

Avaliação ambiental e estudo de qualitativo hidrocarbonetos poliaromáticos da região da Colônia Z-3 - Laguna dos Patos, Pelotas – RS

Pedro José Sanches Filho¹
Eloisa Elena Hasse de Sousa¹
Luiza Placidina da Luz¹⁻²
Glauco Rasmussen Betemps³
Talita Kerstner³
Elina Bastos Caramão²

Resumo: Este documento descreve a extração e análise de hidrocarbonetos no sedimento da colônia Z-3, localizada no “Saco do Laranjal”, região estuarina da Laguna dos Patos. A extração foi realizada em um equipamento de Soxhlet com acetona / hexano (1:1 v/v) como solvente extrator. O extrato foi fracionado por cromatografia líquida preparativa em coluna de sílica / alumina, gerando duas frações principais: hidrocarbonetos saturados (F1) e hidrocarbonetos aromáticos (F2). A fração F2 foi analisada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas em um sistema *HRGC/TOFMS*. Vários HPAs de importância ambiental foram identificados e suas estruturas sugerem contaminação de origem pirolítica e petrogênica. A comparação entre os pontos considerados demonstra a capacidade de diluição da lagoa. O estudo físico-químico da água na mesma região indica um local pouco afetado por atividades antrópicas.

Palavras-chave: água, sedimento, estuário, GCMS.

Abstract: This document describes the extraction and analysis of hydrocarbons in the sediment of the colony Z-3, located in “Saco do Laranjal”, estuarine region of Patos Lagoon. The extraction was performed

¹ Pesquisador do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense (IFSul)

² Pesquisador do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

³ Bolsista de Iniciação Científica do IFSul

in a Soxhlet equipment using acetone / hexane (1:1 v/v) as solvent extractor. The extract was fractionated by preparative liquid chromatography on a column of silica / alumina, generating two major fractions: saturated hydrocarbons (F1) and polyaromatic hydrocarbons (F2). The F2 fraction was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry in a system GC/TOFMS. Several PAHs of environmental importance have been identified, and their structures suggest contamination of pyrolytic and petrogenic origin. The comparison between the points considered demonstrates the ability of dilution of the pond. The physicochemical study of the water in the same region indicate a local little impacted by anthropogenic activities.

Key words: Water, sediment, PAHs, GCMS

1. Introdução

A Colônia Z-3 localiza-se a 20 Km do centro da cidade de Pelotas, à margem oeste da Laguna dos Patos, foi fundada em 1923 e se constitui num tradicional núcleo de pescadores artesanais. Sua posição à beira da região estuária da Laguna dos Patos permite aos pescadores fácil acesso às águas oceânicas. O estuário compreende cerca de 10% da área total da Laguna dos Patos e vai do canal de acesso com o mar, até uma linha imaginária entre o “Saco do Rincão” e a ponta da Ilha da Feitoria. Os estuários são ecossistemas de grande produtividade, devido, principalmente, ao derramamento de nutrientes inorgânicos provindos do continente, entrada das águas do mar, resíduos orgânicos urbanos e de atividades agrícolas. Chuvas, salinidade e vento estão mutuamente relacionados e condicionam diretamente os padrões biológicos e produtivos do ecossistema. As mudanças destes fatores alteram significativamente o crescimento do fitoplâncton e, por conseguinte, a subsistência das espécies de peixes (MIRLEAN, 2003).

A crescente demanda e oferta de novos produtos químicos pela sociedade industrializada do século XX levaram à entrada no meio ambiente, especialmente nos rios e lagos, de grandes quantidades de diversos compostos químicos provenientes das descargas industriais e de várias outras atividades antrópicas. Os compostos orgânicos liberados antropicamente compreendem uma ampla faixa de moléculas. Entre esses compostos destacam-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Esses compostos apresentam como principais características: alta hidrofobicidade, baixa reatividade no meio ambiente e grande tendência para se acumular, ou bioconcentrar, nos tecidos dos organismos vivos. Os referidos compostos ao entrarem na coluna d'água, através dos vários processos de transporte, como lixiviação e arraste por água da chuva, serão incorporados ao material particulado rico em matéria orgânica, que ao decantarem se misturam a minerais de diversos tipos e granulações presentes no fundo dos rios, participando da formação dos sedimentos (WU, 2001).

