidos durante a amostragem nas três áreas

Campanha	Parâmetro	Baía de Aratu	Rio São Paulo	Ilha de Maré
		Média ± RSD	Média ± RSD	Média ± RSD
1	pH	8,1 ± 0,11	7,9 ± 0,26	8,2 ± 0,13
	Eh	124,8 ± 54,30	160,5 ± 95,70	0,9 ± 8,66
	Temperatura (°C)	30,8 ± 0,51	29,9 ± 0,20	29,7 ± 0,30
	Salinidade	35,3 ± 0,20	35,5 ± 0,30	35,3 ± 1,00
	Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	2,0 ± 0,53	2,8 ± 0,45	2,8 ± 0,16
	Condutividade (mS cm ⁻¹)	53,7 ± 0,30	54,0 ± 0,50	53,7 ± 1,30
2	pH	8,2 ± 0,17	8,10 ± 0,11	8,2 ± 0,07
	Eh	232,0 ± 16,00	230,0 ± 18,00	228,0 ± 11,00
	Temperatura (°C)	28,2 ± 0,30	27,9 ± 0,30	27,9 ± 0,20
	Salinidade	36,6 ± 0,40	36,4 ± 0,70	37,6 ± 1,90
	Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	3,4 ± 1,42	2,8 ± 0,82	4,4 ± 0,61
	Condutividade (mS cm ⁻¹)	55,2 ± 0,60	54,8 ± 1,00	57,3 ± 1,20
3	pH	7,9 ± 0,06	7,7 ± 0,20	8,0 ± 0,02
	Eh	120,0 ± 110,00	202,0 ± 14	155,0 ± 16,00
	Temperatura (°C)	28,0 ± 0,40	28,1 ± 0,20	26,8 ± 0,10
	Salinidade	33,9 ± 0,7	34,5 ± 0,9	35,4 ± 0,40
	Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	14,9 ± 5,2	7,43 ± 1,84	6,58 ± 0,7
	Condutividade (mS cm ⁻¹)	50,2 ± 4,7	52,3 ± 1,2	53,6 ± 0,5

A concentração de oxigênio dissolvido na água pode diminuir quando há contaminação por hidrocarbonetos, porque os microrganismos presentes no meio degradam esses poluentes, que são convertidos em gás carbônico e água. Grande parte dos microrganismos utiliza oxigênio na reação de degradação dos poluentes, num processo aeróbio. No entanto, a quantidade de oxigênio necessária para a biodegradação dos hidrocarbonetos é alta. Então, rapidamente o oxigênio dissolvido na água é consumido e o meio se torna anaeróbio. A concentração de oxigênio foi maior na terceira campanha (mais seco), porém após um período maior de chuvas e menor na primeira campanha, onde se deu início as chuvas após um período longo de escassez. Segundo Li e colaboradores (2014) a distribuição dos HPAs na água e material particulado em suspensão apresentam forte correlação com dois fatores principais: oxigênio dissolvido e matéria orgânica afetando o destino dos HPAs nos sistemas aquáticos, bem como sua mobilidade. Estes fatores ainda podem reduzir sua biodisponibilidade e risco para os organismos aquáticos.

Os HPAs são compostos não-polares ou fracamente polares; são facilmente separados da fase dissolvida e adsorvido ao MPS no ambiente marinho, movendo-se para porções superficiais do mar, através da flutuação de partículas suspensas com a perturbação na água. O MPS, principalmente nas regiões mais próximas a estuários são

portadores importantes de HPAs e sua distribuição vertical tem uma relação estreita com a distribuição de sólidos totais dissolvidos (LUI et al., 2014).

A condutividade elétrica variou pouco entre as campanhas e as regiões, porém com valores maiores na segunda campanha e na região da Ilha de Maré (no período chuvoso), região esta mais exposta dentre as três.

4.3.2 HPAs na fração dissolvida da água

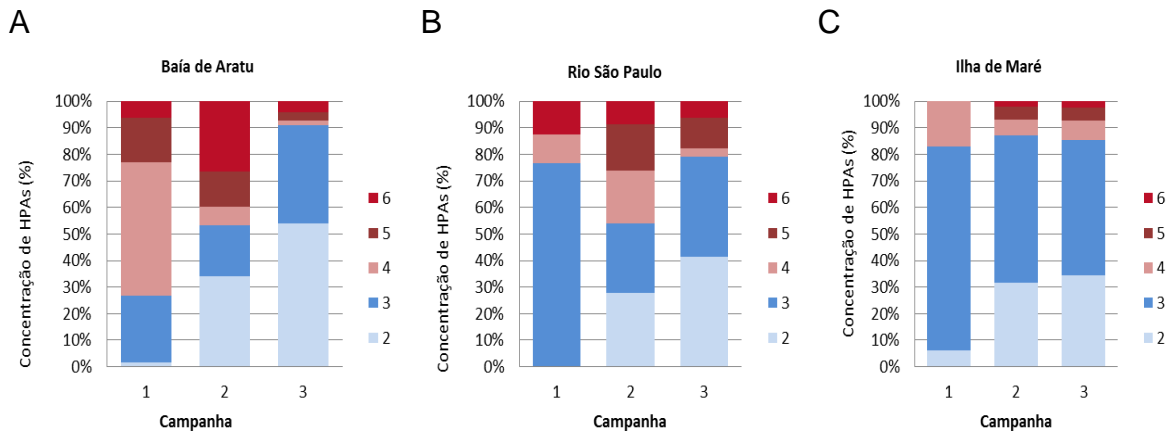
Os resultados para as amostras de água revelam a ocorrência de HPAs com concentrações baixas ou ainda abaixo do limite de quantificação do método (LQM = 0,25 ng L⁻¹). As concentrações mínimas de somas de HPAs ficaram abaixo do LQM e as maiores com concentrações de 38,76 ng L⁻¹ na baía de Aratu, 90,89 ng L⁻¹ no rio São Paulo e de 95,94 ng L⁻¹ em Ilha de Maré.

Os resultados do presente estudo apresentam concentrações maiores porém se assemelham com os encontradas por Celino et. al. (2010, 2012) em estudos realizados em uma região da BTS, com concentrações totais de HPAs variando entre 0,0029 a 0,0410 ng L⁻¹ (2010) e com somas que variaram de 0,0029 ng L⁻¹ a 0,1079 ng L⁻¹ (2012). Em estudo realizado em 2003 por Countway e colaboradores na baía de Chesapeake (EUA), as concentrações variaram de “não quantificado” a 33,61 ng L⁻¹.

As menores concentrações totais foram determinadas principalmente na primeira campanha, variando entre <0,25 a 36,89 ng L⁻¹, no ponto 7 em Aratu (ARA 7), seguido pela segunda maior concentração no ponto 2 do Rio São Paulo (RSP 2) 11,36 ng L⁻¹. Maiores somas das concentrações ficaram distribuídas entre a segunda e terceira campanhas, ocorrendo no ponto 8 do Rio São Paulo (RSP8) 90,89 ng L⁻¹ na segunda campanha e no ponto 5 em Ilha de Maré (ILM 5) 95,94 ng L⁻¹ na terceira.

Na Baía de Aratu, a distribuição em percentual, foi caracterizada pelo aumento das concentrações da soma de HPAs de menor massa (2 e 3 anéis benzênicos) e pela diminuição da soma dos HPAs com maior massa (4 a 6 anéis benzênicos). No Rio São Paulo houve uma variação na segunda campanha, com decréscimo dos HPAs de menor massa molecular, mas ficando mais de 50% deste total, e na primeira e terceira campanhas houveram proporções semelhantes, com os somatório dos HPAs de menor massa em maior quantidade do que os de maior massa. Em Ilha de Maré, nas três campanhas, houve um comportamento similar com as concentrações das somas dos HPAs mais leves, sendo estas bem superiores as dos HPAs mais pesados. Em seu estudo nos rios Humen e Pearl, na China, Liu e colaboradores (2014) apresentaram resultados semelhantes, com maior abundância para os HPAs de 2 e 3 anéis. Estes comportamentos podem ser melhor visualizados na Figura 8.

Figura 8 - Percentual das concentrações de HPAs, por quantidade de anéis benzênicos, em água, nas três áreas amostrais Baía de Aratu (A), Rio São Paulo (B) e Ilha de Maré (C)



É possível notar um comportamento semelhante, no que tange a distribuição dos HPAs, nas áreas mais abrigadas, como a Baía de Aratu e Rio São Paulo e diferenciado na área mais exposta, que é a Ilha de Maré.

As concentrações de HPAs na primeira campanha foram as menores quando comparadas com as demais. Nessa campanha foram medidas as temperaturas mais elevadas (31 °C), o que pode ter acarretado o aumento na fotooxidação dos HPAs mais leves diminuindo sua concentração. Além disso, a amostragem ocorreu no início das chuvas após um longo período de escassez.

Na segunda campanha, com o aumento e presença das chuvas, carreando os contaminantes da atmosfera para a água, e sem um decréscimo significativo da temperatura, juntamente com o aporte fluvial e pluvial nas baías, houve um aumento nas concentrações em valores individuais e somatórios, em todas as áreas, como pode ser observado nas Figuras 9, 10 e 11. Este resultado também pode ser explicado devido ao carregamento dos HPAs disponíveis no solo, carregados pelas chuvas ou re-suspensão de sedimento. Em seu estudo na Baía de São Francisco, Oros e colaboradores (2007), afirmam que o escoamento urbano e industrial é o maior transportador de HPAs para esta baía.

Figura 9 – Concentrações de HPAs na Baía de Aratu, por somatório em quantidade de anéis benzênicos e por totais, separados por campanha

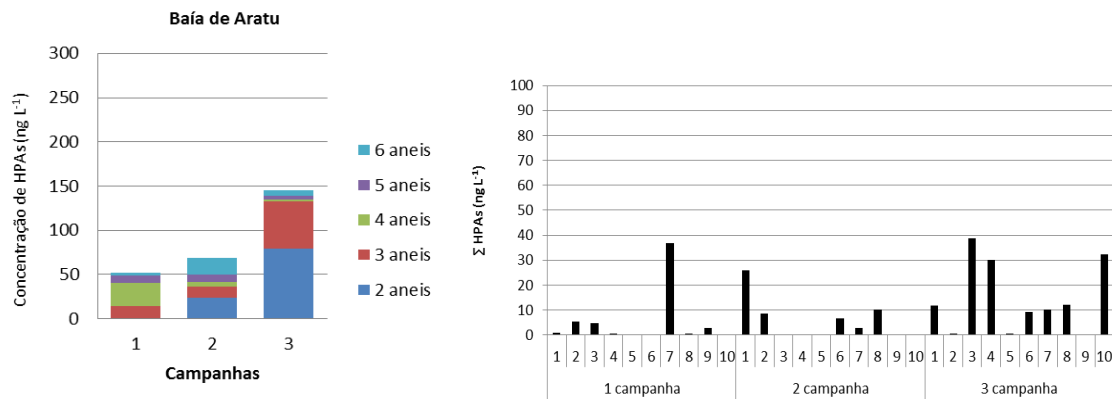


Figura 10 - Concentrações de HPAs no Rio São Paulo, por somatório em quantidade de anéis benzênicos e por totais, separados por campanha

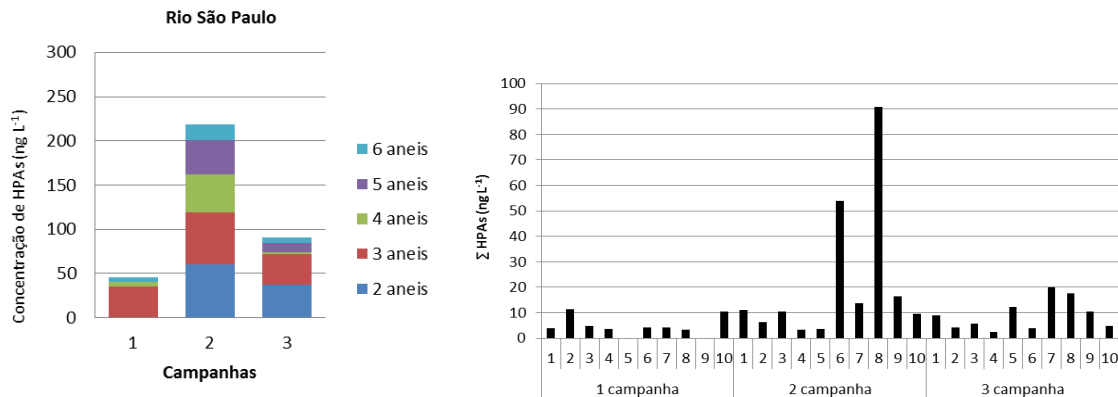
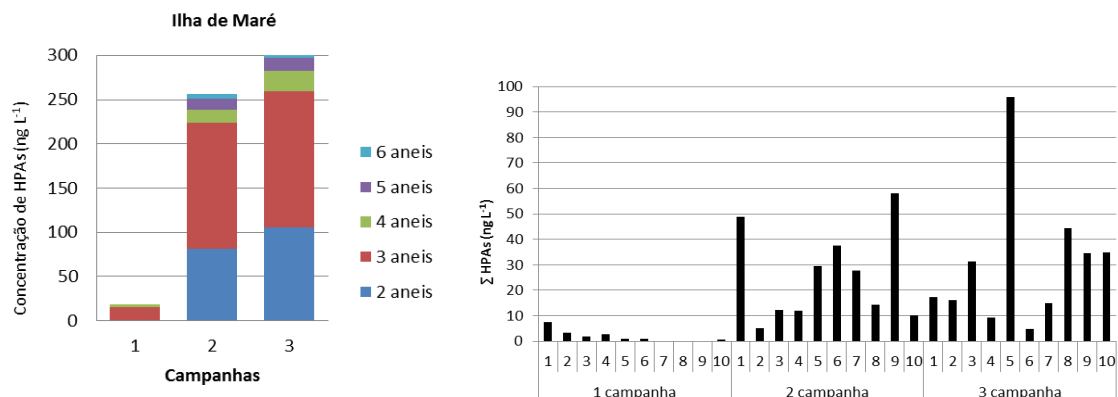


Figura 11 - Concentrações de HPAs na Ilha de Maré, por somatório em quantidade de anéis benzênicos e por totais, separados por campanha



A segunda campanha (junho) foi caracterizada pelo aumento das chuvas e com valores superiores a 100 mm e média de 28 °C respectivamente. Na terceira campanha (setembro) houve diminuição da pluviosidade, porém sem aumento de temperatura (média de 28 °C). Nestas duas campanhas houve predomínio de valores mais altos para a soma das concentrações de HPAs de menor massa molecular.

Variações sazonais podem alterar a distribuição dos hidrocarbonetos aromáticos em água. Períodos mais chuvosos aumentam a deposição por via úmida, sendo um aporte importante para ambientes das baías. O escoamento pluvial, também é considerado um fator importante na injeção de HPAs nos corpos hídricos, também intensificados nos meses mais chuvosos (HE et al., 2014). Isso pode explicar o aumento das concentrações na segunda e terceira campanhas.

De acordo com a legislação vigente e o limite mínimo permitido legalmente segundo a CONAMA 357, em nenhum local amostrado a concentração de cada HPAs ultrapassou o limite estabelecido. Segundo a resolução não há valor de referência estabelecido para o naftaleno, mas se utilizarmos o menor valor de referência, neste caso $0,018 \mu\text{g L}^{-1}$, o naftaleno, nas amostras ARA 3 ($19,15 \text{ ng L}^{-1}$), ARA 4 ($24,30 \text{ ng L}^{-1}$) e ARA 10 ($21,06 \text{ ng L}^{-1}$), RSP 6 ($22,56 \text{ ng L}^{-1}$), ILM 9 ($43,01 \text{ ng L}^{-1}$), ILM 5 ($28,96 \text{ ng L}^{-1}$), ILM 10 ($18,63 \text{ ng L}^{-1}$), teve o valor ultrapassado. Porém como citado a CONAMA 357 não tem valor orientador para este composto (naftaleno), a CETESB sugere concentração de até $140 \mu\text{g L}^{-1}$, mas os valores não alcançaram este limite. A mesma situação se aplica com o acenafteno, no ponto ILM 1 na segunda campanha ($33,12 \text{ ng L}^{-1}$), e com o fenantreno em ILM 5 na terceira campanha ($51,39 \text{ ng L}^{-1}$), que também não possuem valores orientadores estabelecidos na resolução, mas se considerarmos o limite mínimo dos outros tiveram concentrações acima do indicado, porém abaixo do estabelecido pela CETESB e NOAA. Todas as concentrações individuais podem ser consultadas no Apêndice.

As maiores concentrações de HPAs na Baía de Aratu, foram determinadas em ARA 7 na primeira campanha, em ARA 1 na segunda campanha e em ARA 3 na terceira campanha. Esses locais possuem baixa hidrodinâmica além de, em toda sua extensão, estarem próximas a diversas fontes de HPAs, como indústrias, pontos de ancoragem de embarcações e pequenos portos particulares, bem como a uma grande área de retenção de contaminantes que é o manguezal.

No Rio São Paulo, na primeira campanha foram registradas as maiores concentrações de HPAs em RSP 2 e RSP 10, na segunda campanha em RSP 8 e na terceira campanha em RSP 7. Com exceção do ponto 2 (RSP 2), os demais encontram-se mais próximos à foz do rio e à comunidade de Passé, onde são verificados a injeção de efluentes domésticos e forte movimentação de embarcações de passageiros que fazem o trânsito das pessoas da localidade. O ponto 2 fica a montante de uma vasta rede de dutos que fazem o transporte de petróleo e derivados para a RLAM, neste ponto do rio do rio por vezes se faz possível verificar a presença de iridescências características de óleo derramado na água do rio.

