



Universidade Federal do Pará



Faculdade de Geologia



Instituto de Geociências

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ROBERTA DO SOCORRO GONÇALVES COSTA

OTIMIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE UM MÉTODO
CROMATOGRÁFICO PARA ANÁLISE DE HPAs EM
SEDIMENTOS – APLICAÇÃO NOS SEDIMENTOS DA LAGOA
SALINA, BRAGANÇA – PARÁ

BELÉM - PARÁ
Novembro – 2012

ROBERTA DO SOCORRO GONÇALVES COSTA

OTIMIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE UM MÉTODO
CROMATOGRÁFICO PARA ANÁLISE DE HPAs EM
SEDIMENTOS – APLICAÇÃO NOS SEDIMENTOS DA LAGOA
SALINA, BRAGANÇA - PARÁ

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará, como requisito parcial à obtenção de grau de Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa.

Belém

2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

C837o Costa, Roberta do Socorro Gonçalves

Otimização e aplicação de um método cromatográfico para análise de HPAs em sedimentos – aplicação nos sedimentos da lagoa Salina, Bragança – Pará / Roberta do Socorro Gonçalves Costa; Orientador: José Augusto Martins Corrêa – 2012

92 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação em geologia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Faculdade de Geologia, Belém, 2012.

1. Geoquímica ambiental - Pará. 2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 3. HPAs. 4. Sedimentos. 5. CLAE. I. Corrêa, José Augusto Martins, *orient.* II. Universidade Federal do Pará. III. Título.

CDD 22^a ed.: 551.9098115

ROBERTA DO SOCORRO GONÇALVES COSTA

OTIMIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE UM MÉTODO
CROMATOGRÁFICO PARA ANÁLISE DE HPAs EM
SEDIMENTOS – APLICAÇÃO NOS SEDIMENTOS DA
LAGOA SALINA, BRAGANÇA - PARÁ

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de
Geologia do Instituto de Geociências
da Universidade Federal do Pará,
como requisito parcial à obtenção de
grau de Bacharel em Geologia.

Data da aprovação: 14/11/2012

Conceito: BOM

Banca Examinadora:



Prof. José Augusto Martins Corrêa - Orientador
Doutor em Geoquímica
Universidade Federal do Pará

Prof. Rômulo Simões Angélica - Membro
Doutor em Geociências
Universidade Federal do Pará

Prof. Marcelo Cancela Lisboa Cohen –
Membro
Doutor em Biologia Química
Universidade Federal do Pará



*Dedicado a minha Família, em especial a
minha querida mãe (Vera Costa) e a todos
que sonham e lutam todos os dias,
por um mundo mais justo.*

AGRADECIMENTOS

Quando finalizamos um trabalho como este, o sentimento é de haver percorrido um longo caminho. O esforço foi grande, mas a sensação é maravilhosa. E, nesse trabalho muitas pessoas me ajudaram, ficando uma parte delas neste trabalho. Outras, não serão citadas nesta folha de agradecimentos, mas elas me auxiliaram de modo indireto com uma palavra amiga, um incentivo ou com amizade e estarão sempre dentro de mim, junto com um sentimento de gratidão.

A Deus, pois sem a presença dele em minha vida, fortalecendo-me, mostrando-me o caminho certo a seguir, dando-me sabedoria e compreensão das coisas, eu jamais conseguiria caminhar sozinha, é ele quem me enche de sonhos.

A minha família, em especial minha Tia-mãe Vera Costa (*in memoriam*), por ser um exemplo de vida, dedicação e honestidade em minha vida, por me educar e estar sempre ao meu lado.

Com alegria agradeço a minha avó (Maria Costa), minha mãe (Socorro Costa), meus tios (Vitorina, Manoel e Francisco), meu querido irmão (Fábio), meus primos (Allan, Alline, Ádila, Junior, Ágata e Karolina), esteio nas horas de cansaço e estímulo constante.

Sinto um carinho enorme quando penso em meus sobrinhos (Luan, Alysson e Augusto), que preciosos foram àquelas horas em que “a tia” pôde desfrutar de seus abraços, beijinhos e bagunças. A maneira simples e inteligente em que vivem a vida, onde conseguem achar graça em tudo o que fazem e transformar simples brinquedos em divertidas brincadeiras, traz-me uma alegria extrema.

O meu orientador Prof^o. Dr. José Augusto Martins Corrêa, pelo voto de confiança, sua amizade, esforço, sugestões, atenção, incentivo e críticas que contribuiu decisivamente para o êxito deste trabalho.

A Faculdade de Geologia da Universidade Federal do Pará, por me dar a oportunidade, subsídio e incentivo para a conclusão do curso, através de seus professores, funcionários e infra-estrutura.

Aos funcionários dos Laboratórios do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará: Laboratório de Sedimentologia, de Difração e Raios X e de Análises Químicas.

Expresso ainda, minha profunda gratidão a Agência Nacional do Petróleo ANP/PRH-16, pela concessão da bolsa de estudos, pela ajuda na compra dos materiais e reagentes químicos.

Agradeço a Camila Evangelista e Silvana Veloso, pois sempre pude contar com elas. Obrigada pelas dicas sobre cromatografia. Um abraço especial para vocês! Agradeço a Roberta Bianca Santos pelo apoio, incentivo e ajuda nos preparos das amostras.

Aos amigos e amigas da Geologia/UFPA, em especial ao Abner Carvalho, Claudia Daniele, Luiz Cristo, Michele Berino, Regiane Santos, Walmir Lima, por toda amizade, pela gentileza e companheirismo durante esses cinco anos. Aos colegas Diego Lemos e Walnei Batista pela ajuda na coleta do material.

Um grande abraço aos meus amigos, pela “torcida”, por todas as vezes que recebi aquele abraço apertado, que me enchia de alegria e que até hoje me lembro com saudades! Pelas preciosas horas de conversa! Eu amo muito vocês!

E a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para o meu crescimento e para o término deste trabalho.

“FORÇA

*Se eu pudesse deixar algum presente pra
você, deixaria aceso o sentimento
de amor à vida dos seres humanos.
A consciência de aprender tudo o que nos
foi ensinado pelos tempos afora.
Lembraria os erros que foram cometidos
para que não mais se repetissem.
Deixaria para você, se pudesse,
o respeito àquilo que é indispensável:
além do pão, o trabalho;
além do trabalho, a ação.
E, quando tudo mais faltasse, um segredo: o
de buscar no interior de si mesmo
a resposta e a força
para encontrar a saída.”*

Mahatma Gandhi.

*Alguns fariam melhor, outros fariam pior, Eu
fiz o que pude.*

RESUMO

Os Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) representam uma das mais importantes categorias de poluentes formados durante a combustão incompleta de matéria orgânica. Os sedimentos de manguezais possuem características únicas como elevada produtividade, abundância de detritos, altas concentrações de carbono orgânico, tornando esse ambiente extremamente complexo e vulnerável a contaminação antropogênica. O presente trabalho teve como objetivo a otimização de metodologia analítica para extração, separação e determinação dos 16 HPAs considerados prioritários pela U.S. EPA. A metodologia de separação para os 16 HPAs foi desenvolvida utilizando CLAE/UV/Vis e empregando-se uma coluna de fase reversa C-16. Para tanto, foram estudados parâmetros como a composição e fluxo da fase móvel; eluição isocrática e por gradiente. A separação e quantificação através da eluição por gradiente se mostrou mais eficaz para a determinação dos 16 HPAs. Os melhores resultados foram obtidos com eluição por gradiente foi o que partiu de 50% ACN permanecendo fixo por 5 minutos e depois foi lentamente aumentando a percentagem de ACN até atingir o valor de 85% em 50 minutos de análise. Empregou-se a técnica de extração por ultrassom, testando diferentes tempos (10, 15 e 20 minutos). A eficiência na recuperação dos HPAs foi equivalente para todos os solventes testados e o melhor tempo de extração foi de 20 minutos. Neste trabalho, três diferentes solventes (acetona, metanol e acetonitrila) foram testados. A acetona foi o melhor solvente entre os três avaliados durante a extração dos 16 HPAs em sedimentos, seguida do metanol e da acetonitrila. O método otimizado foi aplicado em dois testemunhos extraídos da Lagoa Salina próximo à cidade de Bragança. Os resultados mostram que dos HPAs detectados apenas nove apresentam concentrações acima do limite de detecção do método. O naftaleno foi o HPA que apresentou a maior concentração (0,231 e 0,238 mg.kg⁻¹ peso seco).

Palavras-chave: Geoquímica ambiental – Pará. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. HPAs. Sedimentos. CLAE.

ABSTRACT

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) represents one of the major categories of pollutants formed during incomplete combustion of organic matter. The sediments of mangroves have unique features such as high productivity, abundance of debris, high concentrations of organic carbon, making this environment highly complex and vulnerable to anthropogenic contamination. The aim of the present work is optimize an analytical procedure for extraction, separation and detection of 16 USEPA priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The separation methodology of the standard solution including the 16 PAHs was developed, using HPLC/UV/Vis and a reverse phase C-16 column. Many parameters were studied such as the solvent composition, flow rate, isocratic and gradient elution. The separation and quantification by gradient elution is more effective in the determination of the 16 PAHs. The best results were obtained with elution gradient that started at 50% CAN, remain fixed for 5 minutes and then slowly increases the percentage of CAN until the value reaches 85% during 50 minutes analysis. Ultrasonic extraction technique were applied and different time periods were tested (10, 15 and 20 minutes). The recovery efficiency of the PAHs was equivalent for all the solvents tested and the best time for extraction was 20 minutes. In this study, three different solvents (acetone, methanol and acetonitrile) were tested. Acetone was the best solvent among the three solvent tested during the extraction of PAH in sediment 16, followed by methanol and acetonitrile. The optimized method was applied in two sediment cores that were took out in Lagoa Salina near Bragança city. The results shown that among the PAHs detected only 6 have a concentration above the limit of detection. The naphthalene was the PAH that exhibited the higher concentration (0,231 and 0,238 mg/kg dry weight).

Keywords: Environmental Geochemistry - Pará. Polycyclic aromatic hydrocarbons. PAHs. Sediment. CLAE.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1	- Mapa da área de estudo.....	22
Figura 4.1	- Mapa geológico do NE do Pará.....	22
Figura 4.2	- Mapa de vegetação da Planície Bragantina.....	28
Figura 5.1	- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). Nesta figura estão os 16 HPAs prioritários em estudos ambientais de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA 1987).....	30
Figura 6.1	- Imagem com a localização dos pontos de coleta de sedimentos. Notar a esquerda a rodovia que liga a Cidade de Bragança a Praia de Ajuruteua.....	43
Figura 6.2	- Coleta de amostras: (A) Testemunhador semi-cilíndrico de aço-carbono; (B) Amostra de testemunhos; (C) Embalagem de armazenamento, tubos de PVC.....	44
Figura 6.3	- Equipamentos utilizados na extração dos HPAs: Mesa Agitadora (A) ; Ultrassom (B) ; Centrifuga (C) e Filtro Minisart (D)	47
Figura 6.4	- Líquido sobrenadante – (A) extrato contendo os HPAs; (B) Lâminas de Cobre e (C) Sulfeto de Cobre sobre as lâminas de cobre ativado.....	49
Figura 6.5	- Cromatógrafo modelo ULTIMATE 3000 da DIONEX (CLAE).	50
Figura 7.1	- Cromatograma em modo isocrático de uma solução padrão mistura HPAs. Fase móvel ACN/água (75:25), fluxo 2 ml/min, detecção, $\lambda = 254$ nm.....	53
Figura 7.2	- Cromatogramas do gradiente exploratório para detecção, $\lambda = 254$ nm (A) e em 263 nm (B)	55
Figura 7.3	- Cromatogramas das curvas analíticas obtidas nas concentrações de 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ do Mix 16 HPA.....	59

Figura 7.4A	- Curvas analíticas obtidas na condição otimizada para naftaleno (A) , acenaftileno (B) , acenafteno (C) , fluoreno (D) , fenantreno (E) e antraceno (F) . Todas as curvas foram preparadas nas concentrações de 0,1; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ do Mix 16 HPA.....	62
Figura 7.4B	- Curvas analíticas obtidas na condição otimizada para fluoranteno (G) , pireno (H) , criseno (I) , benzo(a)antraceno (J) , benzo(b)fluoranteno (K) e benzo(k)fluoranteno (L) . Todas as curvas foram preparadas nas concentrações de 0,1; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ do Mix 16 HPA.....	63
Figura 7.4C	- Curvas analíticas obtidas na condição otimizada para benzo(a)pireno (M) , dibenzo(a,h)antraceno (N) , indeno(123)perileno (O) e benzo(ghi)perileno (P) . Todas as curvas foram preparadas nas concentrações de 0,1; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ do Mix 16 HPA.....	64
Figura 7.5	- Fluxograma do teste de Extração de amostras de sedimento da Lagoa Salina.....	69
Figura 7.6	- Granulometria, % de areia e % de Finos.....	70
Figura 7.7	- Difratoograma da base do testemunho 1 da Lagoa Salina de Bragança.....	71
Figura 7.8	- Difratoograma de raio-X do sedimento (base do testemunho 1) da Lagoa Salina em lâmina orientada.....	72
Figura 7.9	- Carbono organico total.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1	- Classificação dos HPAs com relação ao número de anéis e massa molecular.....	32
Tabela 5.2	- Propriedades físico-químicas dos HPAs.....	33
Tabela 6.1	- Coordenadas Geográficas dos pontos de coleta.....	44
Tabela 7.1	- Parâmetros de separação obtidos para os HPAs (MIX HPA 0,5 $\mu\text{g.mL}^{-1}$).....	57
Tabela 7.2	- Teste para a repetibilidade, obtido após cinco injeções consecutivas de uma amostra de sedimento fortificada com 0,5 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ do Mix 16 HPAs. Coeficiente de correlação (r); desvio padrão; limite de detecção (LD) e qualificação (LQ).....	61
Tabela 7.3	- Percentual de recuperação (%) obtidos para teste com a amostra 1B fortificada com 0,8 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ do padrão de HPA.....	66
Tabela 7.4	- Resultados analíticos para HPAs em amostras de sedimento da Lagoa Salina de Bragança (PA). Resultado (mg.kg^{-1}), recuperação (%).....	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	- Acetonitrila
COT	- Carbono Orgânico Total
CG	- Cromatografia Gasosa
CLAE	- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DCM	- Diclorometano
EG	- Etilenoglicol
HPAs	- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IAPAR	- Instituto Agrônômico do Paraná
ISO	- International Organization for Standardization
LD	- Limite de Detecção
LQ	- Limite de Quantificação
MWD	- Múltiplos Comprimentos de Onda
MIX HPA-20	- Mistura Padrão Contendo os 16 HPAs Diluídos em Metanol, Obtendo-se a Concentração Final de 20 µg.mL ⁻¹
PM	- Peso Molecular
PV	- Pressão de Vapor
S	- Solubilidade
UV	- UltraVioleta
UV/Vis	- Ultravioleta Visível
U.S. EPA	- “United States Environmental Protection Agency”
VDLUFA	- Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs und Forschungsanstalten.

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	- Angstrom
mAU	- Área do pico
r	- Coeficiente de correlação
Log Koa	- Coeficiente de partição (octanol/água)
C-16	- Coluna cromatográfica com fase reversa
λ	- Comprimento de onda
C ₁	- Concentração de HPA na amostra não dopada
C ₂	- Concentração de HPA na amostra dopada
C ₃	- Concentração de HPA adicionado
H	- Constante de Henry
σ	- Desvio Padrão
%R	- Recuperação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	20
2.1	GERAL.....	20
2.2	ESPECÍFICO.....	20
3	LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	21
4	CARACTERÍSTICA DA ÁREA DE ESTUDO	23
4.1	GEOLOGIA.....	23
4.2	GEOMORFOLOGIA.....	24
4.3	CLIMA.....	27
4.4	VEGETAÇÃO.....	27
5	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
5.1	HPAs EM SEDIMENTOS DE MANANCIAIS PRÓXIMOS À ESTRADAS PAVIMENTADAS.....	29
5.2	PROPRIEDADES DOS HPAs.....	30
5.3	FONTES DOS HPAs.....	34
5.3.1	Fontes naturais (biogênicas)	34
5.3.2	Fontes petrogênicas (HPAs de menor massa molecular)	34
5.3.3	Fontes pirogênicas (HPAs de maior massa molecular)	35
5.4	RAZÕES GEOQUÍMICAS.....	35
5.5	ANÁLISES DE HPAs EM SEDIMENTOS.....	36
5.6	TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE HPA.....	38
6	MATERIAIS E MÉTODOS	42
6.1	LIMPEZA DO MATERIAL.....	42
6.2	REAGENTES E SOLUÇÕES PADRÃO.....	42
6.3	AMOSTRAGEM.....	43
6.3.1	Coleta das amostras de sedimento	43
6.3.2	Preparação das amostras	44
6.4	ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS.....	45
6.5	ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	45
6.6	ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	46
6.7	EXTRAÇÃO DE HPAs DA AMOSTRA.....	46

6.8	ESTUDO DE RECUPERAÇÃO DAS AMOSTRAS FORTIFICADAS.....	49
6.9	ESTUDO DE SEPARAÇÃO POR CLAE.....	49
6.10	AVALIAÇÃO DO MÉTODO OTIMIZADO.....	50
6.10.1	Curva Analítica.....	50
6.10.2	Limites de Detecção e Limites de Quantificação.....	51
7	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
7.1	ESTUDO DE SEPARAÇÃO DOS HPAs POR CLAE.....	52
7.1.1	Eluição Isocrática.....	52
7.1.2	Eluição Gradiente.....	54
7.1.3	Condição otimizada para análise no CLAE.....	56
7.1.4	Avaliação do método otimizado.....	58
7.1.4.1	Curva Analítica.....	58
7.1.4.2	Repetibilidade do Procedimento de Injeção.....	60
7.1.4.3	Limite de Detecção e Qualificação para o Método.....	63
7.1.5	Seleção do tempo de ultrassom para a extração.....	65
7.1.6	Seleção de solvente para a extração.....	67
7.1.7	Técnica otimizada para extração de HPAs em sedimentos.....	68
7.2	APLICAÇÃO DO MÉTODO NOS SEDIMENTOS DA LAGOA SALINA....	69
7.2.1	Análise granulométrica dos sedimentos.....	69
7.2.2	Análise mineralógica dos sedimentos.....	70
7.2.3	Análise de Carbono Orgânico Total (TOC).....	72
7.2.4	Análise dos HPAs nos sedimentos da Lagoa Salina.....	73
8	CONCLUSÃO.....	75
	REFERÊNCIAS.....	77
	ANEXOS.....	82
	ANEXO A – CROMATOGRAMAS DA ELUIÇÃO ISOCRÁTICO.....	83
	ANEXO B – TABELA DA ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	85
	ANEXO C – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA – MÉTODO DO PÓ.....	86
	ANEXO D – DIFRATOGRAMAS DA FRAÇÃO < 2 µm - AMOSTRA ORIENTADA.....	89
	ANEXO E – TABELA COM VALORES DA ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	92

1 INTRODUÇÃO

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) representam uma família de mais de 100 compostos orgânicos, formados por carbono e hidrogênio, contendo 2 ou mais anéis aromáticos condensados. São formados, principalmente, em processos de combustão incompleta de matéria orgânica e encontram-se na natureza como contaminantes de solos, ar, água e alimentos (CARUSO et al., 2008). Existem no estado líquido ou sólido e apresentam ponto de ebulição maior que 80°C, sob pressão atmosférica normal (COTTA et al., 2009). Os HPAs podem ser classificados em três diferentes grupos quanto a sua origem: (i) petrogênica, caracterizada pelos HPAs presentes no petróleo e, por conseguinte, em seus derivados; (ii) pirogênica, que são os HPAs formados durante os processos de combustão e; (iii) biológica, caracterizada pelos HPAs sintetizados por organismos vivos (LOCCATELI, 2006).

As propriedades físico-químicas dos 16 HPAs, considerados prioritários pela US-EPA, são consideravelmente diferentes; ocorre um decréscimo significativo na pressão de vapor, constante de Henry e solubilidade em água dos compostos de menores massas (2 a 4 anéis aromáticos) em relação aos de maiores massas moleculares (5 a 6 anéis aromáticos). A temperatura ambiente todos os HPAs são sólidos e apresentam, comumente, altas temperaturas de fusão e ebulição, baixas pressão de vapor e solubilidade em água. Os valores referentes a estas duas últimas propriedades tendem a diminuir com o aumento da massa molecular (CARUSO et al., 2008). Alguns HPAs são semi-voláteis, porém, muitos deles podem ser transportados até longas distâncias e serem adsorvidos em material particulado. Os HPAs com 2 ou 3 anéis aromáticos estão quase totalmente na fase de vapor e aqueles com 4 anéis encontram-se numa posição intermediária. Os HPAs com 5 ou mais anéis aromáticos são encontrados predominantemente em particulados (cinzas ou fuligens cujas partículas são menores que 2,5 µm). A complexidade da matriz e a forma em que esses compostos estão ligados é uma dificuldade na extração. Assim, é necessário aliar um sistema de solvente à um método de extração, que sejam suficientemente eficientes na recuperação dos HPAs frente a esses problemas.

Os melhores métodos disponíveis para analisar qualitativa e quantitativamente os HPAs são a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com detecção por fluorescência e ultravioleta e a Cromatografia Gasosa (CG)

acoplada a um detector de massas. As etapas de separação e detecção para amostras sólidas são descritas no método 8310 da EPA, usando CLAE com detecção no ultravioleta e fluorescência. Os vários métodos já validados não deixam dúvidas quanto às vantagens da CLAE no fracionamento de misturas complexas de HPAs e no *clean-up* de amostras (COTTA et al., 2009).

Para se avaliar um método de extração, deve-se levar em conta os seguintes aspectos: seletividade para os componentes de interesse, recuperação do analito, volume do solvente orgânico necessário, toxicidade do solvente, tempo de extração e número de passos no *clean-up* requeridos após a extração (COTTA et al., 2009). Cada técnica tem seu próprio mérito e a escolha da extração depende, ainda, de outros fatores como o custo de capital, o custo e a simplicidade de operação e a disponibilidade de um método padrão ou validado.

Entre as melhores técnicas de extração, temos: a extração por Ultrassom e por Soxhlet. A extração por ultrassom apresenta baixo custo, fácil operação com baixo consumo de solvente, reduzido tempo de extração e de desenvolvimento da metodologia quando comparada a técnicas como agitação mecânica, extração por fluido supercrítico e extração acelerada por solvente (BERSET et al., 1999). A técnica de extração por Soxhlet em geral exige um tempo mais longo e um volume de solvente maior para o procedimento de extração, entretanto, desponta como uma técnica reprodutível, de custo considerado médio, de fácil desenvolvimento, por isso é amplamente utilizada (BERSET et al., 1999). Segundo Sun et al. (1998) a técnica de extração por ultrassom é mais eficaz para a extração da maioria dos 16 HPAs, devido apresentar vantagens como um menor consumo de solvente e um menor desperdício de tempo. Diante das vantagens apresentadas pela extração por ultrassom, diversos autores relataram a eficácia da metodologia, mostrando-se adequada para análise de HPAs em amostras de sedimento e solo (LOURENÇO, 2003; SONG et al., 2002; WITT; TROST, 1999).

A área escolhida para testar o método de análises de HPAs a ser adaptado por esse estudo localiza-se na planície costeira Bragantina (NE do Pará), que abrange a faixa costeira do município de Bragança e se estende da ponta do Maiaú até a foz do rio Caeté, perfazendo cerca de 1.570 Km². Dominada pelo regime de macromarés semi-diurna, esta área constitui um ambiente de alta energia (SOUZA FILHO et al., 2004). Diversos fatores naturais e atividades humanas têm modificado extensivamente este ambiente costeiro (GLASER, 2003). Entre os impactos

registrados na região, pode ser destacado o desmatamento de 20 Km de manguezais para a construção da PA-458. Além do desmatamento, a construção da estrada causou impactos secundários, como a interrupção dos canais de maré. A estrada passou a funcionar como barragem, provocando, assim, a formação de uma lagoa artificial, denominada Lagoa Salina (SOUZA FILHO, 2000).

Este trabalho tem como objetivo otimizar técnica de extração por ultrassom para análise de HPAs em sedimentos, em níveis de mg.kg^{-1} (matéria seca) utilizando CLAE/UV/Vis com limite de detecção de HPAs em níveis de $\mu\text{g.kg}^{-1}$ a ng.kg^{-1} para cada composto e aperfeiçoar o método de extração utilizando-se solventes com diferentes polaridades (acetona, metanol e acetonitrila).

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Na região Bragantina, localizada a 200 km a noroeste de Belém, a construção de uma estrada no interior dos manguezais causou o represamento da água, criando uma lagoa e causando a morte do mangue. Por outro lado, os campos adjacentes a lagoa são submetidos a incêndios constantes, acidental e intencionalmente o que libera uma quantidade enorme de HPAs de origem pirogênica.

Este trabalho tem como objetivo a otimização de metodologia analítica para extração e quantificação de HPAs em sedimentos e a aplicação da metodologia em amostras de sedimentos de fundo da lagoa.

