



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA**

**RODRIGO AZEVEDO NASCIMENTO**

**ORIGEM E DISTRIBUIÇÃO DE HPAs EM SEDIMENTOS  
DE FUNDO DO ESTUÁRIO DO RIO SÃO PAULO, BAÍA  
DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL**

Salvador  
2015

**RODRIGO AZEVEDO NASCIMENTO**

**ORIGEM E DISTRIBUIÇÃO DE HPAs EM SEDIMENTOS  
DE FUNDO DO ESTUÁRIO DO RIO SÃO PAULO, BAÍA  
DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL**

Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia,  
Departamento de Oceanografia, Universidade Federal  
da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau  
de Bacharel em Oceanografia.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza  
Queiroz

Salvador  
2015

Aos meus pais, Rafael e Ana Maia.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que na complexidade da existência de todas as coisas, permitiu-me concluir mais uma etapa da minha vida.

Aos meus pais Rafael e Ana Maia, pelo amor e incentivo ao estudo durante toda minha vida. São os maiores responsáveis pela minha formação. As minhas irmãs Ana Rafaela e Bruna, essenciais ao longo dessa trajetória.

A toda minha família que, direta ou indiretamente, me apoiaram, sendo fundamentais nessa etapa. Em especial vó Flôzinha, vô Grosso e Paula que me acolheram durante o início da graduação, muito obrigado.

A Narayana, que esteve ao meu lado durante grande parte desses quatro anos e meio, inicialmente minha tutora, se tornou minha amiga e meu amor, te amo.

Ao meu orientador Antônio Fernando pelo apoio na realização desse trabalho e a Marcão que mesmo não oficialmente exerceu papel de co-orientador. Também a Gisele, Jéssica, Diego, Cintia, Ayran, Karina, Regina, Adriana, Deise, Andrea e todos os demais amigos e colegas do laboratório.

Aos amigos e irmãos de longa data que estiveram comigo durante todos esses quatro anos. Em especial, Fernando e Mica, fundamentais nos momentos difíceis, mas principalmente nos de descontração.

A minha turma de Oceanografia UFBA 2011. Amizades que se construíram desde o primeiro semestre. Dentre eles, Maurício, Sheldon, Nati, Brisa, Mirela, Leônidas e Leozão.

As amizades construídas ao longo desta trajetória: Robson, Tarsila, Carine, Daiane, Gabriel, Verônica, Cropalato, João Rodrigo, Cláudio, Maria, Horti, Quinze, Mara, Carlos, Erick, Pablo.

Aos professores, que transmitiram e incentivaram a busca de conhecimento, possibilitando alcançar o título de oceanógrafo.

Ao Núcleo de Estudos Ambientais (NEA) e a todo o corpo técnico, que possibilitaram a realização das análises para o desenvolvimento deste trabalho.

A FAPESB, que financiou o projeto “Avaliação da Poluição e Identificação de Processos para Regiões de Manguezais sob Influência de Atividades Industriais na Baía de Todos os Santos” coordenado pelo Prof. Dr. Sergio Luiz Costa Ferreira, no qual este trabalho está englobado.

## RESUMO

O presente trabalho faz parte do projeto “Avaliação da Poluição e Identificação de Processos para Regiões de Manguezais sob Influência de Atividades Industriais na Baía de Todos os Santos”. Inserido no contexto de poluentes antrópicos estão os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), compostos orgânicos formados por dois ou mais anéis benzênicos. A *United State Environmental Protection Agency* (US EPA), estabeleceu 16 HPAs como poluentes prioritários, dado seu potencial carcinogênico, mutagênico e tóxico. Ambientes estuarinos tem sido foco de avaliações geoquímicas, tendo em vista sua capacidade de acumular substâncias químicas, dentre elas, os HPAs. O estuário do rio São Paulo, ao norte da Baía de Todos os Santos (BTS), Bahia, está inserido em uma região de intensa atividade antrópica. Além disso, encontra-se a margem da Refinaria Landulpho Alves de Mataripe (RLAM). Dessa forma, o objetivo deste estudo foi avaliar a fonte e distribuição dos HPAs em sedimentos de fundo do estuário do rio São Paulo. As coletas de sedimento de fundo foram realizadas em 10 pontos ao longo do estuário, em dois períodos, seco e chuvoso. A extração dos HPAs no sedimento foi realizada em triplicata, utilizando sistema Soxhlet e determinados por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). A análise de matéria orgânica seguiu o método estabelecido pela EMBRAPA (1997). A granulometria foi determinada por difratometria a Laser. Na primeira campanha, a concentração do ΣHPAs no sedimento (peso seco) variou entre  $106,49 \pm 11,49$  ng g<sup>-1</sup> na estação SP10 e  $1825,35 \pm 107,96$  ng g<sup>-1</sup> em SP3. Na segunda campanha estiveram entre  $11,59 \pm 1,19$  ng g<sup>-1</sup> (SP10) e  $357,37 \pm 24,09$  ng g<sup>-1</sup> no ponto SP9. As maiores concentrações na primeira campanha estão provavelmente associadas a intensificação da deposição por via úmida e do escoamento superficial provocado pelas chuvas. As razões diagnósticas sugerem a presença de HPAs derivados principalmente da combustão de biomassa, madeira e carvão, além da queima de combustíveis fósseis. Para avaliar o nível de toxicidade do sedimento, as concentrações dos HPAs foram comparadas aos níveis de referência da *Canadian Environmental Quality Guidelines* (ISQG e PEL), NOAA (ERL e ELM) e Resolução CONAMA 454/2012 (N1 e N2). Apenas na primeira campanha foram observadas concentrações acima dos níveis de referência, com destaque para a estação SP3 e SP9. O acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno e benzo(a)pireno apresentaram concentrações superiores ao ISQG. O benzo(a)pireno apresentou também concentração superior ao N1 (CONAMA 454/2012). O dibenzo(a,h)antraceno mostrou concentração superior ao PEL e N2, indicando a provável ocorrência de efeitos adversos a biota. Em suma, o estuário do rio São Paulo apresenta HPAs de origem pirolítica. Estes mostram-se expressivamente influenciados pela sazonalidade, com nível de contaminação de moderado a alto durante a primeira campanha e baixos teores na segunda.

**Palavras-chave:** HPAs; SEDIMENTO; ESTUÁRIO.

## ABSTRACT

This work is part of the project "Assessment of Pollution and Process identification for Mangrove Regions under the influence of Industrial Activities in the Todos os Santos Bay (TBS)." Placed in the context of anthropic pollutants are the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), organic compounds comprised of two or more benzene rings. The US Environmental Protection Agency (US EPA) has established 16 PAHs as priority pollutant because of their carcinogenic, mutagenic, and toxic potentials. Estuarine environments have been the focus of geochemical studies, given their capacity to accumulate chemicals such as PAHs. The estuary of the São Paulo River, located north of the TSB, Bahia, is situated in a region of intense anthropogenic activity. Furthermore, it is positioned in the neighborhood of the Landulpho Alves Refinery of Mataripe. Hence, the goal of this study is to evaluate the source and the distribution of PAHs in the bottom sediments of the São Paulo River's estuary. Bottom sediments were sampled at 10 points along the estuary. Two sampling campaigns were carried out under different climatic conditions, one throughout a rainy season and another throughout a dry season. The extraction of PAHs in the sediment was carried out in triplicate using a Soxhlet system and determined by gas phase chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). The organic matter analysis was based on the method established by EMBRAPA (1997) and the granulometry was measured by Laser diffractometry. In the first campaign, the concentration of  $\Sigma$ PAHs in the sediment (dry weight) ranged from  $106,49 \pm 11,49 \text{ ng g}^{-1}$  in the station SP10 to  $1825,35 \pm 107,96 \text{ ng g}^{-1}$  in the station SP3. In the second campaign were between  $11,59 \pm 1,19 \text{ ng g}^{-1}$  (SP10) and  $357,37 \pm 24,09 \text{ ng g}^{-1}$  in point SP9. The highest concentration obtained for the first campaign is probably associated with the intensification of the wet deposition and the runoff caused by the rainfall. The diagnosis suggests that the PAHs are mainly derived from the combustion of biomass, wood, and coal in addition to the burning of fossil fuels. To assess the level of sediment toxicity, the concentrations of PAHs were compared to reference levels of Canadian Environmental Quality Guidelines (ISQG e PEL), NOAA (ERL e ELM), and CONAMA 454/2012 (N1 e N2). Only in the first campaign were observed concentrations above reference levels, with emphasis on the SP3 and SP9 station. The acenaphthylene, anthracene, Benzo(a)anthracene, and Benzo(a)pyrene are higher than those established by the ISQG. The Benzo[a]pyrene also exhibit high concentration as compared to the N1 (CONAMA 454/2012). The result for the dibenzo(a,h)anthracene reveals a concentration higher than the PEL e N2, implying the possibility of adverse effects to the biota. In summary, the PAHs from the São Paulo River's estuary have a pyrolytic origin. The analysis revealed that their levels are significantly affected by the seasonality, with moderate to high concentration for the first campaign and low concentration for the second one.

**Keywords:** PAHs, SEDIMENT; ESTUARY.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	12
<b>2.1. Objetivo geral</b> .....	12
<b>2.2. Objetivos específicos</b> .....	12
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	13
<b>3.1 Características biogeoquímicas dos HPAs</b> .....	13
<b>3.2 Identificação da origem dos HPAs</b> .....	17
<b>4. ÁREA DE ESTUDO</b> .....	20
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	23
<b>5.1. Amostragem</b> .....	23
<b>5.2. Atividades laboratoriais</b> .....	23
5.2.1 <i>Tratamento das amostras</i> .....	24
5.2.2 <i>Determinação de HPAs em sedimento</i> .....	24
5.2.3 <i>Determinação de carbono orgânico em sedimento</i> .....	26
5.2.4 <i>Caracterização Granulométrica</i> .....	26
5.2.5 <i>Índices para determinação de fonte de HPAs</i> .....	26
<b>5.3 Análise estatística</b> .....	27
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	28
<b>6.1. Caracterização Granulométrica</b> .....	28
<b>6.2. Distribuição da Matéria Orgânica</b> .....	30
<b>6.3. Distribuição dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos</b> .....	31
<b>6.4. Análises estatísticas</b> .....	37
<b>6.5. Origem de HPAs</b> .....	41
<b>6.6. Avaliação toxicológica do sedimento superficial do estuário do Rio São Paulo</b> .....	48
<b>7. CONCLUSÕES</b> .....	53
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	55

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> a) Refinaria Landulpho Alves de Mataripe. Foto tirada na foz do rio São Paulo; b) Transporte de máquinas no interior do estuário, utilizando embarcação motorizadas, próximo ao distrito de Passé; c) Pesca artesanal realizada no interior do estuário, em contraste com atividades da RLAM; d) Manguezal na margem do estuário.....	21
<b>Figura 2.</b> Área de estudo e pontos de coleta no estuário do rio São Paulo, Bahia, Brasil.....	22
<b>Figura 3.</b> a) Sondagem do sedimento de fundo com amostrador Van Veen b) Coleta do sedimento superficial do estuário do rio São Paulo.....	23
<b>Figura 4.</b> Sistema de extração Soxhlet utilizado no LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA.....	25
<b>Figura 5.</b> Distribuição granulométrica do sedimento da primeira campanha (período chuvoso), coletados no rio São Paulo.....	28
<b>Figura 6.</b> Distribuição granulométrica do sedimento da segunda campanha (período seco), coletados no rio São Paulo.....	29
<b>Figura 7.</b> Porcentagem de matéria orgânica no sedimento de fundo do rio São Paulo.....	30
<b>Figura 8.</b> a) Concentração do $\Sigma$ HPAs no sedimento (peso seco), de fundo do estuário do rio São Paulo em ambos períodos amostrais (seco e chuvoso); b) Concentração do $\Sigma$ AHPAs e $\Sigma$ BHPAs na primeira campanha; c) Concentração do $\Sigma$ AHPAs e $\Sigma$ BHPAs na segunda campanha.....	32
<b>Figura 9.</b> a) Gráfico da análise de componentes principais dos HPAs, MO e granulometrias das amostras da primeira campanha; b) Gráfico de scores da distribuição dos pontos em função das variáveis analisadas.....	38
<b>Figura 10.</b> a) Gráfico da análise de componentes principais dos HPAs, MO e granulometrias das amostras da segunda campanha; b) Gráfico de scores da distribuição dos pontos em função das variáveis analisadas.....	40
<b>Figura 11.</b> Diagrama cruzado entre as razões diagnósticas $An/(An+Fen)$ versus $Flu/(Flu+Pir)$ , entre a primeira campanha (azul) e segunda campanha (vermelho).....	43
<b>Figura 12.</b> Gráficos de correlação entre a) Fen e An 1ª CP; b) Fen e An 2ª CP; c) Flu e Pir 1ª CP; d) Flu e Pir 2ª CP; e) IP e BghiP 1ª CP; f) IP e BghiP 2ª CP; g) BaA e Cri 1ª CP; h) BaA e Cri 2ª CP .....	44
<b>Figura 13.</b> Diagrama cruzado entre as razões diagnósticas $BaA/(BaA+Cri)$ versus $IP/(IP+BghiP)$ , entre a primeira campanha (azul) e segunda campanha (vermelho).....	47
<b>Figura 14.</b> Diagrama cruzado entre as razões diagnósticas $An/(An+Fen)$ versus $Flu/(Flu+Pir)$ , entre a primeira campanha (azul) e segunda campanha (vermelho).....	48
<b>Figura 15.</b> Compostos que apresentaram concentrações ( $ng\ g^{-1}$ ) acima dos níveis de referência utilizados neste estudo (CEQG, NOAA, CONAMA 454/2012). a) Acenaftileno; b) Antraceno; c) Benzo(a)antraceno; d) Benzo(a)pireno; e) Indeno(ah)pireno; f) $\Sigma$ HPAs .....	51



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Características físico-químicas dos 16 HPAs considerados prioritários pela US EPA.....	16
<b>Tabela 2.</b> Razões diagnósticas utilizadas na identificação da origem dos HPAs.....	19
<b>Tabela 3.</b> Amplitude da concentração dos HPAs em sedimento ( $\text{ng g}^{-1}$ ), no presente estudo e em diversas regiões do Brasil e do mundo.....	33
<b>Tabela 4.</b> Concentração dos HPAs no sedimento (peso seco) em $\text{ng g}^{-1}$ , coletado no estuário do rio São Paulo durante a primeira campanha (período chuvoso).....	35
<b>Tabela 5.</b> Concentração dos HPAs no sedimento (peso seco) em $\text{ng g}^{-1}$ , coletado no estuário do rio São Paulo durante a segunda campanha (período seco).....	36
<b>Tabela 6.</b> Matriz de correlação de Pearson entre a granulometria e os compostos orgânicos analisados na primeira campanha.....	41
<b>Tabela 7.</b> Matriz de correlação de Pearson entre a granulometria e os compostos orgânicos analisados na segunda campanha.....	41
<b>Tabela 8.</b> Resultados das razões diagnósticas para a identificação da origem dos HPAs no sedimento de fundo do estuário do rio São Paulo.....	42
<b>Tabela 9.</b> Comparação entre os valores de referência para concentração de HPAs em sedimento marinho ( $\text{ng g}^{-1}$ peso seco), e os valores máximos e mínimos de cada substância verificados nas duas campanhas no estuário do rio São Paulo.....	50

## 1.INTRODUÇÃO

De acordo com Pritchard (1967), estuário pode ser definido como uma reentrância costeira, onde a água do mar se mistura a água doce, de origem fluvial. Por se tratar de um ambiente deposicional, os estuários apresentam a capacidade de reter material em suspensão transportado pelos rios (SAVOYE et al., 2011; WANG et al., 2013), funcionando como um filtro entre o continente e o oceano.

Nos últimos anos, a intensificação e o desenvolvimento de inúmeras atividades antrópicas em regiões estuarinas tem gerado preocupação a comunidade científica devido à grande importância ecológica (DISSANAYAKE et al., 2011), econômica e até mesmo climática destes ambientes. A facilidade da locação de portos, necessário ao transporte de mercadorias, favoreceu a industrialização no entorno destas localidades, e por consequência, desenvolvimento de aglomerados urbanos, intensificando o aporte de poluentes para estas regiões.

Entre as substâncias químicas presentes nos ambientes costeiros, os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) se destacam por serem altamente nocivos aos seres humanos devido a seus efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (BAUMARD et al., 1998; OLIVA et al., 2010; LI et al., 2012; LIU et al., 2014).

As principais vias de acesso dos HPAs aos ambientes costeiros são os vazamentos a partir da exploração, transporte e refino do petróleo, o escoamento superficial, esgotos urbanos, descargas industriais e através da deposição atmosférica, seca ou úmida (LIU et al., 2007; VENTURINI et al., 2008; SOLIMAN et al., 2014).

Por apresentar características hidrofóbicas (WANG et al., 2006), os HPAs são geralmente associados ao sedimento (SILVA et al., 2013). Destaca-se também, o relevante papel da matéria orgânica (MO) no controle da distribuição dos mesmos no ambiente estuarino (LIU et al., 2008). Dessa forma, o entendimento das características físico-químicas dos HPAs, e a sua reatividade com as partículas presentes no meio é fundamental para compreensão do seu comportamento.

Desta forma, o sedimento de fundo caracteriza-se como um sumidouro e também uma potencial fonte desses contaminantes em regiões estuarinas (SOLIMAN et al., 2014), sendo disponibilizados principalmente através da remobilização e dragagem dos sedimentos de fundo.

Nesse contexto, a Baía de Todos os Santos (BTS), envolta pelo aglomerado urbano de Salvador e municípios que compõe o recôncavo baiano, é alvo de intensa atividade

industrial portuária e de exploração petrolífera (PESO-AGUIAR et al., 2000; WAGENER et al., 2010). Ao norte da BTS, em uma região de intensa atividade petroquímica, está localizado o estuário do rio São Paulo.

Durante seu curso, o rio São Paulo margeia a cidade de Candeias e a refinaria Landulpho Alves de Mataripe (RLAM), a primeira refinaria de petróleo do Brasil, implantada em 1950 (BAHIA, 2004). Por conseguinte, esta é uma região que sofre impacto direto da Refinaria, como já foi relatado por Veiga (2003) e Moreira (2010) a respeito de vazamentos ocorridos em manobras da RLAM, além da constante operação de embarcações.

Soma-se a isso, a existência de efluentes urbanos, esgotos e escoamento superficial, provenientes do município de Candeias e povoados adjacentes (RAMOS-JUNIOR, 2012), que aumentam as fontes de HPAs para esse estuário. Assim, populações ribeirinhas que utilizam o rio São Paulo como fonte de renda e alimento, a exemplo de pescadores (as) e marisqueiros (as) da região, podem estar expostas à contaminação por estes contaminantes.

Contudo, existem poucas avaliações geoquímicas relacionadas aos estudos de HPAs ao longo do estuário do rio São Paulo, sendo estas, restritas a zona de manguezal (SILVA, 2002; CELINO; QUEIROZ, 2006; MOREIRA, 2014). Portanto, devido ao complexo comportamento dos HPAs e o risco à biota e aos seres humanos gerados por esses contaminantes, faz-se necessária avaliação das possíveis fontes e distribuição dos HPAs nesse sistema.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Avaliar as possíveis fontes e distribuição dos HPAs em sedimentos de fundo do estuário do rio São Paulo – Baía de Todos os Santos – Bahia, Brasil.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Avaliar as concentrações dos HPAs no sedimento e a sua distribuição entre os períodos amostrais;
- Identificar as possíveis fontes dos HPAs através da utilização de índices geoquímicos;
- Avaliar o estado da alteração do ambiente, comparando os resultados obtidos com valores de referência (CSQG, NOAA e CONAMA 454/12) e outros estudos científicos.
- Promover a formação de recursos humanos mediante a elaboração da monografia referente ao trabalho de conclusão de curso.
- Apresentar os resultados em periódicos e reuniões de cunho científico.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Características biogeoquímicas dos HPAs

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são uma classe de poluentes químicos formados por carbono e hidrogênio, organizados em dois ou mais anéis benzênicos. Devido as suas características carcinogênicas, mutagênicas e tóxicas, além de sua influência em hormônios reprodutivos, estas substâncias têm chamado atenção da comunidade científica, que nas últimas décadas vem se esforçando em avaliar a presença e o comportamento destes no ambiente, na comunidade biológica e seres humanos (IARC, 1983; BAUMARD et al., 1998; YUNKER; MACDONALD, 2003; CACHOT et al., 2006; WANG et al., 2006; HAN et al., 2010; DESSINAYAKE et al., 2011; LI et al., 2012).