Em Ilha de Maré, os pontos ILM 1, ILM 9 e ILM 5, foram os que apresentaram as maiores concentrações na primeira, segunda e terceira campanhas, respectivamente. No

ponto ILM1 existe um pequeno atracadouro e pequenos restaurantes, onde ocorre desembarque de moradores e frequentadores da ilha. Muitas embarcações ancoram nesta região. O ponto 5, fica próximo do Porto de Aratu, no terminal de granéis e o ponto ILM9 fica à frente do canal de Cotegipe, conexão entre Aratu e a BTS.

Alguns fatores podem explicar uma possível ausência destes compostos em água. Por exemplo, o aumento na fotooxidação e volatilização dos HPAs de menor massa que são mais susceptíveis a este processo; possível deposição dos HPAs mais pesados no MPS, no sedimento ou biota; carreamento dos compostos para regiões mais abrigadas pelas correntes ou regime pluvial (principalmente os mais persistentes e menos voláteis). Mesmo em baixas concentrações, compostos como os HPAs na água, podem colocar em risco a saúde humana e a dos ecossistemas.

4.3.3 HPAs no MPS

A variação na concentração do somatório de HPAs (Σ HPAs) no MPS foi de 3,5 a 12,8 ng L⁻¹ na primeira campanha, 2,6 a 46,6 ng L⁻¹ na segunda campanha e 2,0 a 82,6 ng L⁻¹ na terceira campanha. Algumas amostras se destacaram com concentrações de HPAs mais elevadas como, por exemplo, as estações ARA1, ARA4 e RSP9 na segunda campanha e RSP1, RSP2, RSP5 e RSP9 para a terceira campanha, como observado nas Figuras 12,13 e 14.

Em comparações individuais, por ponto, na Baía de Aratu, a primeira campanha apresentou as maiores concentrações, exceto para os pontos 1 e 4. Esta campanha, realizada em março é considerada uma campanha intermediária, nem seca, nem chuvosa, pois vem de um longo período sem chuva, porém onde se iniciam as chuvas mais fortes para a região. O Rio São Paulo não apresentou as maiores concentrações de HPAs em uma mesma campanha, em cada ponto houve variação na distribuição das concentrações mais altas, distribuídas entre as três campanhas. Porém foi a área com as maiores concentrações de HPAs. A Ilha de Maré apresentou comportamento similar ao da Baía de Aratu, onde em comparação entre as três campanhas, os pontos apresentaram as maiores somas de HPAs na primeira campanha. As massas retidas nos filtros variaram de 0,0041 a 0,9009 gramas.

Figura 42 - Distribuição do somatório da concentração de HPA no material particulado em suspensão (por campanha), para a Baía de Aratu

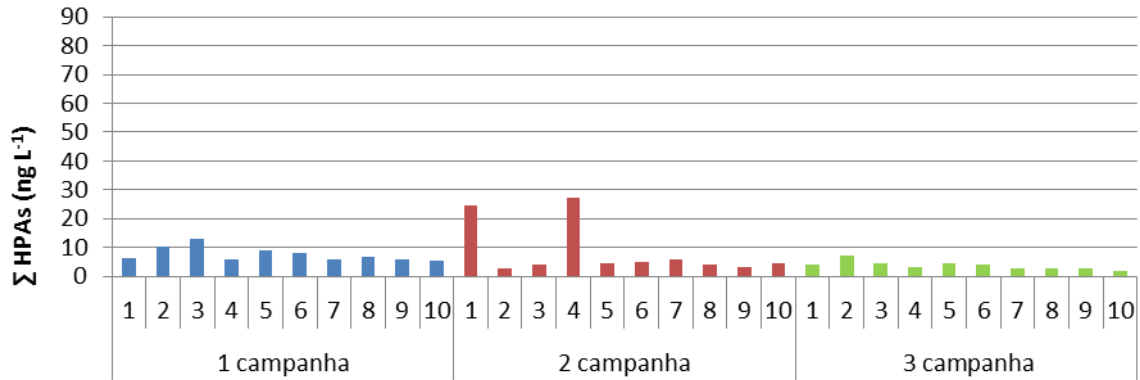


Figura 13 - Distribuição do somatório da concentração de HPA no material particulado em suspensão (por campanha), para o Rio São Paulo

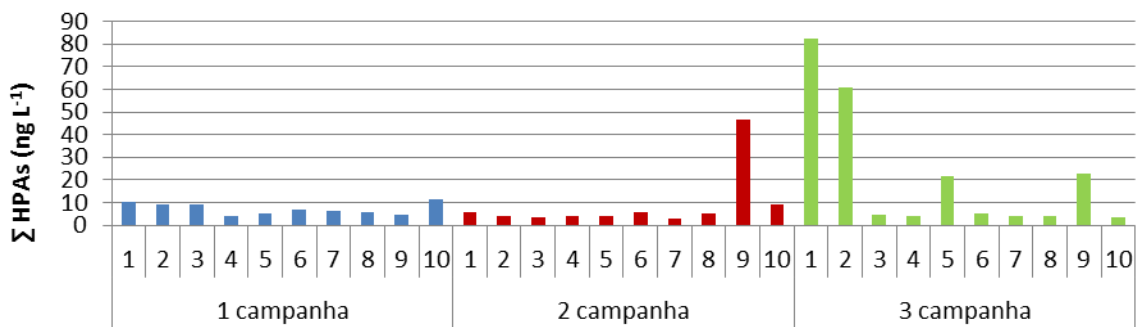
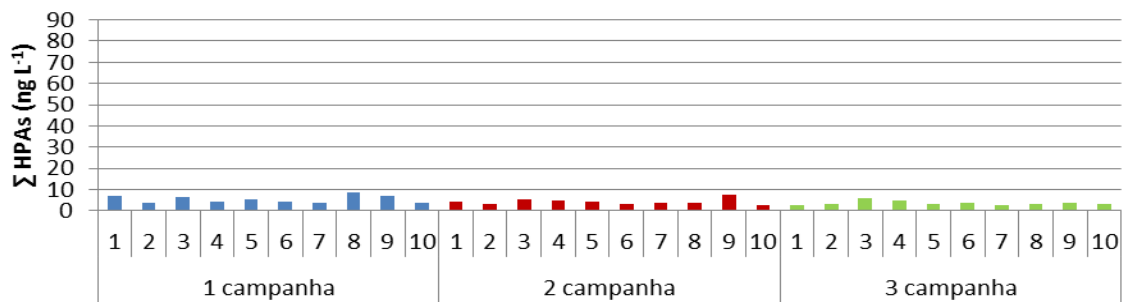


Figura 14 - Distribuição do somatório da concentração de HPA no material particulado em suspensão (por campanha), para a Ilha de Maré



Na Tabela 2 podem ser observados os somatórios das concentrações de HPA entre compostos de baixa massa molecular (com 2 e 3 anéis benzênicos) e os de alta massa molecular (acima de 3 anéis benzênicos). Através destes resultados podemos verificar que de uma maneira geral, os HPAs de menor massa molecular são predominantes nas três campanhas, para as áreas da Baía de Aratu e Ilha de Maré. Alguns pontos apresentaram comportamento inverso e diferenciado como no ponto 4 na Baía de Aratu, que apresentou

uma variação de 2,20 ng L⁻¹ para a soma dos HPAs de baixa massa e 25,10 ng L⁻¹ para os de maior massa.

Tabela 2 - Determinação das somas dos totais dos 16 HPAs e os de baixa e alta massa molecular estudados (LMM e HMM, respectivamente) no MPS (ng L⁻¹)

Área	Ponto	Somatório das concentrações de HPA (ng L ⁻¹)								
		1 CAMPANHA			2 CAMPANHA			3 CAMPANHA		
		ΣLMM	ΣHMM	Σ HPA	ΣLMM	ΣHMM	Σ HPA	ΣLMM	ΣHMM	Σ HPA
ARATU	1	4,00	2,20	6,30	20,30	4,10	24,40	2,60	1,40	4,00
	2	4,00	6,50	10,40	1,60	0,90	2,60	2,70	4,40	7,10
	3	3,80	9,00	12,80	2,10	2,10	4,10	3,30	1,30	4,60
	4	3,80	2,20	6,00	2,20	25,10	27,30	2,00	1,10	3,10
	5	4,50	4,40	8,90	2,80	1,80	4,60	2,80	1,50	4,30
	6	5,10	2,80	7,90	2,30	2,80	5,00	2,60	1,20	3,80
	7	4,00	1,90	5,90	4,00	1,80	5,80	2,20	0,60	2,80
	8	3,60	3,40	6,90	2,20	1,80	4,00	1,60	1,10	2,70
	9	3,70	2,20	5,90	2,00	1,00	3,00	1,40	1,30	2,70
	10	3,80	1,60	5,40	3,20	1,30	4,50	1,50	0,50	2,00
RIO SÃO PAULO	1	4,30	7,13	11,45	2,80	3,00	5,70	69,50	13,10	82,60
	2	4,20	4,80	9,00	1,40	2,50	3,90	56,90	3,90	60,80
	3	4,80	4,30	9,10	2,40	1,00	3,40	3,40	0,90	4,40
	4	2,60	1,10	3,80	2,20	1,90	4,10	3,60	0,50	4,10
	5	3,60	1,80	5,40	1,70	2,00	3,80	20,10	1,20	21,30
	6	3,60	3,30	6,90	3,90	2,00	5,80	3,50	1,60	5,10
	7	6,16	0,10	6,17	1,80	1,20	3,00	2,80	1,40	4,20
	8	3,30	2,20	5,50	2,40	2,80	5,20	2,70	1,30	3,90
	9	1,90	2,80	4,60	43,90	2,70	46,60	21,60	1,00	22,60
	10	2,20	9,20	11,40	6,70	2,40	9,10	2,20	1,00	3,20
ILHA DE MARÉ	1	4,70	2,20	6,90	3,10	1,30	4,30	2,10	0,40	2,50
	2	2,80	1,00	3,80	2,40	0,90	3,20	2,10	0,80	2,90
	3	4,00	2,60	6,60	3,80	1,30	5,10	5,00	1,00	6,00
	4	3,40	0,80	4,20	3,80	1,10	4,90	3,70	1,00	4,70
	5	3,80	1,50	5,30	3,00	1,10	4,20	2,60	0,70	3,30
	6	3,20	0,90	4,10	2,30	0,80	3,10	3,10	0,70	3,80
	7	2,10	1,70	3,80	2,80	0,90	3,70	2,30	0,10	2,50
	8	2,90	5,60	8,50	2,90	0,50	3,40	2,90	0,40	3,30
	9	3,30	3,40	6,70	3,30	4,10	7,40	2,10	1,50	3,60
	10	2,30	1,30	3,50	2,00	0,60	2,60	2,70	0,40	3,10

ΣLMM - Somatório dos HPAs de baixa massa molecular (2 e 3 anéis)

ΣHMM - Somatório dos HPAs de alta massa molecular (4 a 6 anéis)

Σ HPA - Somatório total de HPAs

Já os resultados para o Rio São Paulo, nas duas primeiras campanhas, são mais variáveis, alternando entre concentrações maiores para o somatório dos HPAs de alta e baixa massa molecular. Porém, na terceira campanha, houve correlação com o comportamento das outras duas áreas, com as maiores concentrações para os HPAs de menor massa, inclusive com diferenças significativas. Estas variações podem ser mais bem observadas nas Figuras 15,16 e 17.

Algumas ocorrências de maiores concentrações de HPAs mais pesados foram na primeira campanha, como dito anteriormente, em relação aos HPAs mais leves. Essa campanha ocorreu no início do período chuvoso e da estação de outono, porém ainda com temperaturas que alcançaram os 31 °C. Este resultado pode ser explicado devido ao carregamento dos HPAs mais pesados disponíveis no solo, pelas chuvas, que são mais persistentes e menos voláteis. Os compostos com maior concentração foram o naftaleno e o pireno. Em alguns pontos outros compostos apresentaram altas concentrações, maiores inclusive do que os compostos naftaleno e o pireno, como no caso dos pontos RSP7 (apresentou maiores concentrações do benzo(b)fluoranteno) e RSP10 (fluoranteno). Na segunda campanha, este comportamento se repetiu com o naftaleno e o pireno, exceto para os pontos ARA1, RSP9 e RSP10, que também apresentaram grandes concentrações para o antraceno e no ponto 4, em Aratu, o fluoranteno foi o composto em destaque. Em Ilha de Maré as maiores concentrações foram apresentadas pelos compostos acenafteno e fenantreno para os pontos ILM6 e ILM10, respectivamente.

A segunda campanha, de junho, foi caracterizada pelo aumento das chuvas e diminuição da temperatura, com valores superiores a 100 mm e média de 28 °C respectivamente, onde houve variação na concentração dos HPAs de alta e baixa massa, entre as três áreas. Na terceira campanha, em setembro, houve diminuição da pluviosidade, porém sem aumento de temperatura (média de 28 °C), e onde houve predomínio dos HPAs com até 3 anéis benzênicos.

Finalmente para a terceira campanha, foram obtidos resultados semelhantes para a Baía de Aratu, com as maiores concentrações entre os compostos naftaleno e pireno; porém no Rio São Paulo e Ilha de Maré, as maiores concentrações ficaram entre os compostos antraceno, naftaleno e pireno, exceto para o SP1 e IILM7 e LM10.

Maior teor de naftaleno foi determinado no ponto 7 do Rio São Paulo com concentração de 6,16 ng L⁻¹, ocorrido na primeira campanha. Para o antraceno, a maior concentração foi na terceira campanha e no ponto RSP1 (66,5 ng L⁻¹). O pireno apresentou o maior valor no ponto ARA4, na segunda campanha e com valor de concentração de 19,8 ng L⁻¹.

Figura 15 - Distribuição dos somatórios de HPAs no MPS, em ng L^{-1} , na Baía de Aratu, nas três campanhas.

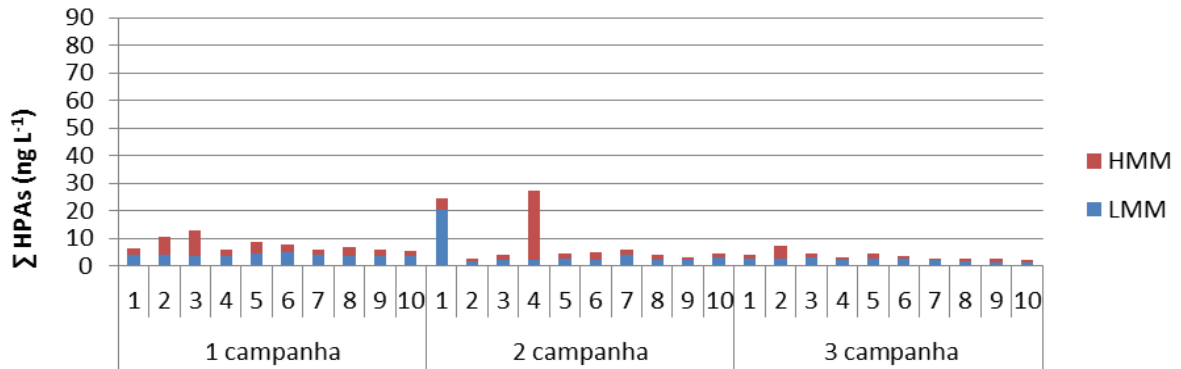


Figura 56 - Distribuição dos somatórios de HPAs no MPS, em ng L^{-1} , no Rio São Paulo, nas três campanhas.

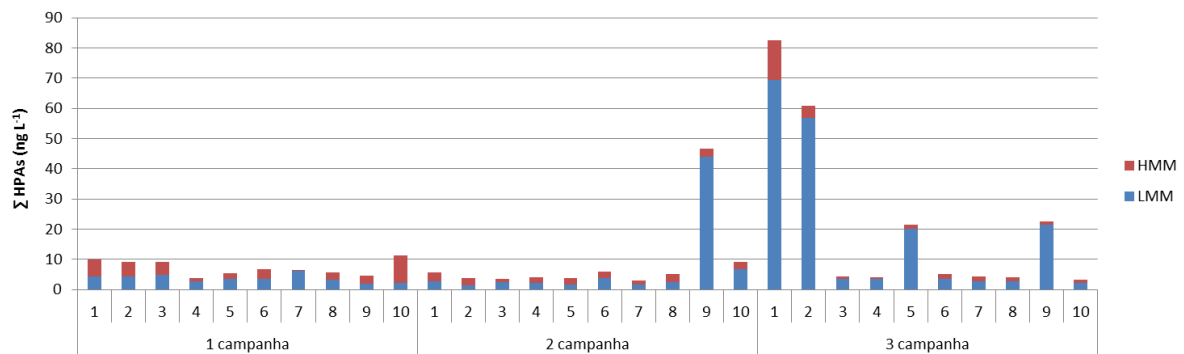
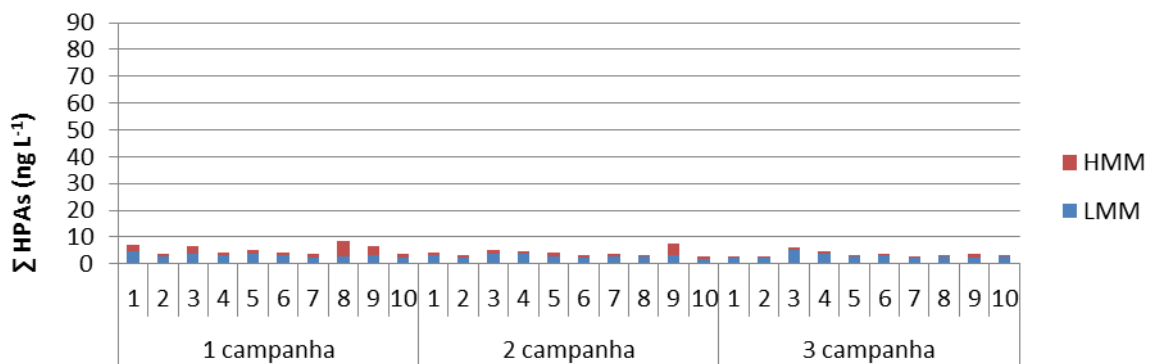


Figura 6 - Distribuição dos somatórios de HPAs no MPS, em ng L^{-1} , na Ilha de Maré, nas três campanhas.