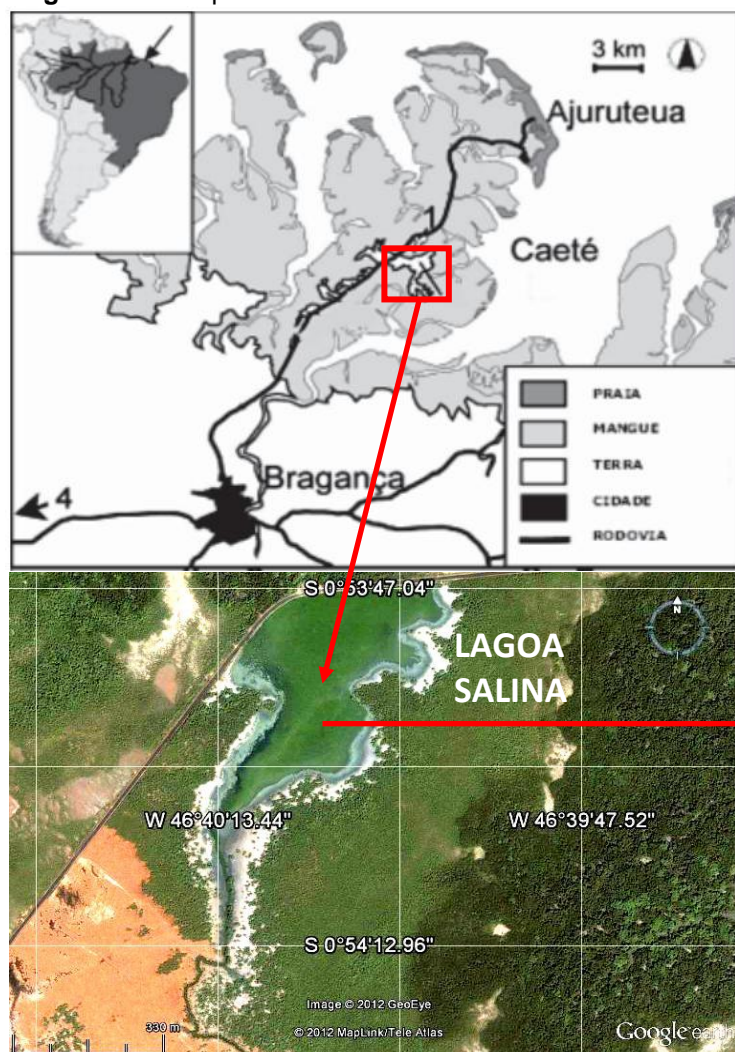
2.2 ESPECÍFICO

- i) Testar diferentes solventes para extração de HPAs em sedimentos recentes;
- ii) Otimizar os parâmetros de separação dos HPAs por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos;
- iii) Otimizar as condições para a extração dos HPAs por ultrassom;
- iv) Aplicação de metodologia analítica para determinação de HPAs e avaliação dos resultados obtidos para análise de amostras de sedimento do ecossistema costeiro.

3 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A região estudada, conhecida como Lagoa Salina (Figura 3.1), encontra-se no norte do Brasil, no Estado do Pará, a 200 Km de sua capital (Belém), e está a 27 Km ao norte da cidade de Bragança. O acesso é feito pelas rodovias BR-316, PA-242 e pela PA-458. A lagoa Salina está localizada nas adjacências da Rodovia PA-458, que liga a sede de Bragança a ilha de Ajuruteua, entre os meridianos $46^{\circ} 40' 16.69''$ W e $46^{\circ} 39' 55.80''$ W e os paralelos $0^{\circ} 54' 12.96''$ S e $0^{\circ} 53' 47.04''$ S.

Figura 3.1 – Mapa da área de estudo.



Fonte: Modificado de Martins et al. (2006).

4 CARACTERÍSTICA DA ÁREA DE ESTUDO

4.1 GEOLOGIA

A Planície Costeira Bragantina (NE do Pará) abrange a faixa costeira do município de Bragança, que se estende da ponta do Maiaú até a foz do Rio Caeté, perfazendo cerca de 1.570 Km² (SOUZA FILHO et al., 2004). Dominada pelo regime de macromarés semi-diurna, esta área constitui um ambiente de alta energia (SOUZA FILHO et al., op. cit.). Entretanto, fatores naturais e atividades humanas têm modificado extensivamente este ambiente Costeiro (GLASER, 2003). Entre os impactos registrados na região, pode ser destacado o desmatamento de 20 Km de manguezais para a construção da PA-458. Além do desmatamento, a construção da estrada causou impactos secundários, como a secção dos canais de maré, que passaram a funcionar como barragem, provocando, assim, a formação de uma lagoa artificial, denominada Lagoa Salina (SOUZA FILHO, 2000).

Encontra-se situada na bacia cretácea de Bragança-Viseu e sua geometria e paleotopografia estão associados a movimentações neotectônicas, que tem controlado a espessura dos depósitos terciários e quaternários (SOUZA FILHO ; EL-ROBRINI, 1996). O Terciário é marcado inicialmente pela sedimentação da Formação Pirabas no Mioceno Inferior (Figura 4.1). Esta é constituída por camadas de calcários, depositados em plataforma carbonática marinha rasa e, secundariamente em lagunas e mangues. Subsequentemente à deposição, predominantemente transgressiva, houve uma fase regressiva responsável pela sedimentação do Grupo Barreiras (SOUZA FILHO ; EL-ROBRINI, op. cit.). Este grupo foi datado do Mioceno Inferior (SOUZA FILHO ; EL-ROBRINI, op. cit.) é constituído por conglomerados polimíticos com intercalações de sedimento arenoso e argilosos, sendo possível identificar 13 fácies sedimentares, admitindo-se o modelo deposicional do tipo leque aluvial – planície de areia – planície de lama, com influência marinha na porção mais distal do sistema (LEAL, 2001).

Na Planície Costeira Bragantina, o grupo Barreiras constitui a única unidade aflorante, que sustenta o Planalto Costeiro que margeia a planície costeira (LEAL, op. cit.). O Quaternário é representado por sedimentos areno-argilosos pleistocênicos do Pós Barreiras e por depósitos de Planície aluvionar, estuarina e costeira sedimentar recente (SOUZA FILHO, 1995).

Figura 4.1 – Mapa geológico do NE do Pará.



Fonte: Souza Filho e El-Robrini (1996).

4.2 GEOMORFOLOGIA

A Planície Costeira Bragantina foi compartimentada em três domínios morfológicos distintos segundo sua forma, natureza dos sedimentos, estratigrafia e vegetação dominante: (1) Planície Aluvial; (2) Planície Estuarina e; (3) Planície Costeira (SOUZA FILHO; EL-ROBRINI, op.cit.). A Planície Costeira Bragantina é o mais extenso dos domínios morfológicos, abrangendo uma área de 615.7 km². É limitada à sul por falésias mortas de 1 a 2 m de altura, esculpidas no Planalto Costeiro e, a norte pela zona onde predominam os processos marinhos. É recortada pela planície estuarina. Seis unidades foram identificadas nesse domínio:

❖ Pântanos Salinos

Os pântanos salinos ou “Campos de Bragança” ocupam uma área de 82,7 Km². Apresenta um espesso pacote de lama com máximo de 600 cm e recobre depósito de canal abandonado, representado pelas fácies areia de canal fluvial. Os 500 cm basais são constituídos por lama de coloração cinza médio, sem estrutura sedimentar aparente. Os sedimentos subsequentes são constituídos por lama oxidada de coloração cinza oliva claro, superposta por lamas ricas em matéria orgânica fragmentada, de coloração preto acastanhada (LEAL, 2001).

❖ Manquezais

Constituem extensas planícies lamosas de até 20 Km de largura, situadas entre os níveis da maré alta de sizígia e a média das marés, ocupando uma área de 466.8 Km². Baseado nas marés, altimetria relativa e porte da vegetação de mangue, estes depósitos foram subdivididos em: a) Manguezal de Supramaré, topograficamente mais elevado, com menor porte arbóreo e influenciado pelas marés somente durante os períodos de sizígia e; b) Manguezal de Intermaré, topograficamente mais baixo, maior porte arbóreo, com frentes de progradação colonizadas por mangues jovens que bordejam a planície costeira (SOUZA FILHO; EL-ROBRINI, 1996).

❖ Cheniers

Ocupam uma área de 5.5 km² e são constituídos por cordões de duna-praia (dune-beach ridges) de até 3 m de altura e leques de lavagem que dão forma irregular aos corpos. Comumente apresentam forma alongadas de cordões de praia (beach ridges), com ou sem leques de lavagem, com não mais do que 1 m de altura, 200 m de largura e 2 km de comprimento (SOUZA FILHO; EL-ROBRINI, op.cit.).

❖ Planície Arenosa

Localiza-se na porção distal da planície costeira (49 km²), margeando os depósitos de manguezal e dunas costeiras. É caracterizado por areias finas a muito finas, de coloração cinza muito claro, bem selecionadas, com estrutura maciça, com alguns fragmentos de conchas e micas; enquanto o intervalo subsequente (350-200 cm) apresenta estratificações plano-paralelas, cruzadas tangenciais e marcas

onduladas, além de acamamento flaser simples, tubos biogênicos preenchidos por lama e clastos de argila retrabalhado. O pacote superior é constituído por areias quartzosas finas, cinza muito claro, bem selecionadas, com estrutura aparentemente maciça (LEAL, 2001).

❖ Dunas Costeiras

São limitadas a sul por manguezais de intermaré e a norte pela planície arenosa, perfazendo uma área de 6.4 km². As dunas longitudinais e piramidais vegetadas são compostas por areias quartzosas angulosas, muito finas, bem selecionadas e com poucos fragmentos de concha. As dunas longitudinais apresentam estratificação cruzada tabular de grande porte, enquanto as dunas piramidais apresentam camadas que mergulham em sentido oposto à linha de crista da duna, que é paralela a direção dos ventos alísios, resultando na estratificação cruzada oblíqua. Esta unidade é formada pelo retrabalhamento eólico dos sedimentos das planícies arenosas e das praias. As dunas migram rumo ao continente, soterrando o depósito de manguezal da planície lamosa.

❖ Praia

As praias bordejam a planície de maré lamosa (manguezal de intermaré), sendo recortada pelos canais de marés. São representadas por cordões arenosos (beach ridges) lineares, que migram em direção ao continente sobre os depósitos de manguezais, constituindo uma costa retrogradacional. A praia é subdividida em: Pós-Praia: limitada em direção ao mar pelo nível de maré alta (escarpa de praia) e, em direção ao continente, por dunas costeiras. Apresenta cerca de 200 m de extensão. É representada por uma superfície aproximadamente horizontal, sobre a qual se desenvolvem pequenas dunas e; estirâncio: representa a face de praia propriamente dita e está limitado pelos níveis de maré alta e baixa, correspondendo a zona de intermaré. Constitui uma zona levemente inclinada em direção ao mar, muito extensa (~700 m), onde se observa um sistema de cristas e calhas (ridges e runnels), dispostos paralelamente a linha de costa e interligados por canaletas, segundo Souza Filho e El-Robrini (1996).

4.3 CLIMA

O clima da área é do tipo Am2. É caracterizado por ser quente e úmido, com estação seca prolongando-se de junho a novembro, e um período chuvoso bem acentuado, com fortes chuvas nos demais períodos do ano (dezembro a maio), apresentando pluviosidade média anual variando de 2.500 a 3.000 mm e umidade relativa do ar entre 80 e 91% (SOUZA FILHO ; EL-ROBRINI, 1996).

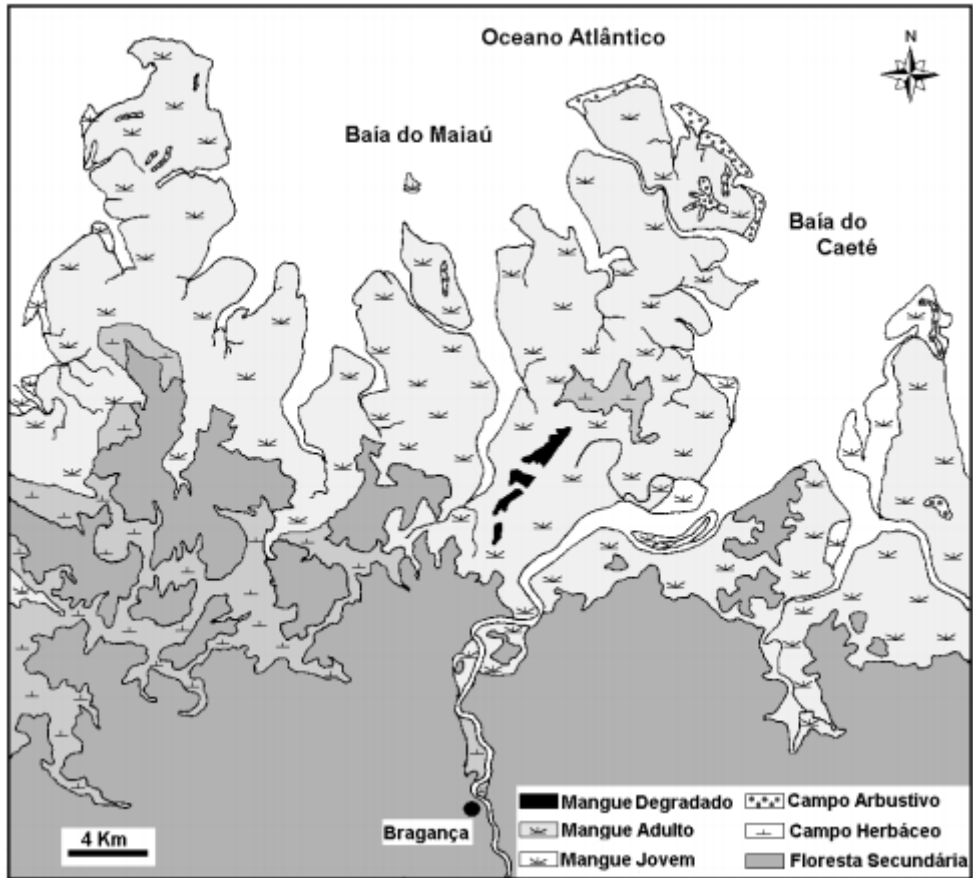
A posição geográfica do NE do Estado Pará (0° - 1° S), aliada a seus embaixamentos costeiros e grande extensão da Plataforma Continental do Pará/Maranhão proporcionam o desenvolvimento de um ambiente de alta energia, dominado por macro-marés semi-diurnas com amplitudes variando de 4 a 6 m (DHN, 1995).

4.4 VEGETAÇÃO

A vegetação desta região está enquadrada no contexto das florestas secundárias sobre o planalto costeiro e das formações pioneiras, representadas pela vegetação de mangue, campos herbáceos e campos arbustivos sobre a planície costeira (Figura 4.2). A vegetação de mangue ocupa toda a Planície Costeira Bragantina, penetrando em direção ao continente ao longo dos canais estuarinos (Figura 4.2). Essa vegetação ocupa as áreas sob a influência de águas salinas e salobras, sendo constituída somente por comunidades típicas (SOUZA FILHO ; EL-ROBRINI, 1996).

A vegetação de campo ocorre em áreas periodicamente alagadas, sob a influência pluvial e de águas salobras, sendo representada pelos pântanos salinos, enquanto os campos arbustivos ocorrem sobre cheniers e campos de dunas, segundo Souza Filho e El-Robrini (1996).

Figura 4.2 – Mapa de vegetação da Planície Bragantina.



Fonte: Souza Filho e El-Robrini (1996).

5 REVIÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1 HPAs EM SEDIMENTOS PRÓXIMOS À ESTRADAS PAVIMENTADAS

Os sedimentos são partículas minerais e orgânicas apresentando-se de forma finamente granuladas, que se encontra em contato com a parte do ciclo hidrológico, que dependendo da sua composição química e características de adsorção, podem ter uma elevada capacidade de acumulação de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Em qualquer parte do ciclo hidrológico menos de 0,1% desses contaminantes estão dissolvidos na água, e mais de 99,9% são armazenados nos sedimentos e nos solos (BEZERRA et al., 2007).

Na grande maioria dos ecossistemas se distingue duas principais camadas no sedimento, uma recente ou biológica e uma mais antiga e compacta (permanente). A camada recente compreende a parte do sedimento, geralmente com maior concentração de matéria orgânica, que está em contato direto com a coluna d'água. Corresponde à parte do sedimento biologicamente mais ativo, pois nela os microorganismos e organismos bentônicos encontram as condições ambientais mais favoráveis para o seu desenvolvimento. Suas características mais importantes são: o alto teor de matéria orgânica, maior densidade de organismos bentônicos e a grande atividade microbiana devido à presença de substratos ricos em energia tais como: lipídeos, proteínas e carboidratos (ESTEVES, 1988).

O material particulado atmosférico depositado sobre o asfalto contém quantidades significativas de HPAs oriundos tanto do petróleo quanto do fenômeno da pirólise. Portanto, a precipitação e o subsequente escoamento superficial destas partículas podem contaminar regiões periféricas importantes (AMAGAI et al., 1999).

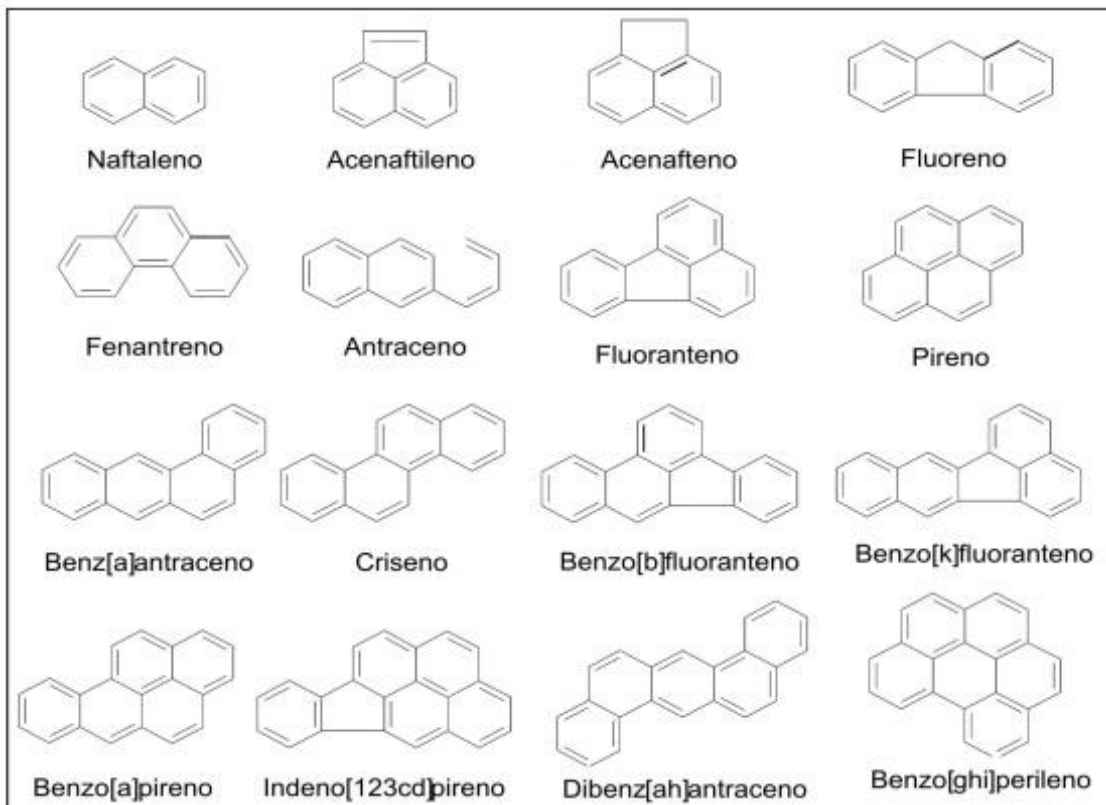
Com o aumento da matéria orgânica do solo pode haver um incremento na concentração de HPAs. De modo semelhante pode-se observar uma diminuição do teor da matéria orgânica nas camadas mais profundas de sedimento observando-se também o declínio nas concentrações destes poluentes (WITT ; TROST, 1999). A granulometria do sedimento também é um fator que influi na distribuição destes compostos nesta matriz, isto porque partículas pequenas apresentam grande área efetiva, sendo capazes de adsorver os compostos ali presentes. Sendo assim, sedimentos constituídos por partículas de maior tamanho como aqueles

predominantemente arenosos, têm demonstrado uma reduzida capacidade de adsorção dos compostos estudados (MUNIZ et al., 2004).

5.2 PROPRIEDADES DOS HPAs

Os HPAs são compostos aromáticos formados por dois ou mais anéis benzênicos, constituídos exclusivamente por átomos de carbono e hidrogênio (Figura 5.1), organizados sob forma linear, angular ou agrupada (NETTO et al., 2000).

Figura 5.1 – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). Nesta figura estão os 16 HPAs prioritários em estudos ambientais de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA 1987).



Fonte: Meire et al. 2007.

De acordo com a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA–*Environment Protection Agency*) 16 hidrocarbonetos poliaromáticos são considerados particularmente importantes no monitoramento ambiental de poluentes orgânicos prioritários (EPA 1986): Acenafteno acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno,

benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3)pireno, naftaleno e pireno.

As propriedades físicas e químicas dos HPAs são amplamente determinadas pelo sistema de duplas conjugadas presentes nas estruturas desta classe de compostos. À temperatura ambiente todos os HPAs são sólidos e apresentam, comumente, altas temperaturas de fusão e ebulição, baixas pressão de vapor e solubilidade em água. Os valores referentes a estas duas últimas propriedades tendem a diminuir com o aumento da massa molecular (CARUSO et al., 2008).

Alguns HPAs são semi-voláteis, porém, muitos deles podem ser transportados até longas distâncias e serem adsorvidos em material particulado. HPAs com 2 ou 3 anéis aromáticos estão quase totalmente na fase de vapor; aqueles com 4 anéis encontram-se numa posição intermediária. Os HPAs com 5 ou mais anéis aromáticos são encontrados predominantemente em particulados (cinzas ou fuligens cujas partículas são menores que 2,5 µm). A complexidade da matriz e a forma em que esses compostos estão ligados é outra dificuldade na extração. Assim, um sistema de solvente aliado a um método de extração, ambos têm que ser eficientes frente a esses problemas.

Esses compostos apresentam de 2 a 6 anéis aromáticos fundidos entre si com peso molecular (PM) variando entre 128 e 278 g/mol. Suas características físico-químicas, como solubilidade (S) e pressão de vapor (PV), são fatores importantes que direcionam a distribuição desses contaminantes entre as fases solúvel e particulada em meio atmosférico, aquoso e biótico (Tabela 5.1). A solubilidade em água dos HPAs varia entre os altamente insolúveis (e.g. benzo[g,h,i]perileno: 0,003 mg/L) a pouco solúveis em água (e.g. naftaleno, 31 mg/L), enquanto a pressão de vapor transita entre compostos altamente voláteis (naftaleno) e compostos relativamente pouco voláteis (dibenzo[a,h]antraceno).

O comportamento de partição entre água e ar, entre água e sedimento e entre água e a biota são características importantes na distribuição de HPAs no ambiente. Esses poluentes apresentam alto coeficiente de partição entre solventes orgânicos e água, o que nos permite prever possíveis processos cumulativos em compartimentos como sedimentos e solos (ricos em matéria orgânica adsorvida), assim como na bioacumulação em sistemas biológicos (MEIRE et al., 2007).

Os HPAs podem ser classificados conforme o número de anéis aromáticos como mostra a Tabela 5.1. Os HPAs com maior número de anéis aromáticos (4, 5 e

6 anéis), em geral apresentam alta massa molecular caracterizando fontes de origem pirolíticas. Os HPAs com poucos anéis aromáticos (2 e 3 anéis) são de baixa massa molecular e caracterizam fontes de origem petrogênica como aquelas derivadas diretamente do petróleo. Estes apresentam maior solubilidade e maior potencial de causar toxicidade aguda (Yunker et al., 2002).

Tabela 5.1 – Classificação dos HPAs com relação ao número de anéis e massa molecular.

Número de Anéis	HPAs	Massa Molecular
2	Naftaleno	Baixa
3	Acenaftileno	
	Acenafteno	
	Fluoreno	
	Fenantreno	
	Antraceno	
4	Fluoranteno	Alta
	Pireno	
	Criseno	
	Benzo(a)antraceno	
5	Benzo(b)fluoranteno (BbF)	
	Benzo(k)fluoranteno	
	Benzo(a)pireno	
	Dibenzo(a,h)antraceno	
6	Benzo(g,h,i)perileno	
	Indeno(123)pireno	

Fonte: modificado de Polakiewicz 2008

O peso molecular está inversamente relacionado com a solubilidade dos HPAs que diminui com o aumento do número de anéis, como pode ser observado na Tabela 5.2. Os HPAs apresentam características lipofílicas, onde seus constituintes são classificados como moderadamente a altamente lipossolúveis, apresentando coeficientes de partição octanol-água ($\log K_{oa}$) que variam de 3,37 a 6,75. O mesmo

pode ser relacionado com a volatilidade dessa classe de substâncias, onde compostos com menores pesos moleculares apresentam elevada pressão de vapor e conseqüentemente ampla dispersão ambiental (MEIRE et al., 2007).

Os HPAs são quimicamente inertes, porém, quando reagem, participam de reações de substituição eletrofílica e de adição. No caso das reações de adição, os compostos formados tendem a sofrer reações de eliminação, regenerando a aromaticidade (CARUSO et al., 2008). Em virtude das propriedades físico-químicas dos HPAs sua distribuição no meio ambiente é facilitada pelo transporte destes poluentes ao longo de milhares de quilômetros, sendo encontrados em regiões remotas do planeta (BAIRD, 2002).