Os HPAs fazem parte do conjunto de compostos orgânicos conhecidos como poluentes orgânicos persistentes, os POPs. Dezesesseis HPAs foram estabelecidos como poluentes prioritários pela Agência Americana de Proteção Ambiental (US EPA). São eles: naftaleno (Naf), acenaftileno (Acl), acenafteno (Ac), fluoreno (Fl), fenantreno (Fen), antraceno (An), fluoranteno (Flu), pireno (Pir), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo(a)pireno (BaP), indeno(1,2,3,cd)pireno (IP), dibenzo(a,h)antraceno (DahA) e benzo(g,h,i)perileno (BghiP).

Estas substâncias podem ter origem petrogênica, pois estão presentes na composição do petróleo; pirolítica, pela queima de biomassa e combustíveis fósseis; ou biogênica (plantas, algas e bactérias). Os HPAs petrogênicos, formados em baixa temperatura, são caracterizados pela predominância de compostos com baixo peso molecular, e seus homólogos alquilados. Já os pirolíticos, formados pela combustão incompleta de compostos orgânicos a altas temperaturas, dão origem a compostos estáveis, com menor grau de alquilação e alto peso molecular (WANG et al., 2001; YUNKER et al., 2002; LANG et al., 2007).

Os HPAs estão presentes em todos os compartimentos ambientais, inseridos através de processos naturais ou antrópicos, sendo este último, atualmente, o culpado por grande parcela destas substâncias. Dentre os processos naturais responsáveis pela entrada de HPAs no ambiente estão exsudações naturais de petróleo, erupções vulcânicas, incêndios florestais naturais, produção biológica e fumarolas submarinas. Quanto a contribuição antrópica, estas podem ser provocados por vazamentos durante os processos de exploração, transporte, refino e armazenamento do petróleo, queima

de combustíveis fósseis, a exemplo do petróleo e seus derivados e combustão de carvão e biomassa, como incêndios florestais de origem antrópica ou mesmo culturas agrícolas como cana de açúcar (VEIGA, 2003; QIAO et al., 2005; WANG et al., 2006; MOSTAFA et al., 2009; HE et al., 2014).

Alguns dos processos citados acima inserem os HPAs diretamente em ambientes marinhos. No entanto, ainda que estas emissões ocorram no continente, estes compostos podem ser transportados até regiões costeiras por via fluvial, atmosférica, por escoamento superficial, efluentes industriais e urbanos, emissários submarinos, entre outros.

Os rios recebem diversos efluentes provenientes de indústrias ou domésticos, além disso, o escoamento superficial provocado pela chuva “lava” compostos da bacia de drenagem que são transportados até os ambientes marinhos. Na atmosfera estas substâncias são inseridas em regiões costeiras via deposição seca ou úmida, além de trocas gasosas na interface atmosfera-água (COUNTWAY et al., 2003; LIU et al., 2007; VENTURINI et al., 2008; SOLIMAN et al., 2014). Segundo Oros et al. (2007), um dos principais fatores para a entrada de HPAs em corpos hídricos de regiões urbanizadas é o escoamento superficial, também conhecido como *runoff* urbano. A baía de São Francisco nos Estados Unidos é um caso típico deste processo.

Uma vez no ambiente, a distribuição dos HPAs pode sofrer influências de parâmetros climáticos sazonais, como temperatura, precipitação e ventos (MOTELAY-MASSEI et al., 2003; QI et al., 2014). Estes fatores climáticos podem alterar tanto no aporte de HPAs quanto na distribuição entre HPAs de alto e baixo peso molecular.

Por serem considerados compostos semi-voláteis, a presença dos HPAs na atmosfera está diretamente relacionada a sua condição térmica. Por exemplo, em maiores temperaturas a pressão de vapor destas substâncias aumenta, elevando a volatilidade das mesmas, já em condições mais frias há uma diminuição desta propriedade diminuindo sua volatilidade. Ou seja, no verão estes hidrocarbonetos apresentam maior tendência em se acumular na atmosfera quando comparado a períodos de inverno (MOTELAY-MASSEI et al., 2003).

Além disso, a uma mesma temperatura, é observada um declínio da pressão de vapor com o aumento da massa molecular, mostrando que os HPAs de 2 a 3 anéis aromáticos são mais voláteis em comparação aos de 4 a 6 anéis (Tabela 1). Portanto, os HPAs de menor massa molecular são mais facilmente encontrados em fase gasosa (MOTELAY-MASSEI et al., 2003; HE et al., 2014).

Em ambientes tropicais os HPAs leves, mais voláteis, mostram maior tendência em permanecer na atmosfera quando comparado a climas temperados e árticos. Segundo He et al. (2014), condições meteorológicas podem afetar diretamente na geração, particionamento, acumulação, difusão e remoção dos HPAs no ambiente. Ainda de acordo com este estudo, quando associados em partículas na atmosfera, os HPAs apresentam correlação negativa com a temperatura devido a intensificação da degradação fotoquímica ou a maior transferência destes compostos para fase gasosa.

Em períodos chuvosos grande parte das partículas em suspensão são carregadas da atmosfera via deposição úmida e arrastadas por meio da bacia de drenagem, pelo escoamento superficial ou esgotos em direção aos corpos hídricos (YUNKER et al., 2002; HE et al., 2014).

Segundo Countway et al. (2003), os HPAs leves, quando em estado gasoso, entram em corpos hídricos principalmente através de trocas gasosas entre a interface atmosfera-água. Já os HPAs de alto peso molecular, geralmente se encontram associados a partículas em suspensão. De acordo com o mesmo autor, quando oclusos em partículas de fuligem, principalmente aquelas derivadas de biomassa, os HPAs pirolíticos se tornam mais resistentes a degradação, tanto na atmosfera, quanto na água e sedimento.

Os HPAs apresentam características hidrofóbicas com valores elevados do coeficiente de partição octanol-água ( $K_{OA}$ ), que aumentam com o crescimento da massa molecular (BAUMARD et al., 1999). O  $K_{OA}$  infere a lipofilicidade de um determinado composto, mostrando sua tendência em se acumular em tecidos orgânicos (PEREIRA NETTO et al., 2000). De forma geral, a hidrofobicidade dos HPAs explica as baixas concentrações destas substâncias na coluna d'água.

A solubilidade dos compostos diminui com o aumento do peso molecular, assim como sua capacidade de degradação. Da mesma forma, a biodisponibilidade é inversamente proporcional a massa molecular (YUNKER; MACDONALD, 2003). Desta forma HPAs leves são mais facilmente encontrados na forma dissolvida e mais biodisponíveis, enquanto os de alto peso molecular estão adsorvidos em partículas suspensas na coluna d'água (BAUMARD et al., 1999).

Quando associados ao Material Particulado e em Suspensão (MPS), os HPAs são transportados em direção ao oceano. Contudo, grande parte do MPS são retidos em regiões estuarinas, principalmente devido as características deposicionais deste ambiente, tornando os estuários ambientes singulares na capacidade de reter contaminantes de origem continental.

Ambientes estuarinos possuem características hidrogeoquímicas que favorecem a deposição de partículas em suspensão. Dessa forma, o MPS carrega os HPAs para o sedimento de fundo, onde são acumulados, podendo atingir altas concentrações. Quando sedimentados, os HPAs podem persistir por um longo período, submetidos a lentos processos de oxidação biológica e fotoquímica (LIU et al., 2000; CHEN; CHEN, 2011).

**Tabela 1.** Características físico-químicas dos 16 HPAs considerados prioritários pela US EPA

HPAs	Abreviação	Nº de anéis	Pressão de vapor (mm Hg)	Solubilidade (mg L <sup>-1</sup> ) a 25 °C	Coefficiente de partição octanol-água (LogK <sub>ow</sub> ) a 25 °C	Massa molar [g]
<b>Naftaleno</b>	Naf	2	8,89 <sup>-2</sup>	31	3,37	128,17
<b>Acenaftileno</b>	Acl	3	2,9 <sup>-2</sup>	16,1	4	152,19
<b>Acenafteno</b>	Ac	3	3,75 <sup>-3</sup>	3,8	3,92	154,21
<b>Fluoreno</b>	Fl	3	3,24 <sup>-3</sup>	1,9	4,18	166,22
<b>Fenantreno</b>	Fen	3	6,8 <sup>-4</sup>	1,1	4,57	178,23
<b>Antraceno</b>	An	3	2,55 <sup>-5</sup>	0,045	4,54	178,23
<b>Fluoranteno</b>	Flu	4	8,13 <sup>-6</sup>	0,26	5,22	202,25
<b>Pireno</b>	Pir	4	4,25 <sup>-6</sup>	0,132	5,18	202,25
<b>Benzo(a)antraceno</b>	BaA	4	1,54 <sup>-7</sup>	0,011	5,91	228,29
<b>Criseno</b>	Cri	4	7,80 <sup>-9</sup>	0,0015	5,86	228,29
<b>Benzo(b)fluoranteno</b>	BbF	5	8,06 <sup>-8</sup>	0,0015	5,8	252,31
<b>Benzo(k)fluoranteno</b>	BkF	5	9,59 <sup>-11</sup>	0,0008	6	252,31
<b>Benzo(a)pireno</b>	BaP	5	4,89 <sup>-9</sup>	0,0038	6,04	252,31
<b>Indeno(1,2,3,cd)pireno</b>	IP	6	1,40 <sup>-10</sup>	0,062	6,6	276,33
<b>Dibenzo(a,h)antraceno</b>	DahA	6	2,10 <sup>-11</sup>	0,0005	6,75	278,35
<b>Benzo(g,h,i)perileno</b>	BghiP	6	1,00 <sup>-10</sup>	0,00026	6,5	276,33

Fonte: Bojes; Pope (2007); Tobiszewski; Namiesnik (2012)

Diversos estudos apontam a importância das características granulométricas do sedimento de ambientes estuarinos como um fator determinante no controle da distribuição dos HPAs, principalmente relacionado a presença de partículas de silte e argila (MEDEIROS; BÍCEGO, 2004; MEDEIROS et al., 2005; HE et al., 2014). Por possuírem alta razão superfície/volume, sedimentos finos, dispõem de grande área superficial para adsorção de substâncias (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984).

Em estudo realizado por Huang et al. (2011), foi verificada a influência da densidade do sedimento na capacidade de adsorção de compostos orgânicos, uma vez que grãos menos densos atingem concentrações até 155 vezes superior ao sedimento de maior densidade. Esses mesmos autores afirmam ainda que este fato está associado principalmente a fração granulométrica composta por areia fina, mostrando que o tamanho do grão não é uma característica singular na capacidade de sorção dos HPAs no sedimento.

Alguns estudos sugerem a importância das características mineralógicas na capacidade do sedimento em preservar os compostos orgânicos, diminuindo sua disponibilidade e



retardando o processo de degradação química e biológica destas substâncias (LAMAIRE et al., 2013; PERNOT et al., 2013).

Outro componente relevante na distribuição de HPAs em estuários é a concentração de matéria orgânica no sedimento. Alguns autores indicam a alta correlação entre os teores de MO e os valores de HPAs no sedimento, sugerindo que esta desempenha um importante papel na sorção destes hidrocarbonetos ao sedimento de fundo (OROS et al., 2007). Em contrapartida, outros estudos mostram a ausência de correlações significativas entre as substâncias orgânicas em questão (CACHOT et al., 2006; NUDI et al., 2007). No entanto, estes autores não descartam a relevância da MO na sorção dos HPAs, todavia sugerem que a composição da MO pode influenciar neste processo.

Segundo Budzinski et al. (1997) compostos orgânicos apresentam grande afinidade com a matéria orgânica de origem vegetal. Countway et al. (2003) sugerem que os HPAs apresentam afinidade principalmente com a matéria orgânica de origem planctônica e terrestre. E ainda, que os HPAs mais leves, ou mais voláteis, que entram em corpos hídricos por meio de trocas gasosas, têm maior tendência em se associar a matéria orgânica quando comparados aos de maior peso molecular.

Compreender os processos de sorção e dessorção que ocorrem com os HPAs no ambiente é fundamental para a compreensão do seu comportamento. Segundo Fang et al. (2007) em regiões com alto nível de contaminação, a adsorção dos HPAs é controlada principalmente pelas características granulométricas, em detrimento ao conteúdo de matéria orgânica no sedimento.

### **3.2 Identificação da origem dos HPAs**

Índices geoquímicos têm sido largamente utilizados em todo o mundo, a fim de identificar a origem de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em ambientes costeiros (BUDZINSKI et al., 1997; BAUMARD et al., 1999; YUNKER et al., 2002; WANG et al. 2006; VENTURINI et al., 2008; LI et al., 2012; YUAN et al., 2014). Estes são obtidos com base na razão entre HPAs isômeros, ou seja, de mesma massa molecular, baseado nas suas diferentes estabilidades termodinâmicas. Porém, da mesma forma que são importantes ferramentas diagnósticas, estas também devem ser utilizadas com parcimônia, uma vez que, estando no ambiente os HPAs sofrem constantes processos de intemperismo físico-químico que alteram as características da fonte emissora (WAGENER et al., 2010; TOBISZEWSKI; NAMIESNIK, 2012).

Estes processos são ainda mais intensos em ambientes tropicais, regiões de grande incidência solar e altas temperaturas. Nestes locais processos de degradação fotoquímicos e microbiológica são mais intensos, alterando a concentração dos compostos, o que torna necessária a utilização dos índices que apresentem maior estabilidade (WAGENER et al., 2010).

Yunker et al. (2002) avaliaram a capacidade diagnóstica de algumas razões geoquímicas para encontrar as que apresentavam as respostas mais confiáveis na identificação da origem dos HPAs. Um dos parâmetros utilizados neste estudo foi a diferença na temperatura de formação dos isômeros.

Os HPAs de massa molecular 202 e 276 são os que possuem melhor resposta na utilização de índices geoquímicos para identificação de suas fontes, uma vez que eles possuem maiores amplitudes na sua temperatura de formação. Por exemplo, os HPAs de massa 202 e 276 possuem amplitude térmica de 24,2 e 33,2 Kcal/mol respectivamente, quando comparados aos isômeros de massa 228 com apenas 2,4 Kcal/mol. Ou seja, quanto maior a amplitude térmica, maior será a diferença na estabilidade termodinâmica entre isômeros, tornando mais sensível a distinção das respectivas origens destes hidrocarbonetos (YUNKER et al., 2002).

Ainda segundo o mesmo estudo, os compostos antraceno, benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno apresentam mais rápida degradação fotoquímica na atmosfera quando comparados aos seus isômeros. Por outro lado, os isômeros indeno(1,2,3,cd)pireno e benzo(g,h,i)perileno, fluoranteno e pireno, que possuem massas de aproximadamente 202 e 276 nesta ordem (Tabela 1), possuem taxas de degradação fotoquímica semelhantes, o que mantêm elementos da sua origem.

Tobiszewski; Namiesnik (2012), avaliando o comportamento das razões isoméricas nos diferentes compartimentos ambientais: atmosfera, água e sedimento, identificaram que os HPAs antraceno, benzo(a)antraceno e pireno, são os mais sensíveis a oxidação fotoquímica em relação a seus isômeros.

Segundo este estudo, as razões  $An/An+Fen$ ,  $BaA/BaA+Cri$  podem ser significativamente influenciadas por reações fotolíticas. Além disso, diferenças entre a meia-vida destes compostos podem gerar resultados errôneos na sua utilização. Em contrapartida, a razão  $Flu/Flu+Pir$  é mais estável, uma vez que o fluoranteno e o pireno possuem período de meia vida semelhantes. Do mesmo modo, suas taxas de oxidação fotoquímica são equivalentes, guardando a proporção característica da fonte emissora. Corroborando os resultados encontrados por Yunker et al. (2002).

No que tange a razão diagnóstica IP/IP+BghiP, foi verificado que estes compostos apresentam diferentes meia-vidas quando eles estão adsorvidos em partículas de fuligem, o BghiP é degradado fotoquimicamente de forma mais rápida que o IP (TOBISZEWSKI; NAMIESNIK, 2012). No entanto, Yunker et al. (2002) verificaram que esta razão é mais estável quando comparada a An/An+Fen, mostrando-se uma boa ferramenta na identificação da origem dos HPAs.

Em ambientes tropicais, a utilização de HPAs pirolíticos como denominadores nas razões diagnósticas pode gerar falsos resultados, pois compostos de baixo peso molecular, predominantes no petróleo, são degradados em taxas elevadas quando comparados aos de alto peso molecular (WAGENER et al., 2010).

Outro fator relevante na escolha das razões diagnósticas que gerem resultados mais precisos são as suas concentrações no compartimento analisado. Razões que utilizam HPAs com baixas concentrações fornecem resultados com baixa precisão. Do mesmo modo, a utilização de muitos índices geoquímicos pode gerar ambiguidades em relação a origem dos hidrocarbonetos (MAIOLI et al., 2011). A Tabela 2 mostra algumas razões geoquímicas utilizados na identificação das fontes de HPAs nos diversos compartimentos ambientais.

**Tabela 2.** Razões diagnósticas utilizadas na identificação da origem dos HPAs

Índices	Limites	Origens	Referências
An/ An + Fen	<0,1	Petrogênica	Tobszeuski; Namiesnik (2012)
	>0,1	Pirolítica	Li et al. (2012)
Flu / Flu + Pir	<0,4	Petrogênica	Yunker et al. (2002);
	[0,4;0,5]	Queima de combustíveis fósseis	Tobszeuski; Namiesnik (2012)
	>0,5	Combustão de biomassa e carvão	Li et al. (2012)
BaA / BaA + Cri	<0,2	Petrogênica	Tobszeuski; Namiesnik (2012)
	[0,2;0,35]	Mistura de fontes	Oros; Ross (2004)
	>0,35	Combustão de biomassa e carvão	Yuan et al. (2014)
IP / IP + BghiP	<0,2	Petrogênica	Yunker et al. (2002)
	[0,2;0,5]	Queima de combustíveis fósseis	Oros; Ross (2004)
	>0,5	Combustão de biomassa e carvão	Tobszeuski; Namiesnik (2012)
Flu/Pir	<0,1	Pirolítica	Baumard et al. (1999)
	>0,1	Petrogênica	Keshervazifard et al. (2014)
Fen/An	<10	Pirolítica	Budzinsk et al. (1997)
	>10	Petrogênica	Wang et al. (2006)

Fonte: Autor (2015)

#### 4. ÁREA DE ESTUDO

O estuário do rio São Paulo, está localizado na porção norte da Baía de Todos os Santos, centrada a 12°50' de latitude Sul e 38°38' de longitude Oeste, no Estado da Bahia (CIRANO; LESSA, 2007). A BTS é circundada por uma das maiores regiões metropolitanas do país, com aproximadamente 3,6 milhões de habitantes (BRASIL, 2010), com 15 municípios, onde o cenário atual se mostra de intensa atividade antrópica.

A atividade petrolífera se iniciou na região por volta de 1950, com a exploração de petróleo *onshore*, adjacente aos municípios de São Francisco do Conde e Candeias, localizados na parte norte da Baía de Todos os Santos. Neste mesmo período, foi implantada a refinaria Landulpho Alves de Mataripe, uma das maiores refinarias do Brasil (Figura 1a). Esse complexo petroquímico é circundado por rios, a exemplo do rio São Paulo.