Wu e colaboradores (2011), em estudo realizado na China, observaram que os HPAs predominantes eram compostos por 3 e 4 anéis benzênicos, com valores para o fenantreno e pireno os mais abundantes. As concentrações em percentagem para os compostos com 3-4, 5 e 6 anéis aromáticos representaram 52%, 41%, 6,8% do total de HPAs, respectivamente. Na Baía de Aratu do total de HPAs, as concentrações para os compostos

com 2 anéis aromáticos foram de 33%, de 3 anéis de 20%, de 4 anéis de 45%, de 5 anéis 2,0% e de 6 anéis de 0,1%. No Rio São Paulo, as proporções foram de 18% para os de 2 anéis, 60% para os de 3 anéis, 18% para os 4 anéis, 3,0% para os de 5 anéis e por fim 1,5% para os de 6 anéis. Para Ilha de Maré as porcentagens foram de 52%, 17%, 30%, 1,2% e 0,05%, para os compostos de 2, 3, 4, 5 e 6 anéis respectivamente. Estes resultados podem ser melhor observados nas Figuras 18, 19 e 20.

Em Aratu a zona dos quatro pontos, correspondentes do 1 ao 4, foram os que se alternaram com as maiores concentrações entre as campanhas, estão mais dentro da baía, em uma zona mais abrigada e mais longe do canal principal. Além disso, é uma zona mais próximas a um pequeno estuário, o que pode explicar uma movimentação menor nas correntes superficiais, menor dispersão dos “filmes” de óleo, maior concentração de matéria orgânica e mais adsorção ao MPS pelos HPAs, além de apresentar uma temperatura mais elevada. Segundo Cavalcante e colaboradores (2007), os hidrocarbonetos adsorvidos no material particulado não ultrapassam a região estuarina, uma vez que alterações nas condições físico-químicas dos estuários ocorrem devido à influência da água oceânica. A salinidade aumenta a adsorção dos poluentes ao sedimento estuarino, fazendo que os poluentes hidrofóbicos se concentrem na região estuarina. Desta forma, regiões de características estuarinas podem funcionar como um sumidouro de partículas transportadas pelos rios, as quais incluem os poluentes nocivos ao equilíbrio da biota. O ponto amostral ARA4, apresentou um pico para o pireno e o ARA1, de antraceno, ambos na segunda campanha.

Figura 18 - Concentrações de Σ HPAs por número de anéis aromáticos na Baía de Aratu, no MPS.

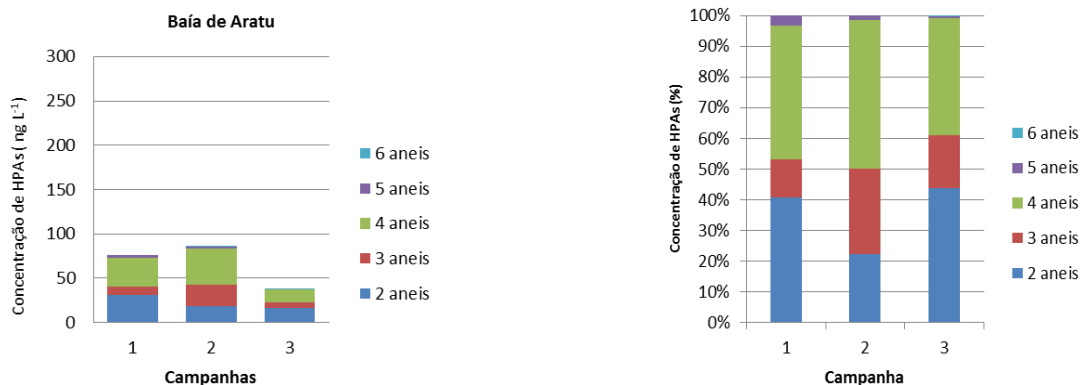


Figura 19 - Concentrações de Σ HPAs por número de anéis aromáticos no Rio São Paulo, no MPS.

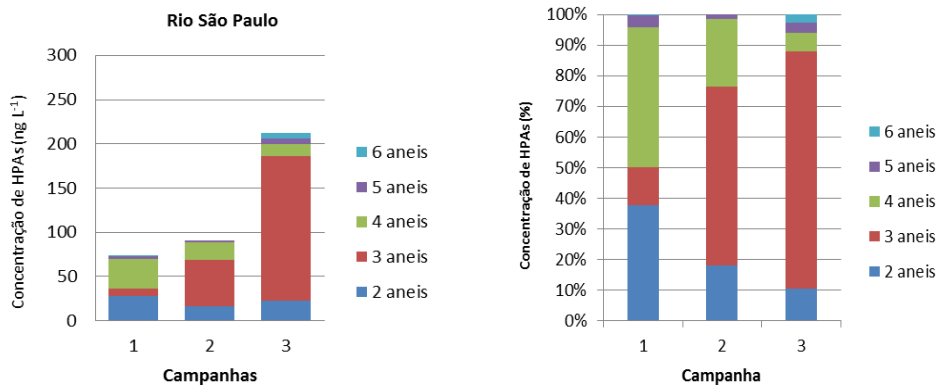
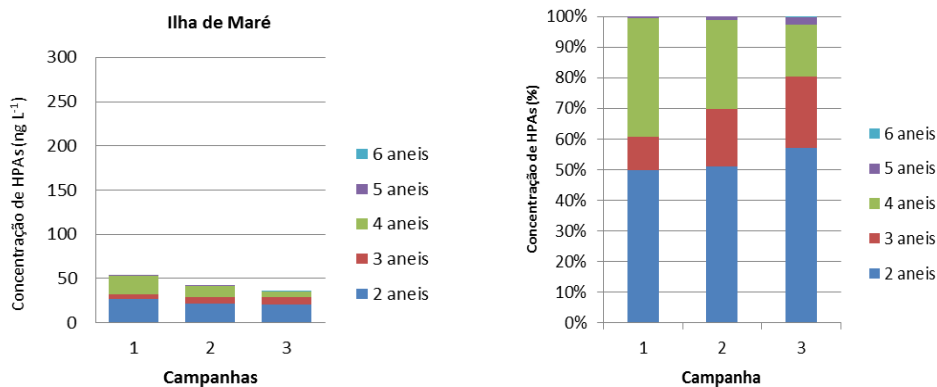


Figura 20 - Concentrações de Σ HPAs por número de anéis aromáticos na Ilha de Maré, no MPS



No rio São Paulo destacam-se os pontos RSP1 e RSP2, que estão em uma zona de forte presença de tubulações de transporte de derivados de petróleo. Durante as coletas de amostras era possível perceber iridescências na água, além do trânsito de embarcações de pequeno e médio portes, motorizadas. Os pontos RSP9 e RSP10 estão situados em frente ao distrito de Passé, sendo diretamente afetados por efluentes oriundos da comunidade e do escoamento superficial e da emissão veicular. Esta região também possui um píer onde são observadas embarcações motorizadas de pequeno porte, fontes potenciais de hidrocarbonetos. O ponto RSP9 apresentou altas concentrações de HPAs na segunda e terceira campanhas. Em toda extensão no Rio São Paulo existe o trânsito de embarcações de pesca motorizadas e é uma zona fortemente influenciada por oleodutos da refinaria Landulpho Alves.

Na Ilha de Maré, localidade com os menores resultados, as concentrações totais de HPAs não ultrapassaram 8,5 ng L⁻¹, 10% da concentração total máxima medida no Rio São Paulo. Os pontos ILM8 e ILM9 em Ilha de Maré são os mais próximos do canal de Cotegipe, na saída da Baía de Aratu e ainda sob influência do Porto de Aratu, provavelmente por isso apresentaram as maiores concentrações. Com somente duas exceções, em todos os

pontos desta área, as concentrações dos HPAs de baixa massa molecular foram os predominantes.

Pode-se observar que as zonas com concentrações mais expressivas estão no Rio São Paulo e na Baía de Aratu. Na Ilha de Maré as concentrações de HPAs, sofrem influência do trânsito constante de embarcações de transporte de combustíveis e grãos para o Porto de Aratu e dos pequenos atracadouros na própria ilha, que também sofre com o aporte de efluentes domésticos das suas residências. Mesmo assim foi a região com menores concentrações individuais de HPAs. A Ilha de Maré é das três, a região mais exposta e isso pode explicar a menor permanência dos HPAs nesta área em função da ocorrência de correntes marinhas mais fortes em relação às outras duas áreas, mais abrigadas. Os resultados individuais dessas campanhas, para as três áreas, encontram-se no apêndice.

Para os demais locais de amostragem não foram identificadas fontes pontuais de HPAs, sendo as concentrações atribuídas a aportes difusos, que podem afetar a região de estudo como todo, dentre eles, a RLAM, o município de Candeias, o fluxo de embarcações, o distrito de Passé, o Porto de Aratu, a Base Naval, sistema de esgotamento, além do transporte atmosférico que pode carrear HPAs por longas distâncias. O coeficiente de partição dos HPAs influencia importantemente o transporte destes compostos quando associados à fase particulada (ZHOU et al., 1999 apud WU et al., 2011; LI et al., 2014).

Stevens et al. (2003), em estudo realizado no Reino Unido, identificaram que os HPAs com maiores concentrações no esgoto daquela região são 2-metilnaftaleno e fenantreno. Blanchard et al. (2004) mostraram que há a predominância de fluoranteno, pireno e fenantreno no esgoto da cidade de Paris, França. Esses mesmos três compostos também predominam no esgoto de cidades espanholas e na cidade do Porto, Portugal, segundo Pérez et al. (2001). A origem dos HPAs em esgotos é um assunto pouco discutido na literatura científica, pois a maioria dos trabalhos envolvendo esse assunto é relacionada com a concentração de HPAs no lodo ou no sobrenadante das estações de tratamento, com resultados para aumento das concentrações dos hidrocarbonetos com dois, três e quatro anéis aromáticos, provavelmente devido à hidrólise da matéria orgânica que então libera os HPAs adsorvidos para o lodo e sobrenadante, porém não são raros os trabalhos que tratam da origem de HPAs em sistema de esgotamento (LOCATELLI, 2006).

Apesar de apresentar valores mais altos do que nas quantificações em água, os valores individuais de HPAs no material particulado não atingiram os valores limitantes estipulados legalmente ($0,018 \mu\text{g L}^{-1}$ segundo a CONAMA).

Zheng e colaboradores (2016) realizaram uma avaliação no Rio Daliao, na China, e determinaram as concentrações totais de HPAs que variaram de 1.969,95 até 11.612,21 ng L^{-1} no MPS. Os resultados do presente estudo apresentam valores de acordo aos

encontrados por outros autores. No Quadro 8 tem-se a comparação das concentrações encontradas no presente estudo, com valores verificados em ambientes similares.

Quadro 8 – Concentrações dos HPAs em MPS, no presente estudo e em outras regiões

Local	Concentrações	Referência
Baía de Aratu e de Todos os Santos, Brasil	2,00 - 82,60 ng L ⁻¹	Presente estudo
Venice, Itália	26,00 – 603,00 ng L ⁻¹	BUSETTI et al., 2006
Estreito ocidental, Taiwan	10,30 - 45,50 ng L ⁻¹	WU et al., 2011
Rio Daliao, China	1.969,95 - 11.612,21 ng L ⁻¹	ZHENG et al., 2016
Baía de Guaratuba	5,89 - 650,51 ng L ⁻¹	DAUNER et al., 2016
Golfo do México	2,10 - 5,04 ng L ⁻¹	MITRA e BIANCHI, 2003
Mar Mediterrâneo Ocidental	0,20 - 0,80 ng L ⁻¹	DACHS et al.,1997
Baía de Chesapeake estuários	1,89 - 25,40 ng L ⁻¹	GUSTAFSON e DICKHUT, 1997
Rio Dongjiang, China	8,74 - 98,13 ng L ⁻¹	LI et al., 2014
Rio Pearl, China	19,54 - 81,33 ng L ⁻¹	LI et al., 2014
Estuário do Rio York, EUA	2,09 - 123,00 ng L ⁻¹	COUNTWAY et al.,2003
Estuário do rio Seine, França	2,00 – 687,00	FERNANDES et al.,1997
Mar Negro	0,05 - 0,27 ng L ⁻¹	MALDONADO et al. 1999

Se compararmos as amostras de água e material particulado em suspensão na Baía de Aratu pode-se notar semelhanças no comportamento das variações percentuais dos HPAs de acordo com a mudança do período (chuvoso e seco). Ou seja, HPAs mais leves (menor massa) estiveram em concentrações superiores a 60 do total no período seco (3 campanha) e os de maior massa nas duas primeiras, principalmente em março (primeira). Porém em concentração (quantidade total), tiveram comportamentos opostos, crescente em água e decrescente no MPS.

No Rio São Paulo água e MPS não apresentaram comportamento similar. Em água as concentrações acompanharam o aumento das chuvas, ficando os maiores registros na segunda campanha, onde também foi percebido o aumento dos HPAs com maior massa (4 a 6 anéis). No MPS houve aumento das concentrações totais com o passar dos meses e um aumento dos HPAs de menor massa. Em Ilha de Maré, as concentrações também aumentaram com o passar dos meses, em água, e diminuíram no MPS no mesmo período, inclusive as concentrações em águas nesta área foram as maiores e no MPS os menores, comparando as três áreas. Na água os compostos mais voláteis e leves foram bem

superiores aos de maior massa, o que também ocorreu no MPS, porém com acréscimos graduais.

4.3.4 Razões diagnósticas

Utilizou-se as razões Flu/Py e PhA/An e An/(An+PhA), Flu/(Flu+Py) e $\Sigma\text{LMM}/\Sigma\text{HMM}$ para identificar as fontes dos HPAs das áreas de estudo no material particulado em suspensão. As razões não podem ser calculadas na fração dissolvidas em função dos seus coeficientes com valores zero ou abaixo dos limites de quantificação, tornando-se indivisíveis.

Quocientes entre PhA/An superiores a 10 indicam origem petrogênica, enquanto os inferiores sugerem a fonte pirolítica dos HPAs. Uma razão Flu/Py <1, sugere fonte petrogênica e Flu/Py >1, pirolítica. Valores maiores que 1 indicam fonte petrogênica e menores que 1, indicam fonte pirolítica, segundo a razão $\Sigma\text{LMM}/\Sigma\text{HMM}$.

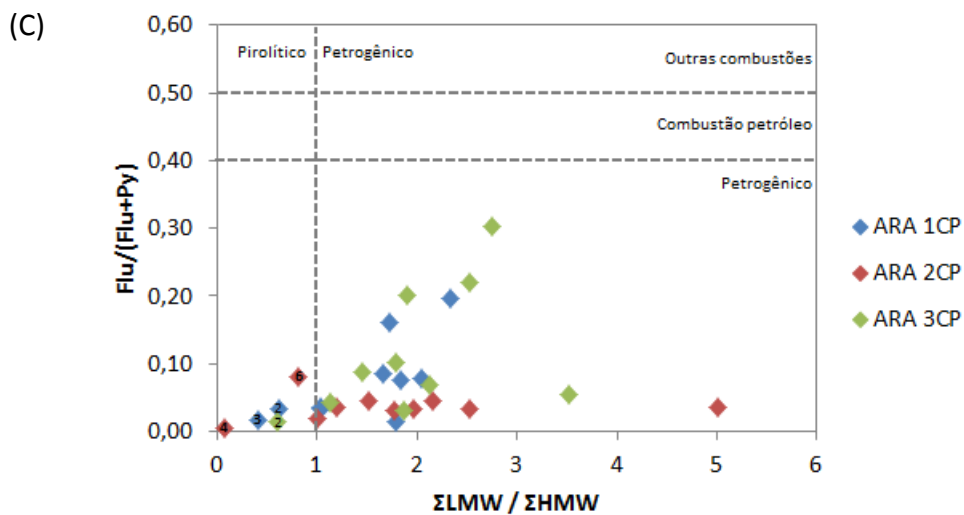
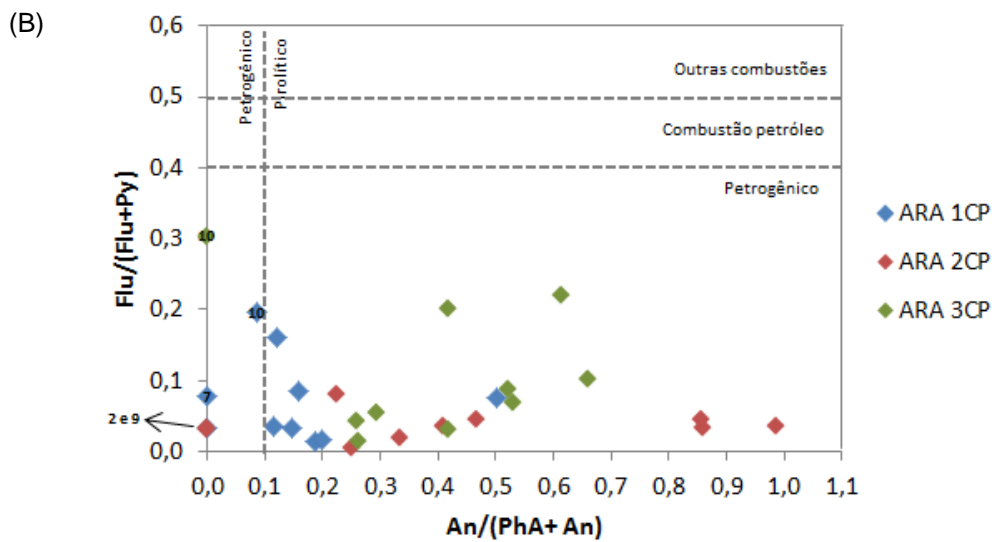
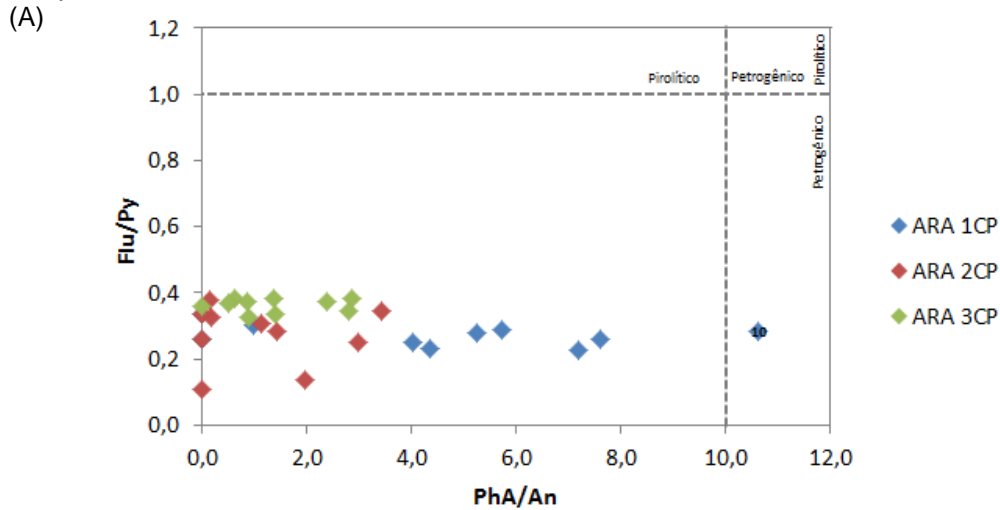
É possível verificar um agrupamento das amostras através da análise do gráfico de dispersão Flu/Py X PhA/An, conforme Figuras 21, 22 e 23 de maneira que os pontos de coleta apresentam certa similaridade. Inclusive entre as campanhas 2 e 3 as diferenças parecem ser menos significativas, do que correlacionadas com a primeira campanha. Na primeira campanha, segundo razões diferentes existem pontos tipicamente petrogênicos.