O processo de biotransformação dos HPAs é crucial na ativação e formação de possíveis agentes carcinogênicos. As propriedades mutagênicas e carcinogênicas de alguns HPAs conferem a esses contaminantes a razão para a sua inclusão na maioria dos programas de monitoramento ambiental e saúde humana em diferentes países no mundo (WHO 1983).

Tabela 5.2 - Propriedades físico-químicas dos HPAs.

<i>HPAs</i>	<i>Nº.</i> <i>de anéis</i>	<i>PM</i> <i>(g.mol⁻¹)</i>	<i>S</i> <i>(mg.L⁻¹)</i>	<i>PV</i> <i>(Pa)</i>	<i>H</i> <i>(Pa m³.mol⁻¹)</i>	<i>Log</i> <i>K_{oa}</i>
Naftaleno	2	128	31	10,4	43,01	3,37
Acenaftileno	3	150	16,1	0,9	8,4	4,00
Acenafteno	3	154	3,8	0,3	12,17	3,92
Fluoreno	3	166	1,9	0,09	7,87	4,18
Fenantreno	3	178	1,1	0,02	3,24	4,57
Antraceno	3	178	0,045	0,001	3,96	4,54
Fluoranteno	4	202	0,26	0,00123	1,037	5,22
Pireno	4	202	0,132	0,0006	0,92	5,18
Benz[a]antraceno	4	228	0,011	2,80.10 ⁻⁵	0,581	5,91
Criseno	4	228	nd	5,70.10 ⁻⁷	0,065	5,86
Benz[b]fluoranteno	5	252	0,0015	nd	nd	5,80
Benz[k]fluoranteno	5	252	0,0008	5,20.10 ⁻⁸	0,016	6,00
Benzo[a]pireno	5	252	0,0038	7,00.10 ⁻⁷	0,046	6,04
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	278	nd	nd	0,003	nd
Dibenzo[a,h]antraceno	5	278	0,0006	3,70.10 ⁻¹⁰	nd	6,75
Benzo[g,h,i]perileno	6	268	0,00026	nd	0,075	6,50

Fonte: Meire et al. 2007.

Legenda: PM = peso molecular; S = solubilidade; PV = pressão de vapor; H = constante de Henry; Log Koa = coeficiente de partição (octanol/água).

5.3 FONTES DOS HPAs

5.3.1 Fontes naturais (biogênicas)

Alguns HPAs são originados a partir de precursores naturais, derivados de processos diagenéticos de marcadores específicos (biossíntese). A diagênese recente pode atuar durante o transporte ou deposição da matéria orgânica nos solos ou sedimentos (LAFLAMME; HITES, 1978). Alguns autores afirmam que os HPAs são sintetizados a partir de algas ou bactérias (KNORR; SCHNK, 1968), embora outros mostrem que as bactérias concentram HPAs, mas não os sintetizam (HASE; HITES, 1976). De uma forma ou de outra, eles podem controlar certas etapas da diagênese da matéria orgânica na formação de compostos biogênicos, como a aromatização de precursores de terpenóides ou pigmentos (WAKEHAM et al., 1980). Compostos como fenantreno, metilfenantreno, metilantraceno são encontrados em sedimentos de lagos e tem uma origem biológica devido à degradação de material vegetal (SIMONEIT, 2002).

5.1.2 Fontes petrogênicas (HPAs de menor massa molecular)

Os HPAs petrogênicos são caracterizados por apresentarem certo grau de alquilação em sua estrutura. Geralmente, a abundância de HPAs no petróleo diminui com o aumento do peso molecular. Os petrogênicos tendem a ser mais tóxicos para os organismos e estão mais biodisponíveis para a biota, sendo que esta subclasse é caracterizada pela toxicidade aguda para organismos e está associada à presença de petróleo no ambiente (WANG et al., 1999). O naftaleno e o fenantreno (junto de seus homólogos alquilados) são as classes mais abundantes em amostras contaminadas por petróleo (UNEP, 1991).

Os HPAs petrogênicos podem ser introduzidos em derrames acidentais de combustíveis fósseis, através de exploração, produção transporte, tubulações, descarte de efluentes (industriais e urbanos) e escoamento da água superficial (YUNKER et al., 2000).

5.1.3 Fontes pirogênicas (HPAs de maior massa molecular)

Os HPAs de origem pirolítica resultam da combustão incompleta da matéria orgânica sob condições de elevada temperatura, baixa pressão e curto tempo de formação. São formados pela quebra ou rompimento do material orgânico em moléculas menores durante a pirólise e consecutivamente rearranjados em HPAs não alquilados (NEFF, 1979). Os processos envolvendo a queima de combustíveis fósseis e óleo bruto, envolvendo motores veiculares, cadeiras industriais, navios, etc, além de queima de biomassa (NEFF, op. cit.).

Os HPAs mais abundantes em processos de combustão são: fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzofluoranteno, benzopireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno e benzo(g,h,i)perileno (BOULOUBASSI; SALIOT, 1993). Os pirogênicos são emitidos para a atmosfera na fase gasosa ou particulada e sua deposição é fortemente dependente das partições entre os compartimentos (LIMA; PACHECO JUNIOR, 2004). Alguns desses fatores que podem influenciar a partição incluem: i) pressão do HPA na fase vapor; ii) quantidade de partícula fina na atmosfera; iii) temperatura ambiente; iv) níveis de HPA (BAEK et al., 1991).

5.4 RAZÕES GEOQUÍMICAS

Em amostras ambientais, a complexidade química é muito grande. É comum, em muitas regiões existirem variadas fontes de contaminação e essa característica torna a avaliação ambiental muito difícil. Devido à dificuldade de se avaliar uma determinada origem e, até mesmo, de se nomear culpados por um determinado acidente, os HPAs se tornam difíceis de serem caracterizados, pois, como foi visto anteriormente, as fontes podem advir de processos naturais, pirolíticas e petrogênicas.

Devido à necessidade de se discriminar as fontes, vários pesquisadores utilizam a ferramenta denominada “Razões Diagnósticas” para a elucidação dos aportes de hidrocarbonetos. Essas razões são baseadas na estabilidade relativa dos HPAs, que é calculada a partir do calor de formação de compostos com mesmo peso molecular (isômeros). Diferentes estudos vêm sendo realizados para identificar as possíveis fontes de origem dos HPAs (BUDZINSKI et al., 1997; PAGE et al., 1999). A utilização dessas razões está baseada na temperatura de formação dos HPAs, levando-se em conta a estabilidade química individual de cada composto.

Os primeiros trabalhos envolvendo razões diagnósticas foram realizados por Youngblood e Blumer (1975), onde sugeriram que a distribuição entre HPAs alquilados e parentais, em ambientes sedimentares, seria determinada para distinguir fontes envolvendo processos de produção de compostos em altas e baixas temperaturas. Esta observação foi aplicada em amostras de várias regiões do mundo para auxiliar na distinção entre compostos petrogênicos e pirolíticos (LAFLAMME; HITES, 1978).

Segundo Yunker et al. (2002) a diferença entre o calor de formação de isômeros é fundamental na diferenciação de origem de um dado composto. Quando a diferença entre os calores de formação é alta a estabilidade estrutural entre os isômeros é alta, possibilitando a diferenciação da fonte.

Bícego et al. (2006) encontraram uma elevada predominância de HPAs originários da combustão por carvão e da queima de biomassa proveniente da população do entorno ao estudar o sistema estuarino de Santos e São Vicente.

Segundo Meniconi (2008), o uso das razões diagnósticas parentais como indicadores de fontes de HPAs requer alguns fundamentos: i) Os HPAs parentais possuem uma habilidade relativa de discriminação, devido suas estabilidades termodinâmicas; ii) cada fonte de HPA possui sua característica própria ; iii) podem ocorrer modificações na composição do HPA entre as fontes e os sedimentos.

5.5 ANÁLISES DE HPAS EM SEDIMENTOS

Na grande maioria dos ecossistemas distinguem-se duas principais camadas no sedimento, uma recente ou biológica e a permanente. A camada recente compreende a parte do sedimento, geralmente com maior concentração de matéria orgânica, que está em contato direto com a coluna d'água. Corresponde à parte do sedimento biologicamente mais ativo, pois nela os microorganismos e organismos bentônicos encontram as condições ambientais mais favoráveis para o seu desenvolvimento. Suas características mais importantes são: o alto teor de matéria orgânica, maior densidade de organismos bentônicos e a grande atividade microbiana devido a presença de substratos ricos em energia tais como: lipídeos, proteínas e carboidratos. (ESTEVES, 1988).

Alguns fatores permitem compreender a dinâmica dos HPAs nas matrizes solo e sedimento. HPAs com um número maior de anéis benzênicos apresentam

uma maior tendência a se adsorver ao solo (COUSINS ; JONES, 1998). Com o aumento da matéria orgânica do solo pode haver um incremento na concentração de HPAs. De modo semelhante pode-se observar uma diminuição do teor de matéria orgânica nas camadas mais profundas de sedimento observando-se também o declínio nas concentrações destes poluentes (WITT ; TROST, 1999).

A granulometria do sedimento também é um fator que influi na distribuição destes compostos nesta matriz, isto porque partículas pequenas apresentam grande área efetiva, sendo capazes de adsorver os compostos ali presentes. Sendo assim, sedimentos constituídos por partículas de maior tamanho como aqueles predominantemente arenosos, têm demonstrado uma reduzida capacidade de adsorção dos compostos estudados (MUNIZ et al., 2004; ZANARDI et al., 1999).

A forma com que os HPAs chegam até estas matrizes podem em parte ser explicado por alguns mecanismos. Pela deposição do material particulado contaminado do ar sobre a superfície da água que por conseqüência contribui com a contaminação da coluna d'água e do sedimento (GUINAM et al., 2001).

Song e colaboradores (2002) realizaram um estudo comparando métodos de extração para determinar a contaminação de solos e sedimento por HPAs. Os métodos comparados foram dois por agitação; o alemão VDLUFA (*Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs und Forschungsanstalten*) utilizando uma mistura de água (50 mL), acetona (100 mL) e diclorometano - DCM (75 mL) e o ISO A da *International Organization for Standardization* no qual utilizou 100 mL de acetona e 100 mL de éter de petróleo. Foram utilizados 20 g de amostras para ambos os métodos.

Song e colaboradores utilizaram também a técnica de extração por ultrassom com 25 mL de diclorometano para amostras de solo seco submetidas ao banho de ultrassom por duas horas a 35°C e por fim utilizou para comparação um terceiro método o soxhlet (ISO B), também da *International Organization for Standardization* utilizando 15-30 g de amostra de solo seco dissolvidos em 50-100 mL de tolueno com tempo de extração de 4-8 h.

Os autores supracitados verificaram, contudo, que para amostras com baixo nível de contaminação não houve diferenças significativas na comparação entre a eficiência de extração dos métodos descritos, mas para amostras com alto nível de

contaminação a eficiência de extração decresce segundo a ordem: agitação VDLUFA > agitação (ISO A) > ultrassom > soxhlet (ISO B).

5.6 TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE HPA

Furlan (2006) realizou um estudo comparando três diferentes métodos de extração de HPA (ultrassom, agitação e soxhlet). O objetivo foi verificar qual deles era o mais eficiente, menos laborioso e menos dispendioso. A realização dos experimentos envolveu a recuperação do d-10 fluoranteno adicionado a uma amostra de solo. As extrações foram realizadas em triplicata. Furlan (op.cit.) concluiu-se que: A eficiência com relação à recuperação do contaminante d-10 fluoranteno nas amostras de solo seguiu a seguinte ordem: soxhlet > agitação > ultrassom com médias de recuperação situadas em 128,88%; 101,16% e 85,44% respectivamente.

No método de extração mais amplamente usado o soxhlet, o autor encontrou dificuldades relacionadas à reprodutibilidade. Este método requereu um tempo de extração de 6 a 48 horas, consumindo grande volume de solventes orgânicos e sendo extremamente laborioso. No método por agitação, foi obtido uma eficiência de extração boa, porém, o tempo necessário para extrair as moléculas foi muito elevado. O método do ultrassom foi aquele que o autor obteve a menor eficiência na recuperação do contaminante (85,44%), contudo sua recuperação para o naftaleno, acenaftileno, fenantreno e fluoranteno foram muito boas, além de consumir pouco solvente e apresentar um tempo de extração menos longo do que os outros métodos.

Analisando os resultados obtidos, Furlan (op. cit.) optou pelo método de extração por ultrassom que apesar de fornecer a menor recuperação do contaminante entre os métodos estudados, é superior ao soxhlet no que diz respeito à recuperação de alguns HPA, consumo de solvente menor e um tempo de extração também pequeno.

Souza (2008) buscou otimizar e aplicar uma metodologia para coleta, extração, tratamento dos extratos, separação e qualificação por cromatografia líquida de alta eficiência, dos 16 HPAs prioritários conforme a U.S. EPA, sendo que a metodologia otimizada foi aplicada em amostras coletadas na Represa de São Pedro e suas adjacências localizadas no município de Juiz de Fora/MG. A análise foi

feita em 14 amostras de sedimentos coletadas na Represa de São Pedro e de 3 amostras de solo periférico à rodovia BR-040, também próximas à represa. As porcentagens de recuperação dos compostos obtidos para amostras fortificadas foram satisfatórias. A média de recuperação entre os compostos resolvidos foi de 81,9%, com exceção do naftaleno que apresentou recuperação de 50,9%. Em todos os casos avaliados, o desvio padrão relativo não ultrapassou valor de 30,0% estabelecido como critério. Apenas a amostra de solo coletada a distância mais próxima da rodovia, 10 m, teve compostos fenantreno, fluoranteno e pireno quantificados. Todas as outras amostras apresentaram valores abaixo dos limites de quantificação. As concentrações, expressas em $\mu\text{g.g}^{-1}$ em peso seco, para fenantreno, fluoranteno e pireno nesta amostra foram respectivamente 0,024; 0,027 e 0,040. Portanto, as amostras de solo colhidas a 10 m da rodovia, devido à proximidade da fonte de emissão apresentaram maiores concentrações destes compostos. De acordo com critérios estabelecidos por USF&W, NOAA e CCME, a metodologia analítica implementada mostrou-se eficiente, reproduzível e adequada para análise de HPAs em amostras de solo e sedimento.

Cavalcante et al. (2008) buscou técnicas de extração e procedimentos de *clea-up* para determinação de HPAs em sedimentos. Para o estudo da eficiência na extração de HPAs proveniente de matriz sólida, foi utilizado sedimento estuarino proveniente de estuário Pacoti, o qual é classificado como sem aporte antrópico. Para a comparação entre as técnicas de extrações e procedimentos de *clean-up*, foram usados 30 g (em triplicata) de sedimento seco (liofilizado) e dopados com os 16 HPAs prioritários pela US-EPA (concentração variando de 13,61 a 41,81 $\mu\text{g Kg}^{-1}$). Foi utilizado um cromatógrafo a gás, modelo CG17A-Shimadzu, interfaciado com um detector de ionização por chama (DIC), acoplado com uma coluna DB-5 *J&W Scientific* (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 μm de filme).

Os sistemas de solventes utilizados nas extrações de HPAs apresentaram uma recuperação satisfatória. Em virtude da menor toxicidade e risco ocupacional, o sistema hexano/acetona apresentou mais vantagens frente ao DCM/acetona. As eficiências nas recuperações dos procedimentos de *clean-up* estudados não apresentaram diferenças significativas. Assim, para a determinação de HPA em sedimento estuarino, foi mais vantajoso utilizar a técnica de ultrassom, hexano/acetona como solvente de extração e *clean-up* com hexano e acetato de etila.

Cotta (2009) realizou uma avaliação de solventes de extração por ultrassom usando-se Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) para a determinação de HPAs em solos contaminados. O solo utilizado foi coletado na fazenda Santa Isabel, na Rodovia SP-215, km 140, município de São Carlos, estado de São Paulo. A determinação dos HPAs foi feita por CLAE, utilizando-se um cromatógrafo da marca Shimadzu, com detector UV- Vis, modelo SPD-10A VP, e fluorescência, modelo RF-10A, utilizando uma coluna C-18 (250 x 4,6 mm SS, Wakosil II 5C18AR 5mm, SGE).

Analisando os resultados obtidos, Cotta (op. cit) concluiu que a extração por ultrassom é a melhor relação à extração por Soxhlet, porque apresentou alta eficiência de extração, baixo custo operacional e fácil operação, além de minimizar o uso de solvente e não levar a perdas por evaporação. A acetona foi o melhor solvente entre os três avaliados para a extração dos 17 HPAs em solo, seguida do metanol e da acetonitrila.

Silva et al. (2006) analisou HPAs em solos utilizando agitação ultrassônica, tubo aquecedor/minicondensador e cromatografia gasosa. Uma amostra de solo argiloso, coletado no IAPAR (Instituto Agrônomico do Paraná) em Londrina, foi usada para otimizar o método de extração de HPAs do solo. Este solo foi caracterizado como argiloso (72% argila; 10% silte e 18% areia); 1,58% de matéria orgânica. A extração dos HPAs foi desenvolvida e otimizada usando agitação ultrassônica e DCM, de acordo com o método EPA 3550B. Foram testados diferentes volumes de solvente, massa de solo e tempo de agitação ultrassônica. Para avaliar a recuperação dos HPAs na extração, foi usada a amostra de solo anteriormente caracterizado e contaminado no laboratório com 8 HPAs (spiking). As frações foram concentradas (no sistema tubo aquecedor/mini-condensador), seus volumes completados para 2 mL e os HPAs foram analisados por CG/DIC.

Analisando os resultados, Silva et al. (2006) concluiu que a extração com agitação ultrassônica é rápida comparada a outros métodos extratores, como o de Soxhlet, de baixo custo e pouco consumo de solvente (24 mL), o que não se observa na extração com mesa agitadora. A análise cromatográfica por CG/DIC apresentou boa resolução e sensibilidade para os 16 HPAs, com bom tempo de análise, em média quarenta e quatro minutos. O método de concentração do extrato orgânico através da evaporação de diclorometano usando o tubo aquecedor adaptado a um mini-condensador é um método simples, barato, no qual permite a troca para um solvente conveniente. Este método apresenta baixa perda para os

compostos mais leves como o naftaleno (17%), resolvendo o frequente problema de baixa recuperação dos HPAs de 2 ou 3 anéis no uso de evaporador rotativo ou fluxo de nitrogênio. No processo de purificação do extrato orgânico (*clean-up*), observou-se a necessidade de uma coluna bem empacotada, para evitar rachaduras e perdas dos HPAs e conseqüentemente aumentar a recuperação dos hidrocarbonetos.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 LIMPEZA DO MATERIAL

Para a execução dos procedimentos foram utilizados materiais metálicos, de plástico, vidro ou porcelana previamente tratados em laboratório. Para evitar contaminação das amostras, o que pode levar a falsos resultados, todos os materiais utilizados nas determinações analíticas, foram submetidos a lavagem com detergente alcalino (Extran – Merck), água corrente, água destilada e deionizada, acetona e levados a mufla a 150 °C, com exceção do material volumétrico, que foi seco à temperatura ambiente e depois de frio foi envolvido em filmes de polietileno e guardado em ambiente limpo para evitar contato com poeira ou outros contaminantes.

6.2 REAGENTES E SOLUÇÕES PADRÃO

Todos os reagentes e solventes utilizados foram de grau analítico. O Sulfato de Sódio Anidro foi obtido da Tedia Brasil, enquanto que os solventes foram adquiridos da Sigma Aldrich. Como o objetivo foi analisar traços de compostos através de técnicas cromatográficas, utilizou-se apenas solventes (acetona, metanol e acetonitrila) com alto grau de pureza, grau HPLC de pureza e água ultra pura (Sistema Millipore Direct 3). Os padrões dos HPAs foram adquiridos na empresa Sigma – Aldrich (USA), com pureza de 99,5% - 99,9%.

Os compostos selecionados para análise foram os 16 HPAs listados pela U.S. EPA conforme mostrado na Figura 5.1. As soluções analíticas (padrões de calibração) foram preparados a partir da diluição do padrão MIX de 16 HPAs de 20 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ em Benzeno: DCM na proporção 1:1 v/v. Foi preparada uma solução analítica de trabalho de 10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ e a partir desse padrão foram feitos os padrões de calibração: 0,10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$; 0,25 $\mu\text{g.mL}^{-1}$; 0,50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$; 0,75 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ e 1,0 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. As soluções foram estocadas em ampolas âmbar e lacradas, as quais foram abertas apenas no momento de uso e posteriormente lacradas. Todas as soluções foram mantidas em refrigerador a temperaturas abaixo de 0°C.

6.3 AMOSTRAGEM

6.3.1 Coleta das amostras de sedimento

A Planície Costeira Bragantina (NE do Pará) abrange a faixa costeira do município de Bragança, que se estende da ponta do Maiaú até a foz do Rio Caeté, perfazendo cerca de 1.570 Km² (SOUZA FILHO et al., 2004). A construção da estrada PA-458 no interior dos manguezais causou o represamento da água, provocando, assim, a formação de uma lagoa artificial, denominada Lagoa Salina (SOUZA FILHO, 2000). Para a realização do trabalho foi selecionado dois pontos dentro da Lagoa Salina (Figura 6.1). A amostra foi obtida a partir de testemunhos (0,5 m de comprimento), durante o período pouco chuvoso.

Figura 6.1 – Imagem com a localização dos pontos de coleta de sedimentos. Notar a esquerda a rodovia que liga a Cidade de Bragança a Praia de Ajuruteua.



Fonte: Google Earth (2012).

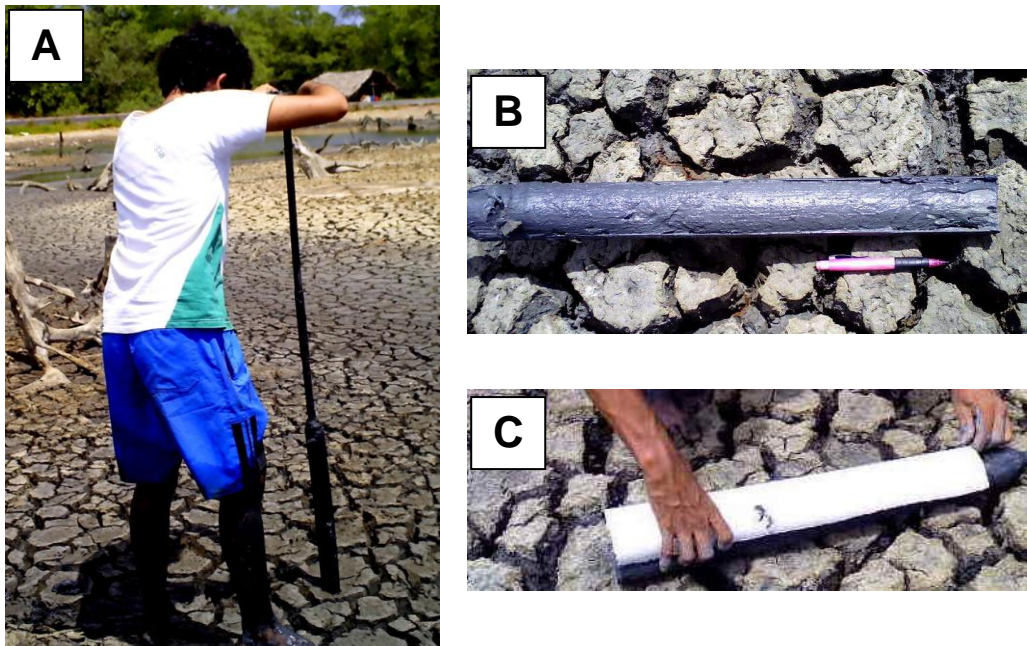
As coordenadas geográficas dos pontos amostrados foram obtidas com auxílio de um receptor tipo GPS (Global Positioning System) modelo GPS GARMIN's © III Plus TM. Os valores das coordenadas dos pontos amostrais são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Coordenadas Geográficas dos pontos de coleta.

PONTO	LATITUDE	LONGITUDE
P1	0° 53' 55"	46° 40' 08"
P2	0° 53' 56"	46° 40' 09"

Os procedimentos de coleta e manipulação das amostras foram realizados no sentido de preservar a integridade do material coletado. Para a retirada dos sedimentos de fundo foi utilizado um testemunhador semi-cilíndrico de aço-carbono (Figura 6.2 A), com capacidade para coletar testemunhos de até 50 cm de comprimento e 8 cm de diâmetro (Figura 6.2 B).

Figura 6.2 – Coleta de amostras: (A) Testemunhador semi-cilíndrico de aço-carbono; (B) Amostra de testemunhos; (C) Embalagem de armazenamento, tubos de PVC.



6.3.2 Preparação das amostras

Em campo, os testemunhos foram acomodados em tubos de PVC (Figura 6.2 C) previamente cortados e identificados, em seguida envoltos em filmes de polietileno.

No laboratório os testemunhos foram divididos em três partes (topo, meio e base). Em seguida as amostras foram lavadas para a retirada do Na e Cl, sendo que

a lavagem das amostras foi realizada no laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará. Após a lavagem as amostras foram colocadas em um Becker com 150 mL de água destilada. Cada amostra foi então submetida a um banho de ultrassom (duração de 10 minutos). Em seguida as amostras foram submetidas à centrifugação (três vezes com 2.000 rotações/min.) por 10 minutos. Metade de cada amostra foi acondicionada em recipientes de alumínio identificada e conservada em freezer (4°C), e outra metade foi separada para liofilização.

