



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
FACULDADE DE OCEANOGRRAFIA

MARINA BEZERRA GOMES

**ESTUDO PRELIMINAR DAS CONCENTRAÇÕES DE HPAS DE ÓLEO DIESEL  
MARÍTIMO SOB INTEMPERISMO E EM ÁGUA DO MAR**

BELÉM  
2015

**MARINA BEZERRA GOMES**

**ESTUDO PRELIMINAR DAS CONCENTRAÇÕES DE HPAS DE ÓLEO DIESEL  
MARÍTIMO SOB INTEMPERISMO E EM ÁGUA DO MAR**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Faculdade de Oceanografia  
da Universidade Federal do Pará – UFPA,  
em cumprimento às exigências para  
obtenção do grau de Bacharel em  
Oceanografia.

Orientador (a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silvia Keiko  
Kawakami.

**BELÉM**

**2015**

**MARINA BEZERRA GOMES**

**ESTUDO PRELIMINAR DAS CONCENTRAÇÕES DE HPAS DE ÓLEO DIESEL  
MARÍTIMO SOB INTEMPERISMO E EM ÁGUA DO MAR**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Faculdade de Oceanografia  
da Universidade Federal do Pará – UFPA,  
em cumprimento às exigências para  
obtenção do grau de Bacharel em  
Oceanografia.

Data de aprovação: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Conceito: \_\_\_\_\_

Banca examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Silvia Keiko Kawakami - Orientadora  
Dr<sup>a</sup>. em Oceanografia Química  
Universidade Federal do Pará

---

Prof. James Tony Lee - Membro  
Dr. em Biologia  
Universidade Federal do Pará

---

Prof<sup>a</sup>. Solana Meneghel Boschilia - Membro  
Dr<sup>a</sup>. em Ecologia  
Universidade Federal do Pará

**BELÉM**

**2015**

Aos meus pais, que sempre me deram tudo e nunca me cobraram nada.

## AGRADECIMENTOS

Acima de tudo a Deus por ter me iluminado nas horas mais difíceis.

À minha família que está sempre ao meu lado. Minha mãe, Andreлина, que sempre incentivou meus estudos e a busca pela realização dos meus sonhos. Meus irmãos que diversas vezes me “forçaram” a acordar cedo, obrigada. E à minha tia, Idalina, por todas as vezes que não mediu esforços para me ajudar. Amo vocês.

À Laura, que mesmo a distância continua sendo a melhor amiga que eu poderia ter, obrigada por todas as palavras de incentivo que me fortaleceram a superar os obstáculos quando eu já não tinha mais fé.

À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Silvia Keiko Kawakami, por toda ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho e por todo conhecimento ofertado.

Ao Prof. José Augusto Corrêa por disponibilizar o Laboratório de Cromatografia e à sua orientanda Lorena por todo apoio técnico.

A todos os amigos do Laboratório de Oceanografia Química, Rafael, Camila, Fábio, Leonardo, Karina e David, por toda ajuda, momentos de descontração, alegrias e “confidências”.

Às melhores amigas que o oceano poderia me dar, Ana Paula, Raqueline e Kelly, pelos infinitos sorrisos e por todos os momentos (realmente) inesquecíveis.

Aos amigos da turma de oceanografia 2011, pelo sofrimento compartilhado e superação.

E por fim, a todos aqueles que me auxiliaram no processo produtivo para o desenvolvimento e conclusão desta pesquisa. Os meus mais sinceros agradecimentos.

## RESUMO

Os hidrocarbonetos derivados do petróleo são causa de grande preocupação ambiental devido à elevada toxicidade para os seres vivos, especialmente os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Os HPAs são poluentes orgânicos persistentes formados por dois ou mais anéis aromáticos. São amplamente encontrados no ambiente, originários principalmente de atividades antrópicas como queima de combustíveis fósseis e derrame de petróleo. Quando liberados no ambiente aquático, esses compostos podem sofrer diversas modificações químicas e estruturais que alteram sua interação, distribuição e tempo de permanência no meio. Diante do complexo comportamento dos HPAs no ambiente e sua capacidade tóxica, este trabalho teve como objetivos: a) investigar de forma preliminar a composição do óleo diesel marítimo, com relação aos HPAs, utilizado por embarcações na região amazônica; b) avaliar a variação nas concentrações de HPAs do óleo diesel marítimo sob condições de intemperismo natural; e c) adaptar método analítico para HPAs em óleo diesel utilizando cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por ultravioleta (CLAE-UV). Primeiramente adaptou-se um método analítico para HPAs em óleo diesel, empregando CLAE-UV com coluna C-16 e acetonitrila e água como eluentes. Em seguida, dois experimentos foram conduzidos, sendo o primeiro para verificar a influência da evaporação e foto-oxidação nas concentrações de HPAs do óleo exposto por 30 dias em condições naturais. O segundo experimento visou avaliar o possível efeito de material particulado em suspensão (MPS) sobre as concentrações dos HPAs do óleo diesel exposto em amostra de água do mar. Observou-se, no primeiro experimento, que a evaporação/foto-oxidação causaram cerca de 99% de perda de HPAs do óleo diesel marítimo, com maior perda nos primeiros 15 dias do experimento. Através do segundo experimento, notou-se que o MPS não mostrou efeito significativo nas concentrações de HPAs do óleo diesel marítimo. Os resultados da aplicação do método adaptado mostraram-se satisfatórios, permitindo a detecção no óleo diesel dos 16 HPAs monitorados neste trabalho. Porém, devido a grande gama de compostos orgânicos presentes no óleo, uma análise mais detalhada deve ser conduzida por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas para confirmação analítica.

Palavras-chave: HPAs. Intemperismo. Óleo diesel.

## ABSTRACT

Hydrocarbons derived from petroleum, particularly polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), are the cause of great environmental concern due to their potential toxicity to biota. The PAHs are persistent organic pollutants formed by two or more aromatic rings. These pollutants are widely distributed in the environment, generated mainly by human activities such as burning fossil fuels and oil spill. When released into the aquatic environment, these compounds may undergo various chemical and structural modifications that alter their interaction, distribution and length of stay in the environment. Given the complex behavior of PAHs in the environment and their toxic capacity, this study aimed to: a) investigate a preliminary way the marine diesel oil composition, with respect to PAHs, used by vessels in the Amazon region; b) to evaluate the variation in PAH concentrations in marine diesel oil under natural weathering; and c) adapt analytical method for PAHs in diesel oil using high performance liquid chromatography with detection efficiency by ultraviolet (HPLC-UV). An analytical method was initially adapted to PAHs in diesel fuel, using HPLC-UV-C 16 column and acetonitrile and water as eluent. A good chromatographic resolution was obtained for the 16 priority PAHs in environmental studies and reproducibility with the application of the method to diesel samples. Two experiments were conducted, the first to analyze the effects of evaporation and photo-oxidation in PAH concentrations of the exposed oil for 30 days under natural conditions. The second experiment aimed to evaluate the possible effect of suspended particulate matter (SPM) on the concentrations of PAHs in diesel oil exposed in seawater sample. It was observed in the first experiment, that evaporation / photo-oxidation caused about 99% loss of PAHs in maritime oil diesel, with greater loss in the first 15 days of the experiment. Through second experiment, it was noted that the SPM showed no significant effect on PAH concentrations of marine diesel oil. The results of application of the adjusted method were satisfactory, allowing detection in diesel oil of 16 PAHs monitored in this study. However, given the wide range of organic compounds in the oil, a more detailed analysis should be conducted by gas chromatography coupled to mass spectrometry for analytical confirmation.

Keywords: PAHs. Weathering. Diesel oil.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estruturas e efeitos tóxicos dos 16 HPAs considerados de prioridade ambiental pela US-EPA.....	18
Figura 2: Esquema básico de um cromatógrafo para CLAE. a) reservatório da fase móvel; b) bomba de alta pressão; c) válvula de injeção; d) coluna; e) detector; e f) registrador. ...	23
Figura 3: Amostras de óleo antes (A) e depois de serem expostas ao sol (B). ....	25
Figura 4: Amostras de água e óleo em agitador magnético.....	26
Figura 5: Equipamento utilizado na quantificação dos HPAs.....	27
Figura 6: Cromatograma teste com solução padrão de HPAs (em azul) e solução de óleo diesel (em preto), apresentando coeluição de compostos. Sendo o eixo vertical do cromatograma correspondente a área (mAU) dos picos cromatográficos e o eixo horizontal indicando o tempo de retenção dos compostos (min). ....	32
Figura 7: cromatograma de solução padrão de HPAs em 214 e 254 nm a partir das condições cromatográficas otimizadas mostrando a formação de todos os picos cromatográficos dos 16 HPAs monitorados. Com eixo vertical representando a área (mAU) dos picos cromatográficos e eixo horizontal indicando o tempo de tenção dos compostos (min). ....	32
Figura 8: HPAs nas triplicatas de óleo diesel 1,25 µg/mL comparados com os HPAs em solução padrão de 0,5 µg/mL (em vermelho). ....	33
Figura 9: HPAs nas triplicatas de óleo diesel 3,0 µg/mL comparados com os HPAs em solução padrão de 0,5 µg/mL (em vermelho). ....	33
Figura 10: HPAs nas triplicatas de óleo diesel 5,0 µg/mL comparados com os HPAs em solução padrão de 0,5 µg/mL (em vermelho). ....	34
Figura 11: HPAs com boa reprodutibilidade, observados em todas as réplicas das diferentes concentrações de óleo diesel marítimo (1,25; 3,0 e 5,0 µg/mL).....	38
Figura 12: Cromatogramas nos comprimentos 214 nm (à esquerda do leitor) e 254 nm (à direita) dos HPAs a) no óleo diesel original; b) óleo diesel após 15 dias do experimento 1; c) óleo diesel após 30 dias do experimento 1.....	39
Figura 13: cromatogramas em 214 nm (à esquerda do leitor) e 254 nm (à direita) dos HPAs no óleo diesel em amostra de água filtrada (a) e amostra de água não filtrada (b). ....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características físico-químicas dos HPAs prioritários e distribuição dos anéis. 20	20
Tabela 2: condições de operação do CLAE adaptadas. ....28	28
Tabela 3: Média e desvio padrão das concentrações de HPAs no óleo diesel em diferentes concentrações.....34	34
Tabela 4: Média das soluções padrões de HPAs e seus respectivos desvios padrões.....35	35
Tabela 5: Limite de detecção (LD) para os HPAs analisados neste trabalho. ....36	36
Tabela 6: Concentrações médias e desvios padrões dos HPAs considerados neste estudo no óleo diesel original e no óleo intemperizado. ....40	40
Tabela 7: Concentrações de HPAs no óleo diesel original e em amostras de óleo diesel em água filtrada e água não filtrada. ....42	42

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

DP – Desvio Padrão.

HPAs – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.

$K_{ow}$  – Coeficiente Octanol-água.

LD – Limite de Detecção.

MPS – Material Particulado em Suspensão.

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes.

$R^2$  – Coeficiente Angular.

UFPA – Universidade Federal do Pará.

US-EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.