Para a região da Baía de Aratu (Figura 21), segundo as razões com uso do Antraceno e Fenantreno (PhA/An e An/(An+PhA)), os HPAs são de fonte pirolítica, exceto para algumas amostras na Baía de Aratu, nos pontos ARA2, ARA7, ARA9 e ARA10, onde são petrogênicos. Segundo as razões com uso do Fluoranteno e Pireno (Flu/Py e Flu/(Flu+Py)) os HPAs desta região tiveram todos razões menores que 0,4, portanto, são de origem petrogênica, e segundo a razão $\Sigma\text{LMM}/\Sigma\text{HMM}$, em 05 pontos os HPAs são de origem pirolítica (ARA2, ARA3, ARA4 e ARA6) e para as outras amostras a origem é petrogênica, conforme observado na Figura 21.

Existe, um comportamento diferenciado para o ponto ARA10, que apresenta comportamento essencialmente petrogênico segundo todas as razões estudadas, pelo menos na primeira campanha. Este ponto é o mais próximo do canal de Cotegipe e do estaleiro da Belov Engenharia Ltda. Um grupo de pontos que compreende de ARA01 a ARA06, apresentou comportamento de constante divergência entre origem pirolítica. Ocorrido na região de coleta onde os pontos menos profundos, mais próxima ao sedimento e a uma possível re-suspensão do sedimento de manguezal.

Para a região do Rio São Paulo, segundo as razões PhA/An e An/(An+PhA), os HPAs são de fonte pirolítica, exceto para os pontos RSP2 e RSP7 onde são apresentados como de origem petrogênica.

Figura 21 - Diagramas cruzados entre as razões diagnósticas (A) Flu/Py versus PhA/An, (B) Flu/Py versus An/(An+PhA) e (C) Flu/(Flu+Py) versus Σ LMM/ Σ HMM, para a Baía de Aratu, nas três campanhas, no MPS

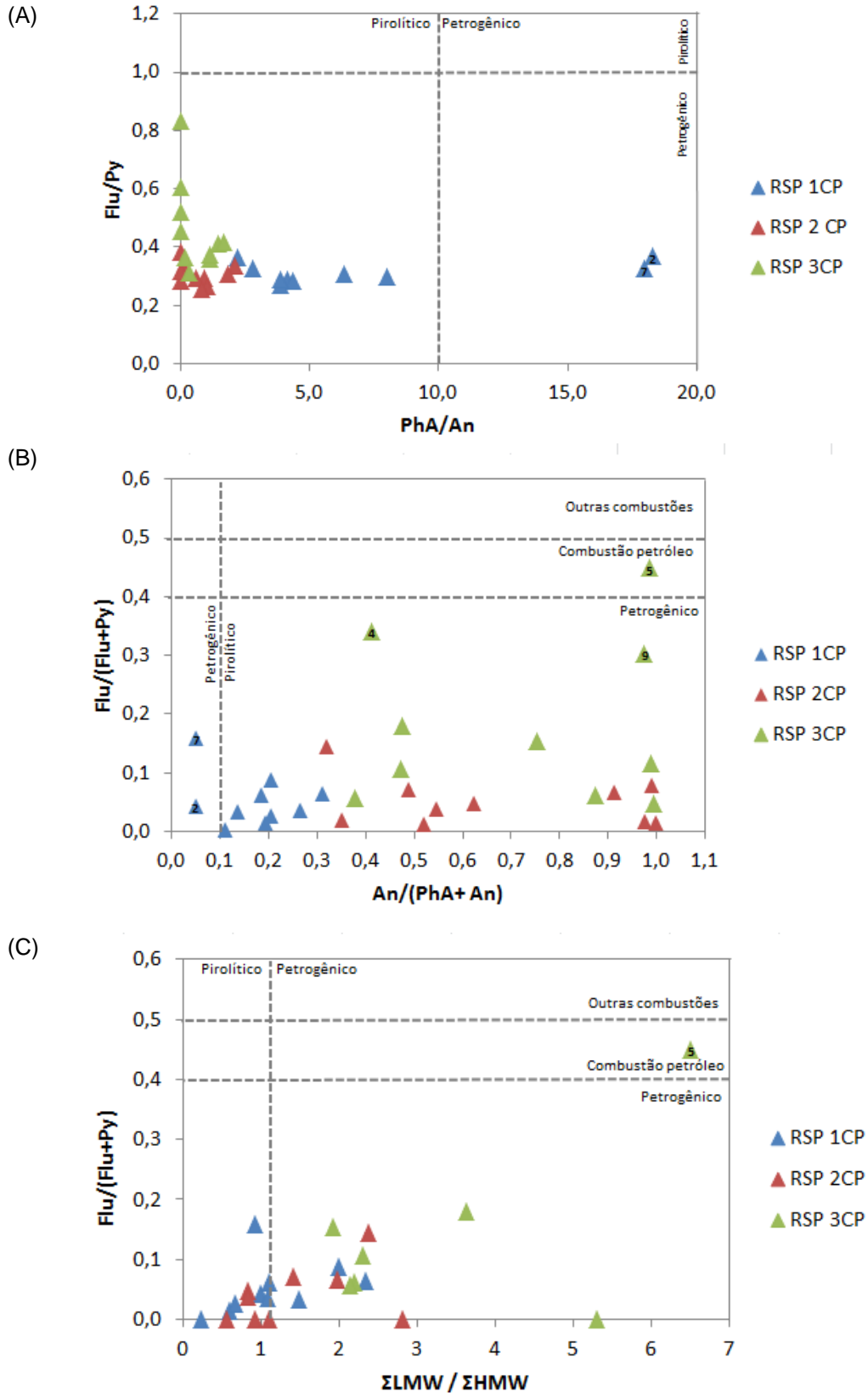


Segundo as razões com uso do Fluoranteno e Pireno (Flu/Py e Flu/(Flu+Py)) os HPAs desta região tiveram valores que os enquadraram com de origem petrogênica, exceto ponto RSP5 na terceira campanha, de origem de combustão de petróleo. Segundo a razão $\Sigma LMM/\Sigma HMM$, em 07 pontos os HPAs são da origem pirolítica e para as demais amostras a origem foi petrogênica, conforme observado na Figura 22. Três da terceira campanha pontos neste gráfico foram suprimidos, para melhorar a visualização dos demais pontos, mas seus valores se enquadrariam como de origem petrogênica assim como os demais. São os pontos RSP2 (14,59; 0,116), RSP4 (16,55; 0,40) e RSP9 (20,61; 0,30).

Os pontos RSP2 e RSP7, apresentaram comportamento diferenciado, pois conforme pelo menos uma campanha, tiveram origem essencialmente petrogênica. O ponto RSP2, conforme citado em outros trechos deste trabalho fica próximo a oledutos de transferência de derivados de petróleo para a refinaria (RLAM), que podem ter sofrido algum processo de corrosão marinha, pois são submersos. O ponto RSP7, não apresenta nenhuma fonte pontual de hidrocarbonetos, mas fica e frente de um pequeno canal do rio onde embarcações de pesca circulam. Já o ponto RSP5 (localizado no rio), apresentou valor bem distanciado, na terceira campanha (menor pluviosidade), dos demais pontos. Também é um local sem uma fonte pontual de HPAs, porém próxima a passagem de dutos e no dia da coleta havia presença de uma embarcação motorizada a serviço da refinaria em circulação neste rio, movimentando-se ao longo de todo seu curso e da presença de “filmes” de óleo sem fonte de origem identificável.

Em Ilha de Maré, as razões PhA/An e An/(An+PhA), demonstraram que os HPAs são de fonte pirolítica, exceto para os ponto ILM7 (somente terceira campanha), com valor limítrofe, porém caracterizado como de origem petrogênica. Segundo as razões com uso do Fluoranteno e Pireno (Flu/Py e Flu/(Flu+Py)) os HPAs desta região se enquadraram como de origem petrogênica, exceto ponto ILM7 na terceira campanha, de origem de combustão de origem desconhecida. Segundo a razão $\Sigma LMM/\Sigma HMM$, em dois pontos os HPAs são de origem pirolítica sendo que o ponto ILM9 em duas campanhas apresentou razões <1 , indicando origem pirolítica. Para as demais amostras a origem foi petrogênica, conforme observado na Figura 23. O ponto ILM7 fica na região conhecida como Botelho e neste trecho existem muitos restaurantes e pequenos comércios locais que atendem aos moradores da ilha. Algumas embarcações também ficam atracadas neste ponto.

Figura 22 - Diagramas cruzados entre as razões diagnósticas (A) Flu/Py versus PhA/An, (B) Flu/Py versus An/(An+Pha) e (C) Flu/(Flu+Py) versus Σ LMM/ Σ HMM, para o Rio São Paulo, nas três campanhas, no MPS



Em trabalhos que envolveram estas razões de origem, como em Celino e colaboradores (2012), área a determinação de HPAs em água da BTS, apresentaram razões de $PhA/An < 10$, indicando fonte pirolítica, quanto razão $Flu/Py < 1$, o que indica fonte petrogênica, sugerindo que os HPAs são originados de fontes mistas tanto com as entradas de origem petrogênica como pirolítica (combustão). Em seu trabalho na Baía de Guartuba (Paraná), Dauner (2016) utilizou a razão $\Sigma(2-3)/\Sigma(4-6)$ para determinar as fontes primárias de HPAs. Em 78% as relações calculadas, foi observada a predominância de $\Sigma(2-3)/\Sigma(4-6) > 1,0$, o que confirma a introdução de petróleo bruto e seus derivados como a principal fonte de hidrocarbonetos de petróleo para a baía de Guaratuba. Valores abaixo de 1,0 foram observados apenas em março de 2014, sugerindo introduções pontuais e esporádicas de HPAs por fontes pirolítica, observando também que uma mistura de fontes pode ocorrer ocasionalmente.

Coeficientes de correlação auxiliam na avaliação da estabilidade dos índices diagnósticos de origem de HPAs. A partir de análise dos gráficos de correlação é possível observar correlações mais fortes entre os compostos Fluoranteno e pireno em todas as campanhas, conforme observado nas Figuras 24, 25 e 26. Pode-se então verificar que as relações Flu/Py e $Flu/(Flu+Py)$ são mais robustas que as que utilizam o antraceno e o fenantreno. Isso pode ser explicado porque o antraceno pode ser degradado mais rapidamente que o fenantreno, fazendo com que razão entre eles fique mais próxima a zero (TOBISZEWSKI et al., 2012).

Figura 73 – Diagrama cruzado entre as razões diagnósticas (A) Flu/Py versus PhA/An, (B) Flu/Py versus An/(An+PhA) e (C) Flu/(Flu+Py) versus $\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMM}$, para a Ilha de Maré, nas três campanhas, no MPS

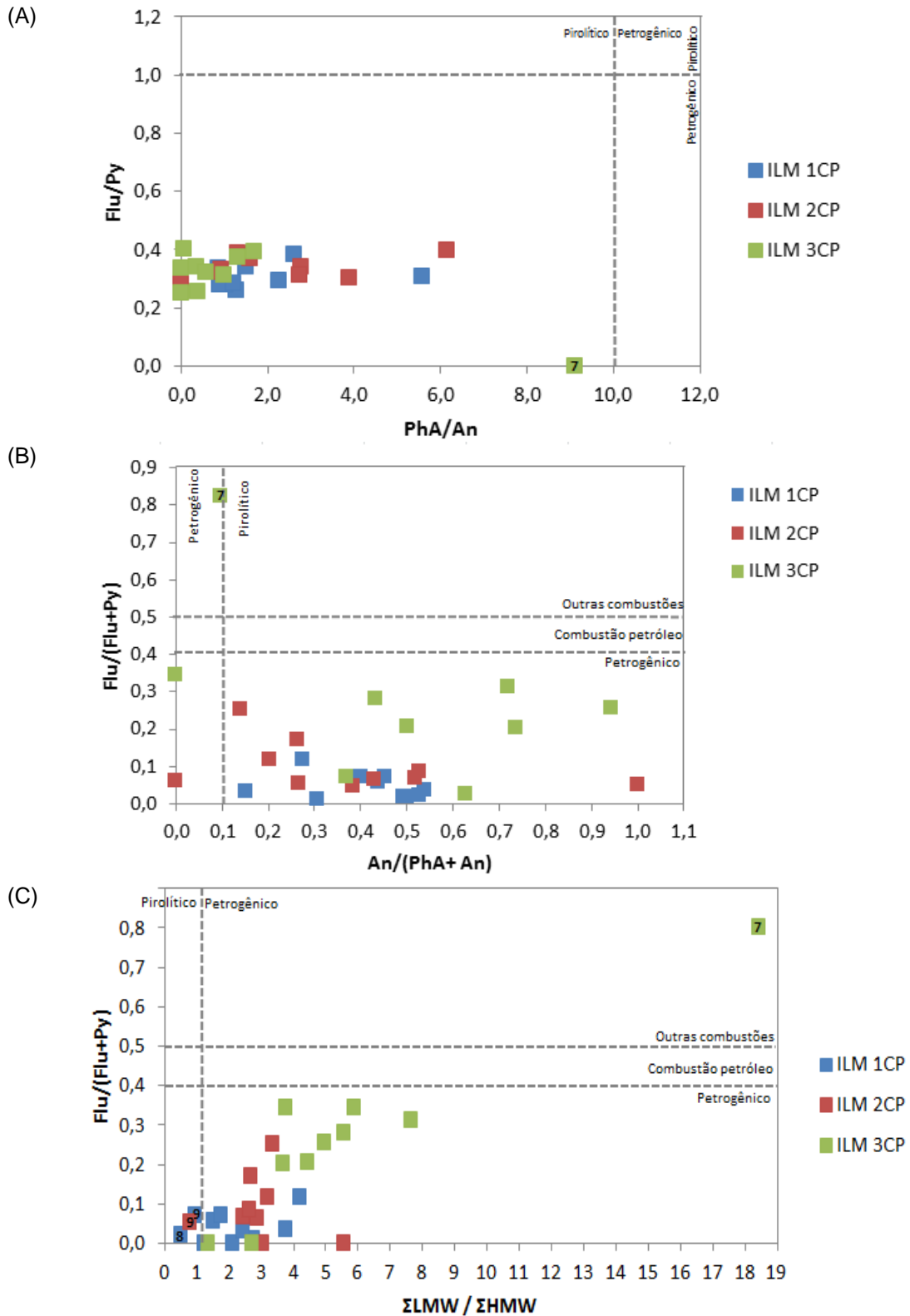


Figura 24 - Gráfico de correlação entre os compostos Fenantreno *versus* Antraceno e Fluoranteno *versus* Pireno na primeira campanha

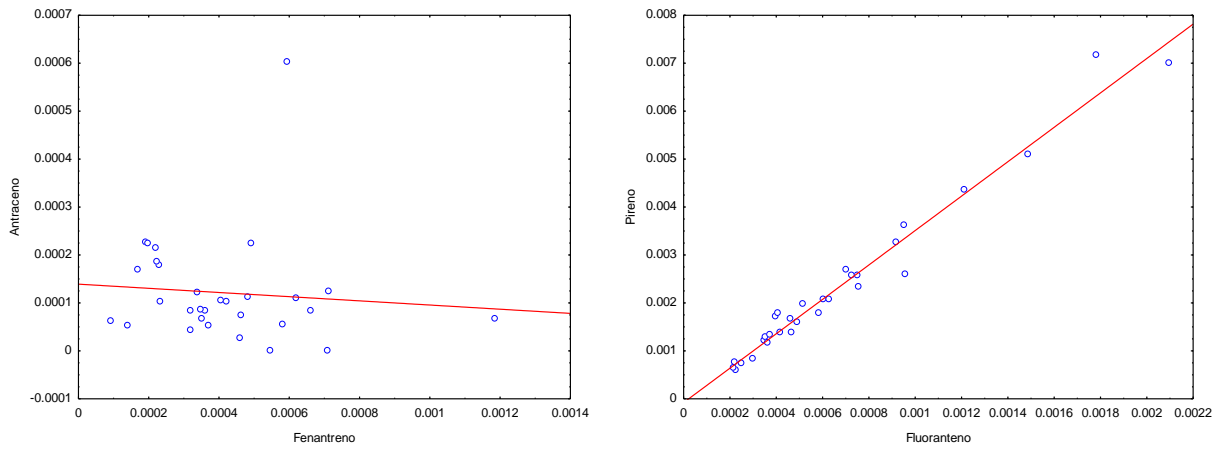


Figura 85 - Gráfico de correlação entre os compostos Fenantreno *versus* Antraceno e Fluoranteno *versus* Pireno na segunda campanha