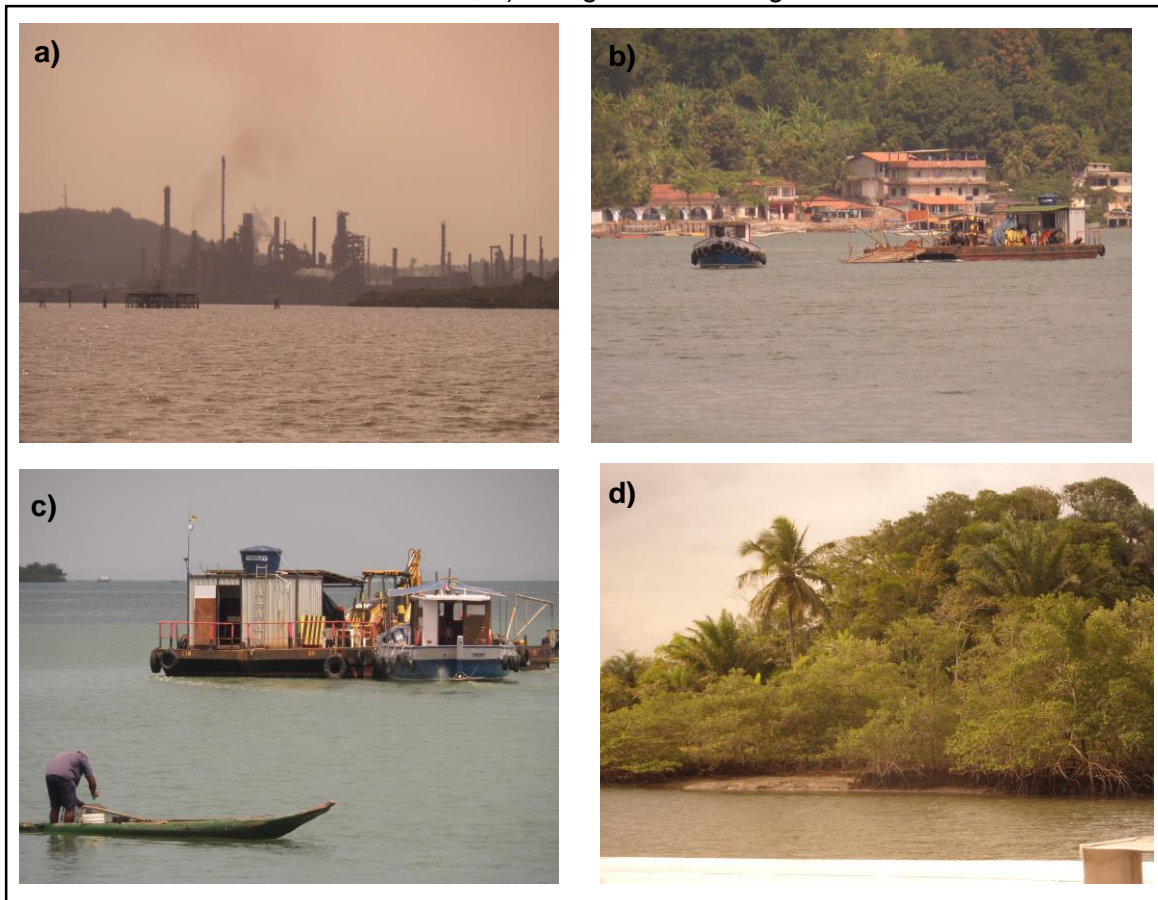
O rio São Paulo tem sua nascente no município de Candeias, e deságua ao lado do distrito de Passé (Figura 1), na sua margem esquerda. Em sua margem direita está localizada a RLAM (Figura 2). Este rio possui 17 km de extensão, e em grande parte é margeado por florestas de manguezais (Figura 1d). Sua bacia de drenagem abrange uma área de 37 km<sup>2</sup> e possui uma vazão de 1,17 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (BAHIA, 2004).

A região apresenta clima úmido, com temperatura média anual em torno de 25,3 °C variando em média 5,5 °C ao longo do ano. A precipitação média anual varia entre 1750 a 1800 mm, com maiores índices pluviométricos entre os meses de abril a junho, caracterizando o período chuvoso (BAHIA, 1994).

Geologicamente esta região integra a bacia sedimentar intracratônica do Recôncavo, de idade cretácea. Há o predomínio de sedimentos arenosos e argilosos. Os sedimentos recentes apresentam permeabilidade média elevada e o macro-domínio das rochas sedimentares cretáceas possui uma permeabilidade variável de média a alta (BAHIA, 1994).

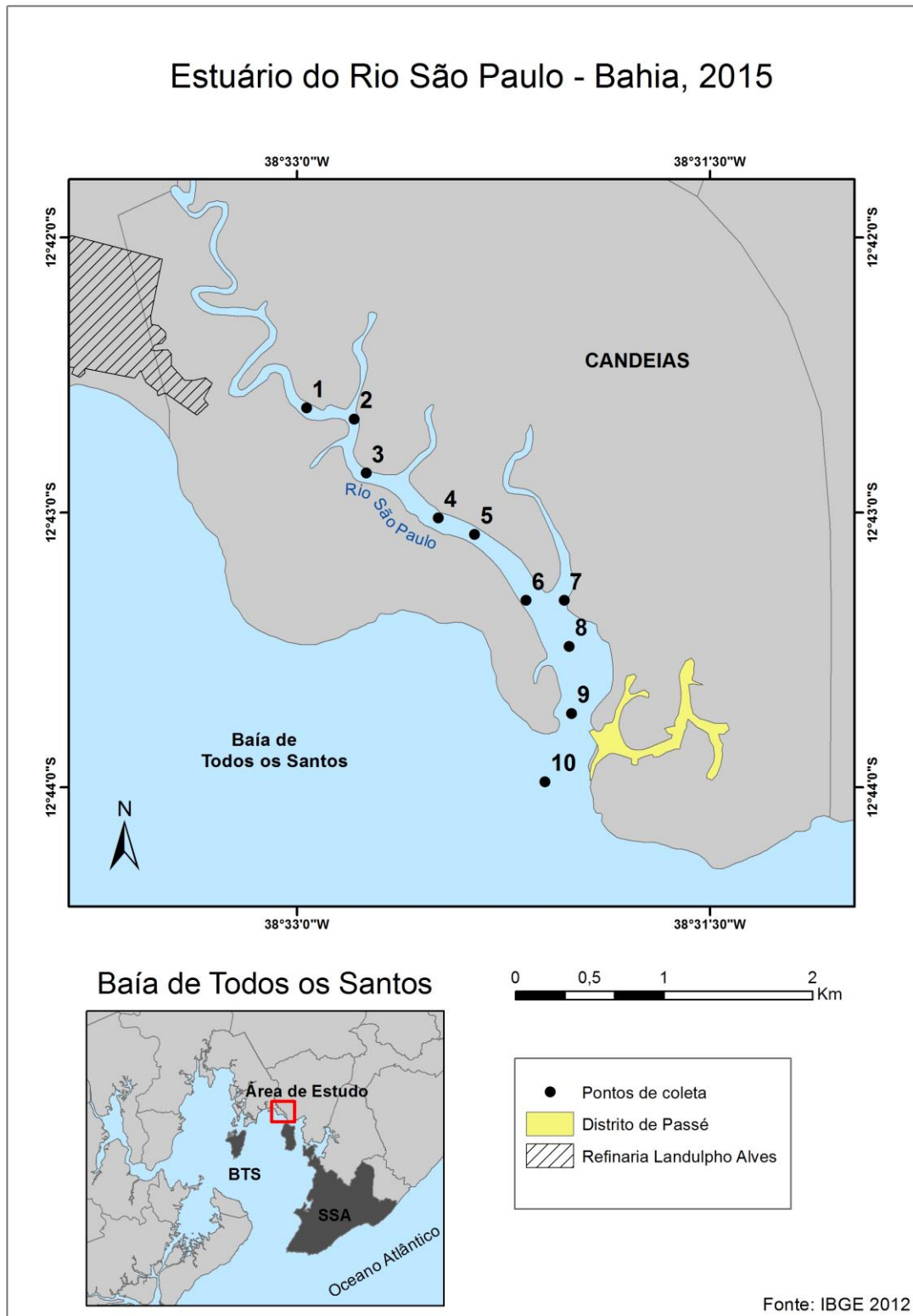
Dentre as principais atividades econômicas exercidas na região estão: extração, transporte, refino e armazenamento do petróleo. Em menor escala, ocorrem atividades agrícolas na região de Candeias, como, por exemplo, o cultivo de cana-de-açúcar, além da pesca e mariscagem, realizada no estuário pela população ribeirinha (Figura 1c) (BAHIA, 2002).

**Figura 1.** a) Refinaria Landulpho Alves de Mataripe. Foto tirada na foz do rio São Paulo; b) Transporte de máquinas no interior do estuário, utilizando embarcação motorizadas próximo ao distrito de Passé; c) Pesca artesanal realizada no interior do estuário, em contraste com atividades da RLAM; d) Manguezal na margem do estuário



Fonte: Autor (2014)

**Figura 2.** Área de estudo e pontos de coleta no estuário do rio São Paulo, Bahia, Brasil



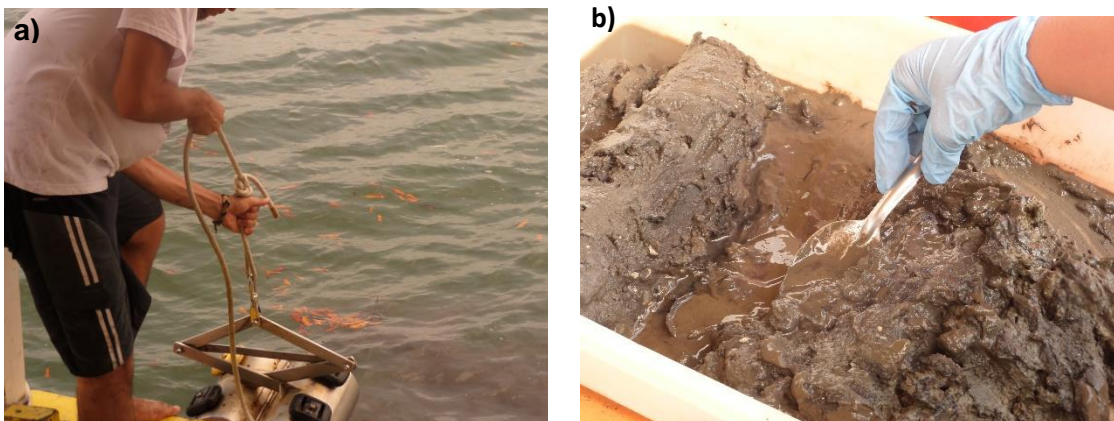
## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1. Amostragem

As amostragens foram realizadas em dez pontos (SP1 a SP10) escolhidos aleatoriamente ao longo do estuário do rio São Paulo (Figura 2), em duas situações distintas; uma envolvendo o período chuvoso (1ª CP), que correspondeu ao mês de abril de 2014 e outra no período de menor pluviosidade (2ª CP), em setembro de 2014. O georreferenciamento dos pontos de amostragens foi feito *in situ*, utilizando um aparelho de GPS (Global Position System GPS).

A coleta foi realizada com auxílio de um amostrador de fundo do tipo Van Veen (Figura 3a). Foi coletada apenas a fração superficial do sedimento, utilizando para isso, uma colher de aço inoxidável (Figura 3b). O sedimento foi armazenado em recipientes de vidro, previamente descontaminados em Extran® a 10% durante 24 horas, em seguida lavados com água destilada e ultrapura, sendo posteriormente secos em estufa a 100 °C. As amostras foram acondicionadas em recipientes com gelo, até acomodação devida no laboratório.

**Figura 3.** a) Sondagem do sedimento de fundo com amostrador Van Veen b) Coleta do sedimento superficial do estuário do rio São Paulo



Fonte: Autor (2014)

### 5.2. Atividades laboratoriais

Em relação aos procedimentos laboratoriais como: acomodação, secagem, tratamento e análise das amostras, estes foram realizadas no Núcleo de Estudos Ambientais (NEA), inserido no Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

### *5.2.1 Tratamento das amostras*

Em laboratório as amostras foram armazenadas em freezer a -5 °C, secas em Liofilizador (modelo Liotop L108) e posteriormente peneiradas para separação de frações superiores a dois milímetros de diâmetro, com objetivo de retirar qualquer fragmento maior, como raízes, folhas ou até mesmo biodetritos carbonáticos. Para as análises químicas, as amostras passaram por processo de maceração, com auxílio de um cadinho e pistilo (ambos de porcelana), a fim de disponibilizar a superfície dos grãos.

### *5.2.2 Determinação de HPAs em sedimento*

Neste estudo, foram avaliados os HPAs 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, que são estabelecidos como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, 2014).

A extração dos compostos orgânicos das amostras de sedimento foi realizada de acordo com o método EPA8215, em sistema Soxhlet (Figura 4), utilizando solvente Diclorometano (DCM) ultrapuro (MERK®). Este sistema é composto pelo extrator Soxhlet, onde, a base foi acoplada a um balão contendo 80 mL do solvente, e na parte superior é conectado a um condensador. Por fim, o balão sustentando todo o sistema foi colocado sobre uma manta aquecedora, a fim de acelerar o processo de volatilização do DCM.

A amostra foi inserida no sistema Soxhlet em um cartucho feito em laboratório, com filtro de celulose qualitativo. O período das extrações foram de, no mínimo, 3 horas. No interior do balão, junto ao DCM, foram adicionados fios de cobre, previamente descontaminados com o solvente em questão, para retirada do enxofre, elemento interferente na cromatografia gasosa, e abundante em sedimentos estuarinos na forma de sulfato ou reduzido a sulfeto.

A massa de sedimento utilizada em cada extração foi de aproximadamente 10 g. O extrato residual a este processo foi prontamente concentrado em evaporador rotativo (rotavapor modelo R-215 da Büchi) e transferido para vials, utilizando-se pipetas de pasteur. Após a transferência, e evaporação do solvente residual, as amostras foram avolumadas a 500 µL também com DCM.



**Figura 4.** Sistema de extração Soxhlet utilizado no LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA



Fonte: Autor (2015)

A determinação dos HPAs ocorreu pelo método de Cromatografia em fase Gasosa (AGILENT 7890B), acoplada a Espectrometria de Massas (AGILENT 5977A) (GC-MS, sigla em inglês) com coluna capilar HP-5MS (30m x 250  $\mu\text{m}$  x 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura do filme). O modo de aquisição do sinal analítico foi o *Singular Ion Monitoring* (SIM).

Com auxílio do amostrador automático (AGILENT 7693) uma alíquota de 1  $\mu\text{L}$  por amostra foi injetada no GC-MS. A rampa de aquecimento do forno partiu de uma temperatura inicial de 100  $^{\circ}\text{C}$ , com posterior aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até 200  $^{\circ}\text{C}$ , permanecendo por 1,5 minutos, seguido por 25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até 250  $^{\circ}\text{C}$  mantido por 2 minutos, ao fim 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até atingir 300  $^{\circ}\text{C}$ . Como eluente foi utilizado gás Hélio ultrapuro com fluxo de 1 mL por minuto. A temperatura da fonte de íons e do quadrupolo foram de 230 $^{\circ}\text{C}$  e 150  $^{\circ}\text{C}$  respectivamente. O limite de quantificação do método (LQM) para os HPAs foi de 0,1  $\text{ng g}^{-1}$ .

Neste estudo, as determinações dos HPAs foram realizadas em triplicata. Além disso, para verificação de possíveis contaminações durante o procedimento analítico, a cada batelada de quinze amostras fez-se um branco, os quais passaram por todo processo de extração, transferência e análise, porém sem a adição de amostra.

Toda vidraria utilizada no estágio laboratorial foi lavada em detergente Extran<sup>®</sup> diluído a 10%, por 24 horas, secos em estufa a 100  $^{\circ}\text{C}$ , posteriormente descontaminada com solvente DCM ultrapuro (MERK<sup>®</sup>), no momento do uso.

### *5.2.3 Determinação de carbono orgânico em sedimento*

A determinação do carbono orgânico baseia-se na oxidação da matéria orgânica pelo dicromato de potássio, com redução do cromo VI para cromo III. Método estabelecido por Walkey-Black (1947) adaptado por EMBRAPA (2009). Em erlenmeyer, foi adicionado 10 mL de dicromato de potássio em 0,5 g de sedimento, seguido de 20 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) com sulfato de prata ( $AgSO_4$ ). Após trinta minutos de repouso, foram adicionados 0,2 g de fluoreto de sódio (NaF), 10 mL de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), 200 mL de água destilada e 0,5 ml do indicador difenilamina, nesta ordem. Por fim, o excesso de cromo VI que não foi utilizado na oxidação da MO é titulado com sulfato ferroso amoniacal a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

A concentração de MO é determinada pela multiplicação da porcentagem de carbono orgânico no sedimento por 1,724. Este fator é utilizado ao se convencionar que 58% da matéria orgânica é composta de carbono (KHIEL, 1979).

### *5.2.4 Caracterização granulométrica*

A caracterização granulométrica é um procedimento físico que tem como objetivo determinar o tamanho das partículas para posterior correlação com as concentrações do analito de interesse, no ambiente em estudo. A determinação granulométrica seguiu o método estabelecido por Garcia et al. (2014). Para retirada da matéria orgânica dos sedimentos, este foi calcinado em mufla a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 8 horas. A MO residual foi oxidada com utilização de peróxido de hidrogênio. Em seguida, foi adicionado as amostras uma solução anti-floculante de hexametáfosfato de sódio e posteriormente esse material sofreu agitação por 4 horas em mesa agitadora. As frações granulométricas foram determinadas por um analisador de partículas com difração a Laser (Modelo CILAS 1064), sendo sua classificação feita pelo programa GRADISTAT V 5.0<sup>®</sup>.

### *5.2.5 Índices para determinação de fonte de HPAs*

Para identificação de possíveis fontes dos HPAs, serão utilizados índices geoquímicos estabelecidos a partir de razões entre as concentrações de HPAs isômeros. Para uma interpretação mais precisa a respeito da origem destes hidrocarbonetos foram utilizados diagramas cruzados (YUNKER et al., 2002; WANG et al., 2006; LI et al., 2012). As razões diagnósticas empregadas neste estudo foram: An/An+Fen, BaA/BaA+Cri, Flu/Flu+Pir, IP/IP+BghiP, Flu/Pir, Fen/An (Tabela 2).

### **5.3 Análise estatística**

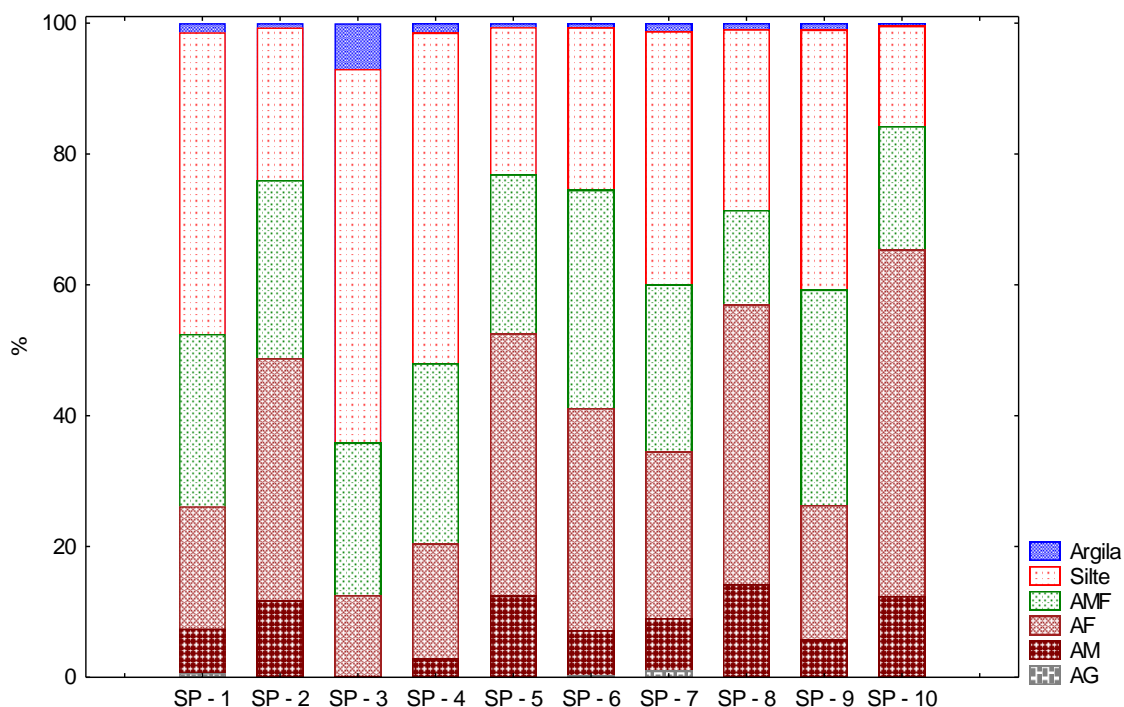
Para análise estatística dos dados, foram utilizados os Softwares EXCEL 2013 e o Statística versão 7.0, onde foram executadas estatísticas descritiva e multivariada dos dados. O teste de Grubbs foi aplicado para eliminação de alguma triplicata discrepante em relação as demais. Esta etapa objetivou a melhor compreensão dos dados, além de colaborar na identificação de processos. Foram realizados: teste ANOVA, para verificar diferenças significativas entre os dois períodos de amostragem; análise de correlação de Pearson para avaliar possíveis correspondências entre os parâmetros analisados; e análise de Componentes Principais (PCA, sigla em inglês) para compreensão da variância dos dados, além verificar quais as variáveis mais relevantes no controle da distribuição das estações amostrais.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. Caracterização Granulométrica

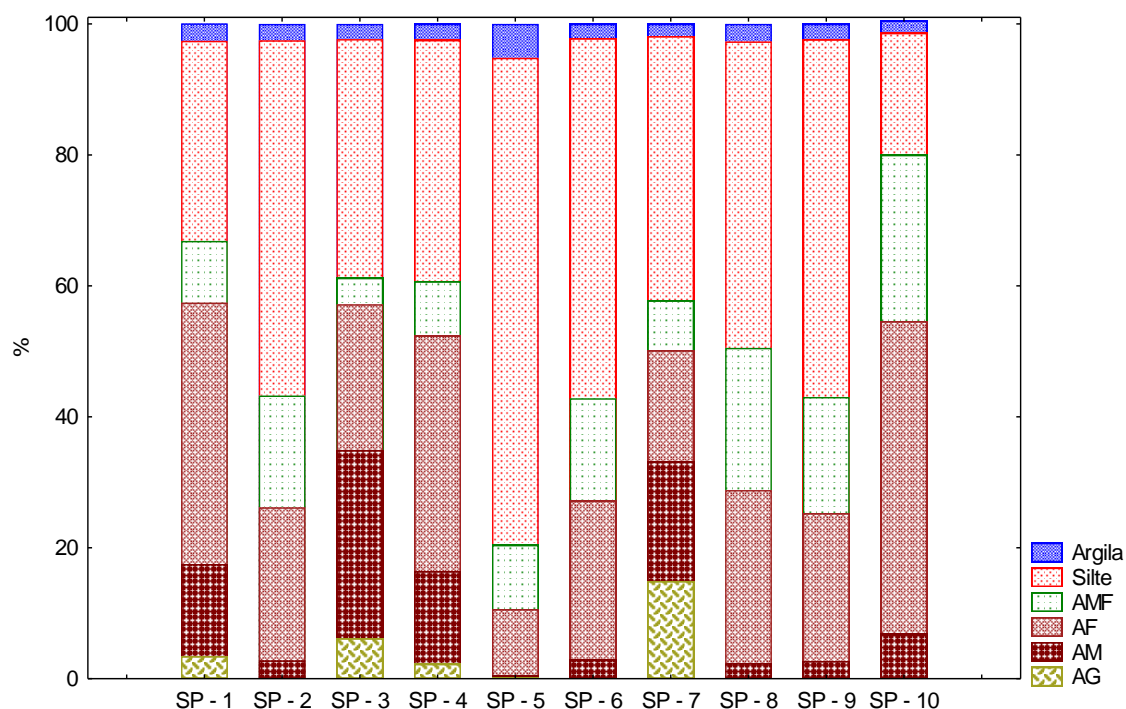
Em ambos os períodos amostrais, a granulometria dos sedimentos variou entre areia grossa (AG), areia média (AM), areia fina (AF), areia muito fina (AMF), silte e argila. Na primeira campanha, as estações SP3, SP4, SP1, SP9 e SP7, apresentaram concentrações com 64%, 52%, 47%, 41% e 40% de finos (silte e argila), respectivamente. Os pontos SP8, SP6, SP2 e SP5 exibiram valores inferiores a 30%. A estação SP10 apresentou a maior concentração da fração arenosa, provavelmente associada a maior hidrodinâmica na foz do rio São Paulo (Figura 5).