UV – Ultravioleta.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1 JUSTIFICATIVA.....	15
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
3.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS) .....	17
<b>3.1.1 Características gerais</b> .....	17
<b>3.1.2 Propriedades físico-químicas dos HPAs</b> .....	19
3.2 PROCESSOS DE INTEMPERISMO DO ÓLEO NO MAR .....	20
3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA HPAs .....	21
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	24
4.1 CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO UTILIZADO .....	24
4.2 EXPERIMENTOS .....	24
<b>4.2.1 Experimento 1: Simulação de intemperismo natural sobre o óleo marítimo</b> ....	25
<b>4.2.2 Experimento 2: Efeito da evaporação e material particulado na concentração de HPAs no óleo diesel</b> .....	26
4.3 DETERMINAÇÃO DE HPAS NO ÓLEO DIESEL .....	27
<b>4.3.1 Curvas de calibração</b> .....	28
<b>4.3.2 Diluição das amostras</b> .....	29
4.3.2.1 Óleo diesel original (não intemperizado).....	29
4.3.2.2 Óleo marítimo intemperizado .....	29
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	31
5.1 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO .....	31
<b>5.1.1 Resolução cromatográfica</b> .....	31
<b>5.1.2 Reprodutibilidade do método</b> .....	34

<b>5.1.3 Limite de detecção (LD)</b> .....	36
<b>5.1.4 Linearidade (curvas de calibração)</b> .....	37
<b>5.2 HPAS QUANTIFICADOS NO ÓLEO DIESEL MARÍTIMO ORIGINAL</b> .....	37
<b>5.3 HPAS QUANTIFICADOS NO EXPERIMENTO 1</b> .....	38
<b>5.4 HPAS QUANTIFICADOS NO EXPERIMENTO 2</b> .....	41
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	45
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	46
<b>ANEXO – Curvas de calibração dos HPAs estudado</b> .....	50

## 1 INTRODUÇÃO

O mundo atual é dependente do uso do combustível fóssil, petróleo, como maior fonte de energia e o crescente aumento do consumo mundial tem acarretado a sua entrada no ambiente marinho (MARQUES JR, 2002). O petróleo é uma mistura complexa de compostos, com predominância de hidrocarbonetos, e composição variável de acordo com a sua procedência. Seus constituintes compreendem alcanos, alcenos, alcinos, ciclanos e aromáticos (KAIPPER, 2003), e em menor parte compostos com enxofre, nitrogênio e oxigênio (BENTO, 2005).

Produtos refinados como gasolina, querosene, óleos lubrificantes e óleo diesel possuem os mesmos compostos do petróleo, mas em proporções e intervalos de ponto de ebulição diferentes (KAIPPER, 2003). O óleo diesel mais especificamente é formado por uma pequena parcela de isoprenóides, enxofre, nitrogênio e compostos oxigenados, além dos hidrocarbonetos do petróleo, destacando-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (LEE et al., 1992).

A particularidade de contaminação por óleo diesel no ambiente deve-se ao fato de alguns HPAs apresentarem potencial carcinogênico, mutagênico e teratogênico. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) lista 16 HPAs como compostos poluentes de prioridade ambiental e que devem ser frequentemente monitorados, são eles: naftaleno, acenaftileno, acenaftaleno, fluoreno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, criseno, benzo(a)antraceno, pireno, benzo(k)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(g,h,i)perileno.

Os HPAs são poluentes orgânicos persistentes (POPs) que apesar de ocorrerem naturalmente, tem sua origem relacionada principalmente às atividades antrópicas, como derrames de petróleo e combustão incompleta de combustíveis fósseis (MEIRE; AZEREDO; TORRES, 2007). Uma vez liberados no ambiente aquático, os HPAs são expostos a vários processos físico-químicos e biológicos capazes de alterar sua composição química, o que dificulta a identificação de tais compostos e oferece risco à comunidade de organismos, devido à sua toxicidade (MENICONI, 2007).

Diante deste cenário de toxicidade e complexo comportamento dos HPAs no ambiente, este trabalho teve como objetivos investigar, de forma preliminar, a composição de óleo diesel utilizado em embarcações na região amazônica, com especial atenção aos HPAs, e avaliar as variações nas concentrações destes compostos no óleo sob condições de intemperismo natural. Para tanto, fez-se necessária a adaptação de um método analítico para HPAs em óleo diesel marítimo baseado em cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por ultravioleta (CLAE-UV).

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A determinação dos HPAs no meio ambiente é de grande importância devido às características tóxicas destes compostos sobre a biota e o homem. Quando liberados no ambiente, esses compostos podem sofrer diversas modificações estruturais que alteram sua distribuição e tempo de permanência no meio. Uma vez sujeitos a estas alterações químicas e estruturais, os HPAs podem ter sua toxicidade aumentada em relação ao composto inicial através da formação de compostos secundários e metabólitos (GABARDO et al., 2003). Desta forma, estudos sobre a composição do óleo diesel marítimo e os processos de intemperismo aos quais o óleo está sujeito são necessários para a avaliação do comportamento de HPAs no meio ambiente.

Apesar da relevância dos efeitos dessas substâncias no ambiente, poucos estudos sobre HPAs foram realizados na região amazônica até a presente data, de modo que este trabalho vem para somar conhecimento aos já existentes na região (LIMA, 2009; EVANGELISTA, 2013, MELLO, 2013; SODRÉ, 2014).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a composição do óleo diesel marítimo comumente utilizado em embarcações locais de Belém (PA), com especial atenção as concentrações de HPAs do óleo, e avaliar as concentrações dos HPAs no óleo intemperizado e em água do mar contaminada por óleo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar método para determinação de HPAs no óleo diesel marítimo utilizando cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por ultravioleta (CLAE-UV);
- Avaliar as concentrações de HPAs no óleo diesel intemperizado por curtos períodos de exposição à luz natural;
- Avaliar o possível efeito do material particulado em suspensão sobre as concentrações de HPAs de óleo diesel marítimo;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS)

##### 3.1.1 Características gerais

Os HPAs são compostos formados por dois ou mais anéis benzênicos, constituídos exclusivamente por átomos de carbono e hidrogênio, organizados sob forma linear, angular ou agrupada. Estes compostos são considerados ubíquos no meio ambiente, sendo encontrados nas mais diversas matrizes ambientais, desde o ar até águas subterrâneas (KAIPPER, 2003). Esta ampla distribuição dos HPAs deve-se as suas múltiplas fontes de origem (naturais ou antrópicas), como incêndios naturais de florestas, biossíntese e principalmente combustão incompleta de combustíveis fósseis e derrames de petróleo (COTTA; REZENDE; LANDGRAF, 2009).

Quando liberados no meio ambiente, os HPAs podem alcançar amplas extensões geográficas através do transporte atmosférico associado ao material particulado fino (EVANGELISTA, 2013), podendo inclusive cruzar oceanos (SIMONEIT, 2000). Do compartimento atmosférico, os HPAs podem ser transferidos e depositados para os ambientes continental e marinho pelo impacto direto entre as partículas e as moléculas gasosas (disposição seca) ou por precipitação (disposição úmida) (MOTELAY-MASSEI et al., 2003). O interesse na distribuição destes compostos no ambiente dá-se devido ao seu poder de bioacumulação, dispersão e perigo aos organismos (MELLO, 2013).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) classifica os HPAs como os principais poluentes do petróleo, em razão da sua difícil degradação ambiental, elevada toxidez e potencial carcinogênico e mutagênico tanto para organismos aquáticos quanto para o homem (VASCONCELLOS; BRUNS; MAGALHÃES, 2007). Embora existam centenas de HPAs no meio ambiente, apenas 16 deles são considerados prioritários em estudos de monitoramento ambiental (Figura 1).

O perigo dos HPAs à saúde humana deve-se ao fato desses compostos: (i) contaminarem o ar, a água, o solo e alimentos; (ii) serem adsorvidos por inalação, exposição oral ou dérmica; (iii) atingirem rapidamente a membrana celular; (iv) e por serem altamente lipossolúveis, se acumularem nos organismos (MEIRE; AZEREDO; TORRES, 2007). O efeito desses compostos nos organismos vai depender das características físico-químicas de cada HPA.

Figura 1: Estruturas e efeitos tóxicos dos 16 HPAs considerados de prioridade ambiental pela US-EPA.

Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Efeito	Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Efeito
Naftaleno		tóxico	Acenaftileno		mutagênico
Acenafteno		mutagênico	Fluoreno		mutagênico
Antraceno		mutagênico	Fenantreno		tóxico e mutagênico
Fluoranteno		carcinogênico e mutagênico	Pireno		carcinogênico e mutagênico
Criseno		carcinogênico e mutagênico	Benzo (a) antraceno		carcinogênico e mutagênico
Benzo (b) fluoranteno		carcinogênico e mutagênico	Benzo (k) fluoranteno		carcinogênico e mutagênico
Benzo (a) pireno		carcinogênico e mutagênico	Dibenzo (a,h) antraceno		carcinogênico e mutagênico
Benzo (g,h,i) perileno		carcinogênico	Indeno (1,2,3-cd) pireno		carcinogênico

Fonte: Sims et al., 1988.

### 3.1.2 Propriedades físico-químicas dos HPAs

As propriedades físico-químicas dos HPAs são determinadas em grande parte por seus sistemas de duplas conjugadas, que variam com o número de anéis e, portanto com suas massas moleculares (COSTA, 2001). Os compostos de menores massas moleculares (2 a 4 anéis aromáticos) apresentam toxicidade aguda pequena, porém significativa (CHEN; WHITE, 2004), enquanto os HPAs de maiores massas (5 a 6 anéis aromáticos) são potencialmente carcinogênicos e mutagênicos. E em geral, os HPAs com peso molecular mais elevado são dificilmente degradáveis, visto que quanto maior o tamanho da molécula, menor sua volatilidade e solubilidade em água (PALUDO, 2007). Como observa-se na Tabela 1, a pressão de vapor e a solubilidade dos HPAs decrescem com o aumento do número de anéis do composto.

Os HPAs apresentam elevados pontos de fusão e ebulição (Tabela 1), são quimicamente inertes e encontrados na forma sólida à temperatura ambiente (MACKAY; SHIU; MA, 1992 apud MENICONI, 2007). Suas propriedades físico-químicas são as que determinam o comportamento destes poluentes no ambiente, entre elas destaca-se o coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ).

O  $K_{ow}$  representa a tendência do composto de particionar entre uma fase orgânica e uma fase aquosa, quanto maior o valor logarítmico do  $K_{ow}$ , mais hidrofóbico é o composto (Tabela 1) (PALUDO, 2007) e maior será sua preferência de adsorção ao material orgânico particulado (SODRÉ, 2013). De modo que, os HPAs tendem a se acumular em compartimentos como sedimentos e solos, bem como se bioacumular em sistemas biológicos (NEFF, 1984).

Estas propriedades físico-químicas dos HPAs são importantes no estudo da distribuição e avaliação do comportamento e intemperismo destes compostos no meio ambiente (MENICONI, 2007).

Tabela 1: Características físico-químicas dos HPAs prioritários e distribuição dos anéis.

HPAs	Nº de anéis	Massa molar (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)	Pressão de vapor à 25°C (Pa)	Solubilidade em água à 25°C (mg/mL)	Log K <sub>ow</sub>
Naftaleno	2	128	218	80	10,5	31,8	3,4
Aceftileno	3	152	265	92	-	16,1	4,1
Acenafteno	3	154	279	96	0,36	3,7	3,9
Fluoreno	3	166	293	116	9x10 <sup>-2</sup>	1,98	4,2
Fenantreno	3	178	340	101	1,8x10 <sup>-2</sup>	1,2	4,6
Antraceno	3	178	340	216	7,5x10 <sup>-4</sup>	1,29	4,57
Fluoranteno	4	202	-	111	1,2x10 <sup>-3</sup>	0,26	5,2
Pireno	4	202	360	149	8,86x10 <sup>-4</sup>	0,15	4,2
Benzo(a)antraceno	4	228	400	158	7,3x10 <sup>-6</sup>	1,1x10 <sup>-2</sup>	5,84
Criseno	4	228	-	255	5,7x10 <sup>-7</sup>	3x10 <sup>-3</sup>	5,84
Benzo(b)fluoranteno	5	252	-	167	-	1,5x10 <sup>-3</sup>	6,6
Benzo(k)fluoranteno	5	252	480	217	6,0x10 <sup>-7</sup>	7,6x10 <sup>-4</sup>	6,8
Benzo(a)pireno	5	252	496	179	7,3x10 <sup>-7</sup>	3,8x10 <sup>-3</sup>	6,4
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	276	-	163	-	1,9x10 <sup>-4</sup>	6,6
Dibenzo(a,h)antraceno	5	278	-	262	3,7x10 <sup>-10</sup>	5,1x10 <sup>-4</sup>	6,7
Benzo(g,h,i)perileno	6	276	-	222	6,0x10 <sup>-8</sup>	5,5x10 <sup>-3</sup>	7,04

Fonte: Adaptado a partir de Mackay, Shiu e Ma (1992).