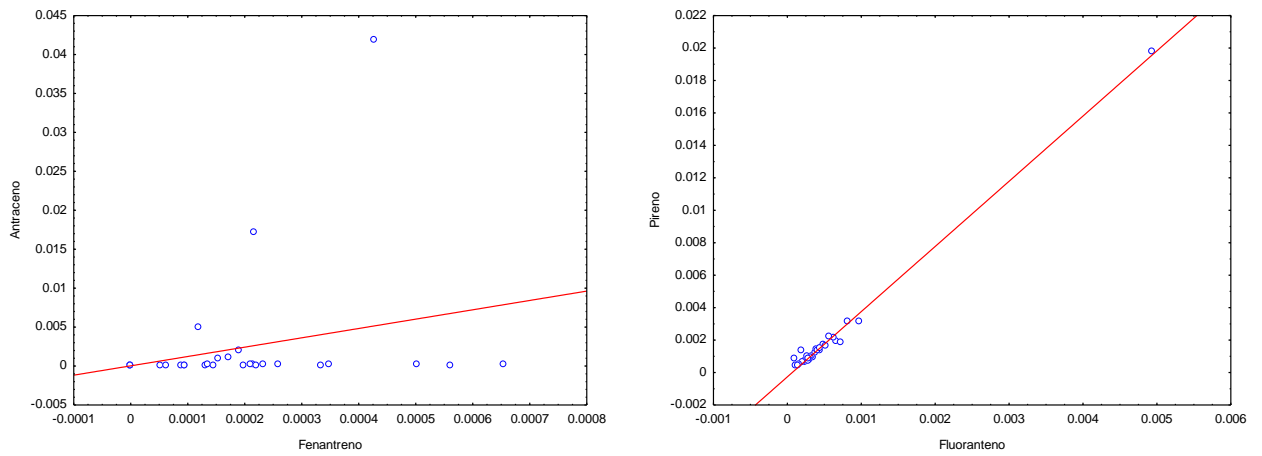
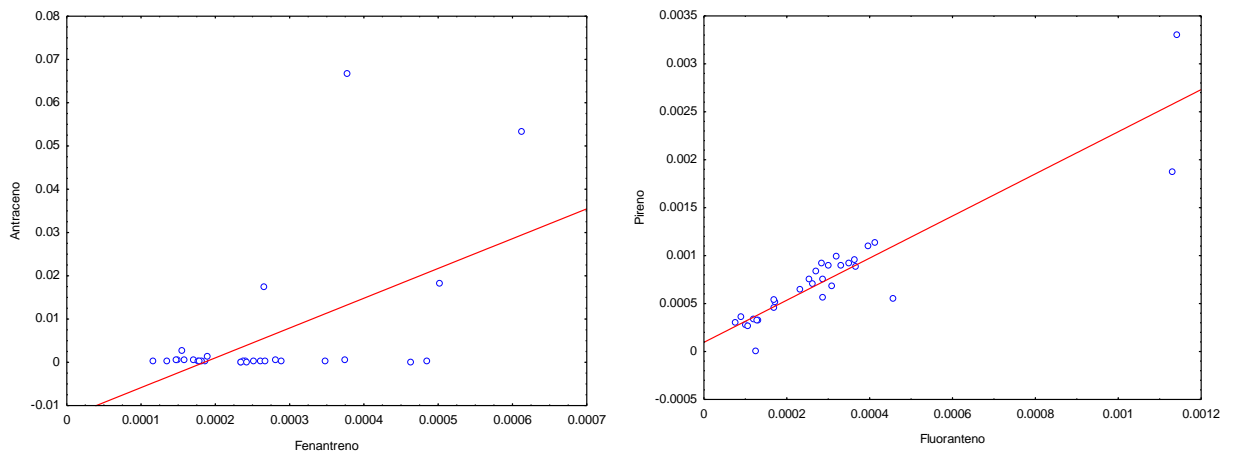


Figura 96 - Gráfico de correlação entre os compostos Fenantreno *versus* Antraceno e Fluoranteno *versus* Pireno na terceira campanha



A região noroeste da BTS apresenta fontes petrogênicas e pirolíticas, fortemente influenciadas por ações antrópicas. Possivelmente os HPAs desta área são de origem de mistura de fontes e pode-se citar como fontes dos HPAs para esta região o escoamento superficial urbano e industrial, principalmente da cidade de Candeias, deposição atmosférica seca e úmida de partículas de fuligem derivadas de emissões veiculares e industriais (Pólo Industrial de Camaçari), assim como da queima de biomassa e carvão, além de trocas gasosas entre a atmosfera e a água, tendo ainda as contribuições da RLAM, da descarga de combustíveis de embarcações, de lavagem de tanques ou ainda de vazamentos de tubulações de transporte de petróleo e derivados.

4.3.5 Análise Estatística

A matriz de análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) foi construída dispondo os pontos de coleta nas diferentes localidades (Baía de Aratu, Rio São Paulo e Ilha de Maré) nas três campanhas amostrais em linhas e as os resultados dos parâmetros físico-químicos medidos e somatório das concentrações de HPA (Σ LMM e Σ HMM) em colunas. Foi utilizado o programa STATISTICA® 7.0 para Windows no tratamento estatístico dos dados e geração dos gráficos.

Examinado as Figuras 27 B, 28 B e 29 B que representa o gráfico da PC 1 versus PC 2 por áreas separadas, pode-se observar que as amostras foram separadas em três grupos distintos de acordo com a sazonalidade: vermelho representando a primeira campanha, azul a segunda e preto a terceira.

As análises foram individualizadas por área, para melhorar interpretação e visualização dos resultados. Para a Baía de Aratu as duas primeiras componentes principais são suficientes para explicar a distribuição das amostras de acordo a sazonalidade. Juntas, a PC1 e a PC2, são capazes de explicar 54,6% da variância acumulada dos dados. A primeira componente é responsável por explicar 36,3% da variância, e a segunda componente contém 18,3% da variabilidade dos dados. A partir da inspeção do eixo da primeira componente principal da Figura 27 B, é visto que pontos da terceira campanha foram os únicos influenciados pelos valores do oxigênio dissolvido, as da primeira, mais fortemente pela temperatura e pH, e pelos somatórios de HPAs. Os resultados da segunda campanha foram mais fortemente influenciados pela condutividade, salinidade e Eh. Verificando a componente 2, as amostras da primeira campanha se agruparam com valores negativos, sendo fortemente influenciadas pela temperatura.

Na Figura 28 podem ser observados os resultados para as amostras do Rio São Paulo em que as duas primeiras componentes explicam 64,7% da variabilidade dos resultados. No Rio São Paulo, há um distanciamento dos pontos amostrais da terceira campanha (valores positivos) em relação a primeira e segunda componentes, sendo mais

fortemente influenciados pelo oxigênio dissolvido, exceto as amostras RSP3.1 e RSP3.2 que são fortemente influenciadas pelo somatório dos HPAs de baixa massa molecular. Os outros parâmetros influenciam as amostras da primeira e segunda campanhas. Avaliando o eixo da segunda componente, observa-se que os as amostras da primeira campanha apresentam distanciamento das demais, com exceção somente nos pontos 1 e 2 da terceira campanha.

Figura 27 - Gráfico de pesos representando as variáveis medidas distribuídas nas duas primeiras componentes principais para a região da Baía de Aratu, no MPS e gráfico de scores da distribuição dos pontos em relação às variáveis analisadas

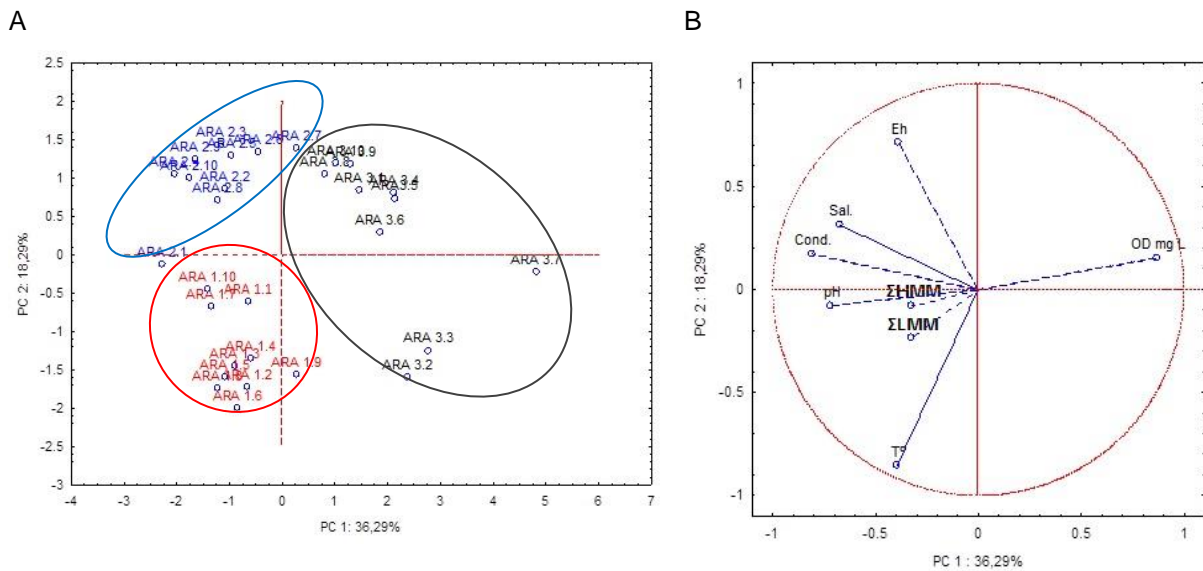
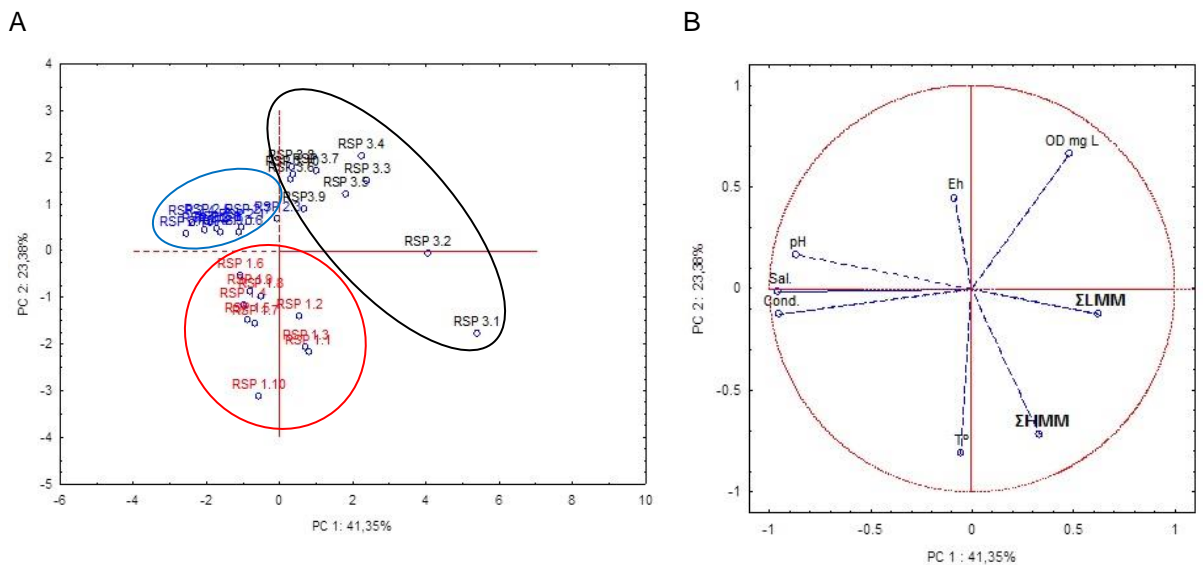
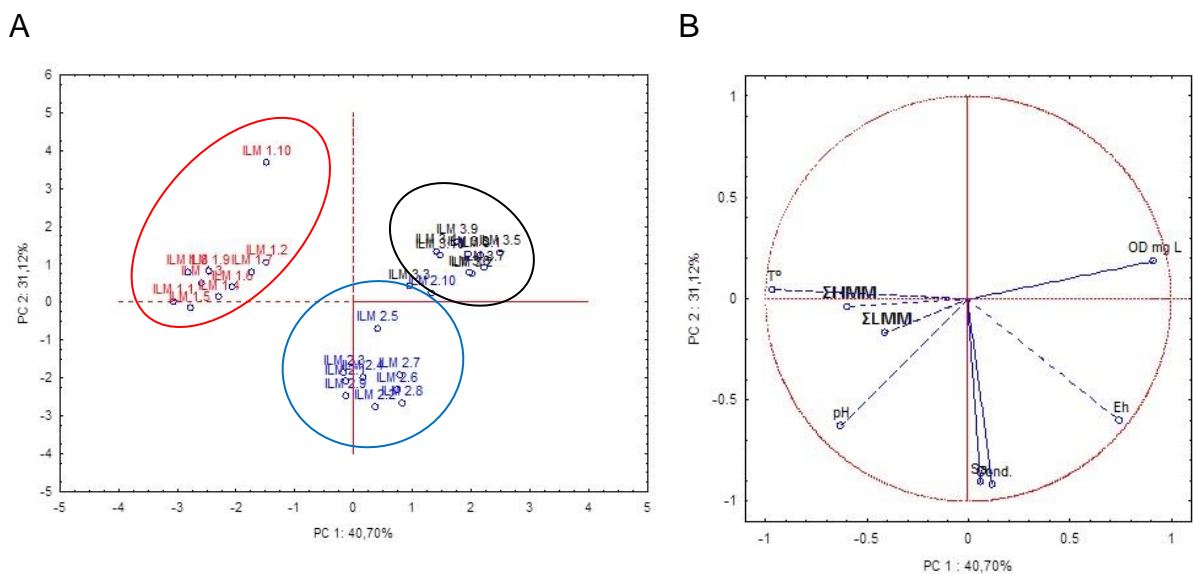


Figura 28 - Gráfico de pesos representando as variáveis medidas distribuídas nas duas primeiras componentes principais para a região do Rio São Paulo, no MPS e gráfico de scores da distribuição dos pontos em relação às variáveis analisadas



Os resultados referentes às amostras coletadas na Ilha de maré estão dispostos na Figura 29, em que cerca de 71,8% da variabilidade dos resultados são explicados nas duas primeiras componentes. Com relação à PC 1 observa-se que as amostras da primeira campanha são influenciadas pela temperatura e pela concentração de HPAs, tanto os de baixa massa molecular quanto os de alta massa molecular. Já as amostras de segunda campanha são influenciadas pela salinidade e condutividade, enquanto que as da terceira campanha sofrem influência do oxigênio dissolvido.

Figura 29 - Gráfico de pesos representando as variáveis medidas distribuídas nas duas primeiras componentes principais para a região da Ilha de Maré, no MPS e gráfico de scores da distribuição dos pontos em relação às variáveis analisadas



Conforme observado nas Figuras 30, 31 e 32 abaixo, as PCAs referentes aos parâmetros físico-químicos e os somatórios dos HPAs de baixa e alta massa molecular, juntas a PC1 e a PC2, são capazes de explicar 56,3% da variância acumulada dos dados na Baía de Aratu, 62,1 % no Rio São Paulo e 77,8% em Ilha de Maré. Assim como no MPS, também houve um agrupamento das amostras por campanha.

Verificando as relações estabelecidas entre as figuras A e B a primeira campanha, em todas as áreas, foi mais influenciada pela temperatura. Esta campanha foi caracterizada por preceder a estação seca e quando se deram o início das chuvas (estação de transição), porém onde os maiores valores de foram medidos. Na segunda campanha, pode-se perceber uma influência positiva com a condutividade, salinidade e Eh, período chuvoso, onde as temperaturas caíram e houve grande aporte pluvial. Já na terceira campanha o fator que mais influenciou em todas as áreas foi à concentração de oxigênio dissolvido, campanha esta realizada no período de escassez de chuvas sem grandes alterações de temperatura.

A distribuição das concentrações de HPAs variou entre as áreas. Em Aratu os de alta massa influenciaram mais fortemente na primeira campanha e os de baixa massa a terceira. No Rio São Paulo, ambos influenciaram mais na distribuição da segunda campanha e por fim em Ilha de Maré ambos na terceira campanha.