6.4 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS

As análises granulométricas foram realizadas no laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará. As amostras de sedimento foram desagregadas em grau e pistão de ágata. Em seguida foram pesados 20 g de cada amostra, que foram colocados em um Becker com 100 mL de água destilada. Cada amostra foi então submetida a um banho de ultrassom (dez vezes com duração de 4 minutos) e peneirada a úmido, utilizando uma peneira de aço inox com 0,062 mm (250 mesh) de abertura de malha. Esse procedimento foi escolhido para separar a fração fina (silte+argila) da fração areia fina já que o sedimento apresentava uma textura essencialmente lamosa.

A separação da fração silte foi realizada por centrifugação (1.000 rotações/min.) durante 2 minutos. A fração argila foi também separada por centrifugação (2.000 rotações/min) por 10 minutos, sendo que em algumas amostras foi utilizado o pirofosfato de sódio para evitar floculação. Para retirar o excesso de pirofosfato de sódio, as amostras foram três vezes lavadas e centrifugadas. Ao final, as amostras foram levadas para a estufa a 80°C e pesadas.

6.5 ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

As análises por difração de raios X foram realizadas no laboratório de Difração e Raios X do Instituto de Geociências. Os minerais presentes nos sedimentos foram determinados por Difração de Raios X, método do pó, (DRXP) em amostra total. Para a caracterização mineralógica da fração argila, foram realizadas

análises em lâminas orientadas que passaram por tratamentos segundo a metodologia proposta por Reynolds e Moore (1992).

Utilizou-se um difratômetro de raios X da marca PANalytical, modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), com Goniômetro PW 3050/60 (Theta/Theta), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60Kv e com tubo de raios X cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1$ 1,540598 Å). A aquisição de dados dos registros foi obtida com o software *X'Pert Data Collector*, versão 2.1^a, e o tratamento dos dados com o software *X'Pert HighScore*, versão 2.1b, também da PANalytical. O intervalo de varredura foi de 5° a 65°, em função de aparecerem, nesse intervalo, os principais picos dos minerais.

6.6 ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC)

As análises de carbono orgânico total nas amostras foram realizadas no laboratório de Análises Químicas do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará. Foi utilizado o método de Strickland & Parsons (1972) modificado por Gaudette et al. (1974), conforme descrito abaixo.

Pesaram-se 0,3 g de sedimento seco à temperatura ambiente e adicionou-se uma solução oxidante de dicromato de potássio, ácido sulfúrico e ácido fosfórico e a solução foi aquecida a 100°C em chapa aquecedora durante 30 min. Depois de resfriada, a solução foi diluída a aproximadamente 200 mL com água deionizada, adicionou-se o indicador (difenilamina) e a solução foi então titulada com sulfato ferroso amoniacal. A titulação mede a quantidade de Cr que não foi reduzida pela matéria orgânica.

As análises foram feitas em duplicatas tomando-se a média como valor final. Os resultados são apresentados em porcentagem (%) de carbono orgânico por peso seco de sedimento.

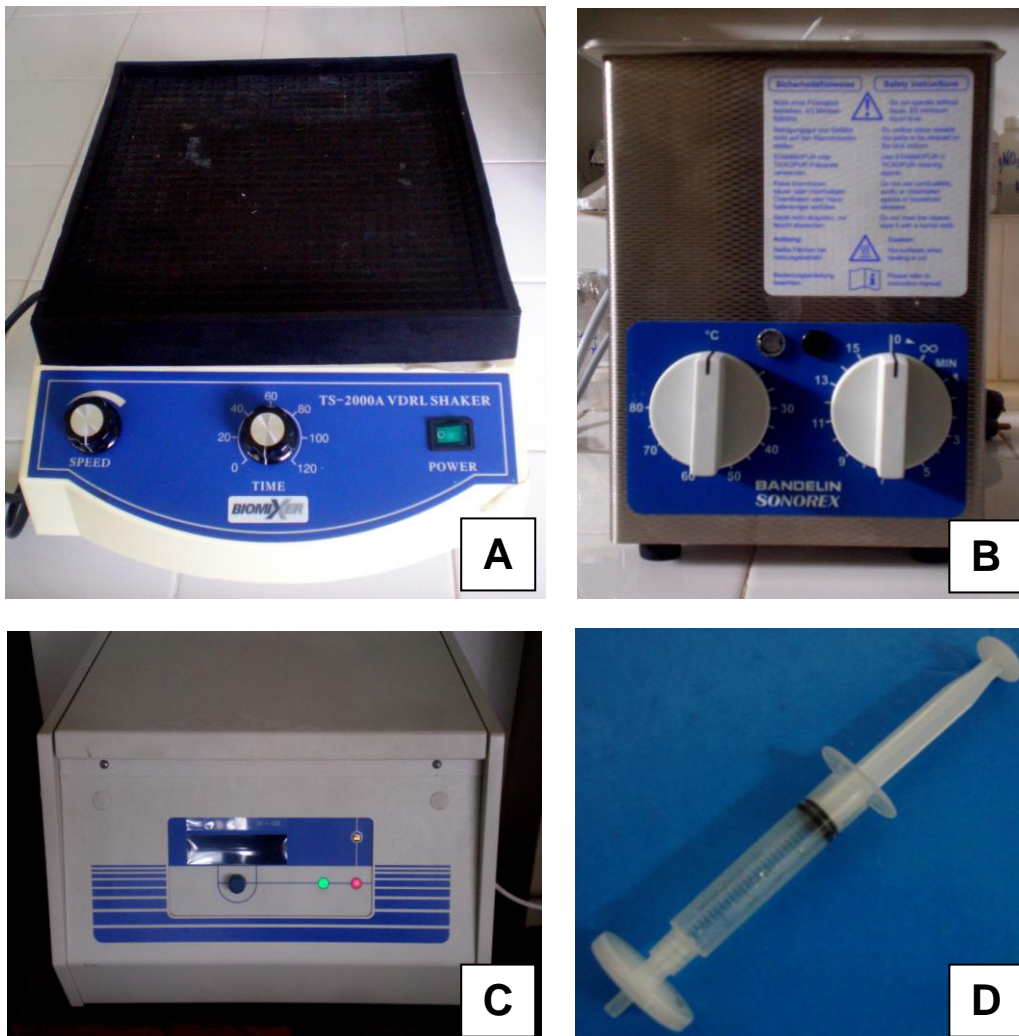
6.7 EXTRAÇÃO de HPAs DA AMOSTRA

Para a avaliação do método de extração foi utilizada amostra de sedimento como matriz, onde foi selecionado a base do testemunho do Ponto 1 (1B), adicionando-se soluções padrão de concentração conhecida dos HPAs. Essa matriz

foi, então, submetida ao mesmo procedimento analítico para a amostra real, sendo avaliada a porcentagem de recuperação do método e o desvio padrão relativo.

Para o método de extração de HPAs foi utilizado mesa agitadora marca BIOMIXER modelo TS 2000A (Figura 6.3A), banho ultrassom da marca Bandelin SONOREX (Figura 6.3B), centrífuga marca Sigma 6-15, laboratory centrifuges (Figura 6.3C) e filtrado em filtro Minisart RC 15 de 15 mm de diâmetro e 0,45 µm de porosidade da marca Sartorius Stedim, utilizando seringa de 5 mL (Figura 6.3D).

Figura 6.3 – Equipamentos utilizados na extração dos HPAs: Mesa Agitadora (A); Ultrassom (B); Centrífuga (C) e Filtro Minisart (D).



Para os testes de extração foi utilizado amostras de sedimento seco (liofilizado) que foram acondicionadas em frascos de vidro âmbar de 40 mL. As amostras foram fortificadas com um padrão de HPAs, que permaneceram por 24 h em contato com a amostra de sedimento. Após esse tempo, o processo de extração teve início. As seguintes variáveis foram testadas: tempo de banho de ultrassom (10, 15, 20 minutos) e solventes (acetonitrila, metanol e acetona).

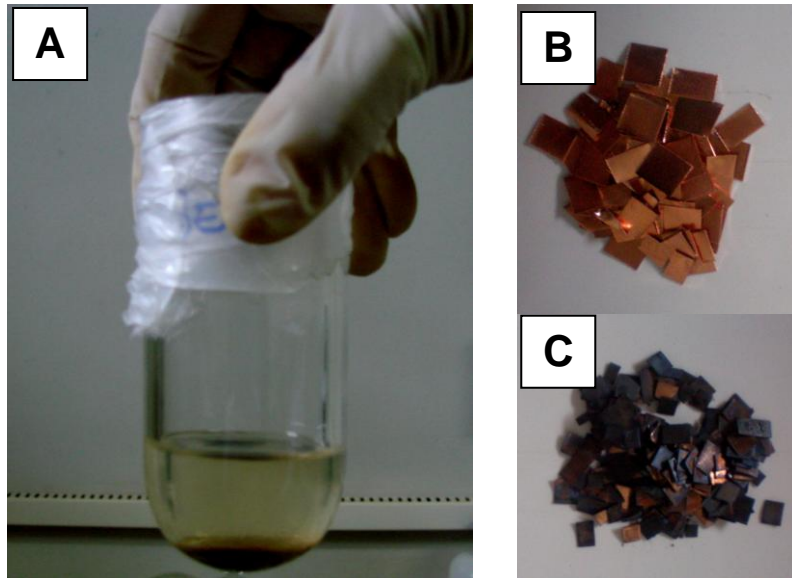
Para o teste do branco das amostras foi selecionada uma alíquota da amostra de referência (PB). A amostra selecionada foi aquecida a 100-110 °C por 24 h em estufa, para eliminação de qualquer interferente presente. Da amostra seca e artificialmente umedecida foram pesados (2 g).

Foram pesados em balança analítica 2 g do sedimento e 2 g de sulfato de sódio anidro que foram acondicionadas em frascos de vidro de 40 mL. As amostras foram fortificadas com 200 µL de um padrão de 80 µg.mL⁻¹, permanecendo por 24h em contato com o sedimento. Após esse tempo foi acrescentado 20 mL do solvente. Os frascos foram lacrados e levados a mesa agitadora por 30 minutos, em seguida os extratos foram submetido ao banho de ultrassom. O extrato obtido foi centrifugado por 20 minutos a 2000 rpm e o líquido sobrenadante (Figura 6.4A) foi recolhido com auxílio de pipeta Pasteur para frascos de vidro de 40 mL.

Em seguida foi feito a extração do enxofre através do uso de pequenas lâminas de cobre ativadas (Figura 6.4B), que foram colocadas dentro de frascos de vidro com os extratos, lacrados e levados para a mesa agitadora por 40 minutos. Deste modo, eliminou-se a possível presença de derivados de enxofre, compostos interferentes nas análises cromatográficas, fazendo-os precipitar na forma de sulfeto de cobre (Figura 6.4C).

Após a eliminação de enxofre, o extrato foi filtrado em filtro Minisart RC 15 de 15 mm de diâmetro e 0,45 µm de porosidade da marca Sartorius Stedim e com o auxílio de uma pipeta o extrato foi colocado num frasco de vidro âmbar e armazenado em refrigerador a 4°C para posterior análise.

Figura 6.4 – Líquido sobrenadante – **(A)** extrato contendo os HPAs; **(B)** Lâminas de Cobre e **(C)** Sulfeto de Cobre sobre as lâminas de cobre ativado.



6.8 ESTUDO DE RECUPERAÇÃO DAS AMOSTRAS FORTIFICADAS

A recuperação dos métodos de extração testados foi avaliada mediante a extração e análise da amostra de sedimento (amostra 1B). Cada método de extração foi testado e teve como objetivo a avaliação do tempo de extração, utilizando o ultrassom, e a avaliação do solvente (acetona, metanol e acetonitrila). O fator de recuperação (%R) foi calculado subtraindo-se a concentração determinada na amostra adicionada (C_2) da concentração determinada na amostra não adicionada (C_1), dividindo-se pela concentração adicionada (C_3), multiplicando-se por 100, conforme Equação 1.

$$\%R = (C_2 - C_1 / C_3) \times 100 \quad (1)$$

6.9 – ESTUDO DE SEPAÇÃO POR CLAE

A metodologia para a separação dos HPAs foi otimizada em um Cromatógrafo a Líquido de Alta Eficiência (CLAE), com programa específico para aquisição dos dados e integração dos picos obtidos (CHROMELEON vs. 6.9). O cromatógrafo DIONEX, modelo ULTIMATE 3000, equipado com amostrador automático, injetor do

tipo universal, detector de UV e Arranjo de Diodos da DIONEX do Laboratório de Cromatografia do Instituto de Geociências (Figura 6.5).

Figura 6.5 – Cromatógrafo modelo ULTIMATE 3000 da DIONEX (CLAE).



Para os estudos de separação foi empregada uma coluna de fase reversa, C-16 (Acclaim PA, de 5 μm de poro e 250x4,6 mm). As injeções dos extratos de amostras e soluções analíticas (20 μL) foram realizadas com amostrador automático tipo universal e foi utilizado um detector de múltiplos comprimentos de onda (MWD). A temperatura de trabalho foi de 25 $^{\circ}\text{C}$, com fluxo de 0,6 e 2 mL/min.

6.10 AVALIAÇÃO DO MÉTODO OTIMIZADO

6.10.1 Curva Analítica

A identificação dos compostos foi baseada nos respectivos tempos de retenção para injeção de padrões externos de HPA, bem como comparação dos sinais obtidos em comprimentos de onda de 254 nm e 263 nm. Para a qualificação dos compostos foram feitas curvas analíticas a partir da mistura de padrões de HPAs. Foram injetados 20 μL das soluções padrões de trabalho da mistura dos 16 HPAs na faixa de concentração de 0,1 a 1,00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ diluídos a partir do MIX HPA-20 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e solvente (0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$). Para construção da curva analítica foram utilizados os níveis

de concentração dentro da faixa de linearidade do detector e faixa estimada para os níveis de concentração das amostras (0,0 e 0,80 $\mu\text{g.mL}^{-1}$). A avaliação das curvas analíticas para cada composto foi associada ao coeficiente de Pearson (r), que deve ser igual ou superior a 0,995 (SERICANO, 1998).

6.10.2 Limites de Detecção e Limites de Quantificação

O limite de detecção (LD) foi determinado por meio da análise de amostras com concentrações conhecidas (ou padrões) do analito de interesse para estabelecer a concentração mínima na qual o analito pode ser detectado.

O limite de quantificação (LQ) foi determinado pela análise de amostras com concentrações conhecidas do analito que pode ser quantificado com precisão.

O LD e o LQ foram estabelecidos mediante a análise de 5 replicas da amostra (2 g) fortificada com 0,8 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ do MIX HPA-20 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. O limite de detecção foi calculado como 3 vezes o desvio padrão da análise e o limite de qualificação em 10 vezes o desvio padrão (RIBANI et al., 2004). Segundo as Equações 2 e 3:

$$\text{LD} = 3 \times \sigma \quad (2)$$

$$\text{LQ} = 10 \times \sigma \quad (3)$$

Onde:

LD = limite de detecção

LQ = limite de quantificação

σ = desvio padrão

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 ESTUDO DE SEPARAÇÃO DOS HPAs POR CLAE

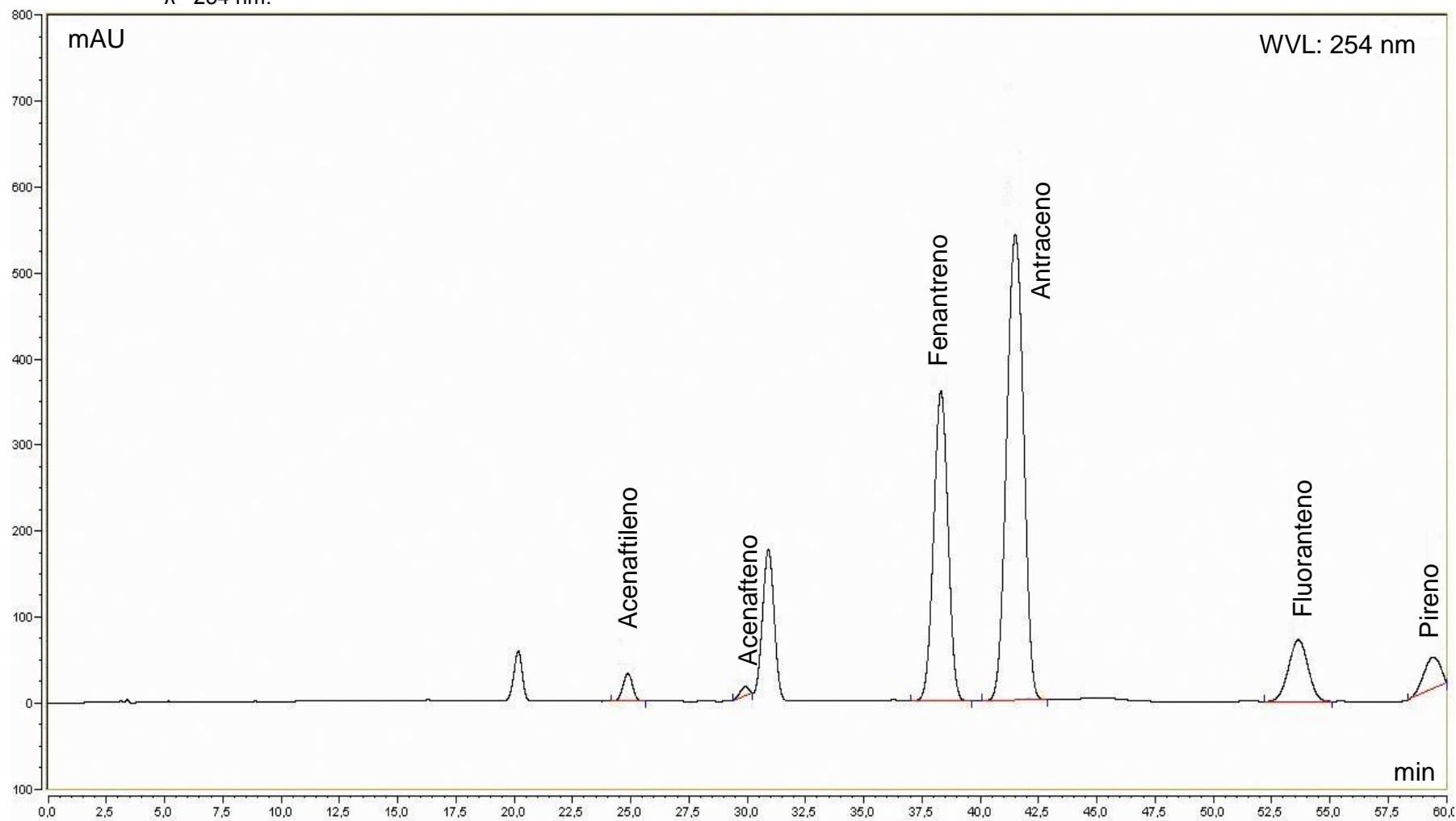
Na literatura, encontra-se uma série de condições para a análise de HPAs por cromatografia líquida. Dentre as colunas comerciais, foi utilizada uma coluna cromatográfica com fase reversa (C-16). Para a análise dos compostos é desejável estabelecer condições de análise que promovam a melhor separação, em termos de resolução e eficiência. Foram testadas primeiramente as condições de separação por eluição isocrática e em seguida por gradiente. A melhor separação dos picos cromatográficos foi testada através das diferentes misturas da fase móvel e da temperatura da coluna cromatográfica. O sistema de solvente escolhido para os testes foi uma mistura acetonitrila/água para a fase móvel.

7.1.1 Eluição Isocrática

Foram testadas as condições isocráticas com fase móvel composta de acetonitrila (ACN) e água: 60%, 68%, 70%, 72% e 75% de ACN. As condições de menor força de eluição, 60%, 65%, 70%, 72% de ACN apresentou tempo de separação muito longo (ANEXO A).

Nenhum dos métodos isocrático testados foi eficiente, mas as condições de maior eluição (75% de ACN) apresentou um tempo de retenção consideravelmente pequeno em relação aos demais (Figura 7.1).

Figura 7.1 – Cromatograma em modo isocrático de uma solução padrão mistura HPAs. Fase móvel ACN/água (75:25), fluxo 2 ml/min, detecção, $\lambda = 254$ nm.

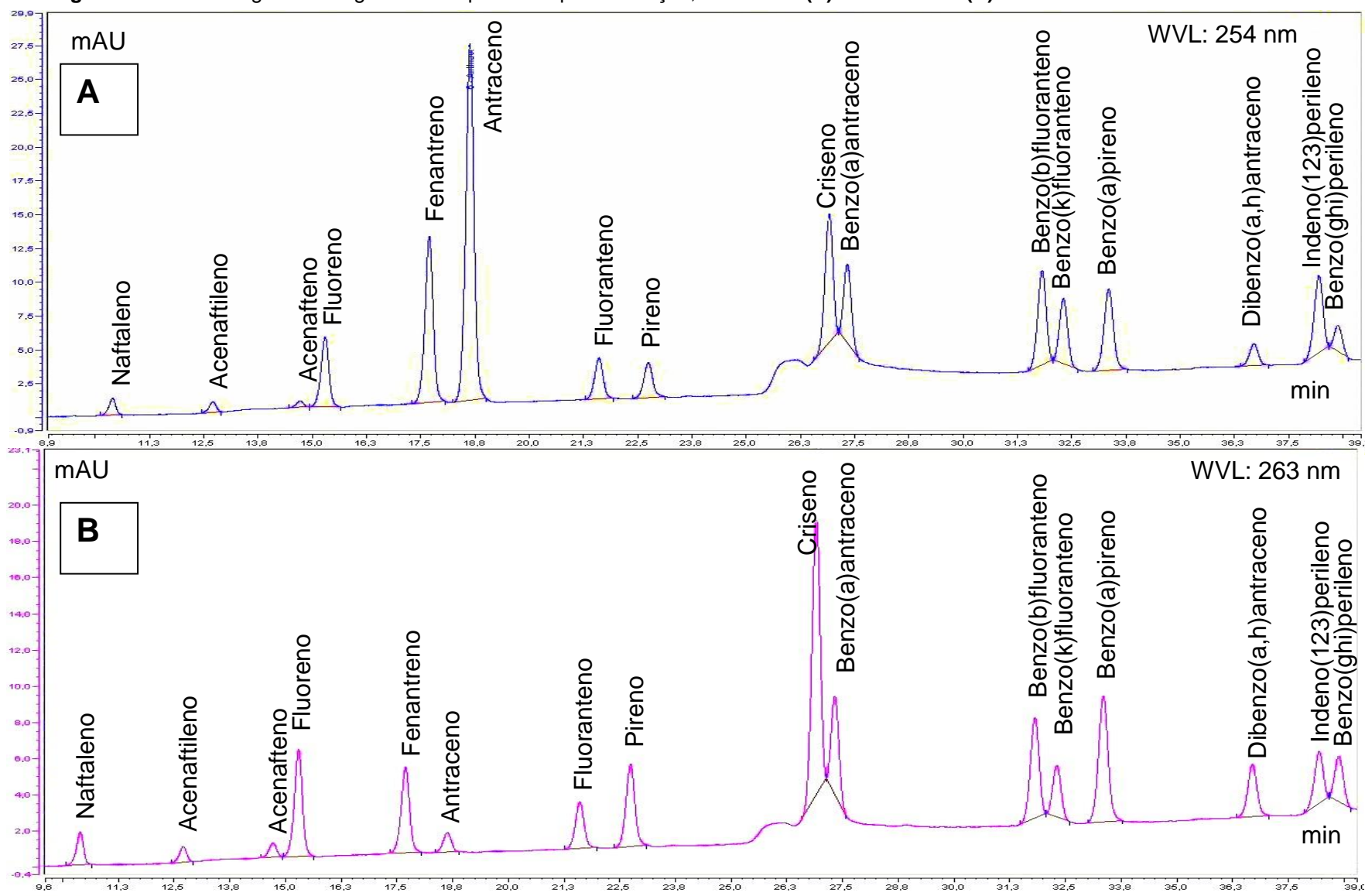


7.1.2 Eluição Gradiente

No intuito de melhorar a separação e o tempo de retenção dos HPAs, foram realizados experimentos com o emprego de eluição por gradiente. As condições iniciais para separação por gradiente foram estabelecidas pelo gradiente exploratório, uma ferramenta muito útil para calcular as condições iniciais de separação por gradiente.

A execução do gradiente exploratório consistiu na variação linear da proporção de acetonitrila, partindo de 50% até atingir 85% em 50 minutos de análise (Figura 7.2). Com a obtenção do cromatograma nestas condições, determinou-se o tempo de retenção do primeiro e do último composto (Naftaleno e Benzo(ghi)perileno) a eluir no teste de gradiente exploratório.

O gradiente usado partiu de 50% ACN que permaneceu fixo por 5 minutos e depois foi lentamente aumentando a percentagem de ACN até atingir o valor de 85% em 50 minutos de análise (Figura 7.2). Após obter o cromatograma nestas condições, determinou-se o tempo de retenção do primeiro e do último composto a eluir no teste de gradiente exploratório. O tempo de retenção dos 16 HPAs ficou entre 10,4 (naftaleno) e 38,7 minutos (benzo(ghi)perileno). Ao testar este gradiente, todos os compostos foram detectados (Figura 7.2).

Figura 7.2 – Cromatogramas do gradiente exploratório para detecção, $\lambda = 254$ nm (A) e em 263 nm (B).