### 3.2 PROCESSOS DE INTEMPERISMO DO ÓLEO NO MAR

Quando liberado no ecossistema, o óleo diesel está submetido a uma série de processos físicos, químicos e biológicos que podem causar modificações estruturais, alterar sua distribuição, tempo de permanência e a toxicidade do combustível ao ambiente (BÍCEGO, 1988). O comportamento do óleo diesel vai depender da composição química do petróleo e de processos como evaporação, dissolução, oxidação, biodegradação e sedimentação, conjunto de processos naturais conhecidos como intemperismo (EXXONMOBIL, 2000). Dentre estes, os processos investigados no presente estudo de

forma preliminar foram a evaporação, foto-oxidação e a adsorção dos HPAs ao material particulado.

Os HPAs presentes na superfície da água sofrem um intenso processo de evaporação, transferência dos HPAs da forma líquida para a gasosa, ocasionando a perda dos compostos de baixa massa molar e baixo ponto de ebulição. Durante um derrame de petróleo no mar, a evaporação é a responsável pelas mudanças mais significativas ocorridas no óleo, podendo ocasionar perda de 40 a 60% do seu volume médio, dependendo da composição do óleo (BENTO, 2005).

Outro processo que contribui para o intemperismo dos HPAs é a foto-oxidação, reação de oxidação catalisada pela radiação ultravioleta do sol. Neste processo os hidrocarbonetos reagem com o oxigênio do ambiente circundante, contribuindo para a formação de compostos mais solúveis e voláteis. A razão da degradação dos compostos é, em grande parte, influenciada pelo comprimento de onda incidente, entre os HPAs mais sensíveis a radiação ultravioleta tem-se o fenantreno e o criseno (GARRETT et al., 1998).

A agregação do material particulado em suspensão aos hidrocarbonetos é outro mecanismo de remoção dos HPAs da coluna d'água. A adsorção dos HPAs por partículas de sedimento ou matéria orgânica em suspensão na coluna d'água faz com que as partículas de óleo se tornem mais densas do que a água, tendendo a se depositarem no sedimento (MARTINS, 2011). Após esse processo, a degradação biológica torna-se um importante fator na remoção desses contaminantes do ambiente (LEE et al., 1978).

Até a presente data não foram verificados estudos sobre a composição do óleo diesel marítimo e as mudanças na composição química que o óleo pode sofrer por parte de condições intempéricas da Amazônia.

### 3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA HPAs

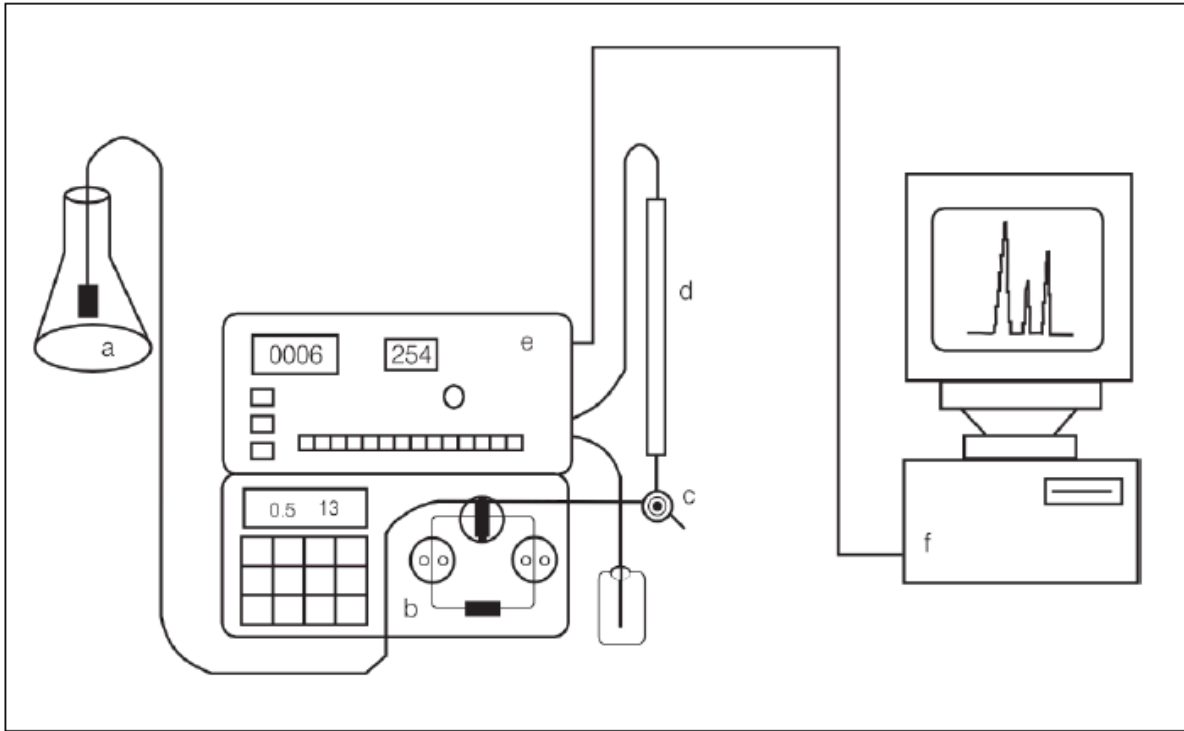
A cromatografia compreende um diversificado conjunto de métodos que permitem a separação de componentes muito semelhantes em amostras complexas, como sangue, urina, solo, alimentos e petróleo (COLLINS; BRAGA, BONATO, 2006). O processo de separação cromatográfico dos diferentes componentes de uma amostra consiste na

distribuição seletiva destes componentes entre uma fase móvel e uma estacionária (LANÇAS, 2004). A grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias torna a cromatografia uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação. No caso de estudos de contaminação ambiental a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é amplamente utilizada e, por conseguinte será a técnica adotada neste estudo devido a sua disponibilidade e vantagens consideráveis em relação a outras técnicas cromatográficas, como rapidez e baixo custo de análise em comparação a cromatografia gasosa (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

A CLAE caracteriza-se por uma fase estacionária constituída por partículas sólidas empacotadas em uma coluna, que é atravessada pela fase móvel (DENAGI; CASS; VIEIRA, 1998). O método usado em CLAE geralmente é a eluição. Segundo Harvey (2000), amostras líquidas ou sólidas para o monitoramento de HPAs em estudos ambientais, devem ser diluídas em solvente adequado e introduzidas à coluna cromatográfica por meio de válvulas injetoras, sendo arrastadas pela fase móvel (ou eluente) através da coluna cromatográfica. Na coluna, a separação do analíto de interesse ocorre através da interação do soluto com a fase estacionária, sendo os mesmos determinados por detector adequado. O efluente ao sair da coluna chega ao detector, que gera um sinal para o registrador, geralmente proporcional à concentração do soluto, produzindo um gráfico chamado de cromatograma. A Figura 2 ilustra um equipamento básico de CLAE, onde ocorre o processo de identificação do analíto.

O detector utilizado neste estudo foi o de arranjo de diodos UV/VIS. Este permite análises em diferentes comprimentos de onda e ainda, possibilita a escolha do comprimento de onda no qual o soluto de interesse apresenta maior absorbância.

Figura 2: Esquema básico de um cromatógrafo para CLAE. a) reservatório da fase móvel; b) bomba de alta pressão; c) válvula de injeção; d) coluna; e) detector; e f) registrador.



Fonte: Degani, Cass e Vieira (1998).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO UTILIZADO

O óleo diesel usado neste estudo foi cedido pela Universidade Federal do Pará (UFPA), o mesmo é utilizado como combustível pela embarcação de pesquisa, “Curupira”, pertencente à instituição. Este óleo é fabricado pela Petrobras e suas principais características listadas pelo fabricante na ficha de segurança do produto químico são apresentadas abaixo:

Aspecto: líquido límpido (isento de materiais em suspensão).

Densidade relativa: 0,82-0,88 a 20°C, método NBR-7148.

Ponto de ebulição: entre 150 e 471°C.

Log  $K_{ow}$ : 7,22 (estimado).

Compostos que contribuam para o perigo: 10-40% de HPAs; 0,1% de enxofre.

Sistema de classificação adotado: Norma ABNT-NBR 14725-Parte 2:2009. Sistema Globalmente Harmonizado para a Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos, ONU.

### 4.2 EXPERIMENTOS

Dois experimentos foram elaborados para verificar a perda de HPAs do óleo por intemperismo. O primeiro experimento (experimento 1), foi elaborado para acompanhar a perda de HPAs do óleo provocada pela evaporação e/ou foto-oxidação, enquanto o experimento 2 foi realizado para avaliar a perda de HPAs por evaporação e por adsorção ao material particulado em suspensão (MPS) presente em amostras naturais de água.

#### 4.2.1 Experimento 1: Simulação de intemperismo natural sobre o óleo marítimo

Para realização do experimento 1, foram pesados 100 g de óleo diesel em Erlenmeyer (250 mL) para cada uma das quatro réplicas utilizadas no experimento. Estas foram expostas ao sol durante 30 dias (Figura 3), com a intensidade da radiação solar acompanhada por medidas diárias, entre 10 e 16 h, utilizando medidor de energia solar. Alíquotas de óleo para análise foram retiradas no 15º e 30º dia do experimento, em três das quatro réplicas. A quarta réplica foi identificada como amostra controle, utilizada para calcular a porcentagem do óleo evaporado durante o experimento, através da equação abaixo, desenvolvida pela US-EPA (2003).

$$\% \text{intemperismo} = (m_i - m_f) / (m_i - m_e) \times 100\%$$

Onde,

$m_i$  = massa inicial do frasco + óleo;

$m_f$  = massa final do frasco + óleo;

$m_e$  = massa do frasco vazio;

Figura 3: Amostras de óleo antes (A) e depois de serem expostas ao sol (B).



Fonte: Autor.

#### 4.2.2 Experimento 2: Efeito da evaporação e material particulado na concentração de HPAs no óleo diesel

Para o experimento 2, foram utilizadas seis amostras de água, coletadas em Mosqueiro, Belém-Pará. Três dessas amostras foram submetidas à filtração através de filtros de fibra de vidro com porosidade de  $0,7\mu\text{m}$ , os quais foram devidamente armazenados para posterior cálculo do MPS por gravimetria. De cada uma das seis amostras, tanto filtradas quanto não filtradas, retirou-se 100 mL para Erlenmeyers (250 mL), aos quais adicionou-se 5 g de óleo cada. Estes frascos foram devidamente identificados entre amostras filtradas e não filtradas, protegidos da luz com papel alumínio e condicionados sob agitação constante em agitador magnético durante 15 dias (Figura 4). Ao final do experimento, o óleo foi separado das amostras de água para preparo das soluções para análise cromatográfica.

Figura 4: Amostras de água e óleo em agitador magnético.