A granulometria dos sedimentos constitui-se em um fator muito importante para a acumulação e persistência dos hidrocarbonetos. Os sedimentos mais ricos em frações finas (silte + argila) são geralmente os mais ricos em HPAs. Sedimentos mais grossos, excedendo a 80% de areia, não retêm os hidrocarbonetos. Os espaços vazios entre as partículas são preenchidos com água intersticial que chega a representar 50% do volume do sedimento (CALVA 2005). As propriedades das águas intersticiais (pH, condutividade, alcalinidade e carbono orgânico dissolvido) controlam a solubilidade dos contaminantes.

As fontes biogênicas da matéria orgânica incluem a produção primária, introdução de material terrestre em bacias hidrográficas e produtos da atividade microbiana em águas e em sedimentos (PEREIRA, 1999). Fontes antropogênicas, como a descarga de efluentes industriais e domésticos, podem contribuir para alteração na composição da matéria orgânica de lagos.

Os sedimentos são reconhecidos como destinos finais para poluentes como hidrocarbonetos, já que estes compostos são facilmente adsorvidos por partículas materiais, e o sedimento de fundo funciona como um reservatório de con-

taminantes hidrofóbicos (VOLKMAN, 1992). Por conseguinte, os sedimentos podem deter e liberar substâncias poluentes causando danos à biota, muito tempo depois da entrada inicial de poluição. Esses contaminantes podem ser liberados lentamente e são bioacumulativos em organismos que habitam dentro e em volta do sedimento (TOLOSA, 2005). A composição dos compostos hidrocarbonetos encontrados refletem a contribuição de diferentes fontes: biogênica, petrogênica e pirogênica (WU, 2001; MILLE, 2007; AZEVEDO, 2002).

Os HPAs são compostos com dois ou mais anéis aromáticos condensados, podendo estar ou não substituídos por cadeias alifáticas ou, ainda, conter heteroátomos, formando derivados nitrogenados e oxigenados (MEDEIROS, 2005). Esses compostos podem ser encontrados em diferentes matrizes ambientais: dispersos na fase gasosa e aquosa ou, ainda, adsorvidos em materiais sólidos (VOLKMAN, 1992). Raramente, ocorrem individualmente, mas sempre como uma mistura complexa de vários HPAs. A composição e a concentração dessa mistura pode variar de acordo com a fonte de contaminação, o tipo de amostra (matriz) ou mesmo o tempo entre a contaminação e a análise (TOLOSA, 2005). Esses compostos são derivados principalmente de fontes antropogênicas, como a queima de combustíveis fósseis e a liberação direta de petróleo e seus derivados, com uma menor contribuição resultante de incêndios florestais e queimadas agrícolas (LAW, 1994; LI, 2008). Os HPAs são raramente encontrados em produtos biossintéticos e possuem uma elevada toxicidade para os organismos devido a seu potencial carcinogênico e mutagênico (BOULOUBASSI, 2001). Devido à sua baixa solubilidade e hidrofobicidade, eles tendem a adsorção em partículas materiais e se depositam em sedimento, onde a degradação dos HPAs de alto peso molecular é particularmente lenta (READMAN, 2002; WITT, 1995).

Assim, este trabalho tem por objetivo avaliar os principais parâmetros físico-químicos e caracterizar a região da colônia Z3-(Laranjal-Laguna dos Patos) quanto à presença de HPAs, buscando as possíveis origens de contaminação destes compostos no ambiente estudado.