7.1.3 Condição otimizada para análise no CLAE

Após os experimentos anteriormente descritos (eluição isocrática/eluição por gradiente), a melhor condição para análise dos HPAs foi:

Coluna:	Fase reversa, C-16 (Acclaim PA, 250x 4,5 mm I.D. e partículas de 5 µm)
Fase móvel:	Acetonitrila/água
Fluxo:	2 mL/min
Detection:	UV. 254 e 263 nm
Temperatura:	30°C

A Tabela 7.1 apresenta os parâmetros cromatográficos e a respectiva ordem de eluição obtidos para análise dos 16 HPAs na melhor condição encontrada para análise. Os valores de simetria variaram de 0,78 a 1,11 e mostram-se em conformidade com a faixa de valores aceitáveis (0,9 a 1,3) descrita por Snyder (1997).

A resolução do par de compostos ficou entre 1,19 para o Indeno(123)pireno e 12,86 para o Benzo(a)antraceno, enquanto que o tempo de retenção situou-se entre 10,44 min. para o Naftaleno e 38,79 min. para o Benzo(ghi)perileno, considerando todos os compostos estudados.

Tabela 7.1 – Parâmetros de separação obtidos para os HPAs (MIX HPA 0,5 µg.mL⁻¹).

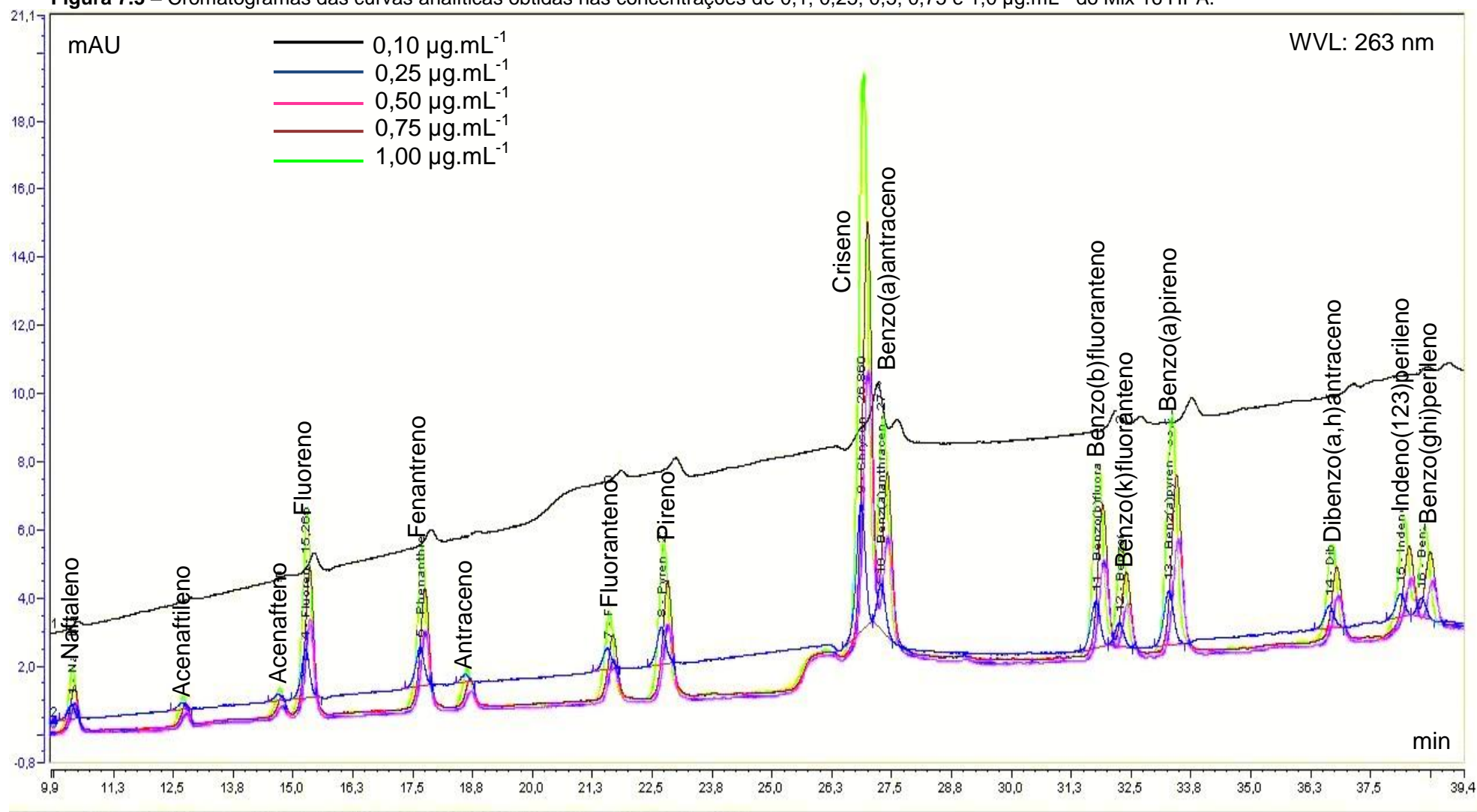
HPAs	Tempo de retenção (min)	Resolução	Simetria
Naftaleno	10,44	8,13	0,84
Acenaftileno	12,76	6,53	0,87
Acenafteno	14,77	1,80	0,90
Fluoreno	15,35	7,20	0,93
Fenantreno	17,77	2,76	0,92
Antraceno	18,71	8,62	0,95
Fluoranteno	21,69	3,17	0,92
Pireno	22,83	11,65	1,06
Criseno	27,01	1,21	0,87
Benzo(a)antraceno	27,42	12,86	1,06
Benzo(b)fluoranteno	31,93	1,35	0,90
Benzo(k)fluoranteno	32,43	2,79	1,01
Benzo(a)pireno	33,48	8,52	0,96
Dibenzo(a,h)antraceno	36,82	3,87	0,87
Indeno(123)perileno	38,35	1,19	0,78
Benzo(ghi)perileno	38,79	-	1,11

7.1.4 Avaliação do método otimizado

7.1.4.1 Curva Analítica

Os cromatogramas das curvas analíticas são mostrados na Figura 7.3. Foi preparado e injetado cinco réplicas de cada nível de concentração da curva de calibração. Os gráficos representam a média aritmética dos valores das cinco curvas autênticas dos HPAs. Os coeficientes de correlação para os 16 HPAs resolvidos variaram entre 0,9152 e 1,0 com exceção do fluoreno que apresentou um valor muito baixo (0,1868) (Tabela 7.3). Na figura 7.4 os diagramas mostram as curvas analíticas para os 16 compostos resolvidos conforme a ordem de eluição.

Figura 7.3 – Cromatogramas das curvas analíticas obtidas nas concentrações de 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ do Mix 16 HPA.



7.1.4.2 Repetibilidade do Procedimento de Injeção

A repetibilidade do procedimento de injeção (Tabela 7.2) foi avaliada através de cinco injeções do extrato da amostra (2 g) fortificada com $0,50 \mu\text{g.mL}^{-1}$ do MIX HPA $20 \mu\text{g.mL}^{-1}$.

Os valores de concentração expressos nas tabelas referem-se à concentração da solução final obtida e injetada no cromatógrafo.

O desvio padrão para 2 g de amostra fortificada com $0,50 \mu\text{g.mL}^{-1}$ variou entre 0,003 (pireno) a 0,085 (dibenzo(a,h)antraceno).

Tabela 7.2 – Teste para a repetibilidade, obtido após cinco injeções consecutivas de uma amostra de sedimento fortificada com 0,5 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ do Mix 16 HPAs. Coeficiente de correlação (r); desvio padrão; limite de detecção (LD) e qualificação (LQ).

HPAs	Concentração média obtida	Desvio Padrão	LD (mg/kg)	LQ (mg/kg)	r
Naftaleno	0,46	0,003288	0,009865	0,032883	1
Acenaftileno	0,51	0,008873	0,02662	0,088733	1
Acenafteno	0,53	0,006637	0,019912	0,066372	1
Fluoreno	0,46	0,003915	0,011745	0,039149	1
Fenantreno	0,45	0,003705	0,011115	0,037051	1
Antraceno	0,46	0,00397	0,011911	0,39703	1
Fluoranteno	0,45	0,007359	0,022078	0,073593	1
Pireno	0,43	0,003196	0,009587	0,031958	0,99
Criseno	0,49	0,005485	0,016454	0,054848	1
Benzo(a)antraceno	0,52	0,011027	0,033081	0,110271	1
Benzo(b)fluoranteno	0,45	0,004158	0,012473	0,041578	1
Benzo(k)fluoranteno	0,43	0,069464	0,208393	0,694645	1
Benzo(a)pireno	0,45	0,004969	0,014907	0,049691	1
Dibenzo(a,h)antraceno	0,46	0,085036	0,025511	0,085036	0,91
Indeno(123)perileno	0,52	0,013534	0,040602	0,135339	1
Benzo(ghi)perileno	0,39	0,071479	0,214438	0,714793	1

Figura 7.4-A – Curvas analíticas obtidas na condição otimizada para naftaleno (A), acenaftileno (B), acenafteno (C), fluoreno (D), fenantreno (E) e antraceno (F). Todas as curvas foram preparadas nas concentrações de 0,1; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ do Mix 16 HPA.

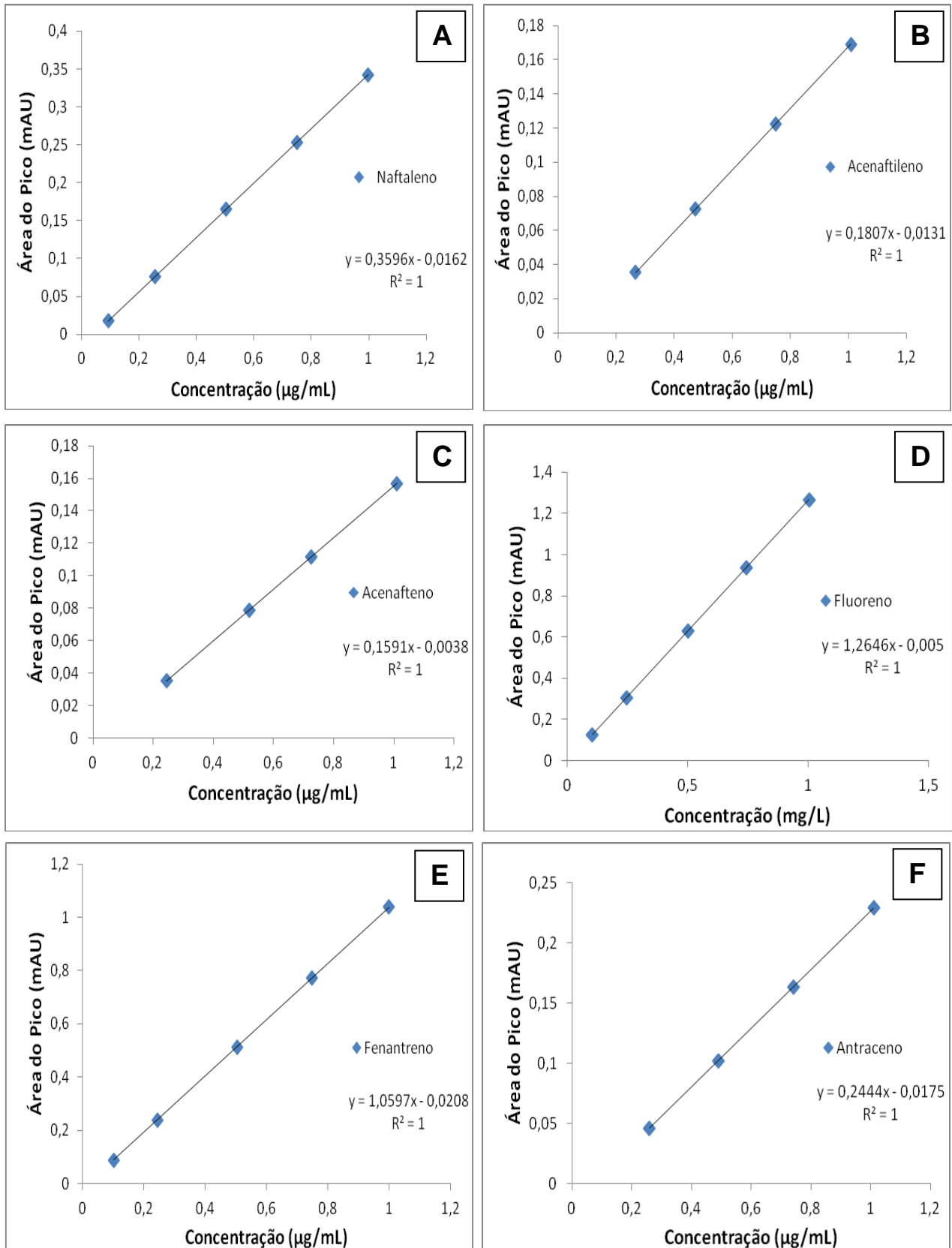


Figura 7.4-B – Curvas analíticas obtidas na condição otimizada para fluoranteno (**G**), pireno (**H**), criseno (**I**), benzo(a)antraceno (**J**), benzo(b)fluoranteno (**K**) e benzo(k)fluoranteno (**L**). Todas as curvas foram preparadas nas concentrações de 0,1; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ do Mix 16 HPA.

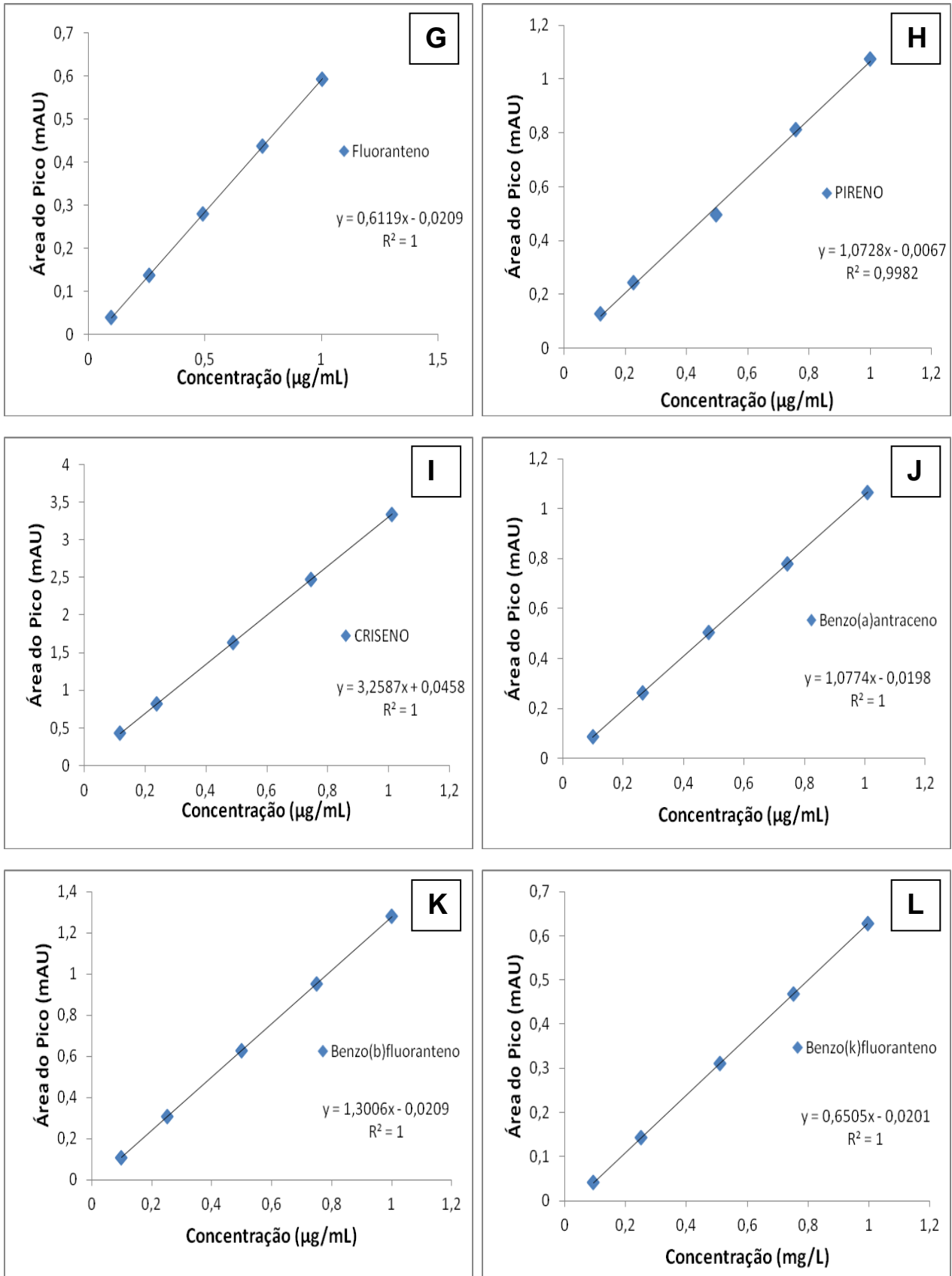
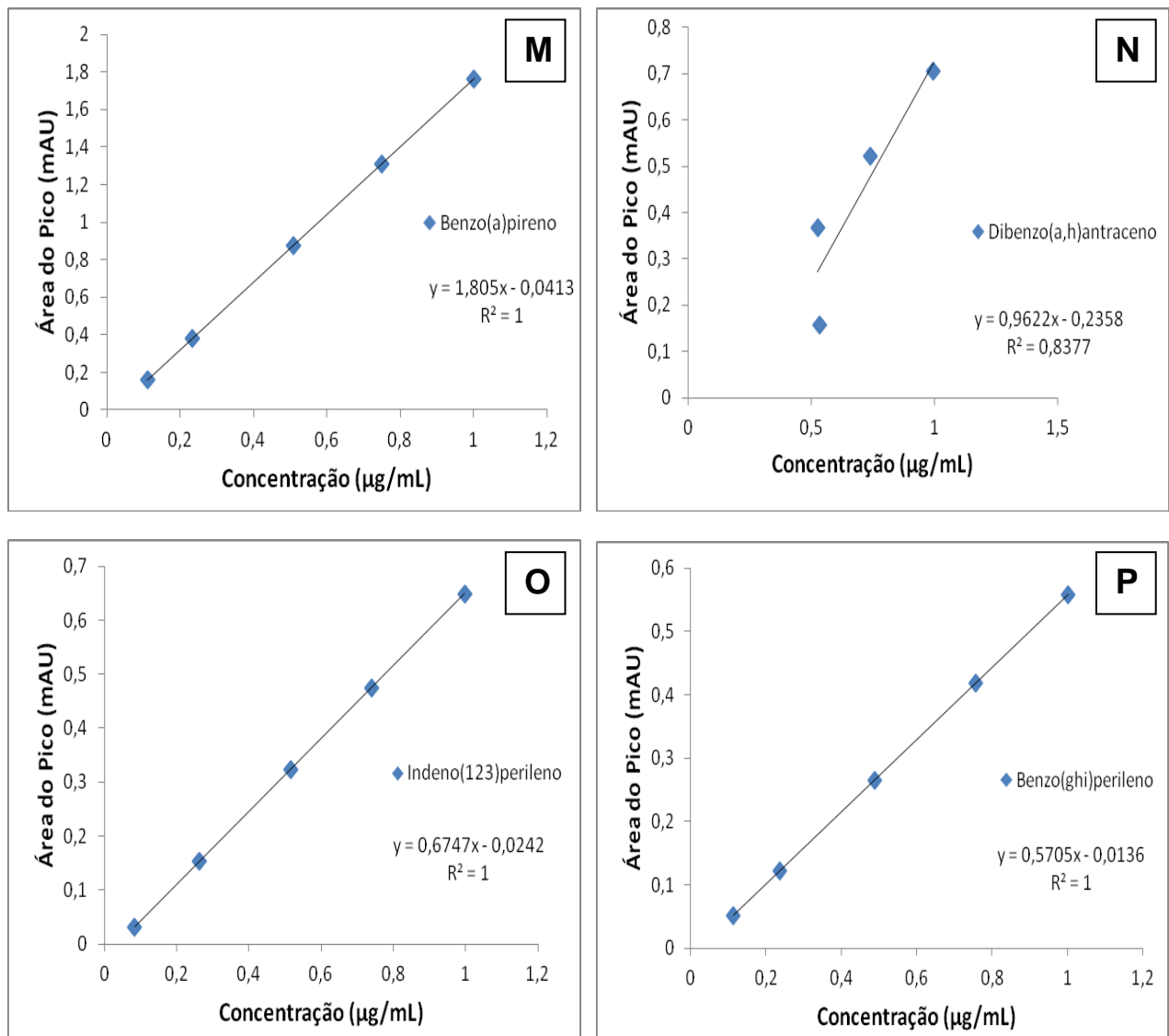


Figura 7.4-C – Curvas analíticas obtidas na condição otimizada para benzo(a)pireno (**M**), dibenzo(a,h)antraceno (**N**), indeno(123)perileno (**O**) e benzo(ghi)perileno (**P**). Todas as curvas foram preparadas nas concentrações de 0,1; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ do Mix 16 HPA.



7.1.4.3 Limite de Detecção e Quantificação para o Método

Os valores dos limites de detecção (LD) e limite de quantificação do método (LQ), foram calculados para matriz de sedimento através da fortificação de 2 g de amostra com $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ do MIX HPA $20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 7.2. Os valores de LD variaram entre $0,0096 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a $0,2145 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, enquanto os valores de LQ variaram de $0,0319 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a $0,7148 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

7.1.5 Seleção do tempo de ultrassom para a extração

Como individualmente os HPAs podem estar presentes no solo em níveis de ng.g^{-1} , poucas matrizes podem ser determinadas diretamente sem interferentes sérios. Então, uma extração eficiente, pré-concentração e *clean-up* das amostras são operações imprescindíveis para a determinação de HPAs.

A extração por ultrassom foi escolhida em relação à extração por Soxhlet, porque apresenta alta eficiência de extração, baixo custo operacional, fácil operação, minimiza o uso de solvente, não leva a perdas por evaporação, além de ser realizada com várias amostras ao mesmo tempo e rapidamente, tendo como desvantagem o gasto de energia.

Foram testados três diferentes tempos de ultrassom: 10, 15 e 20 minutos, com três diferentes solventes (acetonitrila, metanol e acetona).

Tabela 7.3 – Percentual de recuperação (%) obtidos para teste com a amostra 1B fortificada com $0,8 \mu\text{g.mL}^{-1}$ do padrão de HPA.

HPAs	ULTRASSOM (min.)								
	Acetona			Metanol			Acetonitrila		
	10	15	20	10	15	20	10	15	20
Naftaleno	130	157	125	137	125	123	150	71	121
Acenaftileno	146	125	100	111	112	112	62	71	101
Acenafteno	40	62	92	112	112	111	87	77	102
Fluoreno	132	162	112	125	125	107	5	67	110
Fenantreno	152	150	112	133	132	117	72	71	117
Antraceno	143	137	111	125	125	108	125	65	108
Fluoranteno	165	148	112	130	132	112	70	75	117
Pireno	ND	152	115	112	127	107	125	75	115
Criseno	111	87	63	85	87	77	65	65	95
Benzo(a)antraceno	77	45	78	91	92	75	90	102	91
Benzo(b)fluoranteno	ND	125	81	78	71	ND	54	ND	73
Benzo(k)fluoranteno	91	45	50	76	87	58	125	116	92
Benzo(a)pireno	147	125	107	105	100	78	105	58	96
Dibenzo(a,h)antraceno	145	16	108	88	85	60	62	66	105
Indeno(123)perileno	113	100	66	57	56	55	56	58	ND
Benzo(ghi)perileno	61	23	41	41	42	16	70	85	ND

A eficiência na recuperação dos HPAs foi equivalente para todos os solventes testados e o melhor tempo de extração foi de 20 minutos, onde a recuperação variou entre 41% e 125% (destaque na Tabela 7.3). Valores de recuperação admissíveis devem estar entre 80% e 120% (RIBANI et al., 2004). Os melhores resultados foram encontrados para os HPAs de massas molares intermediárias.

Os resultados de recuperação para os tempos de 10 e 15 minutos foram bastante variáveis. Uma das explicações possíveis para os baixos valores de recuperação do método pode ser a adsorção dos HPAs adicionados ao material particulado presente na fase aquosa e/ou à parede do frasco de vidro da amostra. Pode-se concluir que o material particulado, possivelmente, foi um dos fatores que contribuiu para os baixos percentuais de recuperação obtidos no estudo da exatidão do método.

7.1.6 Seleção de Solvente para a Extração

A fim de evitar perdas dos HPAs mais voláteis e aumentar a eficiência de extração, uma seleção apropriada dos solventes foi empregada para otimizar o procedimento de extração dos 16 HPAs. Para tanto, foram escolhidos como solvente extrator acetona, metanol e acetonitrila. Foi avaliada a porcentagem de recuperação dos HPAs utilizando-se solventes com diferentes polaridades.

A Tabela 7.4 mostra a concentração dos 16 HPAs na amostra de sedimento de mangue aplicando-se o método proposto. Foi possível observar que as mais elevadas eficiências de extração para a maioria dos 16 HPAs, em relação aos três solventes utilizados, foram obtidas usando acetona, exceto para o Acenafteno, Benzo(a)antraceno e Benzo(k)fluoranteno.