Fonte: Autor.

#### 4.3 DETERMINAÇÃO DE HPAS NO ÓLEO DIESEL

Para determinação dos HPAs no óleo diesel adaptou-se o método 1654A da US-EPA. A análise dos HPAs através deste método foi realizada utilizando-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) com detector ultravioleta (UV) (Figura 5).

Figura 5: Equipamento utilizado na quantificação dos HPAs.



Fonte: Autor.

A identificação qualitativa dos HPAs nas amostras ocorre pela comparação das respostas do detector UV com as respostas do tempo de retenção característico dos HPAs em óleo diesel. A concentração dos HPAs foi quantificada com base no método de padronização externa, utilizando-se curvas analíticas (ou de calibração), descritas no item 4.3.1. Para calibração do cromatógrafo as condições cromatográficas do método foram adaptadas para as descritas na Tabela 2. Estas foram definidas através de testes para melhor resolução dos picos cromatográficos, entre as quais a principal condição testada foi o gradiente de eluição. O gradiente 1 especificado pelo método não demonstrou resolução cromatográfica adequada, ocorrendo sobreposição de picos, enquanto que, o gradiente 2 adotado neste estudo demonstrou melhor separação dos compostos analisados.

Tabela 2: condições de operação do CLAE adaptadas.

<b>Equipamento</b>	Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência, modelo ULTIMATE 3000 da marca DIONEX, acoplado com 2 bombas peristálticas de fluxo
<b>Coluna</b>	Acclaim Polar Advantage C16 (250mm x 4,6mm e 5µm)
<b>Tempo de análise</b>	55 min
<b>Fase móvel</b>	Água MiliQ (A) e acetonitrila (B)
<b>Fluxo</b>	1,1mL/min
<b>Temperatura</b>	30°C
<b>Detector</b>	UV a 214 e 254 nm
<b>Injeção</b>	20µL
<b>Gradiente 1</b>	No tempo 0 min 50% B, 20 min 100% B e 35 min 100% B
<b>Gradiente 2</b>	No tempo 0 min 50% B; 40 min 100% B e 50 min 100% B

Fonte: Autor.

Para evitar interferências nas respostas cromatográficas todos os materiais utilizados nas análises devem estar livres de contaminantes. De forma que, toda vidraria foi previamente lavada com acetonitrila antes de ser utilizada. Além disso, para evitar quaisquer problemas como o entupimento ou contaminação da coluna cromatográfica, uma amostra com acetonitrila foi injetada antes das demais amostras para “lavagem” da coluna e ainda, as amostras de óleo para leitura no CLAE foram filtradas através de filtros de nylon (Minisart 0,2 µm) antes da injeção no cromatógrafo. Todos os solventes utilizados no processo de análise, inclusive na limpeza do material, eram de grau cromatográfico.

#### 4.3.1 Curvas de calibração

As curvas de calibração dos HPAs foram preparadas utilizando-se uma mistura de padrões analíticos de concentração inicial de 2000 µg/mL. Desta concentração inicial, foi feita a solução intermediária (100 µg/mL) e as soluções de trabalho (0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,5 µg/mL), com uso de balões volumétricos de 10 mL e acetonitrila como diluente.

As soluções padrões também foram utilizadas para avaliar os parâmetros de reprodutibilidade, limite de detecção e aplicabilidade do método, de modo a assegurar a confiabilidade e aplicabilidade do método adotado.

#### **4.3.2 Diluição das amostras**

Alíquotas de óleo diesel não exposto às condições de intemperismo e alíquotas retiradas dos experimentos foram diluídas para leitura em faixas adequadas para o instrumento.

##### **4.3.2.1 Óleo diesel original (não intemperizado)**

O óleo diesel original foi diluído para as concentrações de 1,25; 3,0 e 5,0  $\mu\text{g/mL}$  para leitura no cromatógrafo. Estas concentrações foram alcançadas a partir de uma solução estoque (62,5  $\text{mg/mL}$ ) e uma solução intermediária (1,25  $\text{mg/mL}$ ). A solução estoque foi preparada pesando-se 6,25 g de óleo diesel em balão volumétrico de 100 mL, preenchido até a marca com diclorometano. Desta, transferiu-se 1,00 mL para balão volumétrico de 50 mL, completado com acetonitrila, para o preparo da solução intermediária, a partir da qual foram feitas as soluções para injeção no CLAE. Estas foram confeccionadas em balões volumétricos de 10 mL, completados até o menisco com acetonitrila. As soluções para análise no CLAE foram filtradas, transferidas para frascos específicos para leitura no CLAE e, injetadas três vezes no equipamento para cada concentração (1,25; 3,0 e 5,0  $\mu\text{g/mL}$ ).

##### **4.2.2.2 Óleo marítimo intemperizado**

Alíquotas retiradas das amostras de óleo do experimento 1 foram diluídas para a concentração de 50  $\mu\text{g/mL}$  para análise no cromatógrafo, por meio de uma solução

estoque (125 mg/mL) e uma solução intermediária (1,25 mg/mL). Para o preparo da solução estoque pesou-se 3,125 g do óleo do experimento em balão volumétrico de 25 mL, preenchido até o menisco com diclorometano. A partir desta solução, 0,5 mL foram retirados para balão volumétrico de 50 mL, aferido com acetonitrila, para produzir a solução intermediária. A solução com concentração final (50 µL) foi preparada em balão volumétrico de 10 mL, completado até a marca com acetonitrila. As soluções foram devidamente filtradas para análise cromatográfica.

Amostras do experimento 2 também foram diluídas para a concentração de 50 µg/mL para análise cromatográfica, a partir de uma solução estoque (125 mg/mL) e uma solução intermediária (1,25 mg/mL). A solução estoque foi feita pesando-se aproximadamente 3,125 g do óleo dos experimentos em balão volumétrico de 25 mL, aferido com acetona. A solução intermediária foi preparada transferindo-se 0,5 mL da solução estoque para balão volumétrico de 50 mL, completado até o menisco com acetona. As soluções para análise (50 µg/mL) foram preparadas em balões volumétricos de 10 mL, preenchidos até a marca com acetonitrila. Após serem filtradas, realizou-se as leituras no cromatógrafo.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO**

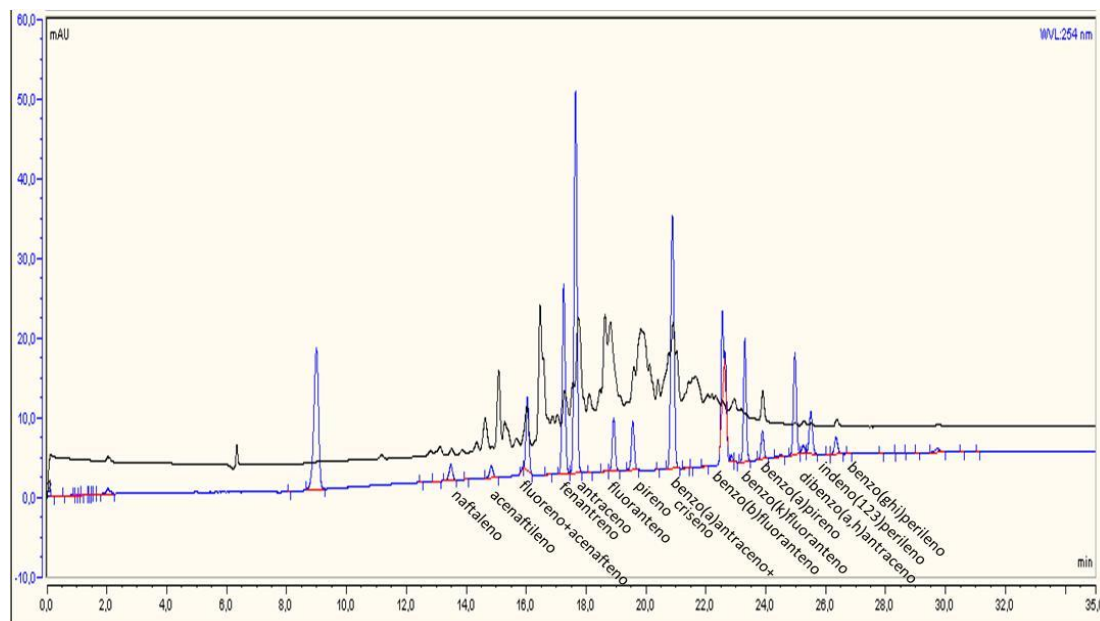
Para garantir a confiabilidade da quantificação dos analitos de interesse foram avaliados os parâmetros reprodutibilidade, limite de detecção e linearidade do método, descritos nos subtópicos a seguir.

#### **5.1.1 Resolução cromatográfica**

Inicialmente foram testadas as condições cromatográficas do método 1654A (US-EPA) e as condições descritas na adaptação deste método por Lai et al. (2004) e no entanto, não se obteve uma resposta satisfatória para os HPAs monitorados, ocorrendo a coeluição dos compostos fluoreno com acenafteno e benzo(a)antraceno com criseno, como pode ser observado no cromatograma da Figura 6 correspondente as condições experimentais descritas previamente na Tabela 2, utilizando gradiente 1.

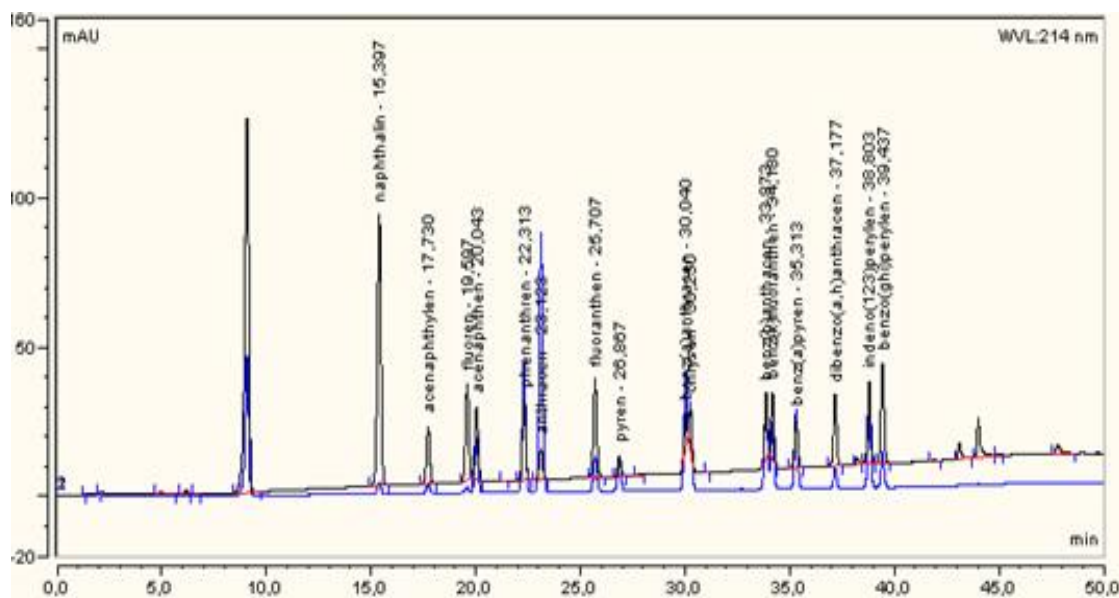
Testes das condições experimentais utilizando gradiente 2 (Tabela 2) apresentaram cromatogramas com melhor resolução, mostrando melhor separação dos compostos pela formação de todos os picos dos 16 HPAs analisados (Figura 7). A partir das condições cromatográficas otimizadas com adoção do gradiente 2, foram avaliados os parâmetros analíticos de reprodutibilidade, limite de detecção e faixa linear do método, bem como as análises dos HPAs no óleo diesel marítimo.