2. Materiais e métodos

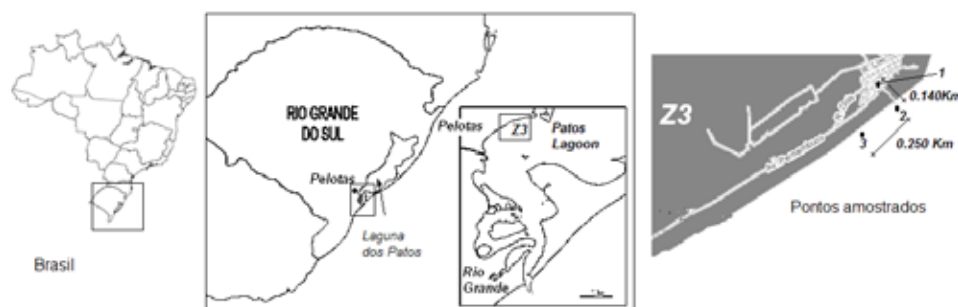


Figura 1: Pontos de amostragem

O sedimento superficial (0-5 cm profundidade) foi coletado em fevereiro de 2007 (verão) utilizando uma draga de aço inoxidável do tipo Van Veen. As amostras foram coletadas em três pontos, localizados na Colônia de Pescadores (Z-3) na cidade de Pelotas apresentados na figura 1. As amostras foram acondicionadas em frascos de vidro, lavados com solvente e cobertos com folha de alumínio. Todas as amostras foram homogeneizadas e imediatamente congeladas após a coleta a -4°C até a análise laboratorial. Os sedimentos coletados foram homogeneizados e sub-amostrados para determinação do teor de água, de matéria orgânica e análise granulométrica. A matéria orgânica total foi determinada pelo método de calcinação (MIRLEAN, 2003), e a análise granulométrica pelo método padrão peneira (TAGLIANI, 2003). Durante a coleta, também retiraram-se amostras de água para determinação de pH, condutividade, oxigênio dissolvido, matéria orgânica, dureza e cloretos. A temperatura da água, condutividade, oxigênio dissolvido e pH foram verificados no momento da coleta do sedimento de cada ponto.

Solventes (diclorometano – DCM, n-hexano – hex e acetona – ace), sulfato de sódio anidro e sílica gel 60 (70-230 mesh ASTM) foram todos de grau analítico adquiridos da Merck (Darmstadt, Alemanha); alumina neutra (tipo 507, 70-290 mesh ASTM) adquirida de Fluka AG (Suíça), e os cartuchos de celulose para extração (20 mm i.d. e 80 mm de comprimento) foi da Whatman (Reino Unido). Sílica, alumina e sulfato de sódio anidro foram ativados a 400°C por 4 horas. As folhas de alumínio foram lavadas com acetona e deixadas secar em temperatura ambiente antes do uso.

As lâminas de cobre (Sigma-Aldrich, USA) foram ativadas com HCl concentrado e lavadas com água purificada, metanol, DCM e hexano, duas vezes com cada um, e armazenadas em hexano.

A extração dos analitos foi realizada utilizando equipamento de Soxhlet, segundo método EPA 3540 (USEPA, 1996). A amostra úmida (25g) foi misturada com 25g de Na_2SO_4 anidro extraído por 16 horas usando, aproximadamente, 250mL de uma mistura de solventes de acetona/hexano (1:1, v/v). Lâminas de cobre ativadas foram adicionadas durante a extração para a remoção de enxofre, a fim de evitar interferências do enxofre na análise de cromatografia gasosa. Os extratos obtidos foram secos em coluna de Na_2SO_4 anidro, previamente seco. Os solventes foram evaporados em evaporador rotativo, e os extratos foram fracionados por cromatografia líquida de uma coluna preenchida com uma camada formada por 1g de Na_2SO_4 anidro, 3,2g sílica (SiO_2) – 5% desativada – 1,8g de alumina (Al_2O_3) – 2% desativada e 1g de Na_2SO_4 anidro no topo. A seqüência de solventes para eluição foi de 20mL de n-Hexano (fração F1 – saturados), 20mL de mistura de DCM/n-Hexano (1:5, v/v) e 20mL de mistura de DCM/n-Hexano (1:1, v/v) (esses dois fracionamentos formam a fração F2 – compostos poliaromáticos) (UNEP, 1992). As frações foram concentradas sob circulação de nitrogênio e armazenadas a 4°C . Para as análises cromatográficas as frações foram reconstituídas em DCM (até 1mL), e uma alíquota de 1 μL da fração foi injetada em GC-MS (fração F2). O estudo qualitativo dos HPAs na fração F2 foi realizado em HRGC/TOFMS (GCT Micromass – GC 6890N – Agilent) em modo SCAN. A coluna utilizada foi a ZB-5 (30m x 0,25mm i.d. x 0,25 μm espessura da película), e a temperatura do injetor e da interface foi mantida a 280°C . As condições operacionais: energia elétrica de 70eV, varredura de 45 a 500 Da e gás de arraste 1,4 mL min^{-1} . As amostras foram analisadas em

modo split 1:5.