**Figura 5.** Distribuição granulométrica do sedimento da primeira campanha (período chuvoso), coletados no estuário do rio São Paulo



Na segunda campanha, os pontos amostrais com maior teor de finos foram SP5, SP6, SP9 e SP2, com 80%, 57%, 57% e 56% de silte e argila, respectivamente (Figura 6). Nove estações apresentaram concentração de finos superior a 30%, com exceção apenas para a estação SP10, que, novamente, apresentou características mais arenosas, com apenas 20% de sedimentos finos.

**Figura 6.** Distribuição granulométrica do sedimento da segunda campanha (período seco), coletados no estuário do rio São Paulo



Comparando os períodos amostrais, apenas os pontos SP1, SP3 e SP4, tiveram maior concentração de finos durante a 1ª CP, em detrimento da segunda. Porém, para os demais pontos este quadro não pode ser observado, apresentando maior concentração de finos no sedimento durante o período de estiagem. Apesar desta visível diferença entre as campanhas, estatisticamente, a análise de variância (ANOVA) não demonstrou diferenças significativas na composição granulométrica do substrato sedimentar ( $p > 0,05$ ), com exceção para a fração AMF, que apresentou diferenciação entre os períodos amostrados ( $p < 0,05$ ).

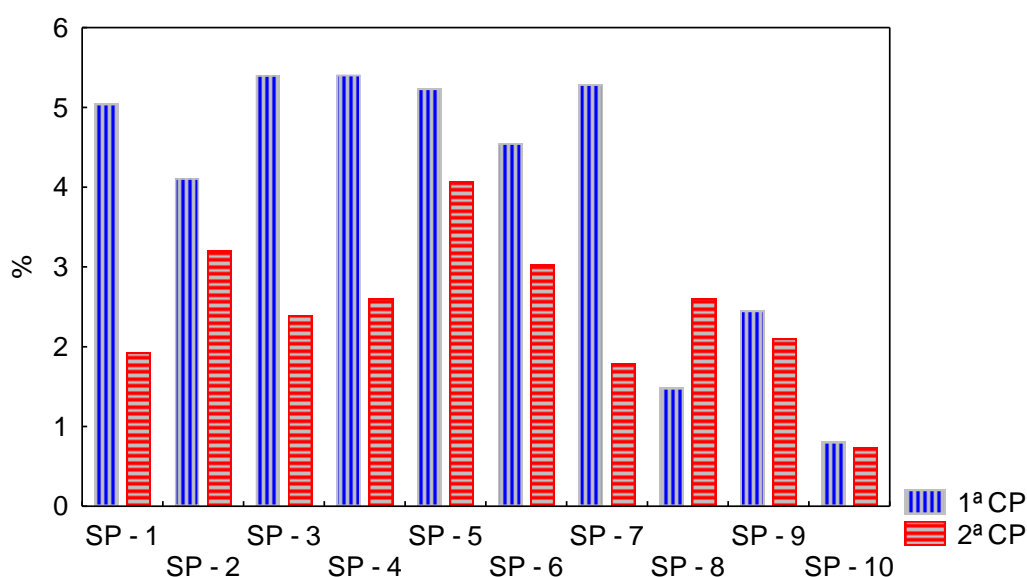
Em relação a distribuição de AMF, a primeira campanha apresentou maior teor na composição do sedimento para a grande maioria dos pontos amostrados. As exceções foram os pontos SP8 e SP10 com concentrações de 14% e 18% no primeiro período e 22% e 25%, no segundo, respectivamente.

Ainda assim, é razoável sugerir que as diferenças observadas entre as campanhas podem ser resultado da pluviosidade. Uma menor taxa pluviométrica pode provocar diminuição da descarga fluvial, reduzindo a hidrodinâmica neste período, isso possibilita uma maior sedimentação de finos, além da menor taxa de erosão de sedimentos da bacia de drenagem.

## 6.2. Distribuição da Matéria Orgânica

Durante a primeira campanha, a concentração de MO no sedimento variou entre 5,41% nas estações SP3 e SP4, a 0,81 % em SP10. O gráfico representado pela Figura 7 permite verificar que os sete pontos mais internos do estuário (SP1 à SP7) foram os que apresentaram maiores teores de MO, com valores superiores a 4%. Sugerindo que, possivelmente há uma maior deposição de MO nas estações mais a jusante do que à montante, ou que, parte da MO transportada via fluvial tenha sido carregada pelas correntes de maré.

**Figura 7.** Porcentagem de matéria orgânica no sedimento de fundo do rio São Paulo na primeira campanha (azul) e segunda campanha (vermelho)



Na 2ª CP é possível notar a diminuição dessas concentrações quando comparada a 1ª (Figura 7). A porcentagem de matéria orgânica compondo o sedimento de fundo do estuário neste período, variou entre 0,74% a 4,07% nos pontos SP5 e SP10, respectivamente. Não foi observado o mesmo padrão de distribuição encontrado na 1ª CP.

Quando analisamos os dois períodos de amostragem, é possível observar que, com exceção de SP8, todos os pontos apresentaram maior teor de matéria orgânica durante o período chuvoso (1ª CP). A análise de variância mostrou diferenças significativas entre os períodos de coleta ( $p < 0,05$ ).

A intensificação do processo de lixiviação na bacia de drenagem e dos manguezais nas adjacências do canal estuarino, provocado pela maior incidência de chuvas na 1ª CP, pode ser um fator relevante nos maiores teores de MO neste período (ESCOBAR, 2013; QI et al., 2014).

### 6.3. Distribuição dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os valores do somatório dos 16 HPAs ( $\Sigma$ HPAs) determinados durante a 1ª CP (Tabela 4) variaram de  $106,49 \pm 11,49 \text{ ng g}^{-1}$  à  $1825,35 \pm 107,96 \text{ ng g}^{-1}$  nas estações SP3 e SP10, respectivamente. Em seguida a SP3, maiores concentrações foram  $977,64 \pm 141,05 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $808,54 \pm 124,54 \text{ ng g}^{-1}$  e  $799,91 \pm 117,56 \text{ ng g}^{-1}$ , em SP9, SP7 e SP4, nesta ordem. As menores concentrações foram encontradas em SP8 e SP2, com  $204,47 \pm 26,24 \text{ ng g}^{-1}$  e  $250,48 \pm 5,44 \text{ ng g}^{-1}$ , respectivamente.

No segundo período de coleta, SP9 mostrou a maior concentração do  $\Sigma$ HPAs com  $357,37 \pm 24,09 \text{ ng g}^{-1}$ , seguido dos pontos SP4 ( $203,68 \pm 32,86 \text{ ng g}^{-1}$ ) e SP2 ( $160,33 \pm 31,19 \text{ ng g}^{-1}$ ). A menor concentração foi observada novamente em SP10 ( $11,59 \pm 1,19 \text{ ng g}^{-1}$ ), seguido por SP7 ( $25,80 \pm 3,10 \text{ ng g}^{-1}$ ), SP6 ( $49,93 \pm 2,41 \text{ ng g}^{-1}$ ) e SP5 ( $56,24 \pm 2,96 \text{ ng g}^{-1}$ ), (Tabela 5).

A estação SP3, que na 1ª campanha teve a mais expressiva concentração de HPAs, está localizada próximo a um pequeno atracadouro de embarcações da RLAM. Durante a coleta das amostras foi observada intensa movimentação de embarcações transportando maquinaria provenientes deste cais, apresentando influência não apenas pontual, mas em toda área de estudo. Além disso, nesta amostragem, a estação SP3 apresentou o maior teor de sedimentos finos, que pode estar contribuindo na distribuição de HPAs neste local.

A estação SP9 está situada em frente ao distrito de Passé, sendo diretamente afetada por efluentes domésticos e escoamento superficial provenientes desta comunidade. Nesta localidade, também há um pequeno atracadouro, onde são observadas embarcações motorizadas de pequeno porte, fontes potenciais de hidrocarbonetos. Deve-se ratificar que a concentração de HPAs neste ponto amostral se destacou em ambos os períodos de coleta.

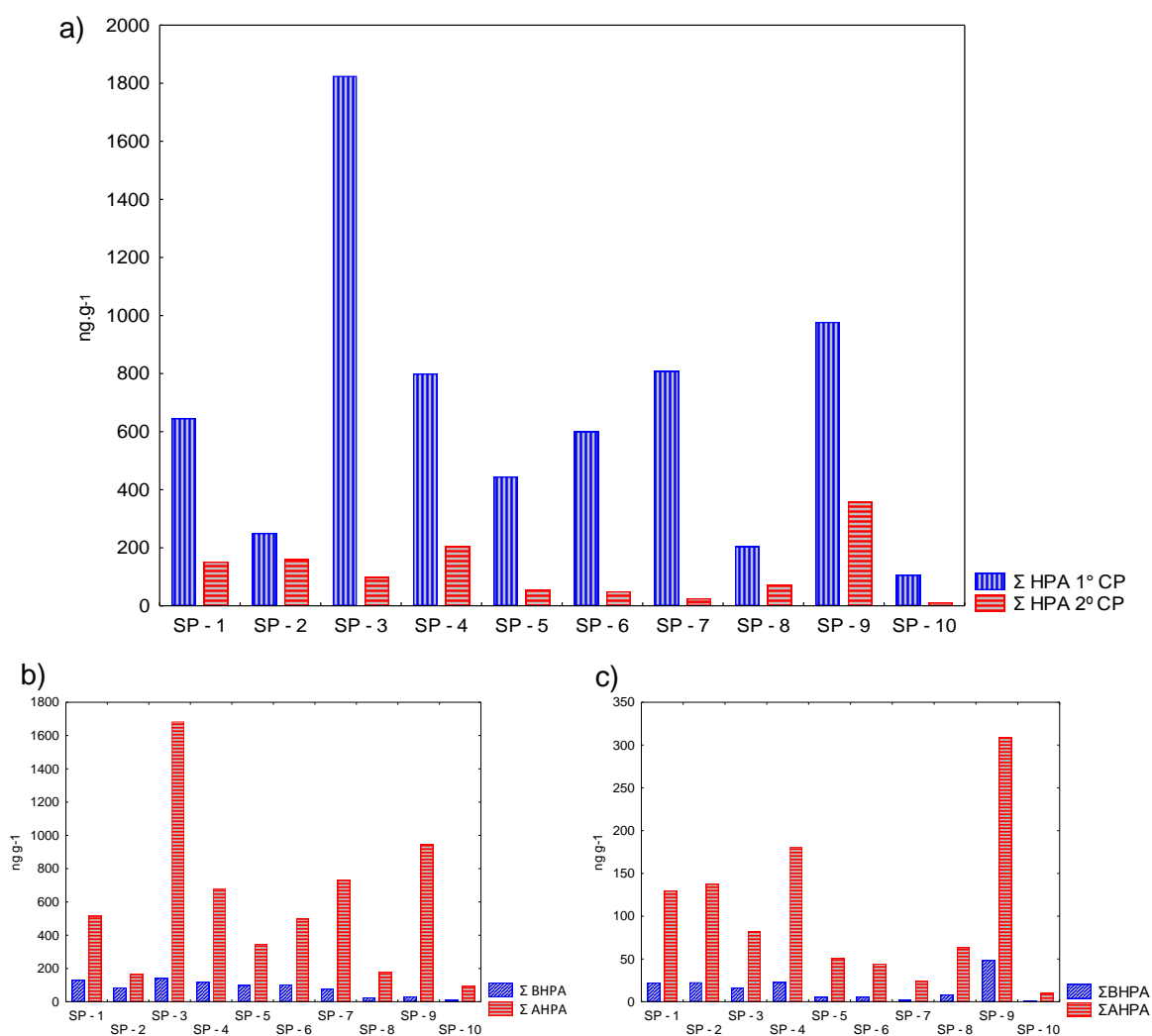
Para as demais estações não foram identificadas fontes pontuais dos HPAs. A estes pontos são atribuídos aportes difusos, que podem afetar a região de estudo como todo, são exemplos, a RLAM, o município de Candeias, o fluxo de embarcações e o distrito de Passé, além do transporte atmosférico que pode carrear HPAs por longas distâncias (MOTELAY-MASSEI et al., 2003; MOREIRA, 2010).

Em todos os pontos amostrais, em ambos os períodos de coleta, as concentrações de HPAs com 4 a 6 anéis aromáticos foram superiores aos HPAs que possuem entre 2 e 3 anéis (Figura 8b e 8c). Estes dados sugerem fontes pirolíticas dos HPAs, ou até mesmo, elevadas taxas de degradação fotoquímica dos HPAs de baixo peso molecular (BHPAs).

De acordo com Wagener et al. (2010), em ambientes tropicais, devido a intensificação dos processos de degradação, os BHPAs, derivados principalmente de contaminações por óleo, são perdidos mais rapidamente, elevando a proporção dos HPAs de alto peso molecular (AHPAs), que são mais refratários. Dessa forma, há dificuldade na identificação da origem dos HPAs, sobretudo se tratando de contaminações mais antigas.

Em todos os pontos amostrais, as concentrações do  $\Sigma$ HPAs foram maiores na 1ª CP, com valores significativamente discrepantes aos encontrados na 2ª CP ( $p < 0,05$ ) (Figura 8a). Calculando as razões do  $\Sigma$ HPAs entre a campanha 1 e 2, é possível observar concentrações 1,6 (SP2) a 31,3 (SP7) vezes maiores na 1ª CP em detrimento da 2ª CP. Os pontos SP3 e SP6 mostraram concentrações 18,6 e 12,0 vezes superiores na primeira campanha em relação a segunda.

**Figura 8.** a) Concentração do  $\Sigma$ HPAs no sedimento (peso seco), de fundo do estuário do rio São Paulo em ambos períodos amostrais (seco e chuvoso); b) Concentração do  $\Sigma$ AHPAs e  $\Sigma$ BHPAs na primeira campanha; c) Concentração do  $\Sigma$ AHPAs e  $\Sigma$ BHPAs na segunda campanha





Variações sazonais podem ser determinantes na distribuição de hidrocarbonetos aromáticos no estuário do rio São Paulo. A intensificação da deposição por via úmida em períodos chuvosos pode ser um processo relevante no aporte dos HPAs para este ambiente. De acordo com He et al. (2014) outro fator que merece destaque é o escoamento superficial, considerando uma importante forma de carreamento de HPAs para corpos hídricos, intensificado nos períodos chuvosos. Este pode ser o principal mecanismo para explicar as maiores concentrações de HPAs durante a primeira campanha.

Oros et al. (2007), em estudo na baía de São Francisco, afirma que o runoff urbano e industrial é o maior transportador de HPAs para esta baía. O mesmo foi sugerido por Qi et al. (2014), ao verificar maior transporte de HPAs em ambos os compartimentos, água e MPS, durante o período chuvoso, em seu estudo no rio Yangtze na China.

Por outro lado, uma vez que foi avaliado apenas o sedimento superficial, o empobrecimento nas concentrações de HPAs entre os períodos pode ser resultado do transporte deste sedimento mais contaminado para fora do estuário, provocado pelas correntes de maré, ou sobretudo, através do soterramento deste, caracterizando este compartimento como um sumidouro para os HPAs e outros compostos (CAVALCANTE et al., 2009; SILVA et al., 2013).

Os resultados do presente estudo apresentam valores de acordo aos encontrados por Wagener et al. (2010) em estudo realizado em toda a região da BTS (Tabela 3). A tabela 3 compara as concentrações encontradas no presente estudo, com valores verificados em ambientes costeiros do Brasil e do mundo.

**Tabela 3.** Amplitude da concentração dos HPAs em sedimento ( $\text{ng g}^{-1}$ ), no presente estudo e em diversas regiões do Brasil e do mundo

Local	Amplitude ( $\text{ng/g}$ )	Referências
Estuário do Rio São Paulo - BTS - Brasil	11,59 - 1825,35	Presente estudo
Baía de todos os Santos - Brasil	6,9 - 2226	Wagener et al., 2010
Baía de todos os Santos - Brasil	8,29 - 4163*	Venturini et al., 2008
Estuário do Paraguaçu - Brasil	130,03 - 18173,2	Almeida, 2014
Lagoa dos Patos - Brasil	37,7 - 11779,9*	Medeiros et al., 2005
Baía de Guanabara - Brasil	22-1001	Nudi et al., 2007
Estuário do rio Guan - China	43 -169	He et al., 2014
Rio Malacca - Malasia	716 -1210	Keshavarzifard et al., 2014
Rio Prai - Malasia	1102 -7938	Keshavarzifard et al., 2014
Mar Mediterrâneo	3,40 - 14100	Barakat et al., 2011
Porto Kaohsiung - Taiwan	876 -1804	Huang et al., 2011
Estuário Yangtze- China	107 - 663	Liu et al., 2007
Baía Daya - China	42-158	Yan et al., 2009

\*Estes estudos avaliaram 7 HPAs além dos 16 considerados prioritários pela US EPA

Dessa forma, foi possível observar que o estuário do rio São Paulo apresenta concentrações semelhantes ou até mesmo superiores aos encontrados em regiões de intensa atividade industrial e portuária como em Kaohsiung, Taiwan (HUANG et al., 2011), Baía de Guanabara, Rio de Janeiro (NUDI et al., 2007) e do estuário Yangtze circundado pela cidade de Xangai, uma das maiores regiões metropolitanas do mundo (LI et al., 2007; LIU et al., 2012). No entanto, em menores concentrações que as encontradas por Medeiros et al., (2005) na Lagoa dos Patos, e no rio Prai, na Malásia, também localizado em um ambiente tropical e com densa urbanização (KESHAVARIAFARD et al., 2014).

Baumard et al. (1998), propuseram a classificação do nível de contaminação por HPAs levando em consideração quatro categorias: i) entre 0 e 100 ng g<sup>-1</sup>, baixo; ii) entre 100 e 1000 ng g<sup>-1</sup>, moderado; iii) entre 1000 e 5000 ng g<sup>-1</sup>, alto e iv) maior que 5000 ng g<sup>-1</sup>, considerado muito alto.