Figura 6: Cromatograma teste com solução padrão de HPAs (em azul) e solução de óleo diesel (em preto), apresentando coeluição de compostos. Sendo o eixo vertical do cromatograma correspondente a área (mAU) dos picos cromatográficos e o eixo horizontal indicando o tempo de retenção dos compostos (min).



Fonte: Autor.

Figura 7: cromatograma de solução padrão de HPAs em 214 e 254 nm a partir das condições cromatográficas otimizadas mostrando a formação de todos os picos cromatográficos dos 16 HPAs monitorados. Com eixo vertical representando a área (mAU) dos picos cromatográficos e eixo horizontal indicando o tempo de tenção dos compostos (min).

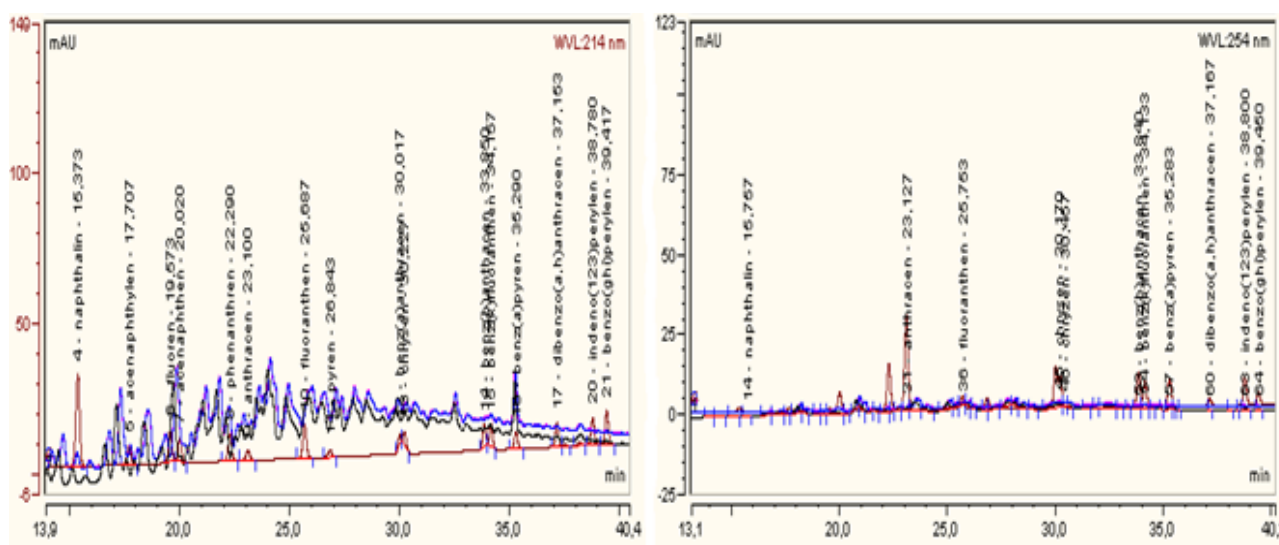


Fonte: Autor.

Após a determinação das condições cromatográficas obteve-se boa reprodutibilidade na análise das soluções padrões de HPAs e respostas satisfatórias para

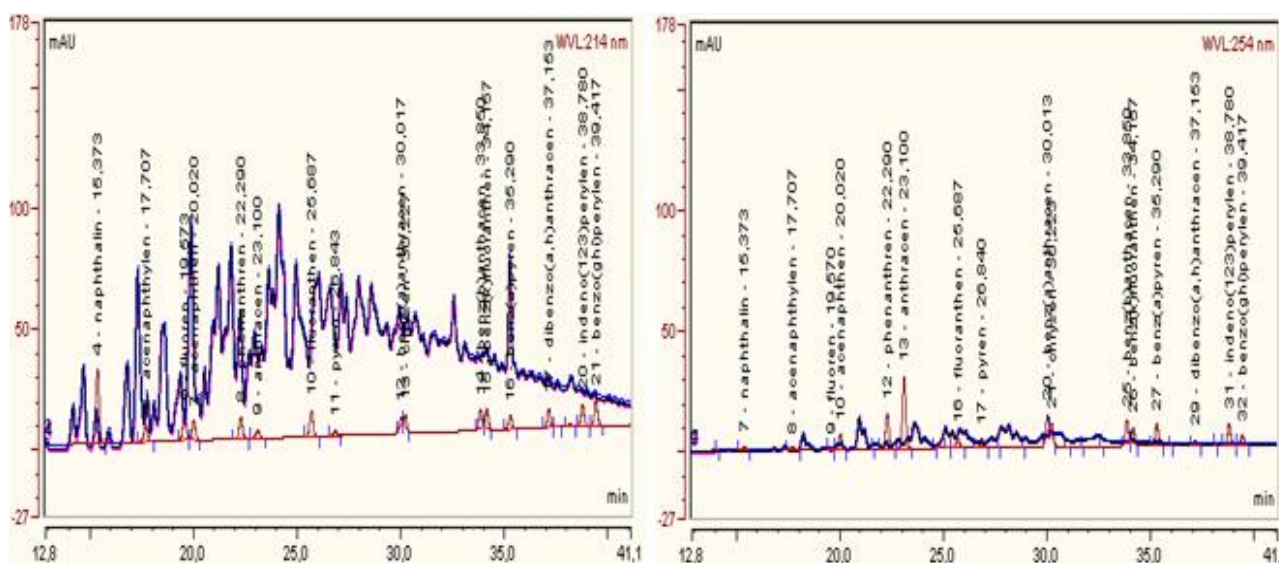
a quantificação destes compostos em soluções de óleo diesel em diferentes concentrações (Figuras 8, 9 e 10). No entanto, sabendo que cada HPA apresenta melhor detecção em determinado comprimento de onda e devido ao grande número de compostos no óleo e proximidade de alguns deles na ordem de eluição, apenas alguns dos 16 HPAs monitorados nas soluções de óleo diesel foram evidenciados em todas as réplicas e em ambos os comprimentos de onda de 214 e 254 nm. (Tabela 3), diferentemente das soluções padrões.

Figura 8: HPAs nas triplicatas de óleo diesel 1,25 µg/mL comparados com os HPAs em solução padrão de 0,5 µg/mL (em vermelho).



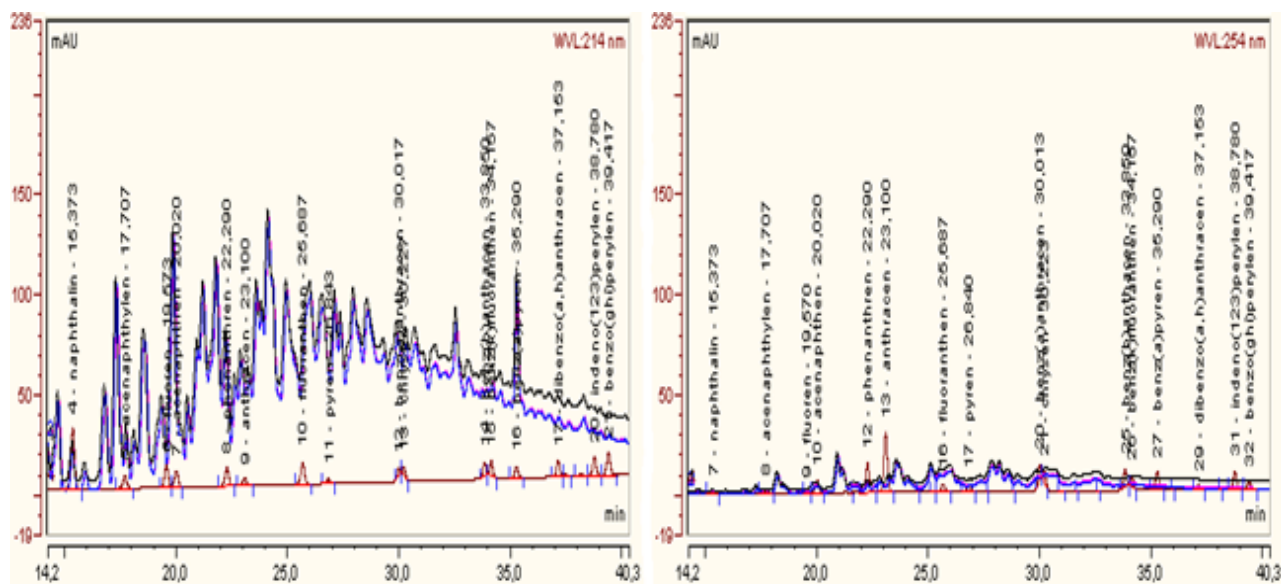
Fonte: Autor.

Figura 9: HPAs nas triplicatas de óleo diesel 3,0 µg/mL comparados com os HPAs em solução padrão de 0,5 µg/mL (em vermelho).



Fonte: Autor.

Figura 10: HPAs nas triplicatas de óleo diesel 5,0 µg/mL comparados com os HPAs em solução padrão de 0,5 µg/mL (em vermelho).



Fonte: Autor.

Tabela 3: Média e desvio padrão das concentrações de HPAs no óleo diesel em diferentes concentrações.

HPAs (µg/mL)	Sol. óleo diesel de 1,25 µg/mL	Sol. Óleo diesel de 3,0 µg/mL	Sol. óleo diesel de 5,0 µg/mL
Naftaleno	0,210 ± 0,07	0,602 ± 0,2	0,83 ± 0,01
Acenaftileno	0,273 ± 0,1	0,750 ± 0,007	1,12 ± 0,01
Fenantreno	0,027 ± 0,0007	0,078 ± 0,0009	0,09 ± 0,07
Criseno	0,334 ± 0,01	0,795 ± 0,001	1,29 ± 0,02
Benzo(k)fluoranteno	0,113 ± 0,007	0,24 ± 0,003	0,39 ± 0,006

Fonte: Autor.

### 5.1.2 Reprodutibilidade do método

A reprodutibilidade representa a variação nos resultados de uma matriz sob diferentes condições de teste, tais como diferentes lotes de reagentes, dias, laboratórios, mudança de operador utilizando o mesmo equipamento de medição, entre outras (INMETRO, 2000). É a necessidade de que a resposta do detector seja reprodutível durante a análise principalmente em se tratando de calibração com finalidade quantitativa

(COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006). A reprodutibilidade foi avaliada neste trabalho pelo cálculo do desvio padrão após a injeção no sistema CLAE (em triplicatas) de soluções padrões de HPAs (Tabela 4) analisadas em dias diferentes.

Tabela 4: Média das soluções padrões de HPAs e seus respectivos desvios padrões.