A ordem de eficiência de extração para a maioria dos 16 HPAs dopados na base do testemunho 1 (1B) foi acetona>metanol>acetonitrila. Como o solvente acetonitrila/água foi o solvente usado na fase móvel e levando-se em conta que o solvente miscível com a fase móvel é o melhor para a solução de injeção final, então foi selecionada a acetona como o solvente de extração.

Na avaliação do branco, ou seja, uma análise completa utilizando-se apenas o sedimento calcinado como matriz na extração, não foi identificado nenhum interferente do solvente ou do sedimento que poderiam coeluir com os compostos de interesse.

7.1.7 Técnica otimizada para extração de HPAs em sedimentos

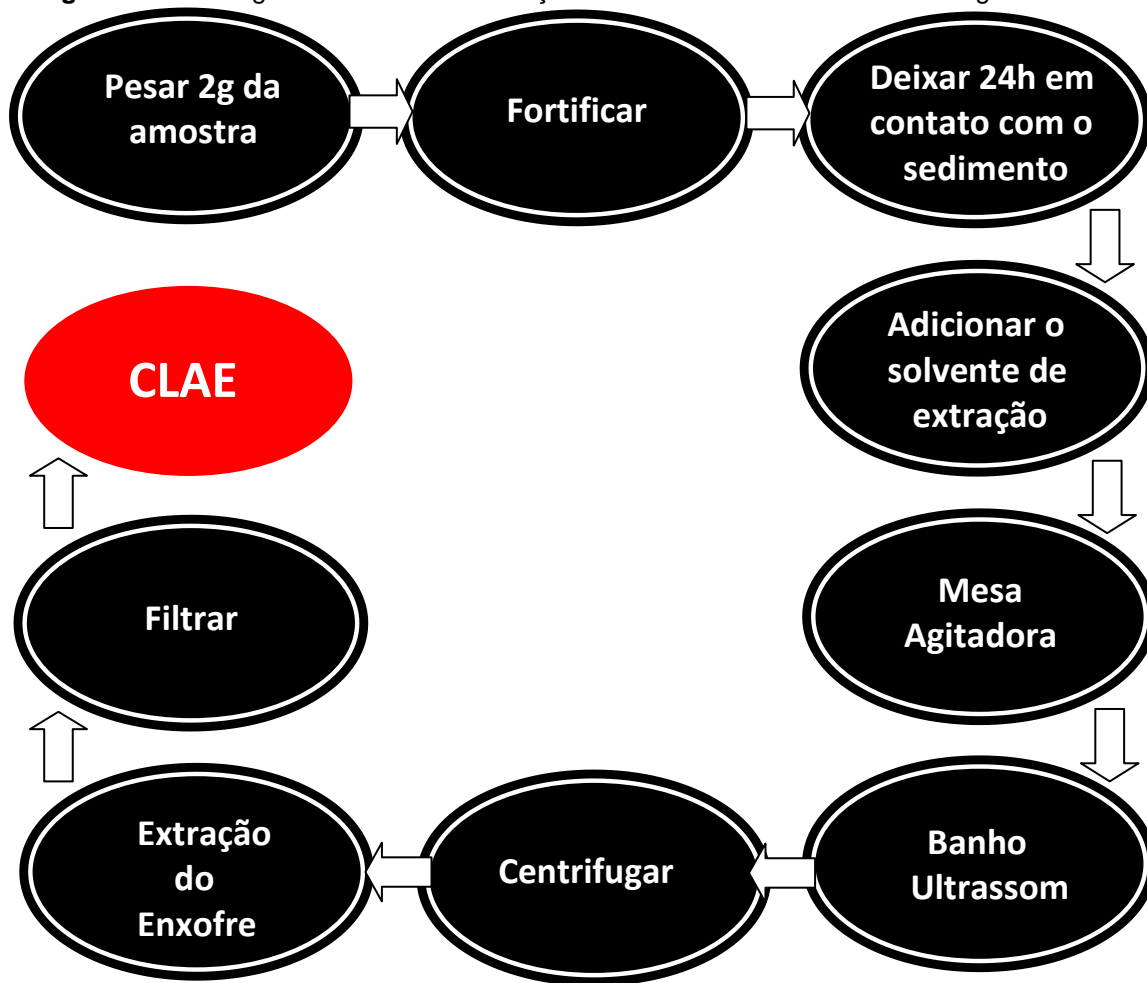
Foram pesados 2 g de sedimento e 2 g de sulfato de sódio anidro que foram acondicionadas em frascos de vidro de 40 mL. As amostras foram fortificadas com 200 µL de um padrão de 80 µg.mL⁻¹, permanecendo por 24 h em contato com o sedimento. Após esse tempo foi acrescentado 20 mL da acetona. Os frascos foram fechados e levados a mesa agitadora por 30 minutos, em seguida os extratos foram submetidos ao banho de ultrassom por 20 minutos. O extrato obtido foi centrifugado por 20 minutos a 2000 rpm e o líquido sobrenadante foi recolhido com auxílio de pipeta Pasteur para frascos de vidro de 40 mL.

Em seguida foi feita a extração do enxofre, onde se fez uso de pequenas lâminas de cobre ativadas dentro de frascos de vidro com os extratos, lacrados e levados para a mesa agitadora por 40 minutos. Deste modo, eliminou-se a possível presença de derivados de enxofre, compostos interferentes nas análises cromatográficas.

Em seguida o extrato foi filtrado em filtro Minisart RC 15 de 15 mm de diâmetro e 0,45 µm de porosidade da marca Sartorius Stedim, com o auxílio de pipeta o extrato foi colocado no frasco de vidro âmbar e injetado no CLAE.

A sequência de testes propostos buscou uma melhor adaptação do esquema analítico, com a finalidade de reduzir gastos de solvente e reduzir o tempo de extração. A Figura 7.5 apresenta o fluxograma da metodologia de extração otimizada.

Figura 7.5 - Fluxograma do teste de Extração de amostras de sedimento da Lagoa Salina.



7.2 APLICAÇÃO DO MÉTODO NOS SEDIMENTOS DA LAGOA SALINA

7.2.1 Análise granulométrica dos sedimentos

Segundo Law (1981) o tamanho dos grãos é um fator muito importante na acumulação de hidrocarbonetos, isso porque as frações mais finas possuem uma alta capacidade de adsorção sobre compostos orgânicos, devido à maior área de superfície.

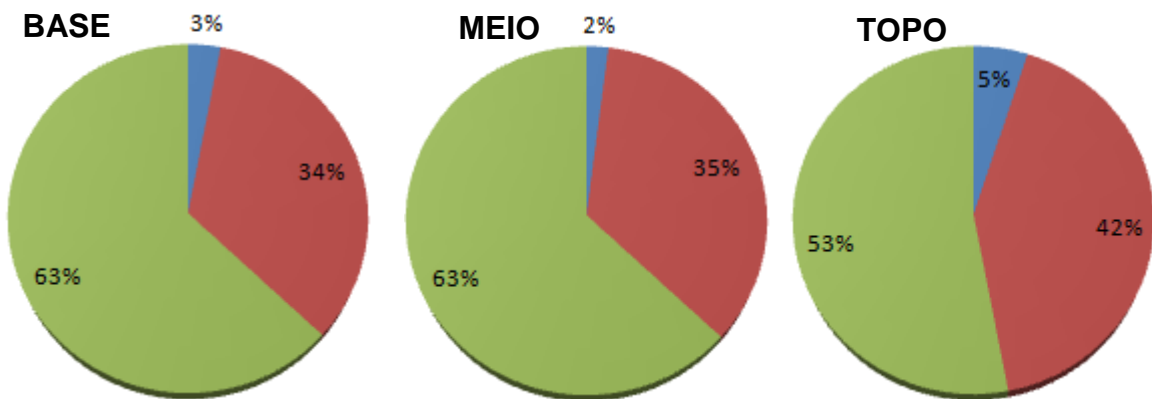
Como característica geral os sedimentos coletados na Lagoa salina de Bragança são bastante homogêneos, quase sem estrutura sedimentar. O ANEXO B apresenta a tabela distribuição granulométrica do testemunho 1 e 2. Os resultados apresentaram poucas variações de ponto para outro, não havendo diferença significativa nos teores de material fino, podendo ser considerado constante ao

longo do testemunho, para os dois pontos. Apesar da diferença dos teores de areia ser muito pequena, nota-se que para o topo do testemunho 2, existe uma maior porcentagem (Figura 7.6).

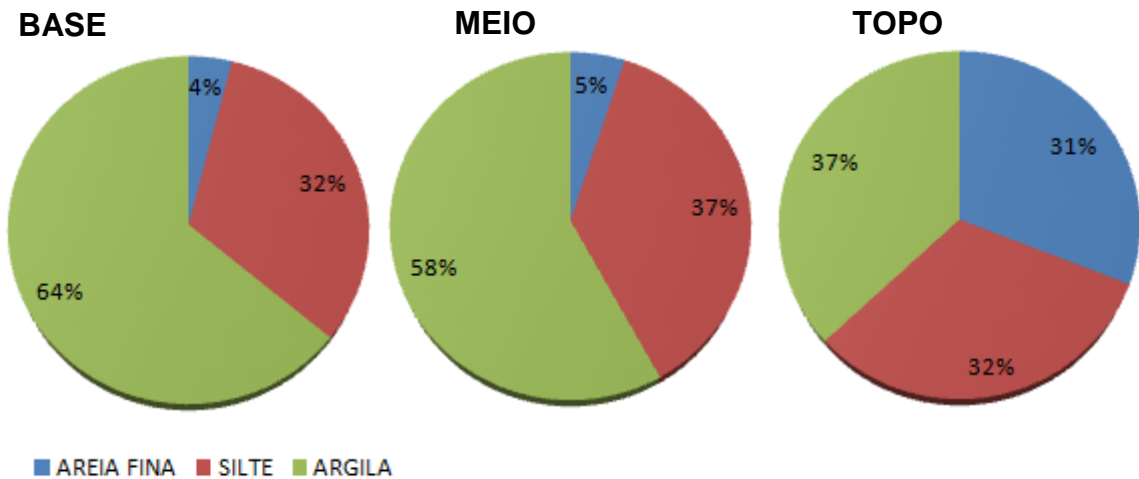
Por estarem em ambientes de baixa energia, esses sedimentos apresentam, normalmente, predominância das frações mais finas, elevadas quantidades de matéria orgânica e de sais solúveis em decorrência do contato com o mar.

Figura 7.6 – Distribuição granulométrica nas amostras de sedimento da Lagoa Salina.

TESTEMUNHO 1:



TESTEMUNHO 2:

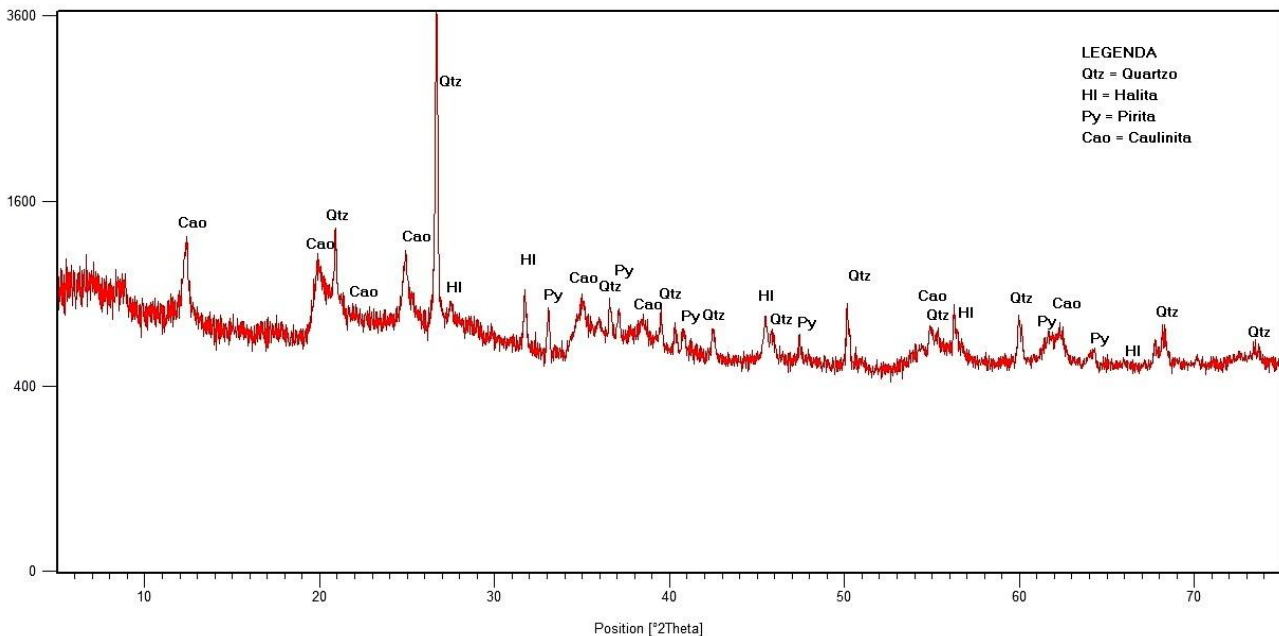


7.2.2 Análise mineralógica dos sedimentos

Os resultados das análises difratométricas de raios X podem ser visualizadas nos ANEXO C e D. A base do testemunho 1 apresenta à seguinte paragênese:

quartzo e caulinita, além de minerais neoformados (halita e pirita), representados na Figura 7.7.

Figura 7.7 – Difratograma da base do testemunho 1 da Lagoa Salina de Bragança.

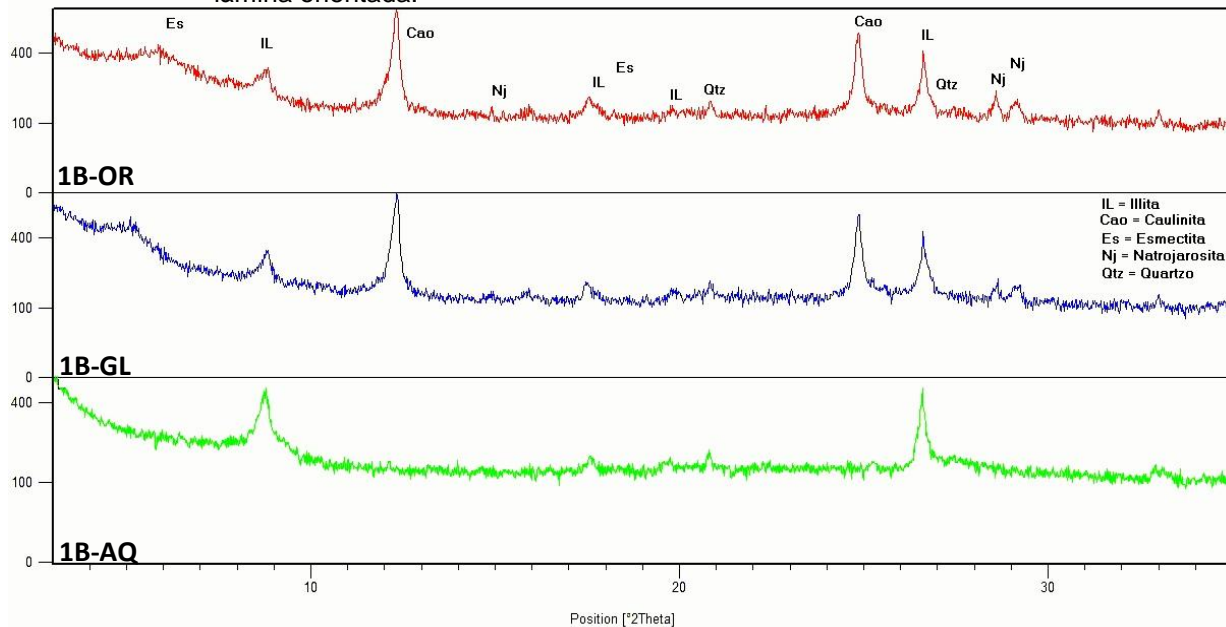


No difratograma (Figura 7.8) os picos da caulinita são estáveis sob atmosfera de etilenoglicol (EG) e desaparecem após o aquecimento da lâmina orientada a 550°C/24h, devido à desidroxilação do mineral. A esmectita apresenta picos de aparência difusa, sendo que após o tratamento com etilenoglicol expande, tendo a sua reflexão a 14 Å d(001) deslocada para 17Å. Depois do aquecimento ela desloca-se e passa a coincidir com o pico de reflexão da ilita.

A identificação da ilita nos difratogramas ocorreu a partir da definição das reflexões basais em 3,33 Å d(003), 5 Å d(002) e 10 Å d(001). Quando submetidas ao tratamento de solvatação com etilenoglicol, essas reflexões tornaram-se levemente mais agudas e características, o mesmo aconteceu sob o tratamento térmico.

O quartzo é o mineral mais comum encontrado nos sedimentos, presentes nas frações areia e silte. A natrojarosita, principal produto da oxidação da pirita, foi detectada na lâmina orientada de argilominerais (base do testemunho 1). Outros minerais autigênicos nos manguezais tais como: pirita e halita, encontrados normalmente nesse tipo de ambiente, refletem os processos de oxi-redução de matéria orgânica e a intensidade da evaporação, associado à topografia dos manguezais.

Figura 7.8 – Difratoograma de raio-X do sedimento (base do testemunho 1) da Lagoa Salina em lâmina orientada.



No caso da caulinita ela poderia ter sido transportada pelos sistemas fluviais e marinhos até os solos do mangue, este processo sugere uma origem alóctone da caulinita. As esmectitas podem ter se formado a partir da caulinita já que esta em condições de pH acima de 6 e em meios concentrados (especialmente em $\text{Si}(\text{OH})_4$ e Mg) sofre ressilicitação, transformando-se em esmectita (montmorillonitas), segundo Prada-Gamero et al. 2004.

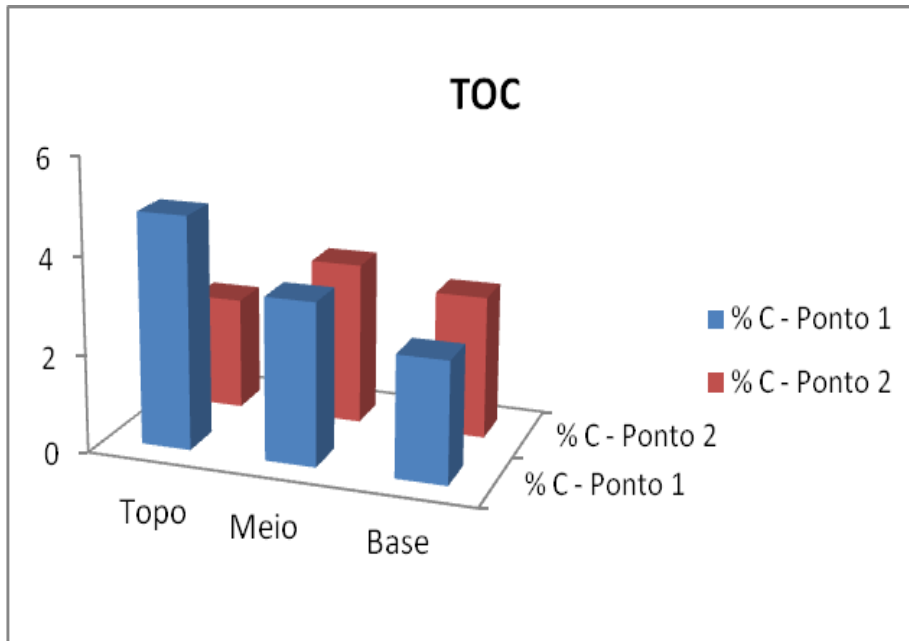
7.2.3 Análise de Carbono Orgânico Total (COT)

A porcentagem de carbono orgânico total reflete origens de produção autóctones (aquática) e alóctones (terrígena) derivados da erosão do solo, folhas e raízes. Geralmente, o carbono orgânico terrestre é melhor preservado que a produção aquática, pois é composto de material refratário (substâncias húmicas). A riqueza do substrato em carbono orgânico favorecem a fixação e adsorção dos poluentes químicos oriundos da indústria do petróleo (TAVARES, 1997).

O resultado de percentual de carbono orgânico total (COT) para o testemunho 1 variou entre 2,49 e 4,8%, enquanto que no testemunho 2 a variação ficou entre 2,33 e 3,35%. Com relação ao COT foi observada uma diferença significativa entre os dois Pontos, nas frações Topo e Base (Figura 7.9). O topo do testemunho 1 foi o que apresentou a maior porcentagem de COT.

Os teores de COT encontrados (ANEXO E) estão dentro da faixa prevista, pois os sedimentos da Lagoa Salina caracterizam-se por apresentarem teores relativamente altos em COT.

Figura 7.9 – Carbono organico total.



7.2.4 Análise dos HPAs nos sedimentos da Lagoa Salina

O método de estudo foi aplicado em 2 g de sedimento e todas as amostras foram analisadas em duplicatas. Os resultados encontrados mostram que apenas nas amostras 1B e 2B foram detectadas concentrações maiores do naftaleno (1B = 0,231 mg.kg⁻¹ e 2B = 0,238 mg.kg⁻¹ peso seco). Os HPAs quantificados em menor concentração nas amostras foram o antraceno, acenaftileno, acenafteno, pireno, fenantreno, fluoranteno, benzo(a)antraceno e benzo(b)fluoranteno, todos muito próximos dos valores do limite de qualificação estabelecido para estes compostos. Todos os outros HPAs analisados apresentaram valores abaixo do limite de detecção ou qualificação estabelecido para o método (Tabela 7.4). Pode-se concluir que as amostras apresentavam baixos níveis de concentração de HPAs.

Tabela 7.4 - Resultados analíticos para HPAs em amostras de sedimento da Lagoa Salina de Bragança (PA). Resultado (mg.kg⁻¹), recuperação (%).

HPAs	1T		1B		2T		2B	
	Resultado	Recup.	Resultado	Recup.	Resultado	Recup.	Resultado	Recup.
Naftaleno	0,078	76	0,231	76	0,029	ND	0,238	76
Acenaftileno	0,054	84	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acenafteno	0,032	83	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fluoreno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fenantreno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,056	86
Antraceno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,027	85
Fluoranteno	0,088	84	ND	ND	ND	ND	0,058	84
Pireno	0,064	86	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Criseno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo(a)antraceno	0,082	95	0,079	95	ND	ND	0,073	95
Benzo(b)fluoranteno	0,074	89	ND	ND	ND	ND	0,051	89
Benzo(k)fluoranteno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo(a)pireno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dibenzo(a,h)antraceno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Indeno(123)perileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo(ghi)perileno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

8 CONCLUSÃO

Com este trabalho buscou-se aperfeiçoar uma metodologia para extração, separação e quantificação por cromatografia líquida de alta eficiência, dos 16 HPAs prioritários conforme a U.S. EPA, além da caracterização dos sedimentos (granulometria, conteúdo de matéria orgânica e mineralogia). A metodologia otimizada foi aplicada à análise de dois testemunhos de sedimento coletados na Lagoa Salina de Bragança.

Os estudos de separação cromatográfica em coluna C-16 de fase reversa resultaram em uso de eluição por isocrática e foi capaz de separar 6 dos 16 HPAs estudados em 60 minutos. Essa técnica possibilitou a determinação dos seguintes HPAs: acenaftileno, acenafteno, fenantreno, antraceno, fluoranteno e pireno. Na comparação entre eluição isocrática e por gradiente, somente a última foi capaz de separar os 16 compostos estudados, apresentando resolução satisfatória nas condições avaliadas. O gradiente satisfatório partiu de 50% ACN que permaneceu fixo por 5 minutos e depois foi lentamente aumentando a percentagem de ACN até atingir o valor de 85% em 50 minutos de análise.

O método de extração por ultrassom foi escolhido por ser um método que apresenta alta eficiência de extração, baixo custo operacional, fácil operação, minimiza o uso de solvente, não leva a perdas por evaporação, além de ser realizada com várias amostras ao mesmo tempo. Tais vantagens foram confirmadas ao longo dos testes realizados. A eficiência na recuperação dos HPAs foi equivalente para todos os solventes testados e o melhor tempo de extração foi de 20 minutos.

A fim de evitar perdas dos HPAs mais voláteis e aumentar a eficiência de extração, uma seleção apropriada dos solventes (acetonitrila, metanol e acetona) foi empregada para otimizar o procedimento de extração dos 16 HPAs. Os melhores resultados foram encontrados para os HPAs de massas molares intermediárias. A acetona foi o melhor solvente entre os três avaliados para extração dos 16 HPAs em sedimentos, seguida do metanol e da acetonitrila.

Os resultados encontrados mostram que apenas nas amostras 1B e 2B foram detectadas concentrações maiores de naftaleno (1B = 0,231 mg.kg⁻¹ e 2B = 0,238 mg.kg⁻¹ peso seco). Os HPAs quantificados em menor concentração nas amostras

foram o antraceno, acenaftileno, acenafteno, pireno, fenantreno, fluoranteno, benzo(a)antraceno e benzo(b)fluoranteno.

Pode-se concluir que as amostras apresentaram níveis muito baixos de concentração de HPAs. Conforme critérios de qualidade estabelecidos, as porcentagens de recuperação dos compostos obtidos para amostras fortificadas foram satisfatórias.

A composição mineralógica dos sedimentos da lagoa Salina usados no teste do método é: quartzo, argilominerais (caulinita, illita e esmectita), pirita, halita e natrojarosita. A natrojarosita só foi detectada na lâmina orientada de argilominerais (na base do testemunho 1). Os demais minerais foram encontrados em todas as amostras analisadas.