Comparando os resultados encontrados no sedimento do estuário do rio São Paulo aos valores estabelecidos por Baumard et al. (1998), no primeiro período apenas o ponto SP3 apresentou alto nível de contaminação, os demais foram enquadrados com nível moderado. Resultado semelhante ao ocorrido nas estações SP1, SP2, SP4 e SP9 durante a segunda campanha. Neste mesmo período, todas as outras estações mostraram baixo nível de contaminação.

**Tabela 4.** Concentração dos HPAs no sedimento (peso seco) em ng g<sup>-1</sup>, coletado no estuário do rio São Paulo durante a primeira campanha (período chuvoso)

HPA	SP 1		SP 2		SP3		SP4		SP5		SP6		SP7		SP8		SP9		SP10	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
<b>Naf</b>	1,15 ± 0,13	0,52 ± 0,05	1,38 ± 0,12	0,87 ± 0,26	1,01 ± 0,11	0,93 ± 0,12	0,89 ± 0,36	0,22 ± 0,05	0,68 ± 0,18	0,14 ± 0,03										
<b>Acl</b>	116,04 ± 7,54	77,86 ± 7,46	63,99 ± 3,56	102,31 ± 11,57	89,12 ± 4,40	89,73 ± 2,91	63,32 ± 6,67	18,49 ± 0,82	2,72 ± 0,15	5,70 ± 8,00										
<b>Ace</b>	0,80 ± 0,08	0,52 ± 0,04	1,80 ± 0,48	0,85 ± 0,02	0,93 ± 0,11	0,84 ± 0,16	0,81 ± 0,05	0,60 ± 0,01	1,68 ± 0,32	0,46 ± 0,04										
<b>Fl</b>	0,58 ± 0,11	0,20 ± 0,08	6,15 ± 0,64	0,33 ± 0,13	0,15 ± 0,02	0,46 ± 0,08	0,59 ± 0,04	0,24 ± 0,02	0,95 ± 0,63	0,20 ± 0,02										
<b>Fen</b>	5,33 ± 1,29	2,89 ± 0,75	12,19 ± 4,24	6,67 ± 2,82	3,38 ± 0,19	5,08 ± 1,33	6,25 ± 0,87	3,34 ± 0,04	17,62 ± 1,25	2,07 ± 0,34										
<b>An</b>	7,09 ± 0,29	3,51 ± 0,34	55,75 ± 5,56	7,36 ± 0,96	3,46 ± 0,21	5,58 ± 1,12	4,80 ± 0,71	2,27 ± 0,02	8,27 ± 0,62	2,43 ± 0,41										
<b>Flu</b>	22,18 ± 1,81	9,67 ± 1,90	49,31 ± 21,82	34,62 ± 13,94	14,76 ± 0,80	22,98 ± 6,48	39,16 ± 7,78	10,67 ± 0,90	77,44 ± 12,77	6,11 ± 1,32										
<b>Pir</b>	22,72 ± 1,25	9,97 ± 0,93	49,09 ± 17,40	32,04 ± 11,30	13,75 ± 0,45	19,13 ± 4,24	40,71 ± 5,49	8,63 ± 0,83	55,48 ± 7,80	5,56 ± 0,91										
<b>BaA</b>	34,32 ± 1,65	12,65 ± 0,91	82,42 ± 20,10	51,49 ± 14,76	24,01 ± 0,78	31,70 ± 5,81	56,95 ± 10,66	12,77 ± 2,29	94,39 ± 18,80	7,41 ± 1,04										
<b>Cri</b>	24,60 ± 1,17	10,57 ± 0,34	55,31 ± 13,40	33,78 ± 7,70	17,71 ± 0,34	24,02 ± 3,47	39,31 ± 6,31	9,84 ± 1,87	54,87 ± 7,90	6,55 ± 0,86										
<b>BaF</b>	110,89 ± 20,69	31,51 ± 6,91	322,43 ± 83,34	154,36 ± 14,09	84,08 ± 28,81	123,58 ± 10,74	174,84 ± 18,71	40,85 ± 7,28	163,39 ± 17,55	15,97 ± 1,72										
<b>BkF</b>	24,84 ± 10,25	9,79 ± 2,09	111,49 ± 14,28	47,36 ± 6,84	19,68 ± 7,53	33,97 ± 4,53	97,49 ± 10,12	19,00 ± 3,75	74,48 ± 11,64	6,19 ± 2,18										
<b>BaP</b>	65,72 ± 4,87	20,94 ± 2,12	384,58 ± 29,20	87,85 ± 19,09	37,04 ± 2,40	58,11 ± 10,69	77,16 ± 15,64	21,43 ± 5,50	145,41 ± 26,21	12,63 ± 1,75										
<b>IP</b>	81,15 ± 6,62	23,05 ± 1,92	214,84 ± 15,46	106,76 ± 15,92	58,94 ± 2,44	78,11 ± 12,43	110,43 ± 23,33	29,31 ± 5,47	152,55 ± 21,65	14,94 ± 1,07										
<b>DahA</b>	34,76 ± 2,71	9,70 ± 1,62	148,87 ± 11,09	38,32 ± 2,20	21,31 ± 0,98	30,50 ± 3,78	7,89 ± 2,32	2,34 ± 1,65	14,30 ± 2,89	5,08 ± 0,70										
<b>BghiP</b>	93,89 ± 5,56	27,15 ± 0,98	265,75 ± 19,44	94,93 ± 11,56	55,91 ± 4,01	75,34 ± 8,29	87,93 ± 16,65	25,65 ± 3,28	113,41 ± 14,34	15,05 ± 1,18										
<b>ΣBHPA</b>	130,99 ± 6,50	85,50 ± 7,25	141,26 ± 12,72	118,39 ± 11,51	98,05 ± 4,15	102,62 ± 3,37	76,66 ± 8,16	25,16 ± 0,94	31,91 ± 1,54	11,00 ± 8,04										
<b>ΣAHPA</b>	515,07 ± 10,33	164,98 ± 10,10	1684,09 ± 101,38	681,52 ± 115,56	347,19 ± 36,70	497,44 ± 67,21	731,87 ± 116,41	180,48 ± 25,30	945,73 ± 139,81	95,50 ± 8,77										
<b>ΣHPA</b>	646,06 ± 9,52	250,48 ± 5,44	1825,35 ± 107,96	799,91 ± 117,56	445,24 ± 36,34	600,06 ± 69,87	808,54 ± 124,54	204,47 ± 26,24	977,64 ± 141,05	106,49 ± 11,72										

**Legenda:** DP: Desvio Padrão

**Tabela 5.** Concentração dos HPAs no sedimento (peso seco) em ng g<sup>-1</sup>, coletado no estuário do rio São Paulo durante a segunda campanha (período seco)

HPA	SP1		SP2		SP3		SP4		SP5		SP6		SP7		SP8		SP9		SP10	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
<b>Naf</b>	0,13	± 0,05	0,48	± 0,23	0,34	± 0,18	0,75	± 0,64	1,09	± 0,18	0,68	± 0,20	0,41	± 0,07	0,69	± 0,09	1,0	± 0,01	0,21	± 0,03
<b>Acl</b>	2,20	± 0,12	5,82	± 1,27	1,12	± 0,08	1,64	± 0,14	0,62	± 0,09	1,54	± 0,03	0,28	± 0,11	1,39	± 1,13	1,5	± 0,02	0,26	± 0,08
<b>Ace</b>	1,19	± 0,47	0,75	± 0,28	0,85	± 0,53	1,11	± 0,21	0,14	± 0,03	0,10	± 0,01	< LQM		0,29	± 0,08	2,2	± 0,46	< LQM	
<b>FI</b>	1,16	± 0,38	0,42	± 0,30	1,25	± 0,57	1,25	± 0,11	0,22	± 0,02	0,13	± 0,03	0,11	± 0,01	0,23	± 0,02	2,5	± 0,01	< LQM	
<b>Fen</b>	13,13	± 0,84	7,06	± 3,81	9,63	± 3,85	12,39	± 2,83	1,74	± 0,11	1,31	± 0,17	0,86	± 0,01	3,12	± 1,09	34,1	± 2,44	0,46	± 0,05
<b>An</b>	4,49	± 1,17	8,29	± 2,02	2,87	± 0,83	5,45	± 0,60	1,63	± 0,01	1,85	± 0,27	0,29	± 0,08	2,32	± 0,49	7,0	± 0,10	0,55	± 0,09
<b>Flu</b>	27,84	± 8,12	18,40	± 3,23	15,48	± 4,88	25,33	± 4,70	4,98	± 0,21	4,12	± 0,31	2,69	± 0,25	9,49	± 1,55	72,2	± 2,00	0,97	± 0,05
<b>Pir</b>	24,78	± 4,60	17,81	± 2,59	12,32	± 3,60	25,89	± 5,06	6,19	± 0,29	4,54	± 0,09	3,02	± 0,46	9,13	± 1,57	53,0	± 1,53	1,35	± 0,04
<b>BaA</b>	11,12	± 2,00	9,66	± 2,01	7,06	± 1,89	9,59	± 2,65	2,69	± 0,20	2,48	± 0,33	1,35	± 0,27	4,73	± 0,81	26,9	± 1,08	0,68	± 0,05
<b>Cri</b>	16,23	± 1,71	16,10	± 3,81	10,55	± 2,64	18,36	± 3,90	6,31	± 0,40	5,26	± 0,31	3,19	± 0,50	8,47	± 1,22	39,2	± 5,94	1,14	± 0,08
<b>BaF</b>	13,42	± 0,67	20,20	± 4,32	9,64	± 1,71	25,19	± 2,69	11,00	± 0,09	9,17	± 0,26	4,57	± 0,79	9,25	± 0,14	30,4	± 1,89	1,72	± 0,13
<b>BkF</b>	8,94	± 2,40	11,73	± 2,50	6,51	± 1,35	17,95	± 2,46	4,34	± 0,53	4,38	± 0,06	2,03	± 0,16	4,51	± 0,58	20,5	± 2,08	0,89	± 0,10
<b>BaP</b>	10,57	± 0,80	17,79	± 2,52	7,11	± 1,80	23,14	± 3,28	3,95	± 0,32	4,31	± 0,09	1,60	± 0,39	6,06	± 1,25	25,7	± 1,40	0,67	± 0,08
<b>IP</b>	5,78	± 0,81	8,33	± 1,74	5,23	± 1,37	14,71	± 2,86	4,00	± 0,55	3,67	± 0,18	2,20	± 0,09	4,61	± 0,64	18,3	± 2,27	1,05	± 0,18
<b>DahA</b>	2,94	± 0,51	5,73	± 0,93	2,36	± 0,39	5,93	± 0,86	2,01	± 0,17	1,75	± 0,06	0,84	± 0,15	2,04	± 0,12	6,2	± 0,93	0,39	± 0,08
<b>BghiP</b>	8,03	± 1,36	11,76	± 2,71	5,73	± 1,15	14,99	± 1,38	5,33	± 0,38	4,63	± 0,08	2,30	± 0,45	4,97	± 0,30	16,6	± 1,98	1,18	± 0,53
<b>ΣBHPA</b>	22,29	± 0,34	22,82	± 6,13	16,07	± 5,84	22,60	± 3,03	5,43	± 0,16	5,61	± 0,64	1,94	± 0,08	8,04	± 2,28	48,30	± 2,98	1,48	± 0,26
<b>ΣAHPA</b>	129,65	± 22,98	137,52	± 25,53	82,00	± 20,50	181,08	± 29,83	50,81	± 2,94	44,31	± 1,77	23,80	± 3,02	63,28	± 6,52	309,07	± 21,11	10,04	± 1,18
<b>ΣHPA</b>	151,94	± 23,32	160,33	± 31,20	98,06	± 26,13	203,68	± 32,86	56,24	± 2,96	49,93	± 2,41	25,80	± 3,10	71,32	± 8,65	357,4	± 24,09	11,59	± 1,19

**Legenda:** DP: Desvio Padrão; LQM: Limite de Quantificação do Método

#### 6.4. Análises estatísticas

Para identificar as relações existentes entre as variáveis, utilizamos a análise de correlação de Pearson. Na primeira campanha, houve uma correlação significativa ( $p < 0,05$ ) entre o  $\Sigma$ HPAs e o teor de finos no sedimento (Tabela 6). Resultado semelhante ao de Venturini et al. (2008), avaliando contaminação por petróleo em uma região também próxima a RLAM. Porém, este autor não avaliou separadamente o comportamento dos HPAs de 2 a 3 anéis e os de alto peso molecular (4 a 6 anéis).

Ao avaliarmos de forma distinta os HPAs de alto e baixo peso molecular, foi possível verificar que o  $\Sigma$ BHPAs não apresentou correlação significativa ( $p > 0,05$ ) com a fração lamosa (Tabela 6). Por outro lado, o  $\Sigma$ AHPAs apresentou alta correlação com a fração sedimentar mais fina. O mesmo pode ser observado para o  $\Sigma$ HPAs, isso está associado à presença dominante dos HPAs de alto peso molecular em todas as amostras e assim, apresentando maior influência estatística sobre o  $\Sigma$ HPAs.

Segundo Baumard et al. (1999), por serem menos solúveis, ao entrarem no corpo hídrico, os HPAs de maior massa molecular são rapidamente adsorvidos pelo sedimento em suspensão, que posteriormente serão depositados no sedimento de fundo. Ao contrário, os HPAs leves são mais solúveis e podem permanecer por mais tempo na coluna d'água.

Em relação à influência da MO no controle da distribuição de hidrocarbonetos, a análise de correlação, para os resultados da 1ª CP, mostra uma correlação significativa ( $p < 0,05$ ) entre os hidrocarbonetos de baixo peso molecular e a distribuição de MO (Tabela 6). O mesmo não pode ser verificado em relação ao  $\Sigma$ AHPAs. Viguri et al. (2002) utilizaram a mesma abordagem para verificar a correlação entre HPAs e MO, no entanto, os resultados mostraram correlações significativas com ambas as frações, de alto e baixo peso molecular.

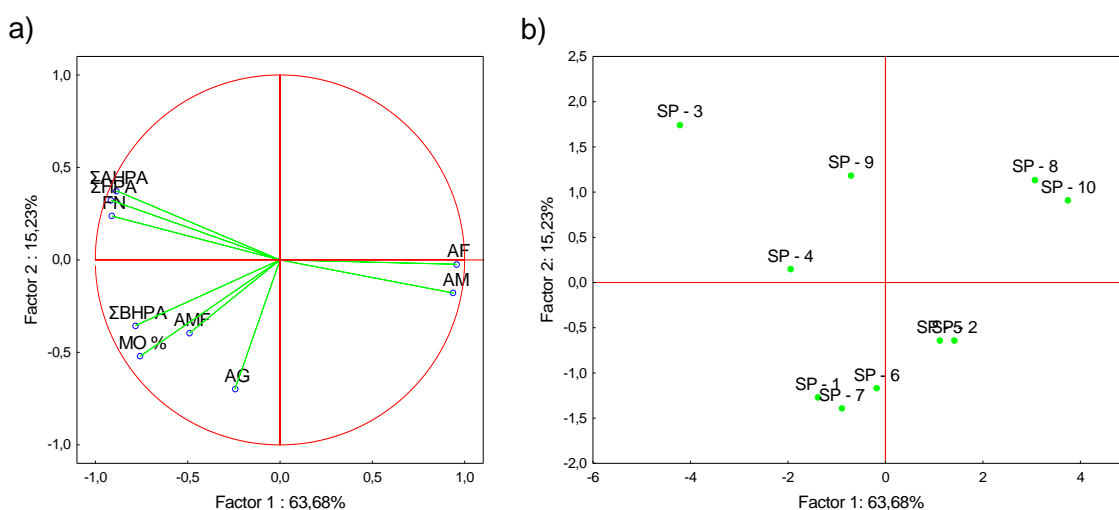
Comparando o  $\Sigma$ BHPAs e  $\Sigma$ AHPAs, também não foi encontrada uma correlação significativa entre os mesmos ( $p < 0,05$ ). Estes resultados sugerem que HPAs de alto e baixo peso molecular, podem estar passando por diferentes processos no ambiente e/ou que sejam originados de fontes distintas. De forma que o  $\Sigma$ BHPAs apresenta grande relação com MO, e o  $\Sigma$ AHPAs está associado principalmente com a disposição de sedimento lamoso.

O comportamento distinto entre os compostos de alto e baixo peso molecular pode estar relacionado a maior solubilidade deste último, o que torna mais dinâmico o seu particionamento entre o sedimento e a coluna d'água. Além disto, HPAs leves são mais

facilmente degradáveis, tanto química quanto biologicamente, quando comparados aos HPAs de 4 a 6 anéis aromáticos (YUNKER; MECDONALD, 2003).

Na tentativa de identificar possíveis processos que estejam controlando a distribuição das variáveis neste ambiente, utilizamos a análise de componentes principais. Dessa forma, na 1ª CP, a explicabilidade dos dois primeiros fatores somaram 79% (Figura 9). O primeiro fator explica aproximadamente 64% da variabilidade dos dados, agrupando as variáveis  $\Sigma$ HPAs,  $\Sigma$ AHPAs e  $\Sigma$ BHPA, MO e sedimentos finos, grupo 1, separadas de um segundo grupo, grupo 2, formada pela AM e AF, que se correlacionam de maneira inversa.

**Figura 9.** a) Gráfico da análise de componentes principais dos HPAs, MO e granulometrias das amostras da primeira campanha; b) Gráfico de scores da distribuição dos pontos em função das variáveis analisadas



No primeiro fator, o grupo 1, subdivide-se entre as variáveis  $\Sigma$ HPAs,  $\Sigma$ AHPAs e FN das  $\Sigma$ BHPAs, MO e AMF. Estes parâmetros são separados de forma mais clara, pelo 2º fator, que consegue explicar aproximadamente 15% da variabilidade dos dados. Estes resultados novamente sugerem a ocorrência de processos distintos entre os HPAs de baixo peso molecular e os de alto peso molecular.

A correlação entre os HPAs leves e a MO, mostrada pelos testes estatísticos neste período, sugerem que ao entrar na coluna d'água, estes compostos tendem a se associar a matéria orgânica particulada. HPAs de baixo peso molecular, que entram na coluna d'água através de trocas gasosas, apresentam grande afinidade a matéria orgânica autóctone, de origem planctônica e a matéria orgânica alóctone de origem terrestre (COUNTWAY et al., 2003). Em períodos chuvosos, quando o fluxo de matéria orgânica continental é mais intenso este processo pode ser mais expressivo. Qi et al. 2014, avaliando o fluxo sazonal de poluentes orgânicos no rio Yangzer na China,

observou que em períodos de maior pluviosidade o transporte de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Carbono Orgânico Particulado (COT) é significativamente mais intenso quando comparado ao período seco.

Já se tratando da afinidade entre o  $\Sigma$ AHPAs e o sedimento fino, segundo Tobiszewski e Namiesnik, (2012) HPAs de alto peso molecular, de origem pirolítica, geralmente estão associados a partículas de fuligem em suspensão na atmosfera. Uma vez associados a estas partículas, ao entrarem no corpo hídrico, os HPAs de modo geral não se dissociam destas, o que reduz a sua captação pela matéria orgânica em suspensão e ao mesmo tempo torna estes compostos menos susceptíveis a processos fotolíticos, se acumulando e permanecendo por mais tempo no sedimento (COUNTWAY et al., 2003).

A análise de scores permite visualizar quais variáveis apresentam maior influência na distribuição dos pontos amostrais. Assim, é possível observar que a estação SP3 é controlada principalmente pelo comportamento das variáveis  $\Sigma$ HPAs e  $\Sigma$ AHPAs, pois estas variáveis apresentaram as maiores concentrações nesta estação amostral.

A estação SP9, da mesma forma, mostra-se distribuída em razão às suas concentrações de HPAs. Os pontos SP4, SP1, SP6 e SP7, se distribuem em função dos HPAs e do teor de MO, sendo que as três últimas (SP1, SP6 e SP7) se agrupam também conforme a presença da areia grossa. Os pontos SP8 e SP10 se agrupam em função das menores concentrações de HPAs e pela característica granulométrica relacionadas sobretudo, ao conteúdo de areia média e fina, de forma semelhante às estações SP2 e SP5.

Na 2ª CP, não foi possível observar uma correlação significativa entre a presença de sedimentos finos e os HPAs (Tabela 7). Resultado semelhante ao encontrado por Cachot et al. (2006) em estudo realizado no estuário de Seine na França. Da mesma forma, não foi verificada a correlação entre MO e os HPAs, mesmo resultado obtido por WANG et al. 2006. Por outro lado, nesta campanha houve uma forte correlação entre o  $\Sigma$ BHPAs e  $\Sigma$ AHPAs.