<b>HPAs</b>	<b>Padrão 0,1µg/mL</b>	<b>Padrão 0,25µg/mL</b>	<b>Padrão 0,5µg/mL</b>	<b>Padrão 0,75µg/mL</b>	<b>Padrão 1,5µg/mL</b>
Naftaleno	0,108±0,001	0,250±0,009	0,507±0,0001	0,753±0,006	1,505±0,002
Acenaftileno	0,107±0,001	0,244±0,009	0,490±0,002	0,746±0,0002	1,480±0,009
Fluoreno	0,111±0,007	0,252±0,005	0,524±0,009	0,771±0,01	1,485±0,004
Acenafteno	0,101±0,001	0,245±0,0006	0,505±0,004	0,776±0,02	1,493±0,01
Fenantreno	0,105±0,0003	0,246±0,001	0,501±0,001	0,745±0,0002	1,491±0,0002
Antraceno	0,109±0,0008	0,252±0,001	0,511±0,003	0,755±0,002	1,498±0,02
Fluoranteno	0,107±0,001	0,246±0,001	0,508±0,0001	0,749±0,0006	1,501±0,0004
Pireno	0,104±0,0001	0,250±0,001	0,500±0,001	0,743±0,001	1,491±0,0004
Benzo(a)antraceno	0,106±0,005	0,252±0,03	0,500±0,009	0,751±0,001	1,484±0,02
Criseno	0,101±0,008	0,247±0,02	0,502±0,001	0,749±0,09	1,383±0,1
Benzo(b)fluoranteno	0,102±0,003	0,240±0,007	0,489±0,02	0,724±0,001	1,402±0,04
Benzo(k)fluoranteno	0,104±0,002	0,250±0,007	0,495±0,0001	0,862±0,1	1,424±0,04
Benzo(a)pireno	0,110±0,2	0,246±0,007	0,504±0,0004	0,739±0,01	1,450±0,03
Dibenzo(a,h)antraceno	0,109±0,0009	0,262±0,002	0,516±0,0	0,762±0,002	1,514±0,001
Indeno(1,2,3)perileno	0,1045±0,006	0,252±0,001	0,497±0,001	0,774±0,03	1,450±0,001
Benzo(g,h,i)perileno	0,1054±0,006	0,255±0,0007	0,512±0,0008	0,757±0,006	1,50±0,002

Fonte: Autor.

### 5.1.3 Limite de detecção (LD)

O LD representa a menor quantidade de analíto detectável sem interferência de ruído do sistema. Este foi determinado como descrito por Evangelista (2013), empregando-se a equação descrita abaixo que utiliza a menor concentração padrão (0,1 µg/mL) e seu coeficiente angular da curva de calibração. Os valores obtidos para o LD de acordo com os cálculos estão apresentados na Tabela 5. Todos os HPAs quantificados nas réplicas do óleo diesel marítimo original (não intemperizado) apresentaram valores acima dos limites de detecção.

$$LD = (3 \times DP) / R^2$$

Onde,

DP = desvio padrão das réplicas;

R<sup>2</sup> = coeficiente angular da curva analítica;

Tabela 5: Limite de detecção (LD) para os HPAs analisados neste trabalho.

<b>Composto</b>	<b>LD (ng/mL)</b>
Naftaleno	3,84
Acenaftileno	3,707
Fluoreno	23,21
Acenafteno	20,56
Fenantreno	1,039
Antraceno	2,6
Fluoranteno	6,15
Pireno	0,173
Benzo(a)antraceno	17,66
Criseno	26,33
Benzo(b)fluoranteno	11,6
Benzo(k)fluoranteno	8,66
Benzo(a)pireno	756,21
Dibenzo(a,h)antraceno	3,043
Indeno(1,2,3)perileno	19,57
Benzo(g,h,i)perileno	4,113

Fonte: Autor.

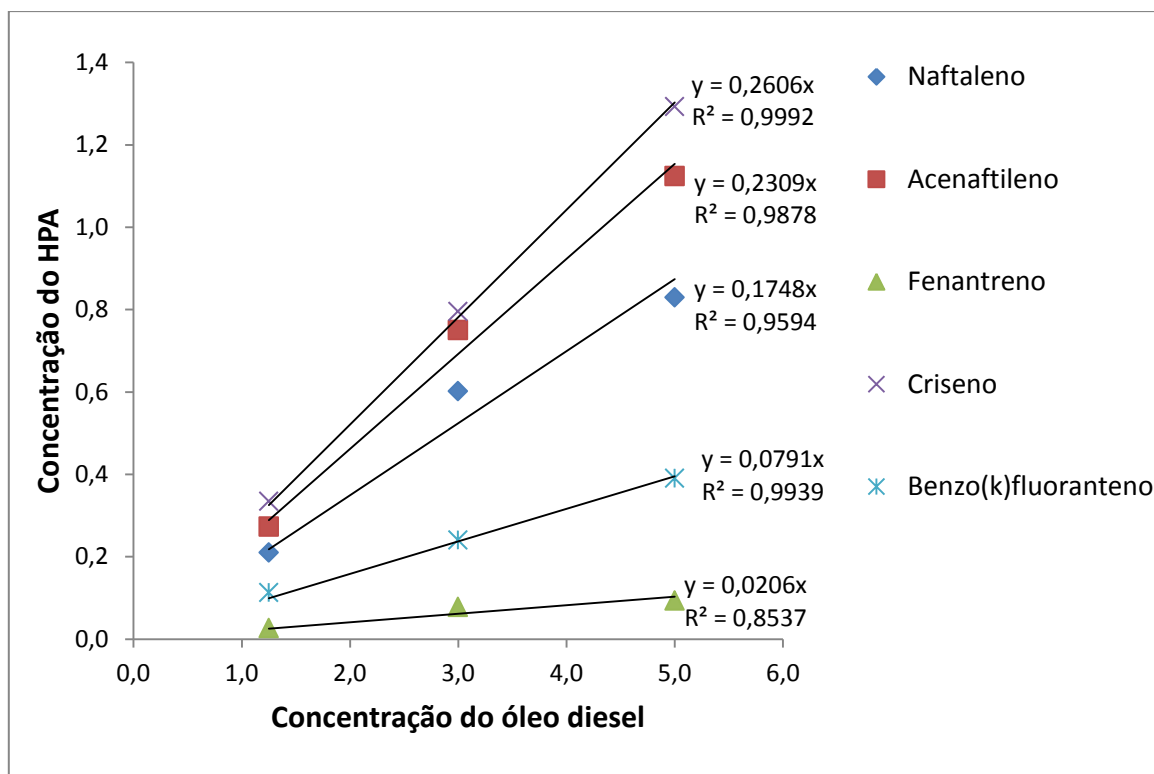
#### 5.1.4 Linearidade (curvas de calibração)

A linearidade é utilizada para avaliar a sensibilidade e precisão do método e é expressa pela relação entre a concentração e a área dos picos dos analitos detectados, representada nas curvas analíticas (ou de calibração). As curvas analíticas foram obtidas utilizando-se cinco soluções padrões de mistura dos HPAs nas faixas de concentração de 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,5 µg/mL. Os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) de cada equação da reta variaram de 1 à 0,88, como pode ser observado nas curvas de calibração dos analitos apresentadas em anexo. Como a maioria dos valores de  $R^2$  esteve acima de 0,9, apresentando boa linearidade segundo INMETRO (2003), foi possível desta forma a quantificação dos analitos pelo método do padrão externo.

#### 5.2 HPAS QUANTIFICADOS NO ÓLEO DIESEL MARÍTIMO ORIGINAL

A análise das amostras de óleo diesel antes de ser exposto a quaisquer condições de intemperismo mostrou que entre as triplicatas das três concentrações de óleo diesel (1,25; 3,0 e 5,0 µg/mL) puderam ser detectados 15 dos 16 HPAs monitorados, foram esses: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-cd)perileno e benzo(g,h,i)perileno. Dentre estes, o naftaleno, acenaftileno, fenantreno, criseno e benzo(k)fluoranteno foram quantificados em todas as réplicas por se mostrarem reprodutivos e com respostas lineares de acordo com os testes iniciais com óleo diesel em diferentes concentrações (Figura 11). A diferença nos coeficientes angulares para os compostos deve-se provavelmente a presença da mistura complexa não-resolvida, típicas de óleos (BÍCEGO, 1988) e que eleva a linha de base dos cromatogramas. Para os demais HPAs no óleo seria necessário o uso de detectores diferentes para confirmação analítica.

Figura 11: HPAs com boa reprodutibilidade, observados em todas as réplicas das diferentes concentrações de óleo diesel marítimo (1,25; 3,0 e 5,0 µg/mL).



Fonte: Autor.

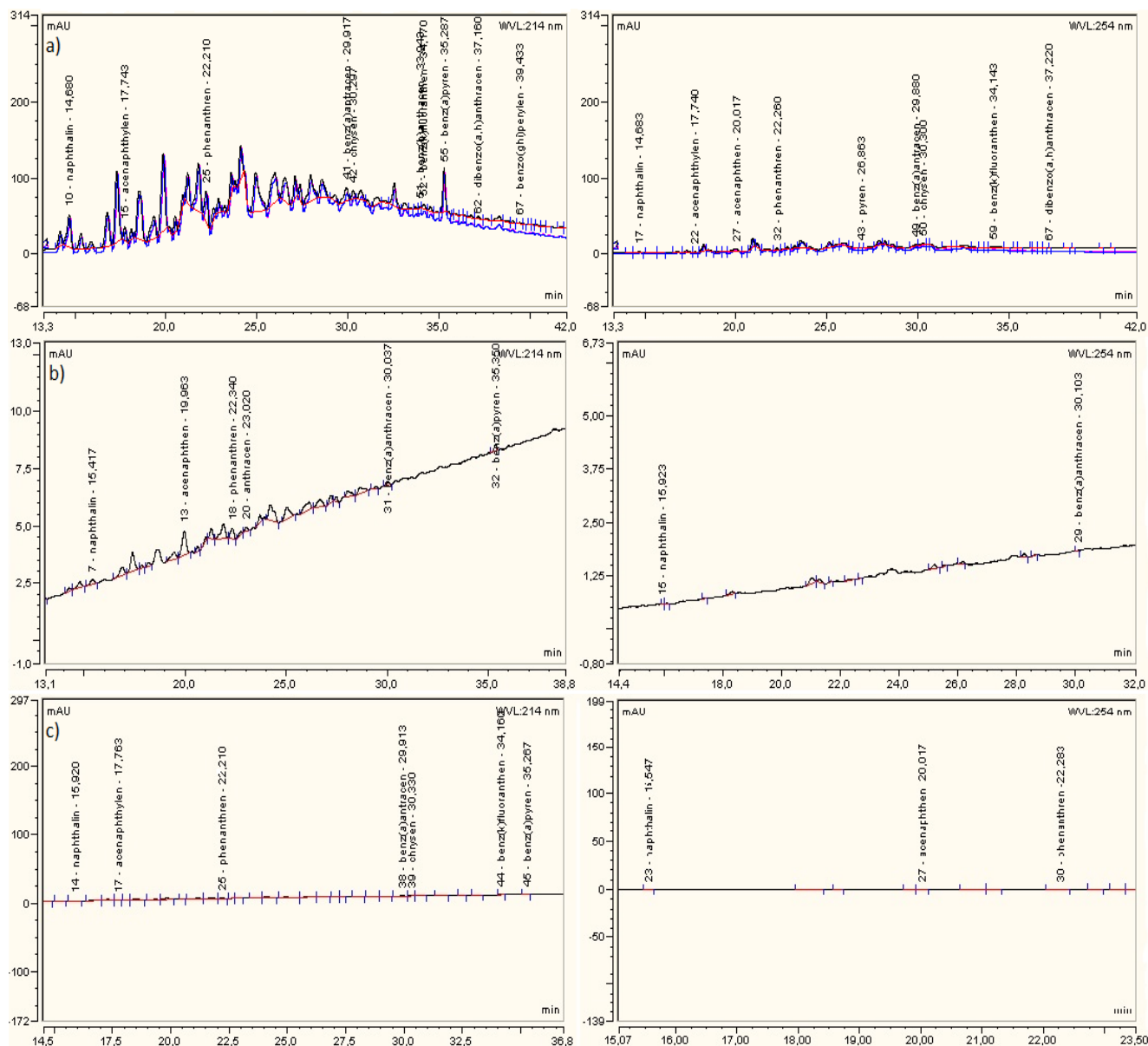
### 5.3 HPAS QUANTIFICADOS NO EXPERIMENTO 1

Para avaliar a concentração de HPAs no óleo do experimento 1 utilizou-se 50 µg/mL do óleo intemperizado, pois concentrações menores do óleo apresentaram HPAs abaixo do limite de detecção (Tabela 5).