Figura 30 - Gráfico de pesos representando as variáveis medidas distribuídas nas duas primeiras componentes principais para a região da Baía de Aratu e gráfico de scores da distribuição dos pontos em relação às variáveis analisadas em água

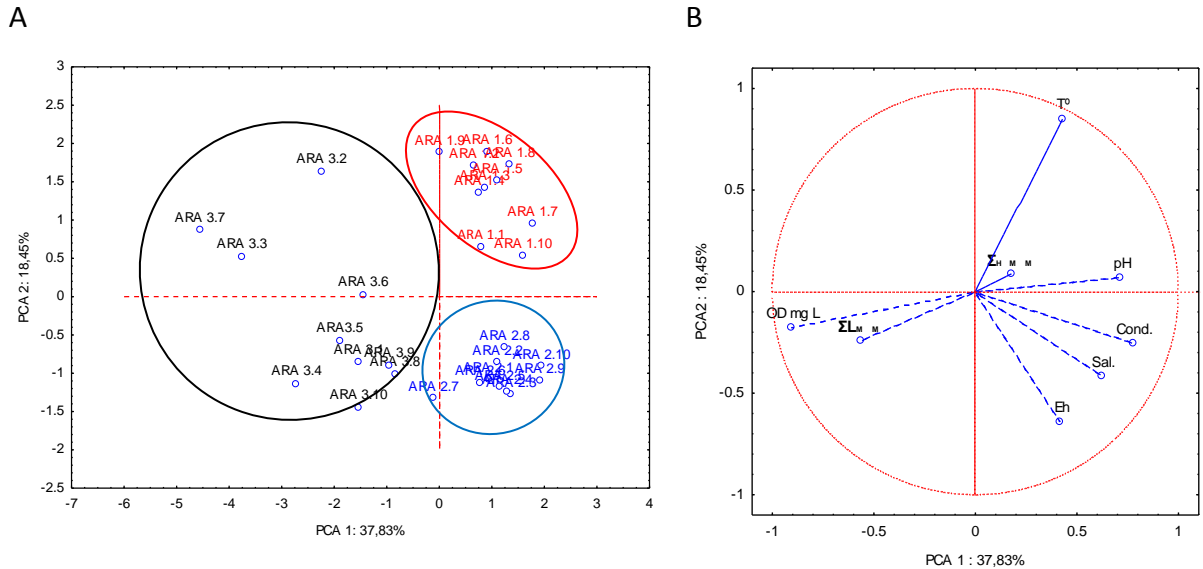


Figura 31 - Gráfico de pesos representando as variáveis medidas distribuídas nas duas primeiras componentes principais para a região do Rio São Paulo e gráfico de scores da distribuição dos pontos em relação às variáveis analisadas em água

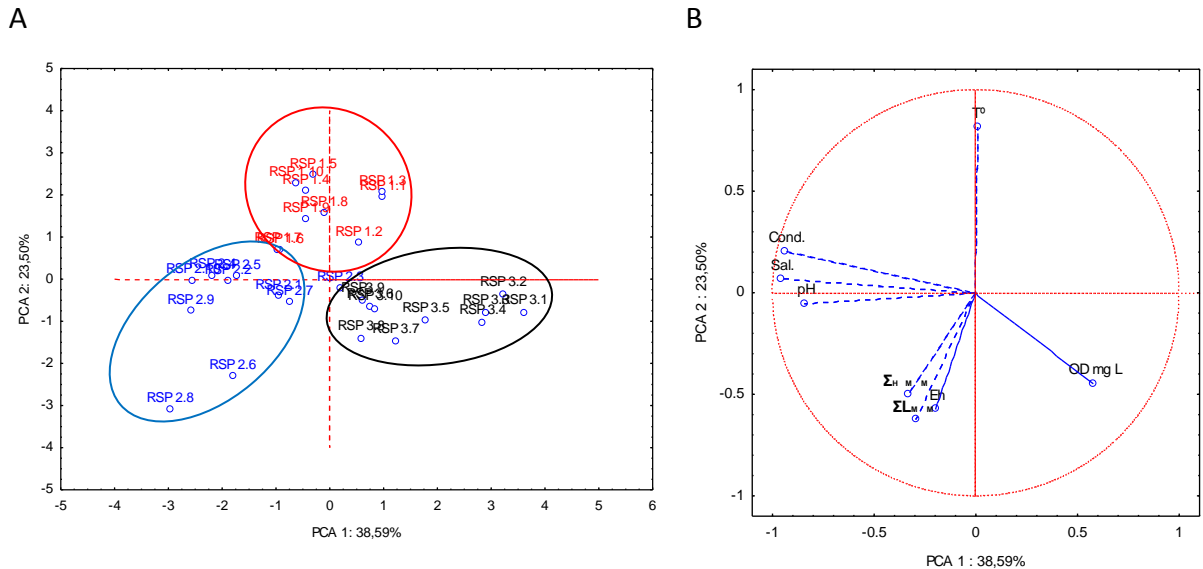
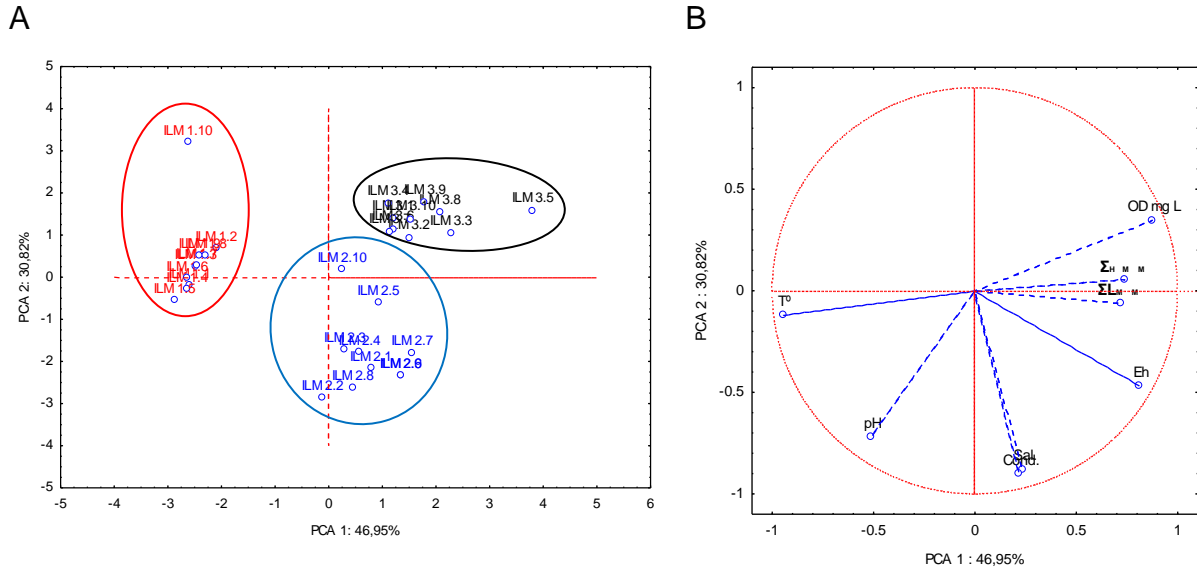


Figura 32 - Gráfico de pesos representando as variáveis medidas distribuídas nas duas primeiras componentes principais para a região da Ilha de Maré e gráfico de scores da distribuição dos pontos em relação às variáveis analisadas em água



4.4 CONCLUSÃO

Os resultados de parâmetros físico-químicos medidos neste estudo foram semelhantes com as médias históricas para a região e estudos anteriormente realizados, não havendo incoerências dos dados, com a campanha de junho sendo a chuvosa, a de setembro a seca e a de março, com característica intermediária.

As concentrações de HPAs em água não ultrapassaram os limites legais no período avaliado neste trabalho. No MPS, mesmo apresentando cinco ocorrências de concentrações maiores que $0,018 \mu\text{g L}^{-1}$, foram em compostos cuja legislação ainda não vigora valores tão restritivos, como ocorre com os HPAs alta massa molecular, como o Benzo(a)pireno ou Crizeno. Estas matrizes portanto, não foram consideradas contaminadas por HPAs, colocando uma fraca correspondências a efeitos adversos a saúde humana ou a biota, para o período estudado; resultado importante para uma região onde são desenvolvidas atividades de turismo, pesca e mariscagem.

As fontes dos HPAs tenderam para uma associação à origem petrogênica, porém foram classificadas como de origem mista, petrogênica e pirolítica, em função das respostas encontradas nas razões diagnósticas aplicadas.

Dessa forma, sugere-se medidas frequentes no controle da qualidade destes ambientes, principalmente no que tange ao controle de tratamento de efluentes e emissões atmosféricas por indústrias e motores de combustão, recomendando ainda um estudo por um período de tempo mais longo e em outras porções da BTS e Baía de Aratu.

4.5 AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Estudos do Petróleo da Universidade Federal da Bahia (LEPETRO-UFBA), a FAPESB e a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Existe em todo o mundo uma convergência com relação a respostas satisfatórias sobre avaliação ambiental em estudos ambientais realizados em áreas de baías, principalmente se esta estiver fortemente influenciada por uma zona urbana ou industrial, como no caso da BTS e da Baía de Aratu.

As metodologias aplicadas nas determinações dos HPAs na Baía de Aratu, Rio São Paulo e Ilha de Maré foram satisfatórios. Algumas observações podem ser listadas:

- em água as maiores concentrações foram de HPAs com 3 anéis aromáticos, conseqüentemente aumentando os valores de Σ LMM em detrimento das Σ HMM;
- foi verificado que no MPS os HPAs com maiores concentrações ficaram entre os de 2 a 4 anéis aromáticos e outros trabalhos realizados anteriormente confirmam esta característica para a região;
- houve uma convergência para a indicação de que a segunda campanha, realizada no mês de junho, pudesse ser considerado o período chuvoso; a terceira campanha, setembro, o período seco e março, a primeira campanha, considerada aqui como o período de característica intermediária, após de um período de escassez de chuvas, porém onde se deu início às fortes chuvas;
- estima-se que o volume de chuvas e a temperatura sejam fatores de destaque para a determinação das concentrações de HPAs na água e no MPS, influenciando ainda na variabilidade espacial de HPAs nos períodos amostrais;
- para a estação chuvosa (segunda campanha) o parâmetro físico-químico que mais influencia na distribuição dos HPAs é a salinidade e condutividade elétrica e potencial redox e para a estação seca (terceira campanha), o oxigênio dissolvido e por fim na campanha de característica mista ou intermediária (primeira) a temperatura foi o fator principal, segunda análise de componentes principais (PCA);
- a região da BTS e de Aratu, conforme razões diagnósticas, determinadas através das determinações de HPAs no material particulado em suspensão, mostraram-se ser mistura de fontes pirolíticas e petrogênicas. De acordo com testes de correlação as razões de fluoranteno e pireno se mostraram mais robustas. Portanto pode haver uma indicação de que a principal fonte de injeção de HPAs na região, presentes na água e material particulado em suspensão, sejam de origem petrogênica; o que também foi demonstrado para a maioria dos pontos, pela razão entre as somas dos HPAs de baixa massa versus o de alta massa molecular. Porém se faz necessário ampliar as pesquisas na área no que diz respeito às matrizes, tempo e localização. Portanto, ao que se refere à origem dos HPAs aqui, são de origem mista;

- foram identificadas como fontes pirolíticas: queimadas de vegetação, incineração de resíduos e queima de combustíveis fósseis (como gasolina, diesel e carvão mineral), *flair* industriais; e como entradas petrogênica: os derivados de petróleo transportados, possíveis derramamentos, vazamento de tubulações, exploração *offshore* de petróleo e escoamento natural de óleo de poços ou “cavalinhos”. Outras contribuições de HPAs de 2 a 4 anéis aromáticos podem ser oriundas do aporte de esgoto doméstico ou industrial nos corpos d’água avaliados;
- as concentrações determinadas nesse estudo, comparadas aos limites indicados legalmente estavam abaixo. Sugere-se inclusive uma ampliação destes limites para todos os 16 HPAs prioritários para as legislações brasileiras em vigor;
- a Ilha de Maré foi o ambiente que apresentou as menores concentrações totais de HPA e o Rio São Paulo, as maiores, isto pode ter sido ocorrido pois, segundo estudos anteriores, as velocidades de corrente superficial na Ilha de Maré também são maiores que as do Rio São Paulo, contribuindo para a não fixação destes compostos no material particulado ou mesmo no sedimento;
- no MPS as concentrações, apesar de mais baixas que em água, apresentaram somas que não ultrapassaram a 82,5 ng L⁻¹. As concentrações mais altas foram encontradas para o naftaleno, antraceno e pireno, os dois primeiros de baixa massa molecular e o último, um hidrocarboneto de massa molecular mais alta;
- concentrações mais baixas no MPS podem ter sido geradas em função do pouco material adsorvido aos filtros, sendo sugerido continuidade aos estudos com esta matriz nas áreas;
- conforme avaliação da análise de componentes principais (PCA), foi possível verificar que as áreas se assemelharam com relação aos parâmetros físicos medidos e o período de coleta, os seja responderam de forma próxima às condições ambientais, sugerindo uma similaridade nas características das águas dos três ambientes estudados;
- de forma ampla, os HPAs de baixa massa molecular foram dominantes na maioria dos pontos amostrais em todas as campanhas. Este fato sugere predominância de fonte de formação petrogênica dos HPAs ou que tenha ocorrido a deposição dos HPAs mais pesados no sedimento. Também devido à sua hidrofobicidade, os HPA vão primeiro anexar-se ao MPS e posteriormente se depositar nos sedimentos;
- estudos mais amplos e comparativos devem se seguir, pois vale ressaltar que este estudo faz parte de um projeto maior nomeado “Baías da Bahia”, onde outros grupos de pesquisa fizeram suas avaliações na mesma área, porém em matrizes diferentes, sendo uma importante fonte de consulta futura para estudos posteriores;

- diagnósticos anteriores ditavam que o norte e nordeste eram as áreas mais comprometidas da BTS, por concentrarem as principais indústrias petrolíferas do estado com atividades que envolvem exploração, produção, transporte, refino e distribuição de produtos e sub-produtos do petróleo, porém avanços tecnológicos e de segurança nos processos, bem como ausência de grandes vazamentos na atualidade, podem está mudando este perfil da BTS e em Aratu, mais estudos precisam ser realizados para que possamos futuramente ampliar os conhecimentos sobre o diagnóstico ambiental destas áreas;

Por fim, sugere-se a continuidade de estudos na região ampliando o conhecimento a respeito destas importantes baías brasileiras, Aratu e BTS, com futuras publicações em periódicos científicos.

REFERÊNCIAS

ADEMOLLO, N.; PATROLECCO, L.; POLESELLO, S.; VALSECCHI, S.; WOLLGAST, J.; MARIANI, G.; HANKE, G. The analytical problem of measuring total concentrations of organic pollutants in whole water. **Trends in Analytical Chemistry**, v.36, p. 71-81, 2012.

ALMEIDA, M. **Distribuição e origem de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos superficiais da zona intermareal do estuário do rio Paraguaçu, Bahia**. 2014. 70 f. Monografia (Graduação em Oceanografia) – Instituto de Geociências, Universidade federal da Bahia, Bahia, 2014.

ANDRADE, J.A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I.C.F.S. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química**, v. 35, p. 17-43, 2010.

AUGUSTO, F.; HANTAO, L. W.; MOGOLLÓN, N.G.S.; BRAGA, S.C.G.N. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction. **Trends in Analytical Chemistry**, v.43, p.14-23, 2013.

BARROSO, H. S. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) em organismos marinhos da Baía do Almirantado, Península Antártica**. 2010. 160 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

BAUMARD P.; BUDZINSKI H; GARRIGUES P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v.17, p.765-776, 1998a.

BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P. PAHs in Arcachon Bay, France: Origin and Biomonitoring with Caged Organisms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 36, p. 577-586, 1998b.

BISPO, J. **Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água produzida por extração em fase sólida e cromatografia gasosa com detector de ionização por chama**. 2005. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Núcleo de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2005.

BRASIL, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357, de 15 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 01 jul. 2014.

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

BUSETTI, F.; HEITZ, A.; CUOMO, M.; BADOER, S.; TRAVERSO, P. Determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous and solid samples from an Italian wastewater treatment plant. **Journal of Chromatography A.**, v.1102, p.104–115, 2006.

CAILLEAUD, K., FORGET-LERAY, J., SOUISSI, S., HILDE, D., LEMENACH, K., BUDZINSKI, H. Seasonal variations of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species *Eurytemora*

affinis (*Calanoida, copepoda*). Part 1: PCBs and PAHs. **Chemosphere**, v. 70, p. 270-280, 2007.

CAO, Z.; WANG, Y.; MA, Y.; XU, Z.; SHI, G.; ZHUANG, Y.; ZHU, T. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water and surface water of Tianjin, China. **Journal of Hazardous Materials**, v.122, p.51-59, 2005.

CARUSO, M. S. F.; ALABURDA, J. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - benzo(a)pireno: uma revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v.67, 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 policíclicos aromáticos em matrizes aquosas ambientais. **Química Nova**, v. 30, p.560-564, 2007.

CAVALCANTE, R.M.; LIMA, D.M. de; CORREIA, L.M.; NASCIMENTO, R.F.; SILVEIRA, E.R.; FREIRE, G.S.S.; VIANA, R.B. Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. **Química Nova**, v. 31, p. 1371-1377, 2008.

CAVALCANTE, R.M.; SOUSA, F.W.; NASCIMENTO, R.F.; SILVEIRA, E.R.; VIANA, R.B. Influence of urban activities on polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation: Distribution, sources and depositional flux in a developing metropolis, Fortaleza, Brazil. **Science of the Total Environment**, v.414, p.287-292, 2012.

CELINO, J. J.; QUEIROZ, A.F. de S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. **Revista Escola de Minas**, v.59, p.265-270, 2006.

CELINO, J. J.; CORSEUIL, H. X.; TRIGUIS, J. A.; FERNANDES, M. Valores Orientadores para Hidrocarbonetos Policíclico Aromáticos em águas e sedimentos de manguezais na Baía de Todos os Santos. **Avaliação de Ambientes na Baía de Todos os Santos: Aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. PROAMB. Salvador: Editora da Universidade Federal da Bahia. 2008. 115-133 p.

CELINO, J.J.; CORSEUIL, H.X.; FERNANDES, M.; GARCIA, K.S.; SÁNCHEZ, G.M.; SILVA JÚNIOR, P.S.E.da. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water of Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. **Cadernos de Geociências**, n. 7, 2010a.

CELINO, J.J.; CORSEUIL, H.X; FERNANDES, M.; GARCIA, K.S. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: a multivariate analysis. **Revista Escola de Minas**, v.63, p.211-218, 2010b.

CELINO, J.J.; CORSEUIL, H.X; FERNANDES, M.; HADLICH, G.M. Persistent toxic substances in surface water of todos os santos bay, Brazil. **Resources and Environment**, v.2, p.141-149, 2012.

CHEN C.W.; CHEN C.F. Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 63, p.417-423, 2011.