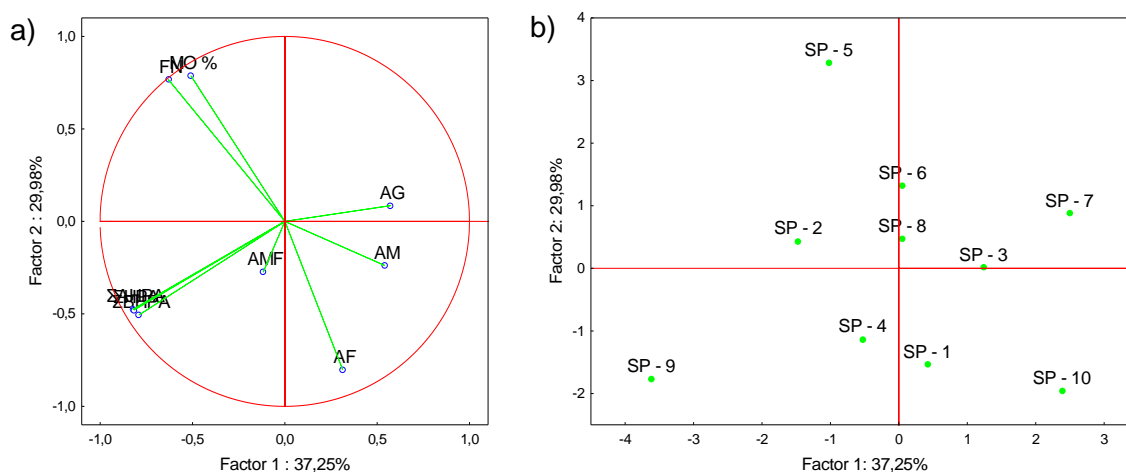
A análise de componentes principais apresenta explicabilidade 67% quando somados os dois principais fatores (Figura 10a). O primeiro fator explica 37% da variabilidade dos dados. O  $\Sigma$ HPAs e suas frações constituintes, de baixo e alto peso molecular se mantiveram agrupados, o que não ocorreu na 1ª CP. A matéria orgânica e o sedimento fino formaram um segundo grupo. De forma geral, as frações arenosas estiveram negativamente correlacionadas aos compostos orgânicos. O 2º fator correlaciona de forma negativa os HPAs com a MO e o sedimento fino. Mostrando que estes últimos estão associados entre si, porém não se apresentam correlacionados aos HPAs.

O agrupamento entre os HPAs de alto e baixo peso molecular pode estar relacionado a ocorrência de processos comuns entre os HPAs no ambiente estuarino. Porém, as análises estatísticas indicam que a distribuição dos HPAs durante a 2ª CP parece não ser influenciada de forma significativa pelas variáveis ambientais, granulometria e teor de matéria orgânica no sedimento. Isto sugere que em baixas concentrações os HPAs não são influenciados de forma expressiva pela granulometria e MO, quando comparados a sua presença em concentrações mais elevadas.

Outros fatores podem influenciar na associação de HPAs ao sedimento. Segundo Huang et al. (2011) frações sedimentares menos densas apresentam maior capacidade em adsorver compostos orgânicos. Uma das razões é que estas são mais facilmente ressuspensas na coluna d'água, facilitando a adsorção dos HPAs na fase dissolvida. Porém, períodos de menor pluviosidade e menor aporte de sedimento em suspensão, e turbulência, podem ser menos favoráveis a associação de HPAs ao sedimento.

A diminuição no aporte de matéria orgânica de origem continental, além da possível redução da produtividade primária, provocado pelo menor aporte de nutrientes, pode indicar uma redução na concentração de matéria orgânica com capacidade de sorção à HPAs (COUNTWAY et al., 2003).

**Figura 10.** a) Gráfico da análise de componentes principais dos HPAs, MO e granulometria da segunda campanha; b) Gráfico de scores da distribuição dos pontos em função das variáveis analisadas



A análise de scores sugere que estação SP9 é controlada principalmente pela distribuição dos HPAs (Figura 10b), sendo esta a estação com maiores concentrações. A estação SP5 mostra-se controlada principalmente em função da fração fina e concentração de matéria orgânica no sedimento. SP10 mostra associação com teor de areia fina. A fração areia grossa relaciona-se principalmente a estação SP7, o que pode



ser confirmado pela análise granulométrica. Os demais pontos estão distribuídos de forma difusa, em função das diversas variáveis.

A ausência de correlações significativas entre as variáveis dificulta a interpretação dos dados e a identificação de processos existentes no ambiente. Contudo, a não interferência destas variáveis permite identificar com maior clareza fontes pontuais das substâncias em estudo, uma vez consideradas importantes sorvedores de HPAs nos estuários. Este resultado torna possível reiterar uma provável interferência pontual da comunidade de Passé, localizada próxima a foz rio São Paulo em frente à estação SP9, na emissão dos contaminantes em questão para o estuário do rio São Paulo.

**Tabela 6.** Matriz de correlação de Pearson entre a granulometria e os compostos orgânicos analisados na primeira campanha

	ΣBHPA	ΣAHPA	ΣHPA	AG	AM	AF	AMF	FN	MO %
ΣBHPA	1,00								
ΣAHPA	0,50	1,00							
ΣHPA	0,57	<b>1,00</b>	1,00						
AG	0,23	0,05	0,07	1,00					
AM	<b>-0,64</b>	<b>-0,88</b>	<b>-0,89</b>	-0,09	1,00				
AF	<b>-0,67</b>	<b>-0,82</b>	<b>-0,84</b>	-0,26	<b>0,89</b>	1,00			
AMF	0,37	0,29	0,31	0,19	-0,50	-0,48	1,00		
FN	0,63	<b>0,86</b>	<b>0,87</b>	0,16	<b>-0,88</b>	<b>-0,94</b>	0,19	1,00	
MO %	<b>0,92</b>	0,46	0,52	0,39	-0,56	<b>-0,65</b>	0,46	0,55	1,00

Em negrito as correlações que apresentaram nível de significância com  $p < 0,05$ ;

**Tabela 7.** Matriz de correlação de Pearson entre a granulometria e os compostos orgânicos analisados da segunda campanha

	ΣBHPA	ΣAHPA	ΣHPA	AG	AM	AF	AMF	FN	MO %
ΣBHPA	1,00								
ΣAHPA	<b>0,98</b>	1,00							
ΣHPA	<b>0,99</b>	<b>1,00</b>	1,00						
AG	-0,26	-0,27	-0,27	1,00					
AM	-0,06	-0,11	-0,11	<b>0,70</b>	1,00				
AF	0,02	0,00	0,01	-0,24	0,11	1,00			
AMF	-0,04	-0,04	-0,04	-0,60	<b>-0,70</b>	0,39	1,00		
FN	0,11	0,15	0,15	-0,27	-0,55	<b>-0,83</b>	-0,11	1,00	
MO %	0,01	0,05	0,05	-0,29	-0,35	<b>-0,71</b>	-0,30	<b>0,89</b>	1,00

Em negrito as correlações que apresentaram nível de significância com  $p < 0,05$

## 6.5. Origem de HPAs

Diversos estudos têm aplicado índices geoquímicos utilizando razões entre isômeros a fim de identificar as prováveis fontes dos HPAs para o ambiente (YUNKER et al., 2002; WANG et al., 2006; FANG et al., 2007; YUAN et al., 2014). Para avaliar as fontes dos HPAs no estuário do rio São Paulo, serão empregadas as razões Fen/An, Flu/Pir,

Flu/(Flu+Pir), An/(An+Fen), IP/(IP+BghiP), BaA/(BaA+Cry) (Tabela 2), cujo os resultados são indicados na tabela abaixo (Tabela 8).

Diferenças na estabilidade termodinâmica entre HPAs com mesma massa molecular, associadas a razão entre suas concentrações no ambiente, permite inferir a procedência destas substâncias (YUNKER et al., 2002). O Fen é termodinamicamente mais estável que o An, razões entre estes compostos podem diferir entre origem pirolítica ou petrogênica dos HPAs. Quocientes entre Fen/An superiores a 10 indicam origem petrogênica, enquanto os inferiores sugerem a fonte pirolítica dos HPAs (BUDZINSK et al., 1997). Em ambas campanhas, os resultados deste índice apontam para procedência pirolíticas dos HPAs (Tabela 8).

**Tabela 8.** Resultados das razões diagnósticas para a identificação da origem dos HPAs no sedimento de fundo do estuário do rio São Paulo

	An/An+Fen		Flu/Flu+Pir		BaA/BaA+Cri		IP/IP+BghiP		Flu/Pir		Fen/An	
	1° CP	2° CP	1° CP	2° CP	1° CP	2° CP	1° CP	2° CP	1° CP	2° CP	1° CP	2° CP
SP 1	0,57	0,25	0,49	0,53	0,58	0,41	0,46	0,42	0,98	1,12	0,75	2,92
SP 2	0,55	0,54	0,49	0,51	0,54	0,37	0,46	0,41	0,97	1,03	0,82	0,85
SP 3	0,82	0,23	0,50	0,56	0,60	0,40	0,45	0,48	1,00	1,26	0,22	3,35
SP 4	0,52	0,31	0,52	0,49	0,60	0,34	0,53	0,50	1,08	0,98	0,91	2,27
SP 5	0,51	0,48	0,52	0,45	0,58	0,30	0,51	0,43	1,07	0,80	0,98	1,07
SP 6	0,52	0,58	0,55	0,48	0,57	0,32	0,51	0,44	1,20	0,91	0,91	0,71
SP 7	0,43	0,25	0,49	0,47	0,59	0,30	0,56	0,49	0,96	0,89	1,30	2,94
SP 8	0,41	0,43	0,55	0,51	0,56	0,36	0,53	0,48	1,24	1,04	1,47	1,35
SP 9	0,32	0,17	0,58	0,58	0,63	0,41	0,57	0,52	1,40	1,36	2,13	4,90
SP 10	0,54	0,55	0,52	0,42	0,53	0,37	0,50	0,47	1,10	0,72	0,85	0,82

Na primeira campanha, a razão Flu/Pir indicou origem petrogênica dos HPAs (< 1) para os pontos SP1, SP2 e SP7. Para os demais pontos amostrados os resultados indicam fontes pirolíticas (Tabela 8). Na segunda campanha, as estações SP4, SP5, SP6, SP7 e SP10 mostram provável fonte petrogênicas para os HPAs. Para os demais pontos os resultados indicam gênese pirolítica (Tabela 8).

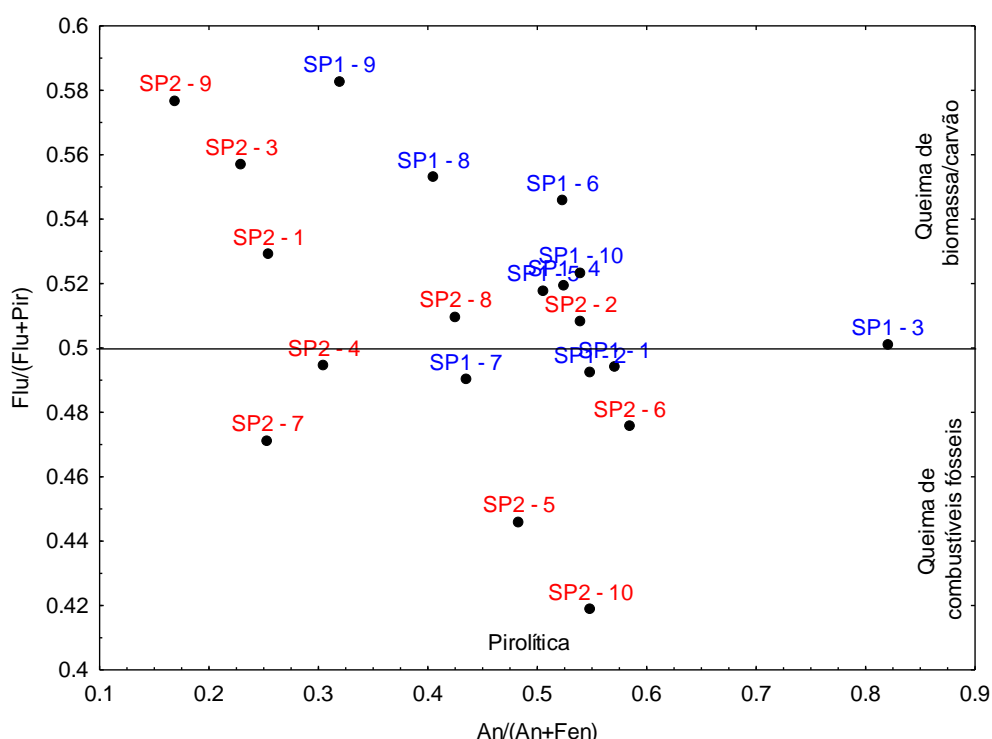
Já a razão Flu/(Flu+Pir), no primeiro período amostral, mostrou de forma predominante HPAs de fontes pirolítica (Figura 11), derivados da incineração de biomassa e carvão, com razões > 0,5 (YAN et al., 2009). Apenas os pontos SP1, SP2 e SP7 indicaram a presença dos HPAs associados a queima de combustíveis fósseis provenientes do petróleo, com quocientes >0,4 e <0,5 (Tabela 8). Na segunda campanha, esta razão apontou para origem pirolítica nas estações SP4, SP5, SP6, SP7 e SP10, derivados da queima do petróleo. As estações SP1, SP2, SP3, SP8 e SP9 indicaram origem pirolítica através da combustão de biomassa e carvão (Tabela 8).

Veiga, (2003), utilizando o mesmo índice para avaliar origem dos HPAs em sedimento de manguezal em área de refino de petróleo, próximo a RLAM (BTS), encontrou resultados semelhantes ao presente estudo, sugerindo que a maior fonte de HPAs para essa região é a queima incompleta da matéria orgânica e combustíveis fósseis.

A partir da comparação entre as duas razões que fazem uso dos isômeros Flu e Pir (Flu/Pir e Flu/(Flu+Pir)), pode-se observar que quando utilizados na forma Flu/(Flu+Pir), os mesmo pontos que indicavam origem petrogênica para a razão Flu/Pir passam a mostrar origem pirolítica, derivado da queima de combustíveis fósseis (Tabela 8). Resultado semelhante ao encontrado por Li et al. (2012) no estuário do rio Yangtze e por Almeida, (2014) em estudo realizado no estuário do rio Paraguaçu, BTS. Isso sugere que a razão Flu/(Flu+Pir), permite uma distinção mais refinada da origem dos HPAs quando comparada a razão Flu/Pir.

Apesar de alguns estudos indicarem a imprecisão da razão An/(An+Fen) (YUNKER et al., 2002; TOBISZEWSKI; NAMIESNIK, 2012), esta foi utilizada neste trabalho a modo de comparação, permitindo avaliar a sua capacidade diagnóstica em ambientes tropicais. As razões variaram de 0,17 a 0,87 inferindo gênese pirolítica dos HPAs para todas as estações em ambos os períodos amostrais (LIU et al., 2009), concordando com os resultados encontrados para as demais razões (Figura 11).

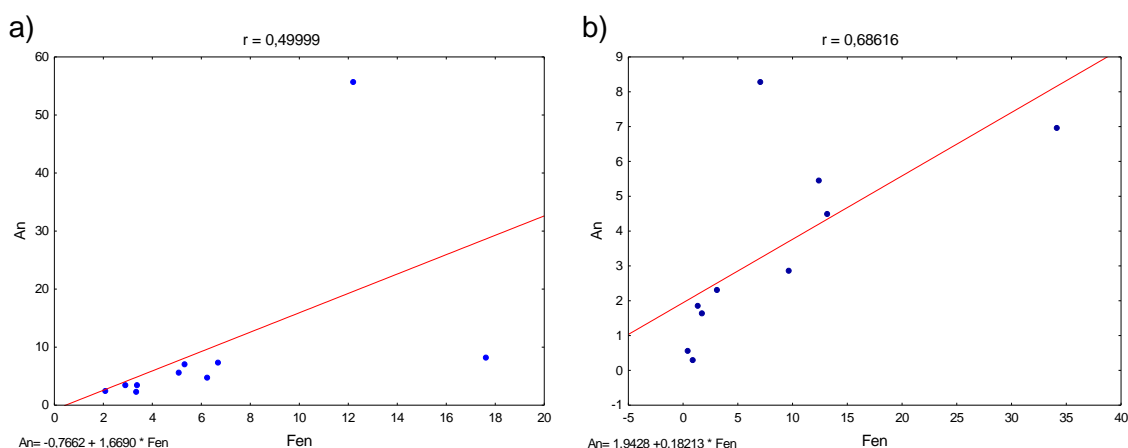
**Figura 11.** Diagrama cruzado entre as razões diagnósticas An/(An+Fen) versus Flu/(Flu+Pir), para a campanha (azul) e segunda campanha (vermelho)

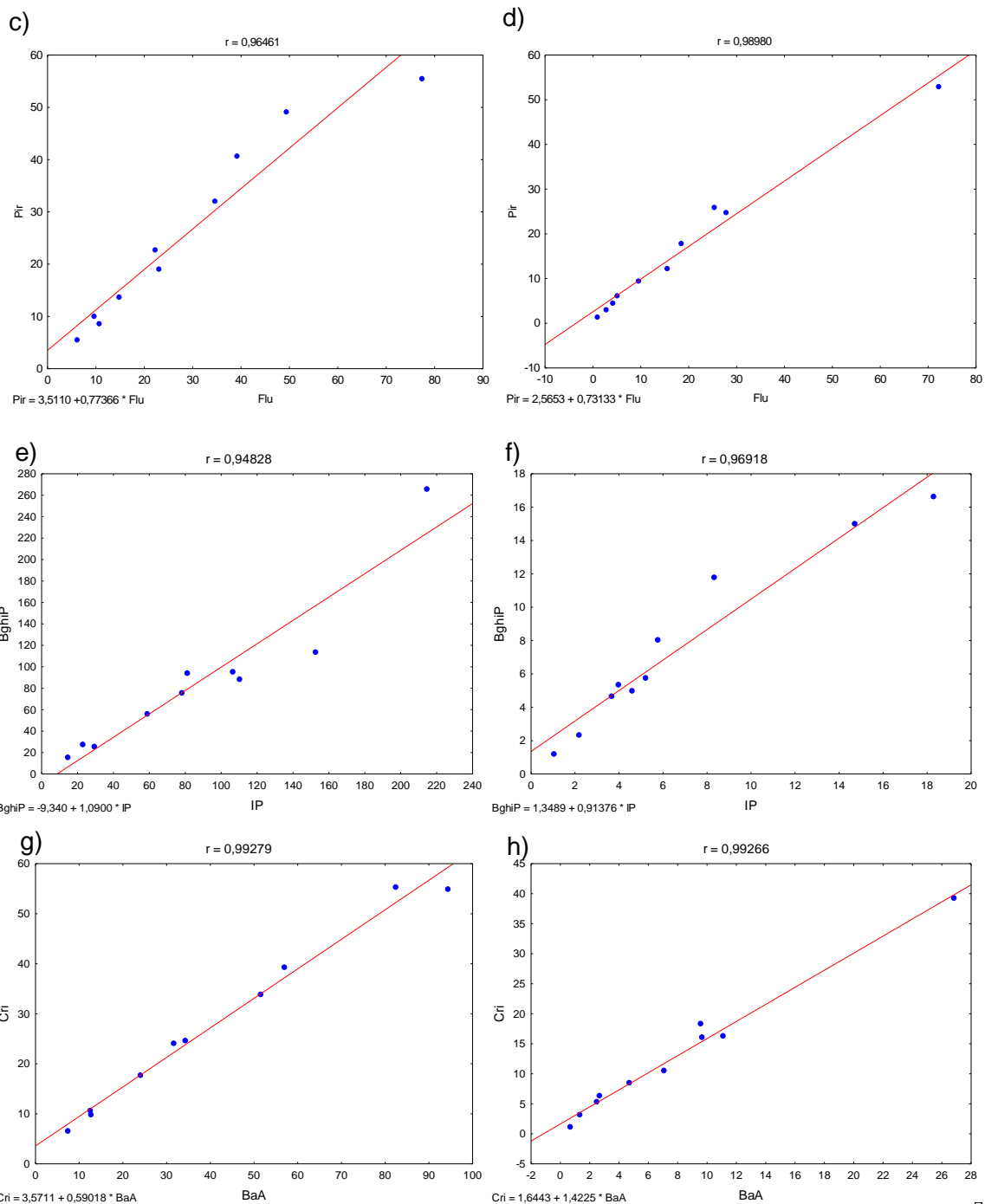


No entanto, a análise de correlação entre o Fen e An mostrou coeficientes  $r = 0,50$  ( $p > 0,05$ ) e  $r = 0,69$  ( $p < 0,05$ ) na primeira e segunda amostragem, nesta ordem (Figura 12a e 12b). Por outro lado, foi observada uma correlação muito forte entre os compostos Flu e Pir em ambas as campanhas ( $r = 0,96$  e  $r = 0,99$  respectivamente) (Figura 12c e 12d). Da mesma forma que IP e BghiP, com níveis de correlação  $r = 0,94$  e  $r = 0,96$ , nas respectivas campanhas (Figura 12e e 12f) e o BaA e Cri, com  $r = 0,99$  e  $r = 0,99$  na primeira e segunda campanha, segundo esta ordem (12g e 12h). Para avaliar a influência de um *outlier*, foi retirando o ponto SP3 discrepante dos demais na razão entre o Fen e An, ver figura 12a, porém esta continua apresentando correlação mais fraca que os demais pares isoméricos ( $r = 0,76$ ), ainda que significativa.