Os cromatogramas das amostras do experimento 1 após 15 dias do início do experimento (Figura 12), demonstram considerável redução no número de HPAs detectados em comparação aqueles presentes no óleo diesel marítimo original (não intemperizado). Além de expressarem perceptível redução na definição dos picos cromatográficos dos compostos no óleo intemperizado, mesmo a concentração das amostras analisadas sendo dez vezes maior (50 µg/mL) que a concentração mais elevada das amostras do óleo original (5 µg/mL). Os resultados após os 30 dias do experimento

(Figura 12-c), mostram redução quase que total na resposta dos HPAs no óleo imtemperezado em comparação aos HPAs presentes no óleo original, não sendo perceptível a visualização dos picos dos compostos restantes nas amostras imtemperezadas.

Figura 12: Cromatogramas nos comprimentos 214 nm (à esquerda do leitor) e 254 nm (à direita) dos HPAs a) no óleo diesel original; b) óleo diesel após 15 dias do experimento 1; c) óleo diesel após 30 dias do experimento 1.



Fonte: Autor.

A perda e reduções nas concentrações de HPAs no óleo diesel ao longo do experimento (Tabela 6) caracterizam um imtempimento expressivo sobre o óleo por meio de evaporação e foto-oxidação. As concentrações dos compostos claramente

identificados nas análises do óleo diesel original comparada as concentrações do óleo intemperizado demonstram diminuição de aproximadamente 99% da presença de HPAs no óleo após os 30 dias do experimento, sendo que a perda do volume do óleo por evaporação foi de apenas 1,41% sob condições de radiação registradas chegando a 203 W/m<sup>2</sup>, intensidade característica de regiões equatoriais segundo estudos de Pinto et al. (2010) que indicam valores médios de radiação em torno de 200 W/m<sup>2</sup> para todo o continente da América do Sul, atingindo até 250 W/m<sup>2</sup> na zona equatorial.

O estudo das concentrações de hidrocarbonetos de um óleo leve exposto à evaporação indicou a perda de cerca de 80% de alcanos, fenantrenos e dibenzotiofenos metilados ao final de 28 dias (SOUZA;TRIGÜIS, 2006). O efeito do intemperismo também por parte da evaporação foi verificado em experimentos laboratoriais por Daling et al. (2014) que indicaram a perda de 55% do óleo leve após 5 dias.

Tabela 6: Concentrações médias e desvios padrões dos HPAs considerados neste estudo no óleo diesel original e no óleo intemperizado.

HPAs (µg/mL)	Óleo diesel original (5 µg/mL)	Óleo após 15 dias do experimento (50 µg/mL)	Óleo após 30 dias do experimento 1 (50 µg/mL)
<b>Naftaleno</b>	0,83 ± 0,01	0,004 ± 0,001	0,021 ± 0,01
<b>Acenaftileno</b>	1,12 ± 0,01	<LD	0,01 ± 0,0004
<b>Fenantreno</b>	0,09 ± 0,07	0,030 ± 0,001	0,001 ± 0,0002
<b>Criseno</b>	1,29 ± 0,02	<LD	<LD
<b>Benzo(k)fluoranteno</b>	0,39 ± 0,006	<LD	<LD

Fonte: Autor.

\*<LD: menor que o limite de detecção.

Evaporação e foto-oxidação são reconhecidas entre os processos mais importantes que determinam o destino final dos contaminantes no meio. Em curto prazo, a evaporação é considerada como principal processo responsável pela remoção dos componentes do petróleo do meio aquático, podendo eliminar de 40 a 60% do volume do óleo nas primeiras horas após um derrame, atuando principalmente na eliminação da fração leve dos HPAs (CETESB, 2003). Em adição à evaporação, a oxidação química (foto-oxidação) também contribui para a destruição dos compostos do petróleo, eventualmente se

tornando em longo prazo o processo responsável pelo desaparecimento da maior parte do petróleo derramado no ambiente aquático (ZIOILLI, 2002).

Estudos do efeito isolado da foto-oxidação na degradação dos compostos do petróleo, como verificado por Literathy et al. (1989) utilizando amostras de mistura de óleo com água do Golfo Pérsico, mostraram que os hidrocarbonetos alifáticos foram rapidamente biodegradados, enquanto os HPAs foram majoritariamente degradados por foto-oxidação. No entanto, para um efeito relevante da foto-oxidação é necessário relativamente de um grande período de tempo de exposição do óleo ao sol, Nicodem, Guedes e Correa (1998) mostraram que em um estudo de caso de óleo na água exposto a radiação natural em região tropical durante 100h não houve alterações significativas na composição do óleo, provavelmente devido ao curto espaço de tempo para ocorrer intemperismo por foto-oxidação.

Em regiões equatoriais, como na Amazônia, os processos de evaporação e foto-oxidação podem ocorrer mais rapidamente devido a temperatura e radiação solar elevada destas regiões (FINGAS, 1998). Os HPAs com 2 ou 3 anéis (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno e antraceno), por serem mais voláteis, são os primeiros que sofrem com o processo de evaporação e foto-oxidação. De modo que, ao final do experimento já se era esperado que não houvesse concentrações relevantes destes compostos no óleo intemperizado (Figura 12).

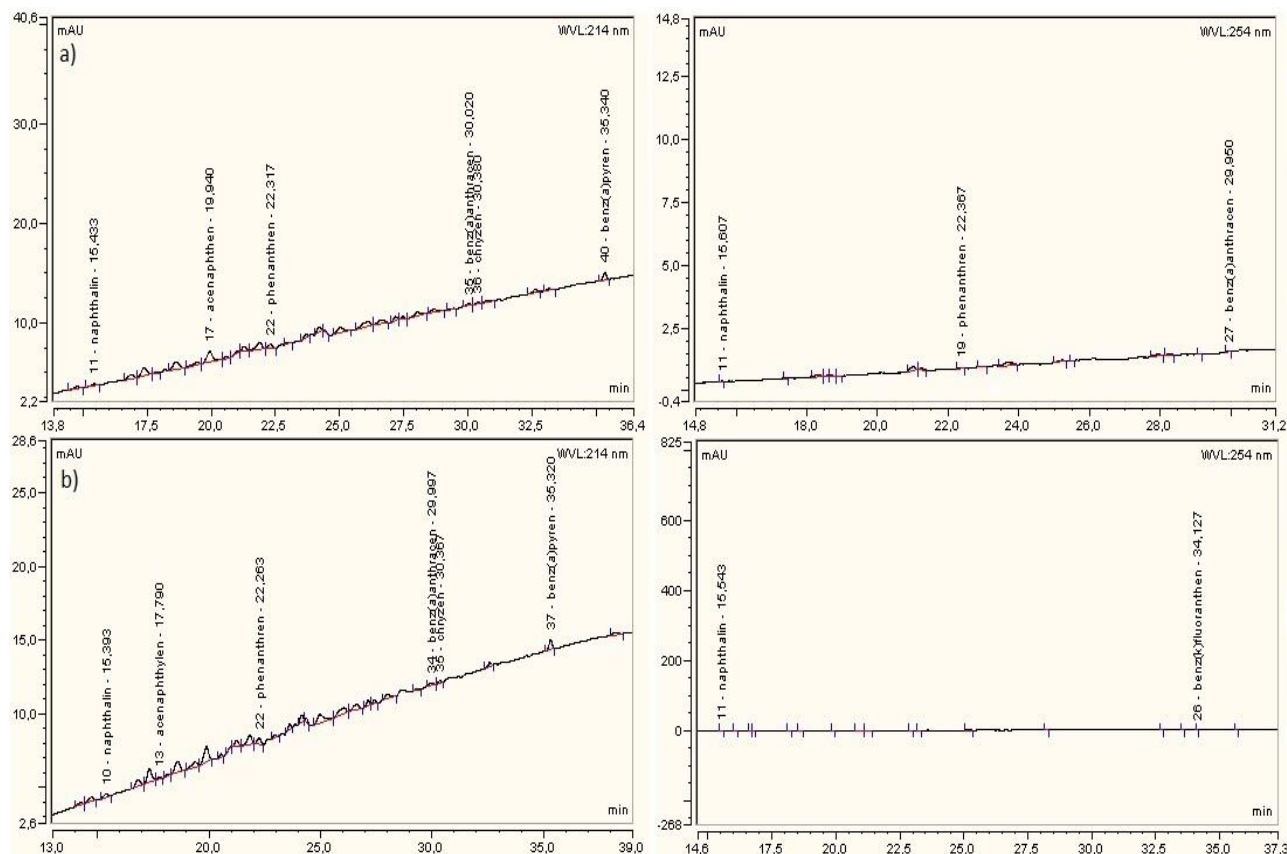
#### 5.4 HPAS QUANTIFICADOS NO EXPERIMENTO 2

Os cromatogramas obtidos para o experimento 2 estão representados na Figura 13. Os perfis cromatográficos indicam perdas de compostos de forma semelhante ao do experimento 1. As concentrações médias dos HPAs presentes na amostra de óleo exposto a água do mar, encontram-se na Tabela 7. Os resultados foram semelhantes para a água filtrada e a não-filtrada. Como as amostras estavam protegidas da luz, as perdas de HPAs ocorridas no óleo podem estar relacionadas à:

- evaporação, pois as condições laboratoriais não permitiram manter temperatura constante e abaixo de 25°C;

- partição dos HPAs entre o óleo, a água do mar e o MPS. Para verificar o fracionamento dos HPAs, no entanto, seria necessário mais recursos financeiros para as análises da água e do MPS.

Figura 13: cromatogramas em 214 nm (à esquerda do leitor) e 254 nm (à direita) dos HPAs no óleo diesel em amostra de água filtrada (a) e amostra de água não filtrada (b).



Fonte: Autor.

Tabela 7: Concentrações de HPAs no óleo diesel original e em amostras de óleo diesel em água filtrada e água não filtrada.

HPAs (µg/mL)	Óleo diesel original (5 µg/mL)	Óleo diesel em água filtrada (50 µg/mL)	Óleo diesel em água não filtrada (50 µg/mL)
Naftaleno	0,83 ± 0,01	0,006 ± 0,001	0,005 ± 0,005
Acenaftileno	1,12 ± 0,01	<LD	<LD
Fenantreno	0,09 ± 0,07	0,001 ± 0,0001	0,002 ± 0,0001
Criseno	1,29 ± 0,02	<LD	<LD
Benzo(k)fluoranteno	0,39 ± 0,006	<LD	<LD

Fonte: Autor.

\*<LD: menor que o limite de detecção.

A concentração média do MPS total nas amostras de água do mar correspondeu a 0,0050 mg/L, sendo a fração orgânica de 0,0016 mg/L e a inorgânica de 0,0034 mg/L. Esperava-se observar uma possível influência do MPS sobre os HPAs do óleo devido a tendência desses compostos em serem adsorvidos em MPS.

Os HPAs tendem a ser adsorvidos pela matéria orgânica e sedimentos, sendo o compartimento sedimentar um importante reservatório desses poluentes. Como resultado, vários trabalhos relatam que os HPAs tendem a ser mais refratário no compartimento sedimentar do que na água. Como observado por Guedes et al. (2003) semanas após um vazamento de óleo o sedimento mostrou concentrar mais HPAs, enquanto amostras de água não apresentaram concentrações significativas desses poluentes. O mesmo foi verificado por Brehm e Richter (2013) em estudo dos níveis de HPAs anos após um vazamento de petróleo, análise de amostras de água não apresentaram valores acima do limite de detecção desses componentes, já no sedimento foram encontrados valores significativos para fenantrenos, fluorantenos e pirenos, indicando origem petrogênica para estes compostos, sugerindo que anos após o acidente os contaminantes do derrame ainda não foram completamente degradados, sendo uma constante fonte de contaminação ao meio e aos organismos aquáticos.