COUNTWAY, R.E., DICKHUT, R.M., CANUEL, E. A. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 209-224, 2003.

COTTA, J.A.O.; REZENDE, M.O.O.; LANDGRAF, M.D. Avaliação de solventes 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, p.2026-2033, 2009.

DA ROCHA, G.O.; GUARIEIRO, A.L.N.; DE ANDRADE, J.B.; EÇA, G.F.; DE ARAGÃO, N.M.; AGUIAR, R.M.; KORN, M.G.A.; BRITO, G.B.; MOURA, C.W.N.; HATJE, V. Contaminação na Baía de Todos os Santos. **Revista Virtual de Química**, v. 4, p.583-610, 2012.

DALLAROSA, J. B.; MÔNEGO, J. G.; TEIXEIRA, E.C.; STEFENS, J. L.; WIEGAND, F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. **Atmospheric Environment**, v.39, p.1609–1625, 2005.

DAUNER, A.L., LOURENÇO, R. A., MARTINS, C. C. Effect of seasonal population fluctuation in the temporal and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a subtropical estuary. **Environmental Technology & Innovation**, v. 5, p. 41-51, 2016.

DOMINGUEZ, J. M. L.; BITTENCOURT, A. C da S. P. **Baía de Todos os Santos: Geologia**. Salvador: Editora da Universidade Federal da Bahia. 2009. 306 p.

FERNANDES, M.B., SICRE, M.A., BOIREAU, A., TRONCZYNSKI, J. Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 34, p. 857-867.1997.

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

GALINARO, C.A.; FRANCO, D.W. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em cachaça, rum, uísque e álcool combustível. **Química Nova**, v.32, p.1447-1451, 2009.

GARCIA, K. S. **Biodisponibilidade e toxicidade de contaminantes em sedimentos na porção nordeste da Baía de Todos os Santos**. 2009. 120 f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) – Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2009.

GUEDES, C.L.B.; CORRER, C.J.; LOBO, I.; ABI-SAAB, O.J.G. Tratamento de Solo Contaminado com Petróleo Utilizando Tensoativos e Peróxido de Hidrogênio. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**. Londrina. v. 31, p. 87-100, 2010.

HATJE, V.; ANDRADE, J. B. de. **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Salvador: Editora da Universidade Federal da Bahia. 2009. 306 p.

HUANG, Y.; LEE, C.; FRANG, M. Distribution and source differentiation of PAHs and PCBs among size and density fractions in contaminated harbor sediment particules and their implications in toxicological assessment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 432-439. 2011.

JACQUES, R.J.S.; BENTO, F.M.; ANTONIOLLI, Z.I.; CAMARGO, F.A. de O. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência Rural**, v.37, p.1192-1201, 2007a.

JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; CAMARGO, F. A. de O. Biodegradação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência e Natura**, v. 29, p.7-24, 2007b.

KAYAL, S.I.; CONNELL, D.W. Occurrence and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Water from the Brisbane River Estuary, Australia. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 29, p.473-487, 1989.

KHALILI-FARD, V.; GHANEMI, K.; NIKPOUR, Y.; FALLAH-MEHRJARDI, M. Application of sulfur microparticles for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from seawater and wastewater samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 714, p.89-97, 2012.

KOELMANS, A.A.; JONKER, M.T.O.; CORNELISSEN, G.; BUCHELI, T.D.; VAN NOORT, P.C.M.; GUSTAFSSON, O. Review. Black carbon: The reverse of its dark side. **Chemosphere**, v. 63, p. 365-377, 2006.

KOELMANS, A.A., PREVO, L. Research note. Production of dissolved organic carbon in aquatic sediment suspensions. **Water Research**, v. 37, p. 2217-2222, 2003.

KOUZAYHA, A.; ISKANDARANI, M.A.; MOKH, S.; RABAA, A.R.; BUDZINSKI, H.; JABER, F. Optimization of a Solid-Phase Extraction Method Using Centrifugation for the Determination of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.59, p.7592-7600, 2011.

LAI, J.; NIESSNER, R.; KNOPP, D. Benzo[a]pyrene imprinted polymers: synthesis, characterization and SPE application in water and coffee samples. **Analytica Chimica Acta**, v.522, p. 137-144, 2004.

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

LAZARO, J.L. **Análise da estrutura quali-quantitativa zoobentônica do mesolitoral da Baía de Todos os Santos (BA) e relações com a contaminação química dos sedimentos**. 2013. 113 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente, Água e Saneamento) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

LESSA, G.C.; CIRANO, M.; GENZ, F.; TANAJURA, C.A.S.; SILVA, R.R. da. **Baía de Todos os Santos: Oceanografia Física**. Salvador: Editora da Universidade Federal da Bahia. 2009. 306 p.

LESSA, G.C.; DOMINGUEZ, J.M.L.; BITTENCOURT, A.C.S.P; BRICHTA, A. The Tides and Tidal Circulation of Todos os Santos Bay, Northeast Brazil: a general characterization. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**. v. 73. 2001.

LI, G.; LANG, Y.; GAO, M.; YANG, W.; PENG, P.; WANG, X. Carcinogenic and mutagenic potencies for different PAHs sources in coastal sediments of Shandong Peninsula. **Marine Pollution Bulletin**, v. 84, p. 418-423, 2014.

LI, H.; LU, L.; HUANG, W.; YANG, J.; RAN, Y. *In-situ* partitioning and bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons among water, suspended particulate matter, and fish in the Dongjiang and Pearl Rivers and the Pearl River Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, baseline, 2014.

LI, K.; WOODWARD, L.A.; KARU, A.; LI, Q.X. Immunochemical detection of polycyclic aromatic hydrocarbons and 1-hydroxypyrene in water and sediment samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 419, p. 1-8, 2000.

LIU F.; YANG Q.; HU Y.; DU H.; YUAN F. Distribution and transportation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at the Humen River mouth in the Pearl River delta and their influencing factors. **Marine Pollution Bulletin**, v. 84, p.401-410, 2014.

LIMA, D. F.; OLIVEIRA, O. M. C.; CRUZ, M. J. M. Utilização dos fungos na biorremediação de substratos contaminados por petróleo: estado da arte. **Cadernos de Geociências**, v. 8, n. 2, 2011.

LOCATELLI, M. A. F. **Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na bacia do rio Atibaia**. 2006. 71 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006.

MAIOLI O.L.G.; RODRIGUES K.C.; KNOPPERS B A.; AZEVEDO D. Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems. **Continental Shelf Research**. v. 31, p. 1116-1127, 2011.

MARTINEZ, E.; GROS, M.; LACORTE, S.; BARCELÓ, D. Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels. **Journal of Chromatography A**, v. 1047, p. 181-188, 2004.

MENICONI, M. de F. G. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixes**. 2007. 192 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MEIRE, R.O.; AZEVEDO, A.; TORRES, J.P.M. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Oecologia Brasiliensis**, v.11, n.2, p.188-201, 2007.

MESQUITA, A.C. **Uso das técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos recalcitrantes**. 2004. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – Instituto de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

MIEGE, C.; DUGAY, J.; HENNION, M.C. Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 995, p. 87-97, 2003.

MONTUORI, P.; TRIASSI, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons loads into the Mediterranean Sea: Estimate of Sarno River inputs. **Marine Pollution Bulletin**, v.64, p.512-520, 2012.

MOREIRA, I. T. A. **Avaliação da eficiência de modelos de remediação aplicados em sedimentos de manguezal impactados por atividades petrolíferas**. 2011. 163 f. Dissertação (Mestrado em Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

MOTELAY-MASSEI, A.; OLLIVON, D.; GARBAN, B.; TEIL, M.J.; BLANCHARD, M.; CHEVREUIL, M. Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France. **Chemosphere**, v. 55, p. 555-565, 2004.

NASHER, E.; HENG, L.Y.; ZAKARIA, Z.; SURIF, S. Concentrations and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Seawater around Langkawi Island, Malaysia. Research Article. **Journal of Chemistry**, p. 1-10. 2013.

NEFF. CHAPTER 15. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ocean. **Bioaccumulation in Marine Organisms**, p. 241-318, 2002.

NGUYEN, T. C.; LOGANATHAN, P.; NGUYEN, T. V.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J.; SLEE, D.; STEVENSON, G.; NAIDU, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in road-deposited sediments, water sediments, and soils in Sydney, Australia: Comparisons of concentration distribution, sources and potential toxicity. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.104, p. 339-348, 2014.

NOOA – National Oceanic and Atmospheric Administration. **Screening Quick Reference Tables**. Disponível em <http://response.restoration.noaa.gov/sites/default/files/SQuiRTs.pdf>. Acesso em: 29 mar. 2015.

OLMOS-ESPEJEL, J.J; LLASERA, M.P.G. de; VELASCO-CRUZ, M. Extraction and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzo[a]pyrene metabolites in microalgae cultures by off-line/on-line methodology based on matrix solid-phase dispersion, solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1262, p. 138-147, 2012.

PATROLECCO, L., ADEMOLLO, N., CAPRI, S., PAGNOTTA, R., POLESSELLO, S. Occurrence of priority hazardous PAHs in water, suspended particulate matter, sediment and common eels (*Anguilla anguilla*) in the urban stretch of the River Tiber (Italy). **Chemosphere**, v. 81, p. 1386-1392, 2010.

PEREIRA 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**, v.23, p.765-773, 2000.

PEREIRA NETTO, A.D.; BARRETO, R.P.; MOREIRA, J.C.; ARBILLA, G. Spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Terminalia catappa* L. (*Combretaceae*) bark from a selected heavy road traffic area of Rio de Janeiro City, Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, p. 389-396, 2007.

PEREIRA, M. A. G. **Caracterização da hidrodinâmica do canal de Cotegipe e Baía de Aratu (Baía de Todos os Santos, BA)**. 2008. 46 f. Monografia (Bacharel em Oceanografia) - Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

PICHON, V. Solid-phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water – Review. **Journal of Chromatography A**, v.885, p.195-215, 2000.

PIRES, B. A. **Otimização de um método analítico para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em sedimentos estuarinos**. 2012. 99f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química e Bioquímica, Universidade do Porto, 2012.

PGT – PETROLEUM GEOSCIENCE TECHNOLOGY. **Geologia do petróleo**. Disponível em: https://albertowj.files.wordpress.com/2010/03/geologia_do_petroleo.pdf. Acesso em: 12 jan. 2016.

QUEIROZ, A. F. de S.; CELINO, J. J.; TRIGUIS, J. A.; SANTIAGO, J.S. **Comportamento geoquímico dos hidrocarbonetos no ecossistema costeiro: exemplo dos sedimentos de manguezais da Baía de Todos os Santos, Bahia**. In: PDPETRO, 4, 2007, Campinas, SP. Anais 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, São. Paulo: Editora UNICAMP, 2007.

QUITERIO, S.L.; ARBILLA, G.; BAUERFELDT, G.F.; MOREIRA, J.C. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Molecular Diagnostic Ratios in Airborne Particles (PM10) Collected in Rio de Janeiro, Brazil. **Water Air Soil Pollution**, v. 179, p. 79-92, 2007.

RÉ-POPPI, N.; SANTIAGO-SILVA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v.39, p. 2839-2850, 2005.

ROBLES-MOLINA, J.; GILBERT-LÓPEZ, B.; GARCÍA-REYES, J.F.; MOLINA-DÍAZ, A. Comparative evaluation of liquid–liquid extraction, solid-phase extraction and solid-phase microextraction for the gas chromatography –mass spectrometry determination of multiclass priority organic contaminants in wastewater. **Talanta**, v.117, p.382-391, 2013.

SÁNCHEZ-AVILA, J.; TAULER, R.; LACORTE, S. Organic micropollutants in coastal waters from NW Mediterranean Sea: Sources distribution and potential risk. **Environment International**, v.46, p.50-62, 2012.

SANTOS, R.M. dos; LEITE, S.G.F.; SOBRAL, L.G.S.; RIZZO, A.C.de L. **Remediação de solo contaminado por petróleo em biopilhas – Escala piloto**. In: PDPETRO, 4, 2007, Campinas, SP. Anais 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, São. Paulo: Editora UNICAMP, 2007.

SILVA, T.F.da; AZEVEDO, D.A.; NETO, F.R.A. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Journal Brazilian Chemistry. Soc.**, v. 18, p. 628-637, 2007.

SISINNO, C.L.S.; NETTO, A.D.P.; REGO, E.C.P.do; LIMA, G. dos S.V. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. **Caderno de Saúde Pública**, v.19, p.671-676, 2003.

SMITH, R.M. Extractions with superheated water – Review. **Journal of Chromatography A**, v.975, p.31-46, 2002.

SOCLO, H. H.; GARRIGUE, P.H.; EWALDÁ, M. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, p. 387-396, 2000.

SOLIMAN Y.S.; AL ANSARI E.M.S.; WADE T.L. Concentration, composition and sources of PAHs in the coastal sediments of the exclusive economic zone (EEZ) of Qatar, Arabian Gulf. **Marine Pollution Bulletin**, v. 85, p. 542-548, 2014.

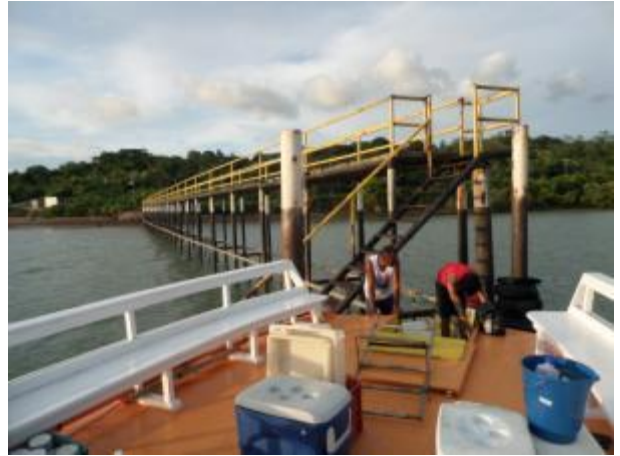
TOBISZEWSKI, M.; NAMIESNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution**, v. 162, p. 110-119. 2012.

VALAVANIDIS, A.; VLACHOGIANNI, T.; TRIANTAFILLAKI, S.; DASSENAKIS, M.; ANDROUTSOS, F.; SCOULLOS, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface seawater and in indigenous mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from coastal areas of the Saronikos Gulf (Greece). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.79, p. 733-739, 2008.

- VEIGA, I.G. **Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da baía de Todos os Santos / Bahia.** 2003. 224 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé, 2003.
- WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D.S. Review. Oil spill identification. **Journal of Chromatography A**, v. 843, p. 369-411, 1999.
- WANG, Z., LI, K., LAMBERT, P., YANG, C. Identification, characterization and quantitation of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons and other organic compounds in tire fire products. **Journal of Chromatography A**, v. 1139, p. 14-26, 2007.
- WAGENER A.; HAMACHER C.; FARIAS C.; GODOY J.M.; SCOFIELD A. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. **Marine Chemistry**, v. 121, p. 67-79, 2010.
- WERRES, F.; BALSAA, P.; SCHMIDT, T.C. Total concentration analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples with high suspended particulate matter content. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 2235-2240, 2009.
- YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R.H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489-515, 2002.
- ZHENG, B.; WANG, L.; LEI, K.; NAN, B. Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River estuary and the adjacent area, China. **Chemosphere**, v. 149, p. 91-100, 2016.

APÊNDICES**Apêndice 1 - Fotografias locais**

Manguezal as margens do Rio São Paulo



Local de embarque- São Sebastião do Passé



Sonda multiparâmetros



Coleta da água superficial



Térmicas de acondicionamento e transporte de amostras



População ribeirinha da Ilha



Pesca artesanal no Rio São Paulo



Presença de "filme de óleo" na água



Movimentação de barcaças da RLAM



Rotulagem da garrafa de coleta



Fauna local (Garça).