Estes resultados podem sugerir que o fenantreno e o antraceno respondam de forma desigual aos processos intempéricos, ou mesmo, que passam por processos distintos no ambiente, que nas duas situações, podem ocasionar em alterações nas características da fonte geradora destes HPAs. Isso pode ser confirmado pelos níveis de correlação verificados entre os demais pares isoméricos avaliados, onde todos apresentaram correlações significativas ( $p < 0,05$ ) e muito fortes. Indicando que, uma vez no ambiente, estes compostos mantêm a proporcionalidade entre si, conservando informações da sua origem (QIAO et al., 2006; ALMEIDA, 2014).

**Figura 12.** Gráficos de correlação entre a) Fen e An 1ª CP; b) Fen e An 2ª CP; c) Flu e Pir 1ª CP; d) Flu e Pir 2ª CP; e) IP e BghiP 1ª CP; f) IP e BghiP 2ª CP; g) BaA e Cri 1ª CP; h) BaA e Cri 2ª CP





Estes coeficientes auxiliam, sobretudo, na avaliação da estabilidade dos índices diagnósticos em identificar a origem do HPAs. Permitindo verificar que razões Flu/(Flu+Pir), BaA/(BaA+Cri) e IP/(IP+BghiP) são mais robustas quando comparadas aos índices que utilizam a relação entre o antraceno e o fenantreno.

Segundo Tobiszewski; Namiesnik, 2012, o antraceno é fotodegradado mais rapidamente que o fenantreno, o que diminuiria os resultados da razão An/(An+Fen), conduzindo-os para próximo de zero. No entanto, no presente estudo os resultados foram opostos (Tabela 8). Isso pode ser causado pela maior solubilidade do fenantreno em relação ao antraceno, com valores de 1,1 mg L<sup>-1</sup> e 0,045 mg L<sup>-1</sup> respectivamente

(Tabela 1). Ou seja, este último tem maior tendência em se associar ao sedimento de fundo, enquanto o fenantreno pode ser mais facilmente dissolvido na coluna d'água. Além disso, o fenantreno possui maior pressão de vapor que seu isômero, permanecendo por mais tempo na atmosfera (Tabela 1).

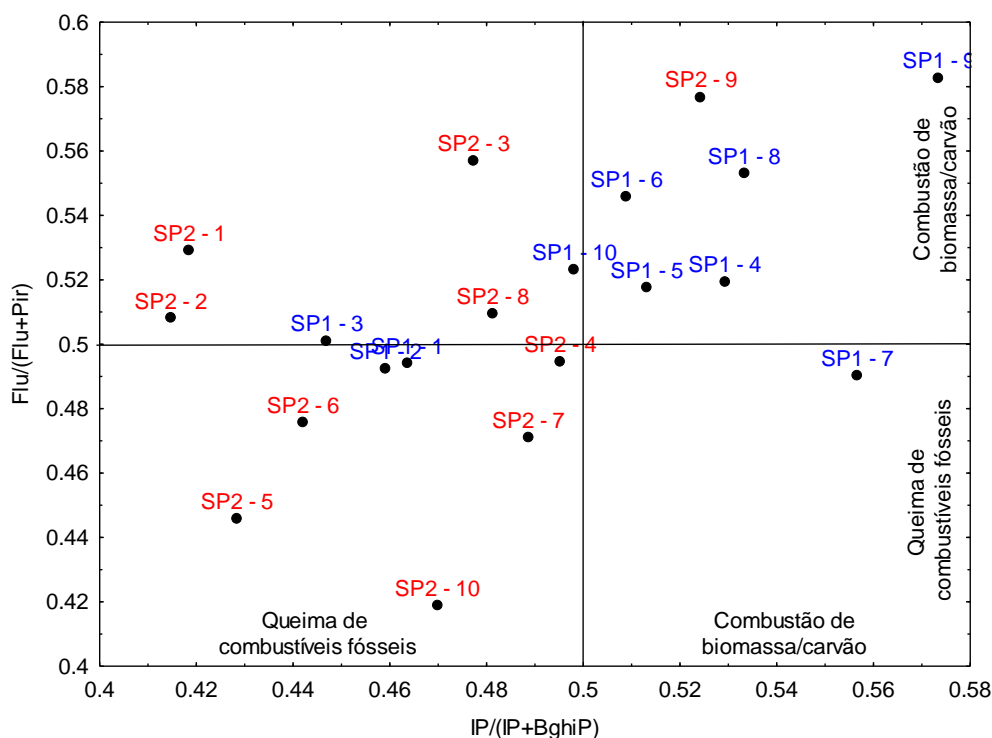
A razão  $IP/(IP+BghiP)$  variou de 0,45 a 0,57 durante a primeira campanha (Tabela 8). Valores superiores a 0,5 apontam para fontes pirolíticas derivados da queima de biomassa e carvão, enquanto menores que 0,2 indicam origem petrogênica dos HPAs (OROS; ROSS, 2004). Os pontos SP1, SP2, SP3 e SP10, tiveram seus índices inseridos entre os valores de 0,2 a 0,5, indicando que a proveniência dos HPAs, provavelmente está associada a queima do petróleo e combustíveis (Figura 13). Os demais resultados sugerem que a queima da biomassa ou carvão são os principais responsáveis pela emissão dos HPAs.

No segundo período amostral, com exceção da estação SP9, na qual foi verificada origem pirolítica dos HPAs através da combustão de biomassa e carvão. As demais estações apresentaram valores entre 0,2 e 0,5, sugerindo que neste período, a queima de combustíveis fósseis foi a principal fonte de HPAs para o estuário do rio São Paulo (FANG et al., 2007).

De forma geral a razão  $IP/(IP+BghiP)$  separou os períodos em relação as origens dos HPAs. Na primeira campanha houve maior predominância de HPAs derivados da queima de biomassa e carvão, já no período de menor pluviosidade, de forma majoritária, os hidrocarbonetos foram derivados da queima de combustíveis fósseis (Figura 13).

Quanto a razão isomérica  $BaA/(BaA+Cri)$ , os quocientes indicaram a origem pirolítica dos HPAs, com valores entre 0,53 e 0,63, durante o primeiro período de coleta (YUAN et al., 2014). Na segunda campanha as estações SP4, SP5, SP6 e SP7, indicaram que os HPAs são derivados de fontes difusas, ou seja, nestas estações ocorre uma mistura de fontes, nestes pontos os resultados variaram entre 0,30 e 0,34. As demais estações apresentaram resultados semelhantes aos encontrados na primeira campanha.

**Figura 13.** Diagrama cruzado entre as razões diagnósticas Flu/(Flu+Pir) versus IP/(IP+BghiP), para a primeira campanha (azul) e segunda campanha (vermelho)



Além disso, pode ser observado um padrão semelhante ao ocorrido com o índice IP/(IP+BghiP). Na 1ª CP, todas as estações apresentaram origem pirolítica, resultado da combustão de biomassa e carvão, por outro lado, na campanha seguinte algumas estações exibiram mistura de fontes (SP2, SP4, SP6 e SP7). Todavia, uma clara separação entre os períodos amostrais pode ser visualizada na Figura 14. Sugerindo alteração nas fontes de hidrocarbonetos entre os períodos de coleta na região em estudo. Contudo, não foi possível identificar de forma específica quais as fontes emissoras responsáveis por esta alteração.

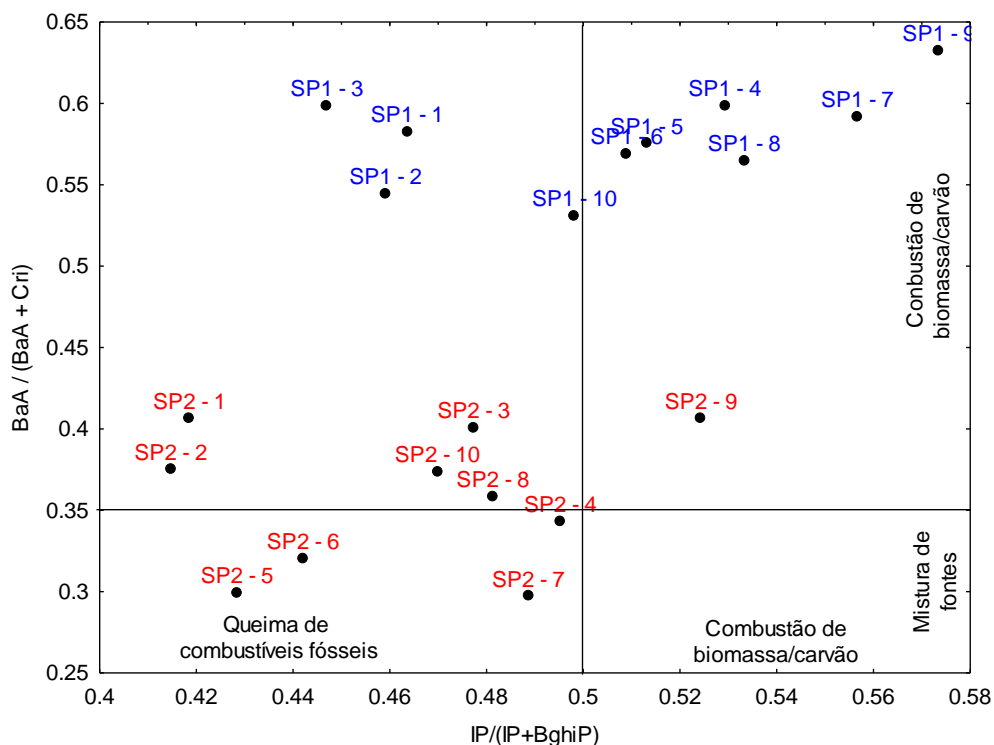
Estes dois índices também foram utilizados por Wagener et al. (2010) e Almeida, (2014) em estudos realizados na região da BTS. Todos os resultados indicaram a origem pirolítica dos HPAs, associada tanto a combustão de biomassa e carvão, como através da queima de combustíveis fósseis derivados do petróleo.

De forma geral, a área de estudo apresenta HPAs de origem pirolítica relacionados tanto a queima de combustíveis fósseis derivados de petróleo, como da queima de biomassa, lenha e o carvão. Esta última, sendo fonte predominante durante a primeira campanha, enquanto que a queima de petróleo e derivados ocorreu de forma relevante durante a segunda campanha.

As principais fontes dos HPAs pirolíticos para este estuário são provavelmente 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, assim como da queima de biomassa, além de trocas gasosas entre a atmosfera e a água. Outra potencial fonte é o tráfego de embarcações motorizadas, tanto de pesca como de cunho industrial, que podem estar contribuindo com a emissão de HPAs resultantes da queima de combustíveis derivados do petróleo.

Grande parte destas emissões atmosféricas pode estar associadas a presença da RLAM ao lado do estuário, em contrapartida não foi possível identificar contribuições petrogênicas como fontes de HPAs para essa região. Além disso, o rio São Paulo, está localizado próximo um dos maiores centros metropolitanos do Brasil, com denso tráfego de veículos e aglomerados industriais, a exemplo do Complexo Industrial de Aratu, potenciais fontes de HPAs para esta região.

**Figura 14.** Diagrama cruzado entre as razões diagnósticas BaA/(BaA+Cri) versus IP/(IP+BghiP), para a primeira campanha (azul) e segunda campanha (vermelho)



## 6.6. Avaliação toxicológica do sedimento superficial do estuário do Rio São Paulo

Para avaliar o nível de toxicidade do sedimento superficial do estuário do rio São Paulo, foram comparados os resultados obtidos aos valores utilizados pela agência norte



americana de Administração Oceânica e Atmosférica Nacional (NOAA, sigla em inglês), as Diretrizes Canadenses de Qualidade Ambiental (CEQG, sigla em inglês), utilizadas pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* e a Resolução 454/2012 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Estes guias de qualidade dos sedimentos são baseados em testes ecotoxicológicos que avaliam os efeitos adversos provocados em organismos pela exposição a uma determinada substância.

A NOAA utiliza como base os estudos realizados por Long et al. (1995). Os Efeitos de Baixa Amplitude (ERM, Sigla em inglês) são estabelecidos quando 10% dos organismos apresentam efeitos adversos quando expostos a uma determinada concentração deste contaminante. Desta forma, concentrações inferiores a esse valor, indicam a rara probabilidade de ocorrência de efeitos adversos a biota.

Quando a concentração gera efeitos adversos que atingem 50% dos organismos, são classificados como Efeitos de Média Amplitude (ERM, sigla em inglês). Acima deste valor, efeitos adversos frequentemente ocorrem aos organismos. Concentrações intermediárias advertem para há ocasionais efeitos adversos à biota.

A CEQG, para sedimento, também está baseada em dois níveis, o ISQG (Orientação Interina de Qualidade de Sedimento, sigla em inglês) relacionado a ocorrência de efeitos deletérios em 15% dos organismos. Concentrações abaixo deste valor sugerem baixa probabilidade de efeitos adversos. Valores acima do PEL (nível de provável efeito), estabelecido quando 50% dos organismos são afetados através da exposição ao contaminante, indicam que efeitos adversos ocorrem com frequência. Resultados intermediários sugerem a ocasional ocorrência de efeitos adversos.

No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução CONAMA 454/12, institui diretrizes para a gestão de material a ser dragado em águas sob jurisdição brasileira. Nessa Resolução, também baseada no estudo de Long et al. (1995) e no CEQG, são estabelecidos os níveis N1 e N2, que representam limite abaixo do qual a baixa probabilidade de efeitos adversos e limite onde valores acima induzem a maior probabilidade de efeitos adversos a biota, respectivamente.

Comparando os resultados encontrados no presente estudo aos valores de referência descritos acima (CEQG, NOAA, CONAMA 454/2012), podemos avaliar o nível de qualidade do sedimento, e o risco oferecido pela presença destas substâncias para a comunidade biológica (Tabela 9).

Na 1ª campanha o acenafileno apresenta valores acima do primeiro limite estabelecido para todos os padrões de referência (ISQG, ERL, N1), nas sete primeiras estações

amostradas (SP1 à SP7) (Figura 15a). O antraceno apresentou concentração acima do ISQG apenas na estação SP3 com 55,75 ng g<sup>-1</sup> (Figura 15b). O mesmo resultado foi identificado para o benzo(a)antraceno, nas estações SP3 e SP9 (Figura 15c). O benzo(a)pireno exibiu valor intermediário para o CEQG e para a resolução CONAMA 454/2012, ou seja, acima do ISQG e N1 e menor que o PEL e N2, respectivamente, na estação SP3 (384,58 ng g<sup>-1</sup>). Na estação SP9 a sua concentração foi superior apenas ao ISQG (Figura 15d).

**Tabela 9.** Comparação entre os valores de referência para concentração de HPAs em sedimento marinho (ng g<sup>-1</sup> peso seco), e os valores máximos e mínimos de cada substância verificados nas duas campanhas no estuário do rio São Paulo

Substâncias	CSQG		NOAA		CONAMA 454/2012		Primeira campanha		Segunda campanha	
	ISQG	PEL	ERL	ERM	N1	N2	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Naftaleno	34,6	391	160	2100	160	2100	0,14	1,38	0,13	1,09
Acenaftileno	5,87	128	44	640	44	640	2,72	116,04	0,26	5,82
Acenafteno	6,71	88,9	16	500	16	500	0,46	1,80	0,02	2,16
Fluoreno	21,2	144	19	540	19	540	0,15	6,15	0,06	2,50
Fenantreno	86,7	544	240	1500	240	1500	2,07	17,62	0,46	34,13
Antraceno	46,9	245	85,3	1,100	-	-	2,27	55,75	0,29	8,29
Fluoranteno	113	1494	600	5100	600	5100	6,11	77,44	0,97	72,20
Pireno	153	1398	665	2600	665	2600	5,56	55,48	1,35	52,99
Benz (a)antraceno	74,8	693	261	1600	280	690	7,41	94,39	0,68	26,86
Criseno	108	846	384	2800	300	850	6,55	55,31	1,14	39,25
Benzo(b)fluoranteno	-	-	-	-	-	-	15,97	322,43	1,72	30,43
Benzo(K)fluoranteno	-	-	-	-	-	-	6,19	111,49	0,89	20,52
Benzo(a)pireno	88,8	763	430	1600	230	760	12,63	384,58	0,67	25,70
Indeno(123cd)pireno	-	-	-	-	-	-	14,94	214,84	1,05	18,32
Dibenzo(ah)antraceno	6,22	135	63,4	260	43	140	2,34	148,87	0,39	6,19
Benzo(ghi)perileno	-	-	-	-	-	-	15,05	265,75	1,18	16,61
ΣBHPA	312	1442	552	3160	-	-	11,00	141,26	1,56	48,30
ΣAHPA	655	6676	1700	9600	-	-	95,50	1684,09	10,04	309,07
ΣHPA	1684	16770	4022	44792	4000	-	106,49	1825,35	11,59	357,37

Fonte: Canadian Council of Ministers of the Environment (2002); Buchman, (2008); CONAMA 454/2012.

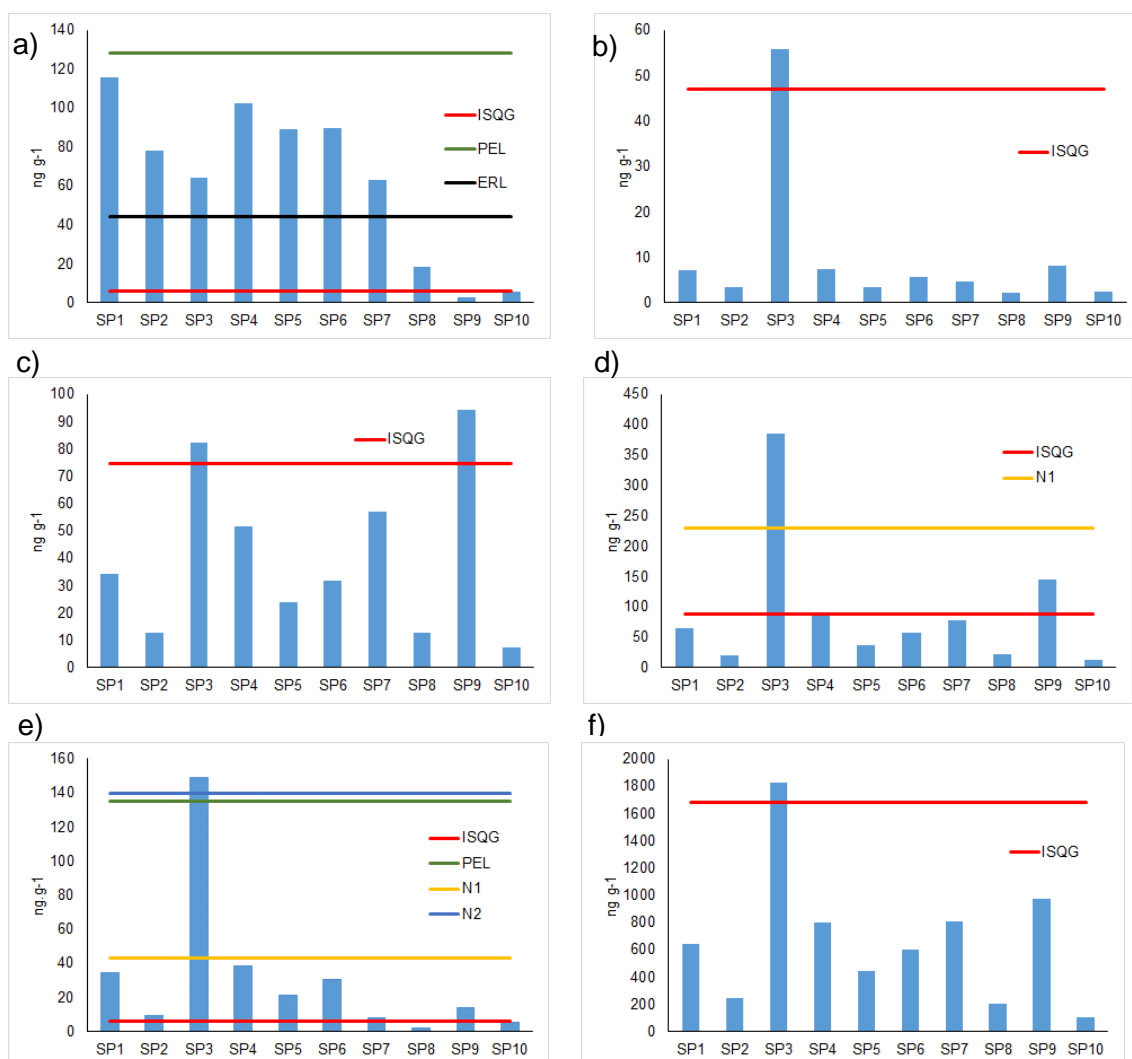
Para o composto DahA foram constatadas concentrações superiores ao ISQG em todas as estações, com exceção de SP8 e SP10. Além disso, a estação SP3 (148,87 ng g<sup>-1</sup>) está acima do PEL, limite além do qual efeitos adversos à biota provavelmente ocorrem. Na classificação sugerida pela NOAA, este composto encontra-se superior ao ERL apenas na estação SP3. Para o CONAMA, esta foi a única estação que apresentou valores acima do permitido pela Resolução 454/2012, com teor de DahA superior a N2, indicando provável efeito adverso à biota (Figura 15e).