A fração granulométrica dominante foi de finos (silte + argila). A maioria das amostras apresentaram pequenas porcentagens de areia, com exceção do topo do testemunho 2.

O valor de carbono orgânico total (TOC) variou de 2,33 a 4,8%, mantendo-se alto nas amostras estudadas, sendo o esperado para este tipo de ambiente (mangue).

A diferença encontrada no topo do testemunho 2 onde se obteve a menor porcentagem de TOC nos mostra que está associada a granulometria; neste ponto se obteve as maiores porcentagens de areia, cerca de 31% que indica de a matéria orgânica se acumula normalmente nas amostras com predomínio das frações mais finas.

A riqueza do substrato em material síltico-argiloso e carbono orgânico total favorecem a fixação e adsorção dos HPAs. No presente estudo as amostras apresentaram níveis baixíssimos de concentração de HPAs, não sendo possível estabelecer, para o local em questão, uma condição de dependência entre as variáveis consideradas.

A explicação para este fato pode ser que os HPAs estudados em sedimentos com características anóxicas, síltico-argilosos e ricos em carbono orgânico presentes no manguezal, que interferem na velocidade dos processos de biodegradação dos hidrocarbonetos, mascararam um possível padrão de distribuição das concentrações dos HPAs em função das condições ambientais e climáticas. Ou ainda, a queima dos campos adjacentes a lagoa não produziu HPAs que pudessem ser acumulados no fundo da lagoa.

REFERÊNCIAS

- AMAGAI, T.; TAKAHASHI, Y.; MATSUSHITA, H.; MORKNOY, D.; SUKASEM, P.; TABUCANON T. A survey on polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in soil in Chiang-Mai, Thailand. **Environment International**, v. 25, no. 5, p. 563-572. 1999.
- BAEK, S. O.; FIELD, A.; GOLDSTONE, M. E.; KIRK, P. W.; LESTER, J. N. ; PERRY, R. Review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. **Water, Air, Soil Pollution**, v. 60, p. 279-300. 1991.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- BERSET, J.D.; EJEM M.; HOLZER, R.; LISCHER, P. Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 383, p. 263-275. 1999.
- BEZERRA, C.A.; LIMA, R. F. S.; LIRA, D. C.; AMARAL, K. C. O. G.; DA SILVA, P. M. F.; SILVA, A. C.; MELO, J.V. **Remoção de HPAs de águas contaminadas utilizando argilas oriundas de sedimentos de rios como material adsorvente**. Local: Natal-RN. Universidade do Rio Grande do Norte – UFRN, 2007.
- BÍCEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G. T.; MONTONE, R. C.; SILVA, D. A. M.; LOURENÇO, R. A.; MARTINS, C. C.; SASAKI, S. T.; PELLIZARI, V. H.; WEBER, R. R. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n. 12, p. 1804-1816. 2006.
- BOULOUBASSI, I., SALIOT, A. **Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine using hydrocarbons markers (NAH, LAB, PAH)**. *Oceanologica Acta*, v. 16, n. 2, p. 145-161. 1993.
- CARUSO, M. S.; ALABURDA, J. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – benzo(a)pireno: uma revisão**. Ver. Inst. Adolfo Lutz, 67 (1): 1-27, 2008.
- CAVALCANTE, R. M.; LIMA, D. M.; CORREIA, L. M.; NASCIMENTO, R. F.; SILVEIRA, E. R.; FREIRE, G. S. S.; VIANA, R. B. Técnicas de extrações e procedimentos de *clean-up* para a determinação de HPAs em sedimentos da costa do Ceará. **Quim. Nova**, v. 31, n. 6, 1371-1377. 2008.
- COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O. ; LANDGRAF, M. D. Avaliação de solventes de extração por ultra-som usando-se Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para a determinação de HPAs em solos contaminados. **Quim. Nova**, 2009. Vol. 32, No. 8, 2026-2033.
- COUSINS, I. T.; JONES, K. C. Air – soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCS) in the UK. **Environmental Pollution**, 102, p. 105-118. 1998.

DEPARTAMENTO DE HIDROGRAFIA E NAVEGAÇÃO (DHN). **Tábuas de Marés PARÁ. Costa do Brasil e alguns portos estrangeiros.** Rio de Janeiro, DHN. p. 1-6. 1995.

ESTEVEES, F. A. **Fundamentos de limnologia.** 2ª ed. Rio de Janeiro, RJ.: Interciência Ltda., 1988.

FURLAN, O. **Distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos na região da Serra Catarinense** – comparação entre metodologias de extração e avaliação do impacto ambiental. 2006. 5f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Blumenau, Departamento de Química. Local: Blumenau-SC, 2006.

GLASER, M. Interrelations between mangrove ecosystem, local economy and social sustainability in Caeté Estuary, North Brazil. **Wetlands Ecology and Management**, v. 11, p. 265-272. 2003.

HASE, A.; HITAS, R. A. On the origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments: biosynthesis by anaerobic bacteria. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 40, p. 1141-1143. 1976.

INTERNATIONAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Cambio climático:** Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación Del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre El Cambio Climático. IPCC, Ginebra, Suiza, 2007. 104 p.

KNORR, M.; SCHNK, D. About the question of the synthesis of PA by bacteria. **Arch. Hyg.** (Berl.). v. 152, p. 282-285. 1968.

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

LAW, R. J. Hydrocarbon concentrations in water and sediments from UK marine waters determined by fluorescence spectroscopy. **Marine Pollution Bulletin**, v.12, p.153-157. 1981.

LEAL, H. F. **Estudo geoquímico e biogeoquímico do sedimento, água intersticial e avicennia germinans do manguezal de Bragança – Ajuruteua, NE do Pará.** 2001. Dissertação (mestrado) – UFPA / PA, Belém, 2001.

LIMA, E. A. R.; PACHECO JUNIOR, A.C. **Avaliação das potencias fortes de contaminação das águas dos Rios Murucupi, Pará e Igarapé Dendê, em Barcarena/PA.** [S.l:s.n], 2004. 104p. (Relatório Técnico).

LOCCATELI, M.A.F. **Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na Bacia do rio Atibaia.** [S.l:s.n], 2006.

LOURENÇO, R. A. **Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos sedimentos** – hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, esteróis e alquenonas. 2003. Dissertação (mestrado). Oceanografia Química e Geológica – Universidade Estadual de Campinas, Instituto Oceanográfico, Campinas-SP, 2003.

MARTINS, A. A. V.; COSTA, R. A. M.; PEREIRA, L; C; C. Distribuição espaço-temporal da comunidade zooplanctônica de uma lagoa costeira artificial na região amazônica, Bragança, Pará, Brasil. **Bol. Mus. Pará. Emílio Goeldi**, Ciências Naturais, Belém, v.1, n. 3. 2006.

MEIRE, O.R.; AZEREDO, A.; PEREIRA, M.S ; TORRES, J.P.M. Aspecto ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Oecol. Bras.**, v. 11, p.188-201. 2007.

MENICONI, M. F. G. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente**: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixe. Natal-RN, 2008. 213f. Tese (doutorado) - Universidade do Rio Grande do Norte, 2008.

MUNIZ, P.; DANULAT, E.; YANNICELLI, B.; ALONSO, G. J.; MEDINA, G.; BÍCEGO, M. C. Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). **Environment International** , 29, p.1019 - 1028. 2004.

NEFF, J. M. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment**: sources, fates and biological effects. London: Applied Science Publ., 1979.

NETTO, A.D.P.; DIAS, J.C.M.; ARBILLA, G.; OLIVEIRA, L.F. ; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e seus derivados nitratos: Uma revisão metodológica, **Química Nova**, v. 23, p. 765-773. 2000.

PAGE, D. S.; BOEHM, P. D.; DOUGLAS, G. S.; BENCE, A. E.; BURNS, W. A. ; MANKIEWICZ, P. J. Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments record past human activity: A case study in Prince William Sound, Alaska. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, p. 247-266. 1999.

PRADA-GAMERO, R.M.; VIDAL-TORRADO, P. ; FERREIRA, T. O. Mineralogia e Físico-Química dos Solos de Mangue do Rio Iriri no Canal de Bertioga (Santos, SP). **Revista Brasileira Ci. Solo**, v. 28, p.233-243, 2004.

POLAKIEWICZ. L. **Estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos estuários de Santos e São Vicente – SP utilizando diatomito como material adsorvente**. 2008. Dissertação (mestrado) - Universidade de São Paulo , Instituto de pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, 2008.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n.5 p. 771-775. 2004.

SERICANO, J. L. Quantitative determination of chlorinated hydrocarbons by gás chromatography/electron capture detection. **Geochemical end Environmental Research Group, Standard Operation Procediment (SOP-9810)**. 1998, p.21.

SILVA, A. A. R.; LOBO, I.; GUEDES, C. L. B.; PINTO, J. P. Análise de HPAs em solos utilizando agitação ultra-sônica, tubo aquecedor/minicondensador e cromatografia gasosa. **Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 27, n. 2, p. 105-112. 2006.

SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. **Appl. Geochem.** v. 17, p. 129-162. 2002.

SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J., GLAJCH, J. L. **Practical HPLC method development**. New York, NY.: John Wiley & Sons, Inc., 1997.

SONG, Y. F.; JING, X.; FLEISCHMANN, S.; WILKE, B. M. Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments. **Chemosphere**, v. 48, p. 993-1001. 2002.

SOUZA FILHO, P.W.M. **Influência das Variações do Nível do Mar na Morfoestratigrafia da Planície Costeira Bragantina (NE do Pará) durante o Holoceno**. 1995. 123 f. Dissertação (mestrado) – UFPA / PA, Belém, 1995.

SOUZA FILHO, P. W. M. ; EL-ROBRINI, M. Morfologia, Processos de Sedimentação e Litofáceis dos Ambientes Morfo-sedimentares da Planície Costeira Bragantina, Nordeste do Pará, Brasil. **Geonomos**, v. 4, p. 1-16. 1996.

SOUZA FILHO, P. W. M. Geomorphology of the Bragança Coastal zone, northeastern Pará State. **Revista Brasileira de Geociências**. v. 30, n. 3, p. 518-522. 2000.

SOUZA FILHO, P. W. M. Holocene coastal evolution and facies model of the Bragança macrotidal flat on the Amazon Mangrove Coast, Northern Brazil. **Journal of Coastal Research** SI, v. 39, 2004.(in press).

SOUZA, R. C. **Metodologia para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos e solos periférico à represa São Pedro – Juiz de Fora, MG**. 208. 73f. Dissertação (mestrado) - Departamento de Química, Juiz de Fora, 2008.

SUN, F.; LITTLEJOHN, D. Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of U.S. EPA 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection. 1998. **Analytica Chimica Acta** , v. 364, p. 1-11.

TAVARES, T. M. **Contaminação química no ambiente marinho na Baía de Todos os Santos**: diagnóstico sócio - ambiental e subsídios para a gestão – Gêrmen Universidade Federal da Bahia, NIMA, Salvador, 1997.

WAKEHAM, S. G.; SCHAFFNER, C.; GIGER, W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments – II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 1980. v. 44, p. 415-429.

WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S. Oil spill identification. **Journal of Chromatography, A**, 1999. v. 843, p. 369-411.

WITT, G.; TROST E. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in sediments of the Baltic Sea and of the German coastal waters. **Chemosphere**, v. 38, n. 7, 1603-1614. 1999.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, chemical environmental and experimental data**. International Agency for Research on Cancer, World Health Organization, 1983. p 477.

YOUNGBLOOD, N. W.; BLUMER, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments. **Science**, 1975. v. 188, p. 53-55.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; OGYETTE, D.; PATON, D. W.; FOWLER, B. R.; SULLIVAN, D.; BOYD, J. **Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons using PAH as tracers**. BC, 2000. 128p.

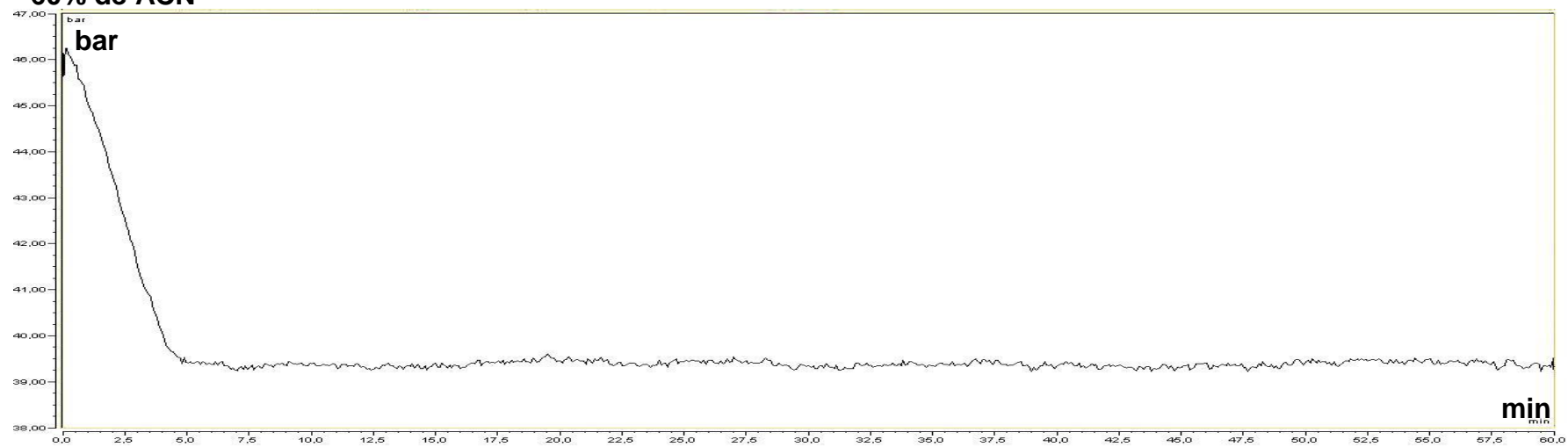
YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489-515. 2002.

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

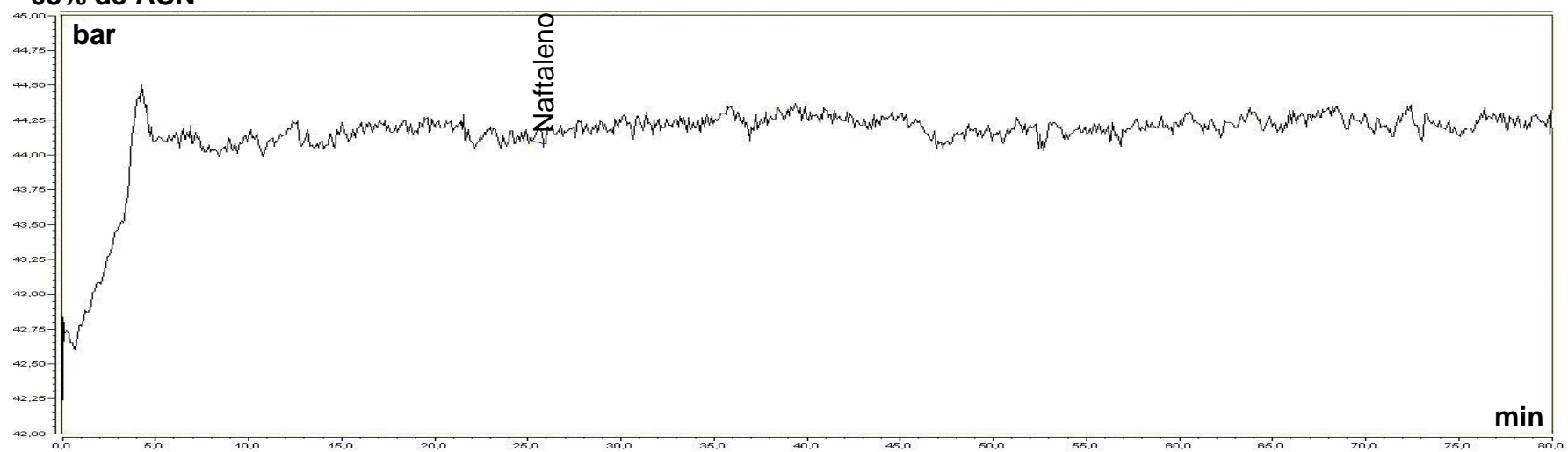
ANEXOS

ANEXO A – CROMATOGRAMAS DA ELUIÇÃO ISOCRÁTICO

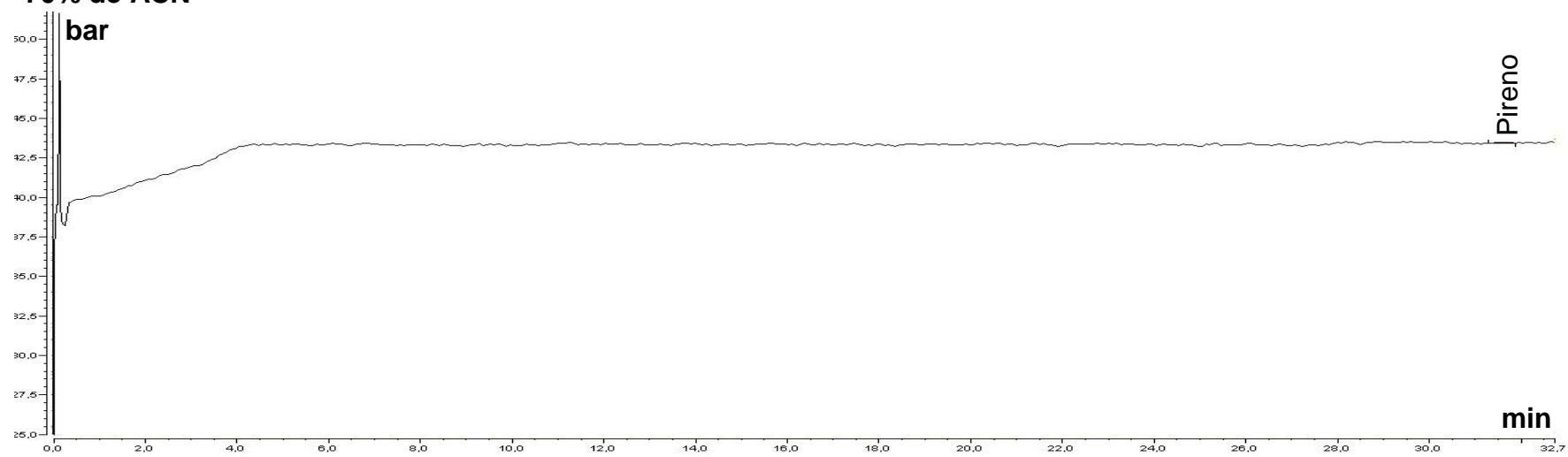
- 60% de ACN



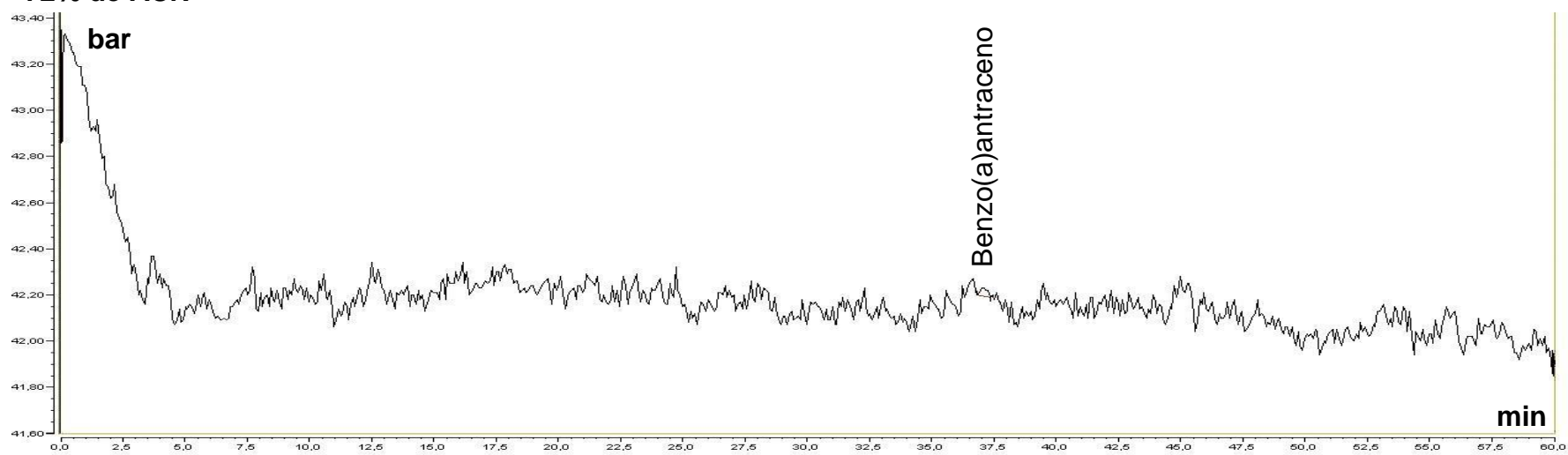
- 68% de ACN



- 70% de ACN



- 72% de ACN

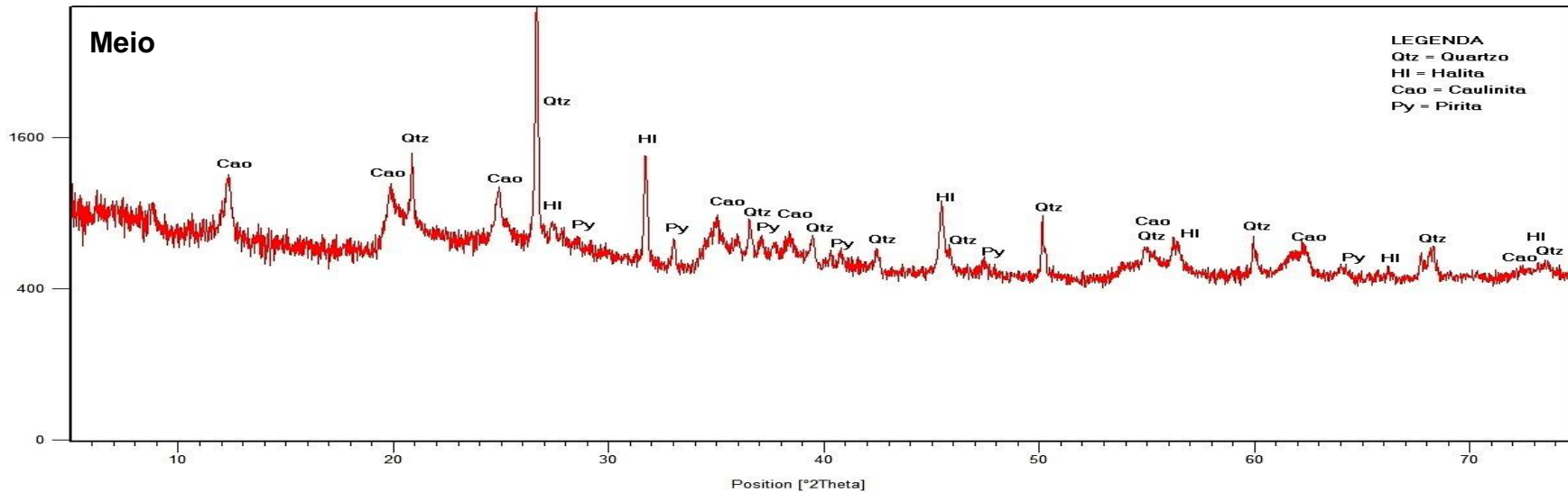
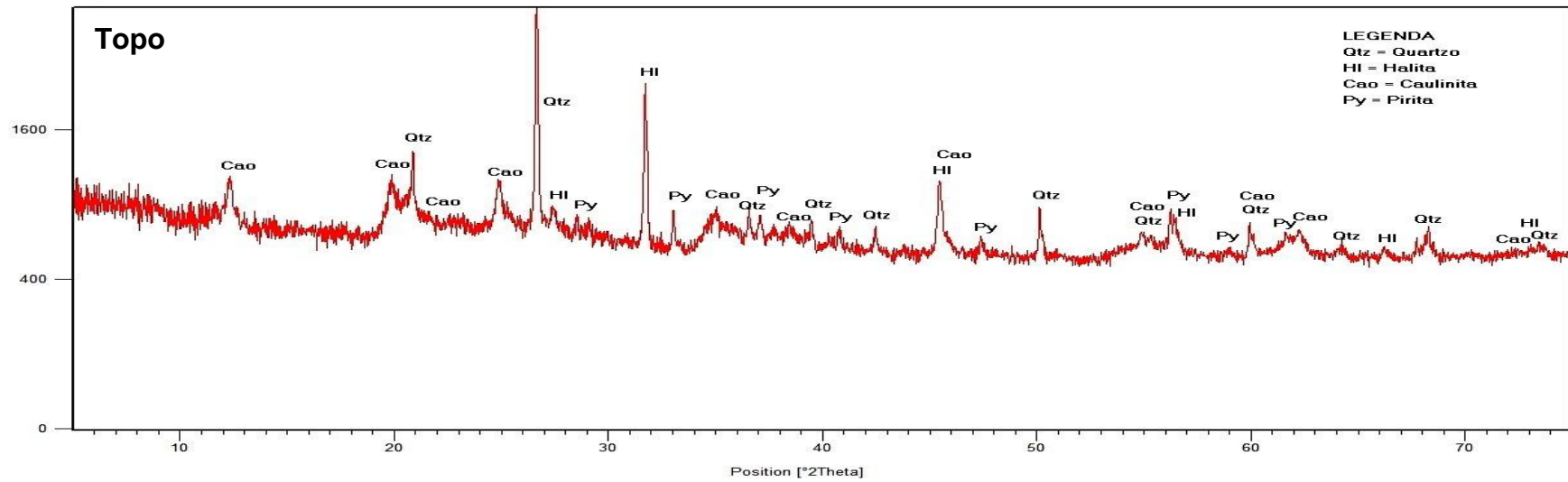