HPAs 3 campanha - MPS – Baía de Aratu

HPA's Baía de Aratu - 3ª Campanha										
Amostras	ARA 01	ARA 02	ARA 03	ARA 04	ARA 05	ARA 06	ARA 07	ARA 08	ARA 09	ARA 10
HPA's	ng L ⁻¹									
Naftaleno	1,99	1,79	2,22	1,60	2,03	1,79	1,84	1,07	0,97	1,00
Acenaftileno	< 0,05	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Acenafteno	0,09	0,11	0,10	< 0,05	0,11	0,13	< 0,05	< 0,05	0,06	0,09
Fluoreno	0,22	0,05	0,27	< 0,05	0,13	0,07	< 0,05	< 0,05	0,04	0,14
Fenantreno	0,19	0,48	0,28	0,25	0,17	0,29	0,24	0,26	0,27	0,24
Antraceno	0,13	0,17	0,45	0,18	0,34	0,33	0,10	0,29	0,09	< 0,05
Fluoranteno	0,30	1,14	0,36	0,29	0,41	0,33	0,17	0,27	0,35	0,12
Pireno	0,89	3,30	0,95	0,75	1,13	0,89	0,45	0,83	0,92	0,33
Benzo (a) antraceno	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Criseno	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo (b) fluoranteno	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo (K) fluoranteno	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo (a) pireno	0,03	< 0,05	< 0,05	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,08
Indeno (123cd) pireno	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Dibenzo (ah) antraceno	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo (ghi) perileno	0,09	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

HPAs 3 campanha - MPS – Rio São Paulo

HPA's Rio São Paulo - 3ª Campanha										
Amostras	SP 01	SP 02	SP 03	SP 04	SP 05	SP 06	SP 07	SP 08	SP 09	SP 10
HPA'S	ng L ⁻¹									
Naftaleno	2,32	2,50	2,32	2,91	2,02	1,86	1,89	2,00	2,61	1,81
Acenaftileno	0,05	0,09	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Acenafteno	0,22	0,27	0,24	0,12	0,12	0,08	0,12	0,06	0,09	< 0,05
Fluoreno	0,00	0,25	0,14	0,17	0,46	0,07	0,17	0,05	0,29	0,08
Fenantreno	0,38	0,61	0,38	0,24	0,27	0,19	0,15	0,35	0,50	0,18
Antraceno	66,51	53,15	0,34	0,17	17,26	1,32	0,46	0,21	18,10	0,16
Fluoranteno	0,46	1,13	0,23	0,13	0,29	0,40	0,29	0,37	0,31	0,26
Pireno	0,55	1,86	0,65	0,32	0,56	1,09	0,92	0,89	0,68	0,70
Benzo (a) antraceno	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,25	< 0,05	0,17	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Criseno	0,54	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo (b) fluoranteno	1,44	0,90	< 0,05	< 0,05	0,12	0,06	0,07	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo (K) fluoranteno	0,50	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo (a) pireno	1,35	< 0,05	0,06	< 0,05	< 0,05	0,05	< 0,05	< 0,05	0,06	< 0,05
Indeno (123cd) pireno	2,93	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Dibenzo (ah) antraceno	2,31	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo (ghi) perileno	3,01	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

HPAs 3 campanha - MPS – Ilha de Maré

HPA's Ilha de Maré - 3ª Campanha										
Amostras	ILM 01	ILM 02	ILM 03	ILM 04	ILM 05	ILM 06	ILM 07	ILM 08	ILM 09	ILM 10
HPA'S	ng L ⁻¹									
Naftaleno	1,70	1,66	1,97	2,71	2,04	2,56	1,88	2,16	1,73	1,93
Acenaftileno	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Acenafteno	0,06	0,16	0,22	0,19	0,06	0,07	0,06	0,08	0,05	0,08
Fluoreno	0,11	< 0,05	0,09	0,19	0,27	0,14	0,12	0,14	< 0,05	0,19
Fenantreno	0,14	0,18	0,16	0,16	0,24	0,18	0,24	0,15	0,12	0,46
Antraceno	0,10	0,11	2,59	0,45	< 0,05	0,18	0,03	0,38	0,20	< 0,05
Fluoranteno	0,10	0,13	0,11	0,25	0,17	0,17	0,13	0,08	0,32	0,09
Pireno	0,27	0,33	0,27	0,75	0,52	0,54	< 0,05	0,30	0,99	0,36
Benzo (a) antraceno	< 0,05	0,16	0,13	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Criseno	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo (b) fluoranteno	< 0,05	0,15	0,51	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,08	< 0,05
Benzo (K) fluoranteno	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo (a) pireno	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,09	< 0,05
Indeno (123cd) pireno	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Dibenzo (ah) antraceno	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo (ghi) perileno	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,07	< 0,05

HPAs 1 campanha - Água – Ilha de Maré

HPA's Ilha de Maré 1ª Campanha										
Amostras	ILM 01	ILM 02	ILM 03	ILM 04	ILM 05	ILM 06	ILM 07	ILM 08	ILM 09	ILM 10
HPA'S	ng L ⁻¹									
Naftaleno	0,48	< 0,25	< 0,25	0,38	< 0,25	0,26	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Acenaftileno	< 0,25	0,71	1,52	< 0,25	< 0,25	0,45	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Acenafteno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Fluoreno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Fenantreno	1,80	0,94	0,35	0,93	0,48	0,32	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,47
Antraceno	4,43	0,80	< 0,25	0,63	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Fluoranteno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Pireno	0,64	1,00	< 0,25	0,84	0,34	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,26
Benzo (a) antraceno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Criseno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Benzo (b) fluoranteno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Benzo (K) fluoranteno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Benzo (a) pireno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Indeno (123cd) pireno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Dibenzo (ah) antraceno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Benzo (ghi) perileno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25

HPAs 2 campanha - Água – Baía de Aratu

HPA's Baía de Aratu 2ª Campanha										
Amostras	ARA 01	ARA 02	ARA 03	ARA 04	ARA 05	ARA 06	ARA 07	ARA 08	ARA 09	ARA 10
HPA's	ng L ⁻¹									
Naftaleno	14,99	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	8,34	< 0,25	< 0,25
Acenaftileno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,37	0,26	< 0,25	< 0,25
Acenafteno	< 0,25	8,63	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,45	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Fluoreno	0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Fenantreno	1,54	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Antraceno	1,64	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Fluoranteno	1,43	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Pireno	2,29	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,27	< 0,25	< 0,25
Benzo (a) antraceno	0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Criseno	0,37	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Benzo (b) fluoranteno	0,61	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Benzo (K) fluoranteno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Benzo (a) pireno	0,84	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	1,30	< 0,25	0,28
Indeno (123cd) pireno	0,40	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	2,49	< 0,25	0,19	< 0,25	< 0,25
Dibenzo (ah) antraceno	1,21	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	2,77	2,11	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Benzo (ghi) perileno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	1,27	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25

HPAs 2 campanha - Água – Rio São Paulo

HPA's Rio São Paulo 2ª Campanha										
Amostras	SP 01	SP 02	SP 03	SP 04	SP 05	SP 06	SP 07	SP 08	SP 09	SP 10
HPA'S	ng L ⁻¹									
Naftaleno	5,86	5,22	< 0,25	< 0,25	< 0,25	22,56	6,25	8,32	7,89	4,65
Acenaftileno	0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,67	< 0,25	0,84	0,27	< 0,25
Acenafteno	< 0,25	< 0,25	0,16	< 0,25	1,04	0,42	< 0,25	< 0,25	0,50	2,56
Fluoreno	1,15	0,25	0,64	0,90	< 0,25	5,64	1,41	2,96	1,48	< 0,25
Fenantreno	2,02	< 0,25	0,43	0,87	< 0,25	10,22	2,57	8,16	2,29	2,29
Antraceno	0,56	< 0,25	< 0,25	0,36	< 0,25	3,58	0,90	1,86	0,57	< 0,25
Fluoranteno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	2,25	0,70	9,10	0,76	< 0,25
Pireno	0,37	< 0,25	0,66	0,77	< 0,25	3,69	1,42	10,04	0,62	< 0,25
Benzo (a) antraceno	< 0,25	< 0,25	0,38	0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	3,05	< 0,25	< 0,25
Criseno	0,38	< 0,25	< 0,25	0,24	< 0,25	< 0,25	< 0,25	8,25	< 0,25	< 0,25
Benzo (b) fluoranteno	< 0,25	< 0,25	0,47	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	11,30	0,27	< 0,25
Benzo (K) fluoranteno	0,34	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,09	9,00	0,50	< 0,25
Benzo (a) pireno	< 0,25	< 0,25	2,48	< 0,25	< 0,25	1,88	< 0,25	< 0,25	0,59	< 0,25
Indeno (123cd) pireno	< 0,25	< 0,25	3,27	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,32	2,93	< 0,25	< 0,25
Dibenzo (ah) antraceno	< 0,25	0,68	< 0,25	< 0,25	0,49	2,90	< 0,25	7,12	0,81	< 0,25
Benzo (ghi) perileno	< 0,25	0,25	1,85	< 0,25	1,95	< 0,25	< 0,25	7,94	< 0,25	< 0,25

HPAs 2 campanha - Água – Ilha de Maré

HPA's Ilha de Maré 2ª Campanha										
Amostras	ILM 01	ILM 02	ILM 03	ILM 04	ILM 05	ILM 06	ILM 07	ILM 08	ILM 09	ILM 10
HPA'S	ng L ⁻¹									
Naftaleno	11,13	< 0,25	8,34	< 0,25	5,11	< 0,25	3,98	< 0,25	43,01	9,56
Acenaftileno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Acenafteno	33,12	4,62	< 0,25	< 0,25	14,42	11,29	4,65	< 0,25	10,90	< 0,25
Fluoreno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	6,46	0,64	< 0,25	1,41	< 0,25	0,32	< 0,25
Fenantreno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	3,92	20,45	9,12	14,43	2,91	< 0,25
Antraceno	0,95	< 0,25	< 0,25	1,34	< 0,25	< 0,25	0,47	< 0,25	1,08	< 0,25
Fluoranteno	< 0,25	< 0,25	0,98	< 0,25	< 0,25	0,88	4,13	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Pireno	< 0,25	0,57	1,17	< 0,25	1,24	1,40	3,54	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Benzo (a) antraceno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,26	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,31
Criseno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,37	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,28
Benzo (b) fluoranteno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,34	0,48	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Benzo (K) fluoranteno	2,77	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,40	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Benzo (a) pireno	0,94	< 0,25	0,97	4,18	0,50	< 0,25	0,36	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Indeno (123cd) pireno	< 0,25	< 0,25	0,25	< 0,25	0,50	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Dibenzo (ah) antraceno	< 0,25	< 0,25	0,37	< 0,25	0,49	0,54	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Benzo (ghi) perileno	< 0,25	< 0,25	0,31	< 0,25	1,95	1,95	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25

HPAs 3 campanha - Água – Baía de Aratu

HPA's Baía de Aratu 3ª Campanha										
Amostras	ARA 01	ARA 02	ARA 03	ARA 04	ARA 05	ARA 06	ARA 07	ARA 08	ARA 09	ARA 10
HPA's	ng L ⁻¹									
Naftaleno	< 0,25	< 0,25	19,15	24,30	< 0,25	< 0,25	6,67	7,66	< 0,25	21,06
Acenaftileno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Acenafteno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Fluoreno	2,76	0,48	17,43	1,94	0,42	0,46	1,11	1,36	< 0,25	1,47
Fenantreno	5,72	< 0,25	1,49	2,69	< 0,25	1,31	2,08	2,07	< 0,25	5,48
Antraceno	2,36	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,44	1,15	< 0,25	1,29
Fluoranteno	0,49	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,25
Pireno	0,47	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,87
Benzo (a) antraceno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Criseno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,34
Benzo (b) fluoranteno	< 0,25	< 0,25	0,41	0,31	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Benzo (K) fluoranteno	< 0,25	< 0,25	0,28	0,34	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	1,39
Benzo (a) pireno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,39	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Indeno (123cd) pireno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,31
Dibenzo (ah) antraceno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	1,47	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Benzo (ghi) perileno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	5,84	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25

HPAs 3 campanha - Água – Rio São Paulo

HPA's Rio São Paulo 3ª Campanha										
Amostras	SP 01	SP 02	SP 03	SP 04	SP 05	SP 06	SP 07	SP 08	SP 09	SP 10
HPA'S	ng L ⁻¹									
Naftaleno	3,10	3,28	< 0,25	< 0,25	0,32	< 0,25	9,67	13,62	7,51	< 0,25
Acenaftileno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Acenafteno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Fluoreno	1,80	< 0,25	1,09	0,81	1,78	1,13	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Fenantreno	2,67	< 0,25	2,21	1,10	5,00	2,25	3,40	1,92	0,94	2,17
Antraceno	1,26	< 0,25	0,55	0,64	1,83	0,58	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,99
Fluoranteno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,46	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Pireno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,46	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Benzo (a) antraceno	< 0,25	0,26	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Criseno	< 0,25	0,37	< 0,25	< 0,25	0,45	< 0,25	0,27	0,18	0,27	< 0,25
Benzo (b) fluoranteno	< 0,25	0,31	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Benzo (K) fluoranteno	< 0,25	< 0,25	1,35	< 0,25	1,37	< 0,25	1,37	1,47	1,35	1,36
Benzo (a) pireno	< 0,25	< 0,25	0,33	< 0,25	0,27	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,18	< 0,25
Indeno (123cd) pireno	< 0,25	< 0,25	0,31	< 0,25	0,31	< 0,25	0,31	0,30	0,30	0,31
Dibenzo (ah) antraceno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,98	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Benzo (ghi) perileno	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	3,89	< 0,25	< 0,25	< 0,25

Apêndice 4 - Parâmetros físico-químicos coletados em campo

Ponto	1 CAMPANHA - Março						2 CAMPANHA - Junho						3 CAMPANHA - Setembro					
	pH	Eh	T	S	OD	C	pH	Eh	T	S	OD	C	pH	Eh	T	S	OD	C
ARA 1	8,06	135	29,8	35,3	1,6	53,7	8,21	227	28,4	36,6	3,01	55,1	7,84	145	27,6	34,4	11,56	52,3
ARA 2	7,95	124	31,6	34,9	1,71	53	8,21	207	28,5	36,6	3	55,5	7,88	-82	28,9	32,9	15,18	50,2
ARA 3	8,05	90	30,7	35,3	2,24	53,8	8,16	256	28,1	36,9	3,21	55,7	7,92	-84	28,6	33,4	21,41	50,8
ARA 4	8,03	98	30,8	35,4	2,2	53,8	8,14	249	28	36,8	2,7	55,5	7,94	155	28,1	34	22,24	51,7
ARA 5	8,24	75	30,6	35,1	2,36	53,5	8,11	236	28	36,8	3,11	55,5	7,92	147	27,9	33,9	21,46	51,5
ARA 6	8,15	50	31,1	35,2	2,4	53,5	8	218	27,8	36,6	4,54	55,4	7,81	130	28	33,1	10,32	50,4
ARA 7	8,25	204	30,7	35,2	2,54	53,7	7,83	212	27,6	36,3	6,96	54,8	8,02	213	27,6	33,5	16,13	37,1
ARA 8	8,26	92	31,3	35,3	2,71	53,8	8,36	234	28,6	35,5	2,88	53,7	7,89	210	28,1	34,8	8,33	52,7
ARA 9	8,12	173	30,4	35,3	1,25	54	8,35	246	28,2	37	2,15	55,7	7,9	189	27,7	34,5	12,33	52,4
ARA 10	8,24	207	30,4	35,4	1,25	53,9	8,4	238	28,3	36,7	2,22	55,3	7,93	180	27,6	34,9	10,41	52,9
MÉDIA	8,14	124,8	30,8	35,3	2,03	53,7	8,18	23	28,2	36,6	3,38	55,2	7,91	120	28	33,9	14,94	50,2
Ponto	pH	Eh	T	S	OD	C	pH	Eh	T	S	OD	C	pH	Eh	T	S	OD	C
RSP 1	7,51	105	29,7	35,3	2,13	53,6	8,07	246	28,6	36,1	4,96	54,5	7,4	225	28,3	33	4,58	50,3
RSP 2	7,58	199	29,5	35,2	2,11	53,6	8,09	230	27,9	36,8	2,62	55,4	7,41	224	28,4	33,5	5,02	51
RSP 3	7,49	83	29,7	35,3	2,2	53,7	8	223	28,1	34,9	2,52	52,9	7,62	210	28,3	33,8	8,36	51,5
RSP 4	8,07	95	30	35,7	3,06	54,2	8,15	227	27,7	37	2,5	55,7	7,75	199	27,8	33,8	8,97	51,4
RSP 5	7,98	78	30,1	36	3,23	54,2	8,18	220	27,7	36,5	2,59	55,1	7,77	210	28,1	34,3	6,76	52,1
RSP 6	8,05	296	30	35,8	3,12	54,4	8,06	198	27,9	36,4	2,44	53,6	7,93	198	28	35,4	8,41	53,5
RSP 7	8,18	310	30,2	35,5	3,15	54,2	7,87	229	27,7	35,9	2,04	54,2	7,9	196	28,1	34,8	9,32	52,8
RSP 8	8,14	152	29,9	35,1	2,95	53,4	8,13	254	28	36,4	2,72	54,9	7,91	182	27,9	35,5	9,61	53,7
RSP 9	7,96	242	30,2	35,7	2,98	54,2	8,13	261	27,7	37,1	2,48	55,9	7,85	184	28	35,2	5,54	53,3
RSP 10	8,01	45	30,1	35,6	2,92	54,9	8,29	220	28,2	37,1	3,39	55,8	7,86	197	27,7	35,3	7,76	53,5
MÉDIA	7,9	160,5	29,9	35,5	2,79	54	8,1	23	27,9	36,4	2,83	54,8	7,7	202	28,1	34,5	7,43	52,3
Ponto	pH	Eh	T	S	OD	C	pH	Eh	T	S	OD	C	pH	Eh	T	S	OD	C
ILM 1	8,3	5,3	30,2	35,7	3,03	54,3	8,3	241	28	37,8	3,4	56,7	8	153	26,8	35,4	6,58	53,6
ILM 2	8,1	7,2	29,8	35,5	2,95	54	8,28	249	28	38,9	3,55	58,2	8,01	174	26,8	35,9	6,25	54,2
ILM 3	8,18	11,6	30,1	35,7	2,93	54,2	8,29	226	28	37,5	4,21	56,4	8,02	176	27	35,7	6,13	54
ILM 4	8,35	10,3	29,9	35,6	2,94	54,1	8,28	236	27,9	37,7	4,75	56,7	8,02	165	26,9	34,8	6,55	52,8
ILM 5	8,43	7,4	29,8	35,7	2,93	54,1	8,26	225	28,1	36,3	5,34	54,8	7,99	161	26,5	35,3	7,85	53,5
ILM 6	8,28	-4,1	29,8	35,7	3,04	54,2	8,23	220	27,6	38,7	4,07	57,9	8,01	162	26,7	35,8	7,11	54,1
ILM 7	8,21	-8,2	29,3	35,6	2,71	54	8,2	232	28	38,2	4,91	57,3	8,01	154	26,7	35,8	6,7	54,1
ILM 8	8,14	-10,2	29,2	35,6	2,66	54,1	8,18	216	27,8	39,3	4,37	58,8	8,01	152	26,8	35,2	6,79	53,3
ILM 9	8,14	-10,9	29,5	35,6	2,6	54	8,14	226	27,8	39	4,5	58,3	8	143	26,8	34,9	6,55	53
ILM 10	7,99	0,5	29,9	32,4	2,71	50,1	8,1	209	27,6	32,8	4,84	58,1	7,97	118	26,9	35,6	5,29	53,6
MÉDIA	8,21	0,89	29,7	35,3	2,85	53,7	8,23	228	27,9	37,6	4,39	57,3	8	155	26,8	35,4	6,58	53,6

Temperatura (T) - °C; Oxigênio dissolvido (OD) –mg L⁻¹ ; Condutividade elétrica (C) – mScm⁻¹