Em relação a soma total dos HPAs, houve concentração acima do ISQG apenas na estação SP3, como mostrado na figura 15f. Para as demais diretrizes de qualidade, aqui utilizadas, o somatório de HPAs está de acordo com os valores considerados aceitáveis, onde é rara a probabilidade da ocorrência de efeitos adversos à biota.

Dentre os compostos citados acima, o BaA, BaP e DahA apresentam grande potencial carcinogênico para a comunidade biológica (IARC, 1983). Portanto, concentrações elevadas dessas substâncias são um alerta para a qualidade da vida aquática neste estuário em função do risco oferecido por estes compostos.

Já na segunda campanha, em nenhuma das estações houveram concentrações superiores aos índices de qualidade do sedimento utilizados neste trabalho. Indicando a ocorrência de alterações sazonais significativas ao longo do ano. Isso sugere a importância da realização de estudos de avaliação ambiental em mais de um período amostral, a fim de contemplar a complexidade do ambiente e abranger as alterações sofridas em períodos anuais.

**Figura 15.** Compostos que apresentaram concentrações ( $\text{ng g}^{-1}$ ) acima dos níveis de referência utilizados neste estudo (CEQG, NOAA, CONAMA 454/2012). a) Acenaftileno; b) Antraceno; c) Benzo(a)antraceno; d) Benzo(a)pireno; e) Indeno(ah)pireno; f)  $\Sigma$ HPAs



Avaliações ambientais realizados nesse estuário com apenas uma amostragem resultaria em conclusões incompletas a respeito de suas características, sobretudo à contaminação química deste ambiente. Um exemplo do problema provocado por avaliações ambientais equivocadas seriam estudos para o licenciamento de dragagens. Estes poderiam ser favorecidos caso fossem realizados com apenas uma amostragem, gerando consequências para a comunidade biológica da região, já que a ressuspensão de sedimento poderia disponibilizar estes compostos na coluna d'água, tendo em vista a capacidade deste compartimento em acumular HPAs nos ambientes costeiros (LIU et al., 2000; CAVALCANTE et al., 2009).

## 7. CONCLUSÕES

As coletas de sedimento no estuário do rio São Paulo, Bahia, Brasil, foram realizadas em duas campanhas. De forma geral, com exceção da areia muito fina, a granulometria não apresentou diferença significativa entre as campanhas. No entanto, é possível observar um maior teor de finos durante a segunda campanha. Por outro lado, a concentração de matéria orgânica foi significativamente maior na primeira em detrimento da segunda campanha, provavelmente associado a lixiviação da bacia de drenagem e dos manguezais, ricos em matéria orgânica, pelas chuvas.

A concentração de HPAs no sedimento também variou expressivamente entre os períodos. Concentrações na primeira campanha são entre 1,6 a 31,3 vezes maiores em detrimento da segunda, mostrando relevância de alterações sazonais na distribuição destes compostos no estuário do rio São Paulo. Nesse sentido, a pluviosidade pode ser um fator de destaque, com a intensificação da deposição por via úmida, o escoamento superficial provocado pela lavagem da bacia de drenagem.

Os HPAs de alto peso molecular foram dominantes em todos os pontos amostrais em ambas as campanhas. Este fato sugere predominância pirolítica dos HPAs ou a degradação mais eficiente dos BHPAs, principalmente em ambientes tropicais, onde a fotólise e a biodegradação destes compostos é mais intensa, dificultando ainda mais a identificação da origem destas substâncias.

Contudo, as razões diagnósticas utilizadas para identificar as principais fontes de HPAs para este sistema, sugerem em ambas as campanhas a origem pirolítica destes compostos, oriundos da combustão de biomassa, madeira e carvão, assim como da queima de combustíveis fósseis derivados do petróleo. As principais fontes podem estar relacionadas a combustão mecânica, principalmente de automóveis e embarcações motorizadas, intensa atividade industrial, sobretudo da RLAM, um potencial fontes de compostos orgânicos para a região estudada.

As razões Flu/(Flu+Pir), IP/(IP+BghiP) e BaA/(BaA+Cri) apresentaram os melhores resultados quando comparadas a An/(An+Fen). Esta última é provavelmente mais influenciada por processos de degradação fotoquímica quando comparada as demais, tornando-se um índice menos robusto na identificação da origem de HPAs, sobretudo em regiões tropicais.

A avaliação toxicológica mostrou que dentre os valores de referência utilizados a CSQG apresenta aqueles mais restritivos. Ocorreram concentrações acima dos limites de referência apenas na primeira campanha, quando o acenaftileno, antraceno,

benzo(a)antraceno e benzo(a)pireno apresentaram valores superiores ao ISQG. Sendo que este último composto também apresentou teores acima do N1 da resolução CONAMA 454/2012, alertando para ocasionais ocorrências de efeitos adversos a biota.

O DahA, esteve superior ao PEL e N2 na estação SP3, sugerindo a provável ocorrência de efeitos adversos a biota. Na grande maioria das estações a concentração desse composto foi superior ao ISQG, novamente alertando para ocasionais ocorrências de efeitos adversos a biota. Neste mesmo período, o ΣHPAs também apresentou valores acima do ISQG.

Estes resultados sugerem a importância da avaliação sazonal do estuário do rio São Paulo, uma vez que os HPAs se mostram bastante influenciados por fatores climáticos. Além disso, o estuário mostra níveis de contaminação acima dos valores de referência para o sedimento, podendo afetar a qualidade da vida aquática, e possibilitar a entrada do HPAs através da cadeia trófica, com consequências para a saúde do homem, sobretudo em uma região onde são desenvolvidas atividades de pesca e mariscagem.

Dessa forma, sugere-se medidas mais eficientes no controle da qualidade deste ambiente, principalmente no que tange ao controle de tratamento de efluentes e emissões atmosféricas por indústrias e motores de combustão. Recomenda-se também o constante monitoramento da distribuição destes compostos, além de outras substâncias nocivas a qualidade da vida aquática e do homem.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, M. **DISTRIBUIÇÃO E ORIGEM DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA ZONA INTERMAREAL DO ESTUÁRIO DO RIO PARAGUAÇU, BAHIA.** Monografia de Graduação em Oceanografia, UFBA, 70 p., 2014.

BAHIA. Centro de Recursos Ambientais. **Avaliação da qualidade das águas da Bacia hidrográfica do Recôncavo Norte:** relatório técnico, avaliação ambiental. Salvador: CRA, 2002.

BAHIA. Centro de Recursos Ambientais. **Diagnóstico do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo a partir da análise das suas concentrações nos sedimentos de fundo e na biota associada:** relatório do diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota na BTS, I, II, IV, Salvador. 2004.

BAHIA. Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia Companhia de Desenvolvimento da Região Metropolitana de Salvador (BA). Banco Mundial. **Plano Diretor de Limpeza Urbana-PDLU:** Candeias, Madre de Deus e São Francisco do Conde. Salvador, 1994b v.1 tomo III, 1994.

BAUMARD P, BUDZINSKY H, GARRIGUES P, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus* sp.) in. **Marine Environmental Research.** 47:415–439, 1999.

BAUMARD P.; BUDZINSKI H; GARRIGUES P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. **Environmental Toxicology and Chemistry.** 17(5):765–776, 1998.

BOJES H.K; POPE P.G. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas. **Regulatory Toxicology and Pharmacology.** 47(3):288–295, 2007.

BRASIL 2010. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. **Censo demográfico 2010.** Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 14 de outubro de 2014.

BUCHMAN, M.F. **NOAA Screening Quick Reference Tables,** NOAA OR&R report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34p., 2008.

BUDZINSKI H.; JONES I.; BELLOCQ J.; PIÉRARD C.; GARRIGUES P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. **Marine Chemistry.** 58(1-2):85–97, 1997.

CACHOT J.; GEFFARD O.; AUGAGNEUR S. Evidence of genotoxicity related to high PAH content of sediments in the upper part of the Seine estuary (Normandy, France). **Aquatic Toxicology.** 79(3):257–267, 2006.

CAVALCANTE R.M.; SOUSA F.W.; NASCIMENTO R.F.; SILVEIRA E.R.; FREIRE G.S.S. The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): Evidence

from PAH distribution in sediments. **Journal of Environmental Management**. 91(2):328-335, 2009.

CCME - **Canadian Council of Ministers of the Environment**. Disponível em <[www.ccme.ca](http://www.ccme.ca)>. Acesso em: 15 de janeiro de 2015.

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. **R. Esc. Minas, Ouro Preto**, 59(3), p. 265 - 270, 2006.

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**. 63(5-12):417–423, 2011.

CIRANO M.; LESSA G.C. Oceanographic characteristics of Baía De Todos os santos, Brazil. **Revista Brasileira de Geofísica**. 25(4):363–387, 2007.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução de Nº 454, 2012**. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em: 15 fevereiro 2014.

COUNTWAY R.E.; DICKHUT R.M.; CANUEL E. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary. **Organic Geochemistry**. 34(2):209–224, 2003.

DISSANAYAKE A.; GALLOWAY T.S.; JONES M.B. Seasonal differences in the physiology of *Carcinus maenas* (Crustacea: Decapoda) from estuaries with varying levels of anthropogenic contamination. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. 93(4):320–327, 2011.

EMBRAPA. **Manual de Método de Análise químicas para avaliação de fertilidade do Solo**, Brasília, Embrapa Informações Tecnológicas, Editor Técnico Fábio César da Silva, 2ª Edição, 627p., 2009.

ESCOBAR, N.C.F. **GEOQUÍMICA DA ÁGUA SUPERFICIAL E DO SEDIMENTO DE FUNDO NOS BAIXOS CURSOS DOS RIOS UNA, PARDO E JEQUITINHONHA, SUL DA BAHIA, BRASIL**. Dissertação de Mestrado em Geoquímica do Petróleo e Meio Ambiente, UFBA, 122 p., 2013.

FANG M.; HSIEH P.C.; KO F.C.; BAKER J.E.; LEE C.L. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Kaoping river and submarine canyon system, Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**. 54(8):1179–1189, 2007.

GARCIA, K.S.; ANUNCIACÃO, D.S.; JESUS, G.M. de; GOMES, J.M.P.; SOARES, S.A.R.; GARCIA, R.J.L. **Técnicas de campo e laboratório aplicadas às matrizes dos ambientes costeiros nos municípios de Una, Canavieiras e Belmonte**. Em: CELINO, J. J.; HADLICH, G. M.; QUEIROZ, A. F. S.; OLIVEIRA, O. M. C. (Org. (s)). *Avaliação de ambientes costeiros da região Sul da Bahia: geoquímica, petróleo e sociedade*. Salvador: Edufba. 2014.

HAN Y.; XIA Y.; ZHU P. Reproductive hormones in relation to polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) metabolites among non-occupational exposure of males. **Science of the Total Environment**. 408(4):768–773, 2010.



HE J.; FAN S.; MENG Q.; SUN Y.; ZHANG J.; ZU F. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with fine particulate matters in Nanjing, China: Distributions, sources and meteorological influences. **Atmospheric Environment**. 89: 207-215, 2014.

HE X.; PANG Y.; SONG X.; CHEN B.; FENG Z.; MA Y. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Guan River Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**. 80(1-2):52–58, 2014.

HUANG Y.J.; LEE C.L.; FANG M. Distribution and source differentiation of PAHs and PCBs among size and density fractions in contaminated harbor sediment particles and their implications in toxicological assessment. **Marine Pollution Bulletin**. 62(2):432–439, 2011.

IARC. International Agency for Research on Cancer. **Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: Polynuclear Aromatic Compounds, Part I, Chemical, Environmental and Experimental Data**, France, 32, 1983.

KESHAVARZIFARD M.; ZAKARIA M.P.; HWAI T.S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Prai and Malacca Rivers, Peninsular Malaysia. **Marine Pollution Bulletin**. 415–420, 2014.

KIEHL, E. J. **Manual de Edafologia: Relações solo-planta**. São Paulo: Agronômica Ceres. 262p., 1979.

LANG C.; TAO S.; WANG X.; ZHANG G.; LI J.; FU J. Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Pearl River Delta region, China. **Atmospheric Environment**. 41(37):8370–8379, 2007.

LEMAIRE J.; LAURENT F.; LEYVAL C.; SCHWARTZ C.; BUÈS M.; SIMONNOT M.O. PAH oxidation in aged and spiked soils investigated by column experiments. **Chemosphere**. 91(3):406–414, 2013.

LI W.H.; TIAN Y.Z.; SHI G.L.; GUO C.S.; LI X.; FENG Y.C. Concentrations and sources of PAHs in surface sediments of the Fenhe reservoir and watershed, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. 75 (1):198–206, 2012.

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**. 84(1-2):401–410, 2014.

LIU M.; BAUGH P.J.; HUTCHINSON S.M.; YU L.; XU S. Historical record and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in core sediments from the Yangtze Estuary, China. **Environmental Pollution**. 110(2):357–365, 2000.

LIU Y.; CHEN L.; JIANFU Z.; QINGHUI H.; ZHILIANG Z.; HONGWEN G. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of rivers and an estuary in Shanghai, China. **Environmental Pollution**. 154(2):298–305, 2008.

LONG E.R.; MACDONALD D.D.; SMITH S.L.; CALDER F.D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental Management**, 19:81–97, 1995.

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**. 31(10):1116–1127, 2011.

MEDEIROS P.M.; BÍCEGO M.C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP - Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. 49(11-12):892–899, 2004.

MEDEIROS P.M.; BÍCEGO M.C.; CASTELAO R.M.; DEL ROSSO C.; FILLMANN G.; ZAMBONI A.J. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environment International**. 31(1):77–87, 2005.

MOREIRA, I.T.A. **Avaliação da eficiência de modelos de remediação aplicados em sedimentos de manguezal impactados por atividades petrolíferas. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – POSPETRO)**, Instituto de Geociências. UFBA, Salvador, BA, 2010.

MOREIRA, I.T.A. **Investigação dos possíveis impactos ecológicos do petróleo sobre comunidades biológicas estuarinas na baía de Todos os Santos e no sul da Bahia: osa como uma ferramenta norteadora**. 2014. 207 p. Tese (Doutorado em Geologia Ambiental, Hidrologia e dos Recursos Hídricos) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2014.

MOSTAFA A.R.; WADE T.L.; SWEET S.T.; AL-ALIMI A.K.A.; BARAKAT A.O. Distribution and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Hadhramout coastal area, Gulf of Aden, Yemen. **Journal of Marine Systems**. 78(1):1–8, 2009.

MOTELAY-MASSEI A.; OLLIVON D.; GARBAN B.; CHEVREUIL M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: Assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters. **Atmospheric Environment**. 37(22):3135–3146, 2003.

NUDI A.H.; WAGENER A.L.R.; FRANCIONI E.; SCOFIELD A.L.; SETTE C.B.; VEIGA A. Validation of *Ucides cordatus* as a bioindicator of oil contamination and bioavailability in mangroves by evaluating sediment and crab PAH records. **Environment International**. 33(3):315–327, 2007.

OLIVA M.; CANALES M.L.G.; GRAVATO C.; GUILHERMINO L.; PERALES J A. Biochemical effects and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in senegal sole (*Solea senegalensis*) from a Huelva estuary (SW Spain). **Ecotoxicology and Environmental Safety**. 73(8):1842–1851, 2010.

OROS D.R.; ROSS J.R.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Estuary sediments. **Marine Chemistry**. 86(3-4):169–184, 2004.

OROS D.R.; ROSS J.R.M.; SPIES R.B.; MUMLEY T. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in San Francisco Bay: A 10-year retrospective of monitoring in an urbanized estuary. **Environmental Research**. 105(1):101–118, 2007.

PEREIRA NETTO A.D.; MOREIRA J.C.; DIAS A.E.X.O.; ARBILLA, G.; FERREIRA L. F.V.; OLIVEIRA A.F.; BAREK J. Avaliação da contaminação humana por

hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): Uma revisão metodológica. **Química Nova**. 23(6):765-773, 2000.

PERNOT A.; OUVARD S.; LEGLIZE P.; FAURE P. Protective role of fine silts for PAH in a former industrial soil. **Environmental Pollution**. 179: 81–87, 2013.

PESO-AGUIAR M.C.; SMITH D.H.; ASSIS R.C.F Effects of petroleum and its derivatives in benthic communities at Baía de Todos os Santos/Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. **Aquatic Ecosystem Health & Management**. 3(4):459–470, 2000.

PRITCHARD, D. W. What is an estuary, physical view point. In: G. H. Lauf (editor): Estuaries. **American Association for the Advancement of Science**, Washington D.C., publ. v. 83. 1967.

QI W.; MÜLLER B.; PERNET-COUDRIER B. Organic micropollutants in the Yangtze River: Seasonal occurrence and annual loads. **Science of the Total Environment**. 472:789–799, 2014.

QIAO M.; WANG C.; HUANG S.; WANG D.; WANG Z. Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. **Environment International**. 32(1):28–33., 2006.

RAMOS JUNIOR, A. B. S. **Hidroquímica do rio São Paulo, recôncavo baiano**. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – POSPETRO), Instituto de Geociências. UFBA, Salvador, BA, 2012.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metal in the hydrocycle**. Berlin: Springer Verlag, 349 p., 1984.

SILVA T.R.; LOPES S.R.P.; SPÖRL G.; KNOPPERS B.A.; AZEVEDO D.A. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system. **Microchemical Journal**. 109:178–188, 2013.

SILVA, S.M.T. da. **Avaliação da contaminação por HPAs individuais e totais em sedimentos de mesolitoral na Baía de Todos os Santos**. Curso de Pós Graduação em Química Analítica. UFBA, 2002.

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**. 85(2):542–548, 2014.

TOBISZEWSKI M.; NAMIEŚNIK J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution**. 162:110–119, 2012.

US EPA - **United States Environmental Protection Agency**. Disponível em: <[www.epa.gov](http://www.epa.gov)>. Acesso em: 10 de novembro de 2014.

VEIGA, I.G. **Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos, Bahia**. Dissertação de mestrado em Engenharia e Exploração de Petróleo, LENEP/UENF, Macaé. 205p., 2003.

VENTURINI N.; MUNIZ P.; BÍCEGO M.C.; MARTINS C.C.; TOMMASI L.R. Petroleum contamination impact on macrobenthic communities under the influence of an oil

refinery: Integrating chemical and biological multivariate data. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. 78(3):457–467, 2008.

VIGURI J.; VERDE J.; IRABIEN A. Environmental assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Santander Bay, Northern Spain. **Chemosphere**. 48(2):157-165, 2002.

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**. 121(1-4):67–79, 2010.

WALKLEY, A. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. **Soil Science**. 63: 251-263, 1947.

WANG X.C.; SUN S.; MA H.Q.; LIU Y. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. **Marine Pollution Bulletin**. 52(2):129–138, 2006.

WANG, X.C.; ZHANG, Y.X.; ROBERT, F.C. Distribution and Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. **Marine Pollution Bulletin**. 42: 1139 – 1149, 2001.

YAN W.; CHI J.; WANG Z.; HUANG W.; ZHANG G. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Daya Bay, South China. **Environmental Pollution**. 157(6):1823–1830, 2009.

YUAN H.; LI T.; DING X.; ZHAO G.; YE S. Distribution, sources and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils of the Yellow River Delta, China. **Marine Pollution Bulletin**. 83(1):258–264, 2014.

YUNKER M.B.; MACDONALD R.W. Petroleum biomarker sources in suspended particulate matter and sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. **Organic Geochemistry**. 34(11):1525–1541, 2003.

YUNKER M.B.; MACDONALD R.W.; VINGARZAN R.; MITCHELL R.H.; GOYETTE D.; SYLVESTRE S. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**. 33(4):489–515, 2002.