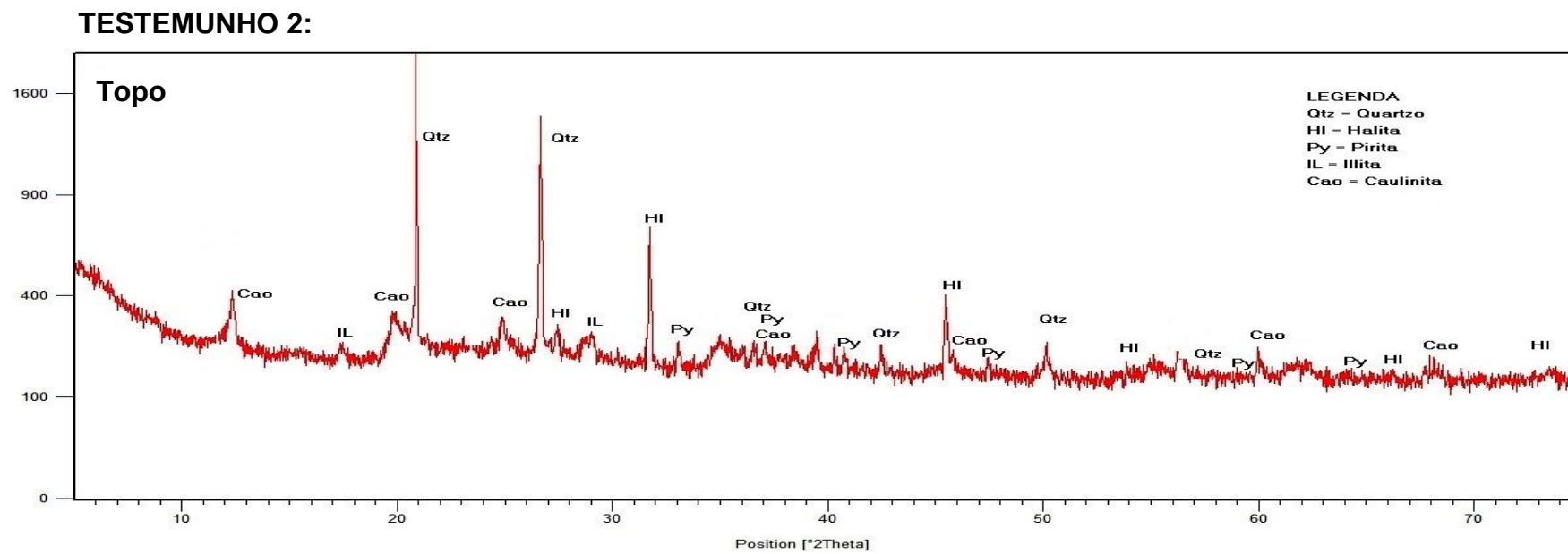
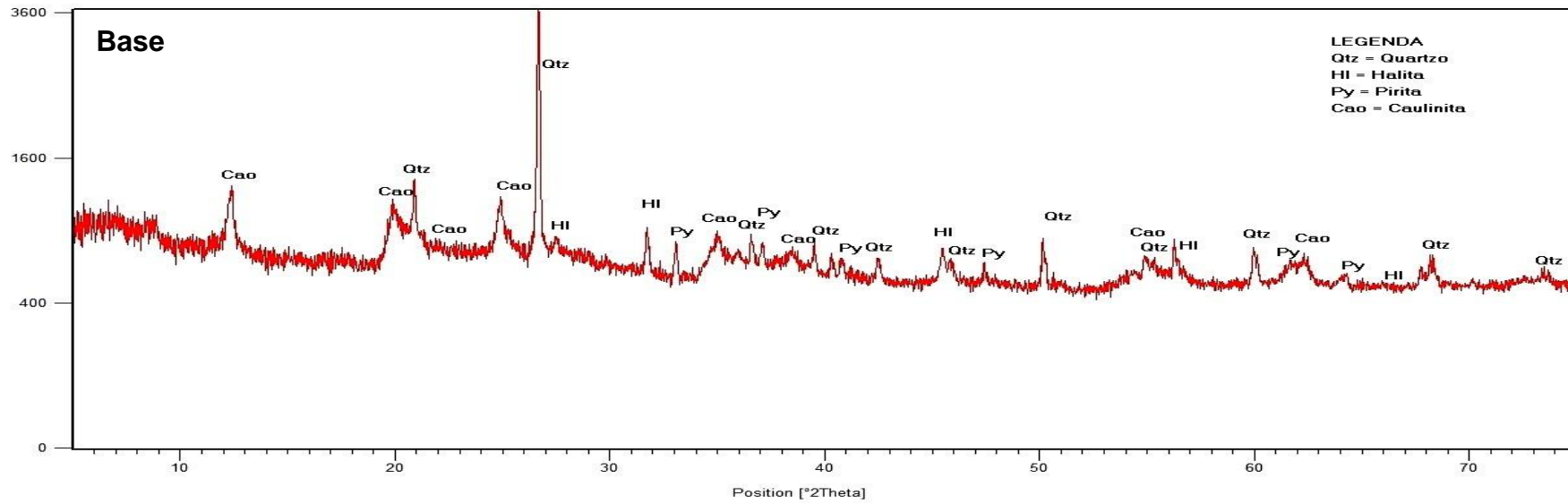
ANEXO B – TABELA DA ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

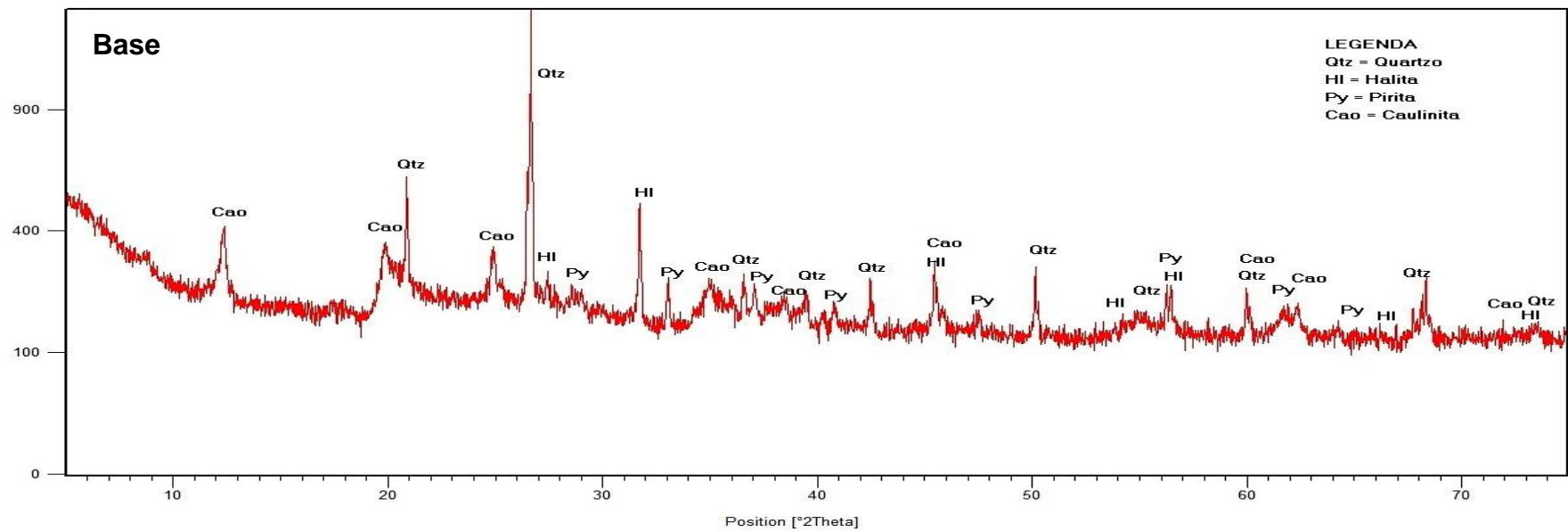
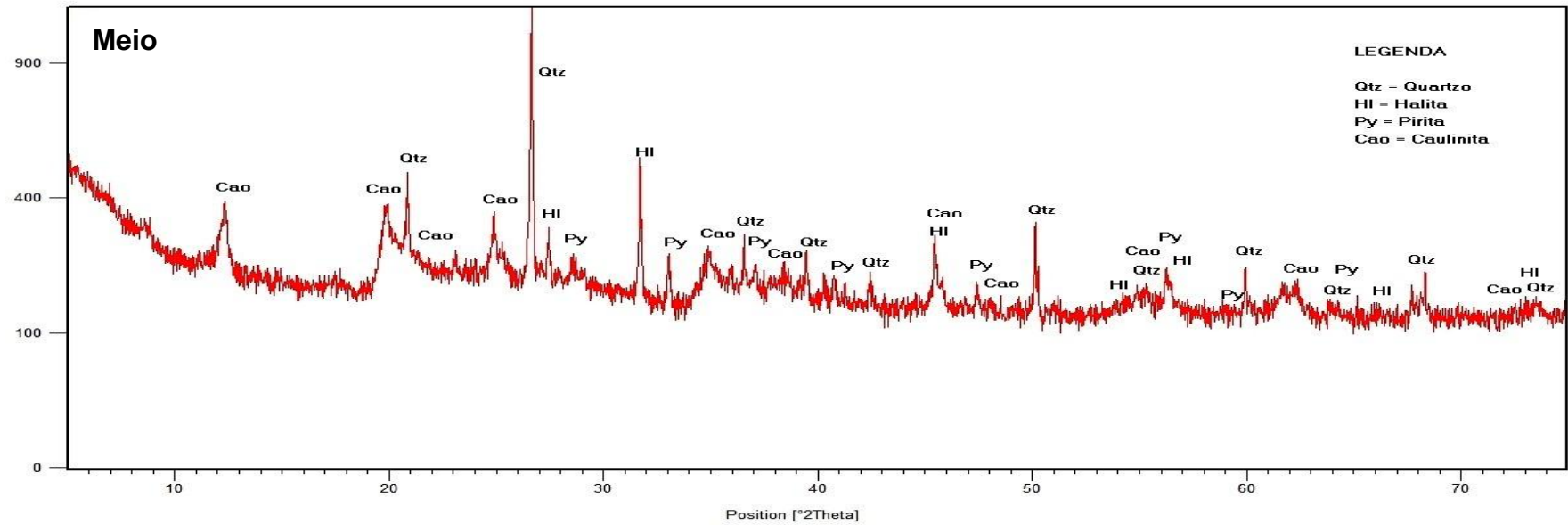
	Prof. (cm)	INTERVALO	AREIA FINA %	SILTE %	ARGILA %	TOTAL %	FINOS %
PONTO 1	0-17	TOPO (1T)	5	42	53	100	95
	17-34	MEIO (1M)	2	35	63	100	98
	34-50	BASE (1B)	3	34	63	100	97
PONTO 2	0-17	TOPO (2T)	31	32	37	100	69
	17-34	MEIO (2M)	5	37	58	100	95
	34-50	BASE (2B)	4	32	64	100	96
	Média			8,33	35,33	56,34	100

ANEXO C – DIFRATOGRAMAS DA AMOSTRA – MÉTODO DO PÓ

TESTEMUNHO 1:

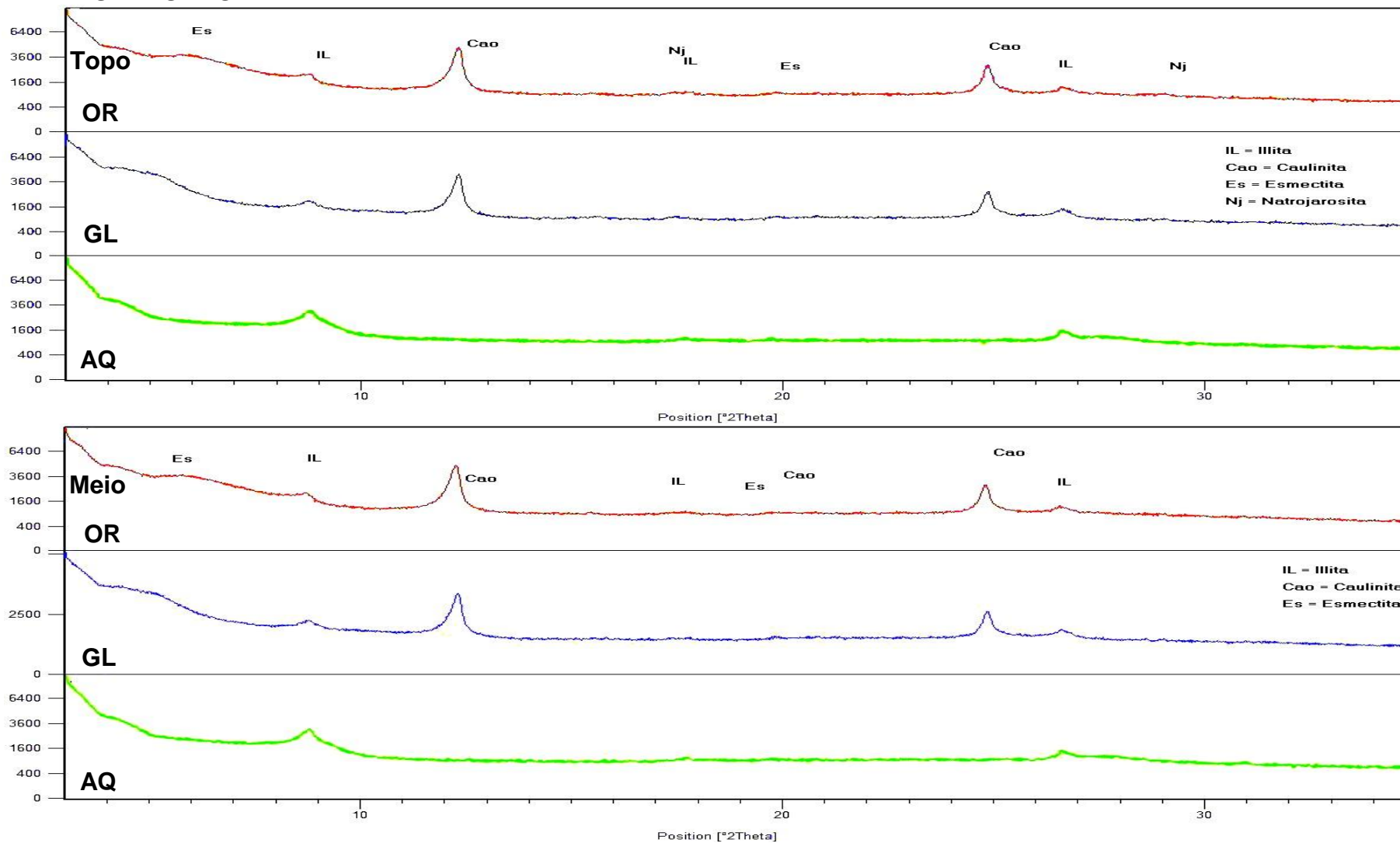


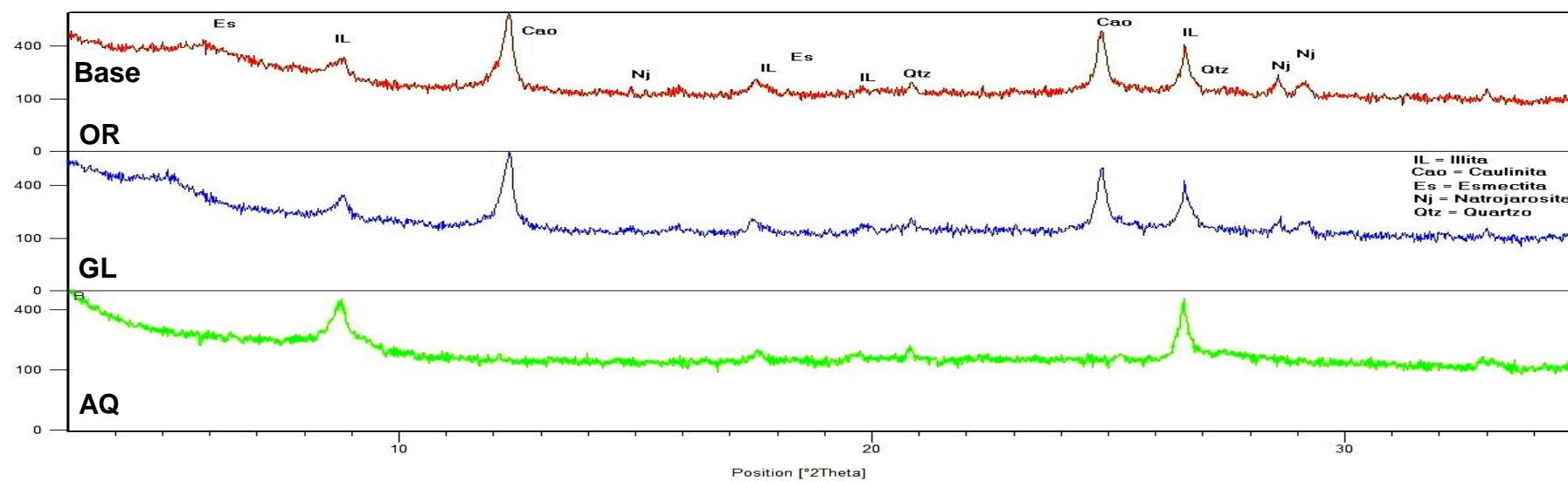




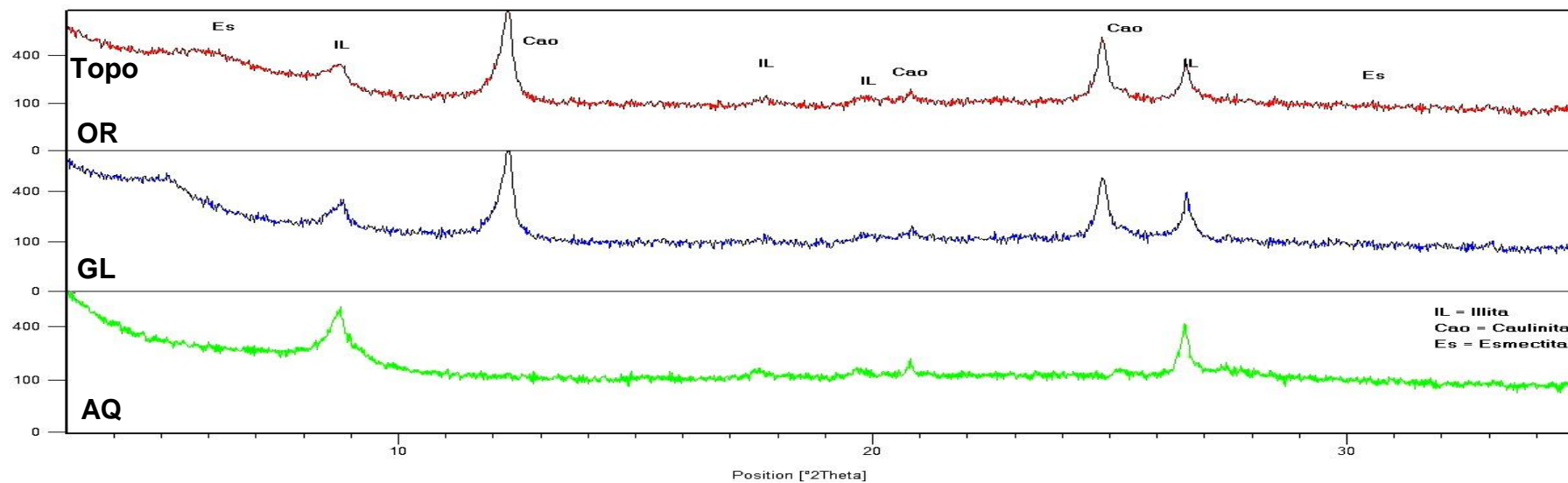
ANEXO D – DIFRATOGRAMAS DA FRAÇÃO < 2 μm - AMOSTRA ORIENTADA

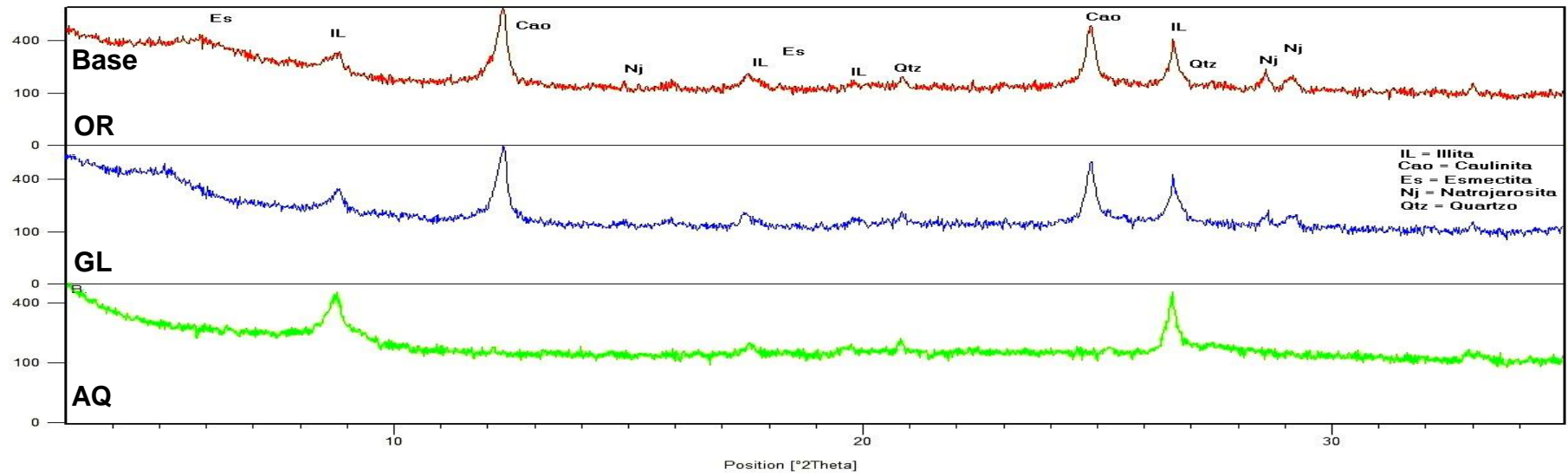
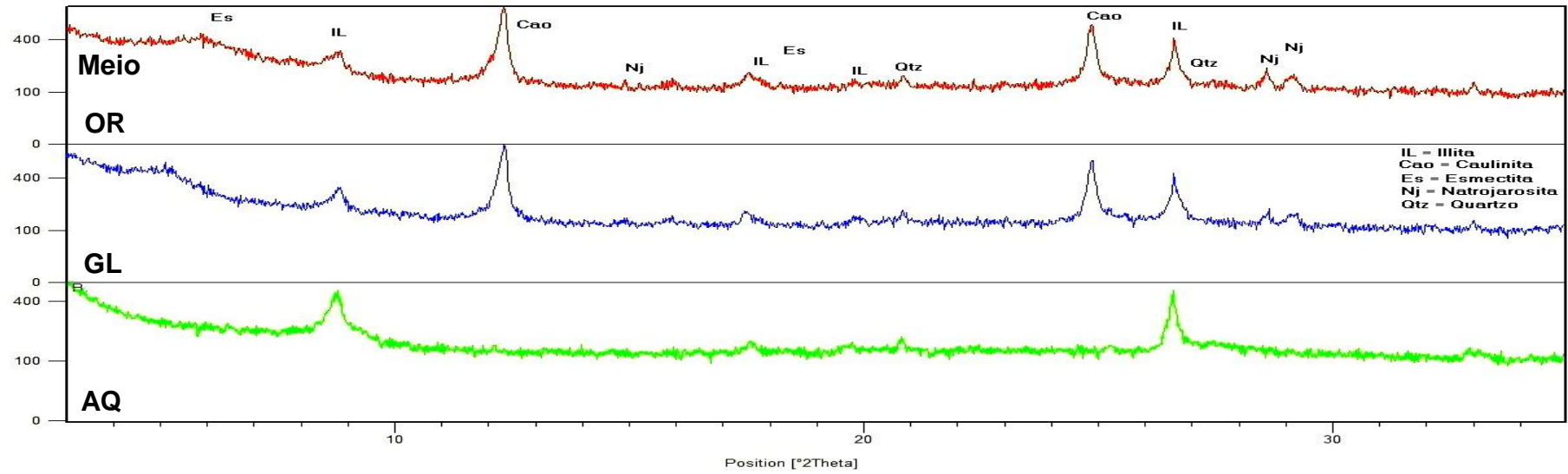
TESTEMUNHO 1:





TESTEMUNHO 2:





ANEXO E – TABELA COM VALORES DA ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

	Prof. (cm)	INTERVALO	% C _{org}
PONTO 1	0-17	TOPO (1T)	4,80
	17-34	MEIO (1M)	3,34
	34-50	BASE (1B)	2,49
PONTO 2	0-17	TOPO (2T)	2,33
	17-34	MEIO (2M)	3,35
	34-50	BASE (2B)	2,94
	Média		3.21