Em regiões portuárias, passíveis de contaminação crônica por componentes do petróleo através do intenso tráfego de embarcações, os HPAs são frequentes objetos de estudo para avaliação do impacto destas atividades. HPAs quantificados no sedimento do complexo estuarino de Santos e São Vicente, indicam que o estuário encontra-se sob forte influência antrópica, principalmente próximo as áreas portuárias (SANTOS, 2011). O impacto dos HPAs analisados através de amostras de água no porte de Suape (PE) demonstra contaminação intermediária desses poluentes para a região (LEMOS; CARVALHO; ZANARDI-LAMARDO, 2014). Na região amazônica, análises de HPAs em sedimentos do estuário Guajará também indicam contaminação por HPAs provenientes da queima de combustíveis fósseis próximo ao terminal de cargas Miramar (MELLO, 2013; SODRÉ, 2014).

A comparação dos resultados sobre degradação do petróleo mostra certa dificuldade devido aos vários tipos de óleo e técnicas utilizadas.

O conhecimento sobre os processos de intemperismo investigados no presente trabalho é de importância para melhor controle das atividades responsáveis pela poluição

e contaminação ambientais, podendo influenciar a tomada de decisões quanto a remediação de locais considerados contaminados.

## 6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados preliminares, o percentual de perda por intemperismo, principalmente por evaporação, dos HPAs do experimento 1 foi bastante expressivo e se concentrou logo após os primeiros dias do experimento, chegando a perder aproximadamente 99% dos HPAs ao final dos 30 dias do experimento.

No experimento 2, as alterações nas concentrações de HPA, entre amostras de água filtrada e não filtrada, não demonstraram diferenças significativas quanto a presença de material particulado em suspensão nas amostras, possivelmente devido ao curto espaço de tempo do experimento e/ou quantidade de material em suspensão insuficiente para causar influência nos HPAs nas amostras de óleo com água natural não filtrada.

O método adaptado mostrou-se adequado para o estudo preliminar das concentrações de HPAs na amostra de óleo diesel marítimo original e intemperizado. Porém, devido a grande gama de compostos orgânicos presentes no óleo, uma análise mais detalhada deve ser conduzida por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas.

## REFERÊNCIAS

- BENTO, D. M. *Análise Química de Degradação dos Hidrocarbonetos de Óleo Diesel no Estuário da Lagoa dos Patos – Rio Grande/RS*. 2005. 112f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) – Universidade Federal do Rio Grande, Natal, 2005.
- BÍCEGO, M. C. *Contribuição ao estudo de hidrocarbonetos biogênicos e do petróleo no ambiente marinho*. São Paulo: Ed. Resenha Tributária, 1988. 156p.
- BREHM, F. A.; RICHTER, L. *Avaliação da contaminação dos sedimentos do rio Iguaçu e Barigui por derivados do petróleo*. 2013. 68f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica e Licenciatura em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- CETESB. *Derrames de óleo no mar: aspectos preventivos e corretivos*. São Paulo, 2003. 299p.
- CHEN, G.; WHITE, P. A. The mutagenic hazards of aquatic sediments: a review. *Mutation Research*, v. 567, p. 151-225, 2004.
- CIENFUGOS, F.; VAITSMAN, D. *Análise Instrumental*. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2000. 605p.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Fundamentos de cromatografia*. Campinas: Ed. UNICAMP, 2006. 453p.
- COSTA, A. F. *Avaliação da contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos: 1-hidroxipireno-urinário*. Dissertação (Mestrado-Centro de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana) – Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 2001.
- COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; LANDGRAF, M. D. Avaliação de solventes de extração por ultrassom usando-se cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos contaminados. *Química Nova*, v. 32, n.8, p. 2026-2033, 2009.
- DALING, P. S.; LEIRVIK, F.; ALMAS, I. K.; BRANDVIK, P. J.; HANSEN, B. H.; LEWIS, A.; REED, M. Surface weathering and dispersibility of MC252 crude oil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 87, p. 300-310, 2014.
- DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia: um breve ensaio. *Química nova escola*, v. 7, p. 21-25, 1998.
- EVANGELISTA, C. C. P. *Aplicação da cromatografia líquida de alta eficiência na investigação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em testemunhos sedimentares*. 2013.103f. Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Belém, 2013.

EXXONMOBIL Upstream Research Company. 2000. *Oil Spill Response Field Manual*. USA, 320p.

FINGAS, M. F. 1998. *The chemistry and physics of oil behaviour at sea: Weathering and incorporation into spill models*. Australian U. N. Workshop, 22p.

GABARDO, I. T.; MENICONI, M. F. G.; CARNEIRO, M. E. R.; BARBANTI, S. M.; VEIGA, L. F. 2003. *Oil spill in a tropical country-Brazilian case studies*. Anais do International Oil spill Conference, Vancouver, Canada.

GARRETT, R. M.; PICKERING, I. J.; HAITH, C. E.; PRINCE, R. C. Photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in crude oils. In: ARTIC AND MARINA OIL SPILL PROGRAM TECHNICAL SEMINAR, 21., 1998. *Proceeding*. v. 1, p. 99-144.

GUEDES, C. LOBO, I.; FACCIONE, M. LEWIS, R.; PINTO, J. MAZZOCHIM, L.; CAL, I. TAROZO, R. Fotodegradação de diesel e monitoramento do solo e águas superficiais atingidos pelo óleo da região de Morretes-PR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA & DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO & GÁS, 2. 2003. Rio de Janeiro, v. I, p. 1-6.

HARVEY, D. *Modern analytical chemistry*. New York: Ed. McGraw-Hill, 2000. 817p.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL-INMETRO. 2003. *Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos*. Rio de Janeiro.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL-INMETRO. 2000. *Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia*. 2ª Ed.

KAIPPER, B. I. A. *Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel*. 2003. 199f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Florianópolis, 199p.

LAI, C.; CHURAN, M.; CANDLER, J.; FREEMAN, M. Improving the EPA Method for Detecting PAH in Non-Aqueous Drilling Fluids. In: INTERNATIONAL PETROLEUM ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 11. 2004. New Mexico, p. 12-15.

LANÇAS, F. *Validação de métodos cromatográficos de análise*. São Paulo: Ed. RiMa, 2004. 2-28p.

LEE, L. S.; HAGWALL, M.; DELFINO, J. J.; RAO, P. S. C. Parttitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel fuel into water. *Environmental Science and Technology*, v. 26, n. 11, p. 2104-2109, 1992.

LEMOS, R. T. O.; CARVALHO, P. S. M.; ZANARDI-LAMARDO, E. Petroleum hydrocarbons in water from a Brazilian tropical estuary facing industrial and port development. *Marine Pollution Bulletin*, v. 82, p. 183-188, 2014.

LIMA, E. A. R. *Fontes e distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos de fundo e testemunhos sedimentares da zona costeira amazônica: regiões de Belém e Barcarena (PA) e Santana (AP)*. 2009. 219f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Fluminense, 219p.

LITERATHY, P; HAIDER, S.; SAMBAN, O.; MOREL, G. Experimental studies on biological and chemical oxidation of dispersed oil in seawater. *Sci. Tech.*, v. 24, p. 845-856, 1989.

MACKAY, D.; SHIU, W. Y.; MA, K. C. 1992. *Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins, and dibenzofurans*. Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. V. II, Chelsea, MI, USA, Lewis Publications.

MARQUES JR. A. N.; MORAES, R. B. C.; MAURAT C. M. Biologia Marinha. In: PEREIRA, R. C.; GOMES, A. S. (org.). *Poluição Marinha*. Rio de Janeiro: Interciência, 2002. 311-334p.

MARTINS, C. C.; BÍCEGO, M. C.; MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G.; MONTONE, R. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary Southeastern Brazil): Sources and depositional history. *Marine Pollution Bulletin*, v. 63, p. 452-458, 2011.

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

MELLO, L. H. *Distribuição e fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos da baía do Guajará, Pará-Brasil*. 2013. 44f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Oceanografia) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Belém, 2013.

MENICONI, M. F. G. *Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixes*. 2007. 214f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MOTELAY-MASSEI, A.; OLLIVON, D.; GARBAN, B. CHEVREUILL, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameter. *Atmospheric Environment*, v. 37, p. 3135-3146, 2003.

NEFF, J. M. Bioaccumulation of organic micropollutants from sediments and suspended particulates aquatic animals. *Fres. Z. Analytical Chemistry*, v. 319, p. 132-136, 1984.

NICODEM, D. E.; GUEDES, C. L. B.; CORREA, R. J. Photochemistry of petroleum I: Systematic study of a brazilian intermediate crude oil. *Marine Chemistry*, v. 63, p. 93-104, 1998.

PALUDO, D. *Intemperização de fontes de contaminação de óleo diesel em águas subterrâneas na presença e ausência de etanol*. 2007. 141f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

PINTO, L. I. C.; COSTA, M. H.; DINIZ, L. M. F.; SEDIYAMA, G. C.; PRUSKI, F. F. Comparação de produtos de radiação solar incidente à superfície para a América do Sul. *Revista Brasileira de Meteorologia*, v. 25, n. 4, p. 469-478. 2010.

SANTOS, J. F. C.; SATO, R. M.; DIAS, R. J. S.; BATISTA, M. G.; SASAKI, S. T.; TANIGUCHI, S.; FIGUEIRA, R. C. L.; BÍCEGO, M. C. Caracterização de hidrocarbonetos naturais e antrópicos no estuário de Santos e São Vicente. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA, 5. 2011. Santos, SP.

SIMONEIT, B. R. T. Long-range transport of atmospheric organic tracer from biomass burning over the ocean and into marine sediments. In: LATIN-AMERICAN CONGRESS, 7. 2000. Foz do Iguaçu, Brasil. p. 242.

SIMS, R. C.; SIMS, J. L.; SORENSEN, D. L.; HASTINGS, L. L. 1988. *Waste/soil treatability studies for four complex industrial wastes: methodologies and results*. USEPA, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, v. 1, 154p.

SODRÉ, S. S. V. *Contaminação por HPAs em sedimentos da baía de Guajará, Belém-PA*. 2014. 133f. Tese (Doutorado em Geologia e Geoquímica) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Belém, 2014.

SOUZA, E. S.; TRIGUIS, J. A. Avaliação da degradação de um óleo leve em ambiente marinho costeiro – simulação em mesoescala. *Geochemica Brasiliensis*, v. 20, n. 1, p. 26-37, 2006.

U.S. EPA. *Method 1654A – PAH Content of Oil by High Performance Liquid Chromatography with a UV Detector*. In: Methods for the Determination of Diesel, Mineral and Crude Oils in Offshore Oil and Gas Industry Discharges (EPA-821-R-92-008 (December 1992) available from National Technical Information Service).

U.S. EPA. 2003. *Characteristics of spilled oils, fuels, and petroleum products: composition and properties of selected oils*. EPA/600/R-03/072, National Exposure Research Laboratory (NERL).

VASCONCELLOS, P. C.; BRUNS, R. E.; MAGALHÃES, D. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana-de-açúcar: uma abordagem estatística. *Química Nova*, v. 30, p. 577-581, 2007.

ZIOLLI, R. L. Aspectos ambientais envolvidos na poluição marinha por petróleo. *Revista saúde e ambiente*, v. 3, n. 2, p. 32-40, 2002.

**ANEXO – Curvas de calibração dos HPAs estudado**