Os HPAs foram identificados em HRGC/TOFMS, por extração de íons selecionados correspondentes a m/z características de cada HPA e o espectro de massa individual de cada um foi comparado à biblioteca do equipamento. Os íons foram definidos da seguinte maneira: utilizando o fenantreno como exemplo, o m/z para a massa molecular corresponde a 178, aos compostos com um radical metila acrescenta-se 14, o íon monitorado para este composto será o 192; para o dimetilado, o 206 e assim por diante para os demais compostos. A temperatura do forno utilizado foi programada de 80°C (5 min de espera), aquecimento até 160°C em 8°C/min em aquecimento de 270°C em 3°C/min (15 min de espera). O pH foi determinado através de método potenciométrico, utilizando o pHmetro digital da marca Homis MOD. 801. A condutividade e o oxigênio dissolvido foram analisados no condutímetro portátil da marca Instrutherm MOD. CD-830 e no oxímetro digital da marca Homis MOD. 509, respectivamente. A alcalinidade foi determinada pelo método da titulometria de neutralização, a dureza através da titulometria de complexação com EDTA, cloretos pelo método de Mohr e matéria orgânica por permanganometria (VOGEL, 1992).

3. Resultados e Discussões

Segundo a Resolução no 357/2005 do CONAMA, as águas da Colônia Z-3 podem ser classificadas como Águas Salobras, pertencentes à classe 2, pois são destinadas à pesca amadora e à recreação de contato secundário. (CONAMA, 2005)

Para as águas de Classe 2, são estabelecidos os seguintes limites: Oxigênio dissolvido (OD), superior a 3 mg/L O₂ e pH de 5,0 a 9,0. Os demais parâmetros analisados, embora não constem na legislação, são importantes para avaliar a qualidade química de um ambiente aquático.

De acordo com os resultados da tabela 1, observa-se que, no mês de fevereiro, a concentração de cloretos foi bastante elevada. Isso ocorre porque, no mês de fevereiro, é comum a lagoa ficar salgada em função do clima seco, que reduz o nível da laguna levando à intrusão de água do mar (característico das zonas estuarinas). Observa-se que a dureza aumenta acompanhando a salinidade, indicada pelo teor de cloretos e valores de condutividade.

	Sedimento		Água							
	Umidade	Matéria Orgânica	T°C	C mS.cm ⁻¹	pH	g/L Cl ⁻	Alcalinidade mg/L CaCO ₃	Oxigênio dissolvido mg/L	Dureza mg/L CaCO ₃	Matéria Orgânica mg O ₂ /L
P1	35,58±1,57%	5,3±10,0%	25	16,0	6,8	5,39	63,25	5,33	1,80	2,55
P2	29,88±2,94%	3,0±5,6%	25	27,9	7,3	10,12	82,71	6,00	3,44	4,77
P3	27,65±3,14%	1,6±6,3%	26	28,2	7,2	9,99	58,4	6,33	3,22	5,75

Tabela 1: Características dos pontos amostrados – sedimento e água.

	P1	P2	P3
Grão (%)	21,6	22,1	8,7
Muito grossa (%)	9,5	9,7	3,4
Grossa (%)	2,7	2,8	1,8
Média (%)	1,9	2,0	5,3
Fina (%)	18,8	19,2	52,1
Muito fina (%)	36,8	37,6	26,3
Finos (%) (silte+argila)	8,7	6,5	2,2

Tabela 2: Resultados para análise granulométrica.

A observação dos dados das tabelas 1 e 2 permitiram caracterizar os pontos estudados. As águas do Ponto 1 apresentam uma baixa condutância resultante da baixa salinidade presente. Este resultado, de baixa carga iônica é confirmado pelos valores de cloreto e dureza. Esta situação pode ser explicada em função deste lago receber água do sistema de drenagem pluvial. Trata-se de um porto (pequeno lago chamado de Divinéia), separado da lagoa, onde os pescadores guardam suas embarcações. O local favorece à decantação de sedimento, pois não apresenta turbulência no padrão de circulação. Esta situação é confirmada com o maior valor de matéria orgânica presente no sedimento deste ponto. Também observa-se um sedimento com maior porcentagem de finos, que está relacionado com a capacidade de adsorção de contaminantes orgânicos. Este pequeno lago (chamado de Divinéia) comunica-se com a lagoa por um pequeno canal de acesso por onde as embarcações passam. Na chegada deste canal na Lagoa encontra-se o ponto 2.

A quantidade de matéria orgânica dos sedimentos cai em relação aos pontos 2 e 3. O ponto dois representa a entrada do porto na lagoa sendo este o sentido do fluxo da água. O ponto 3 encontra-se dentro da lagoa e apresenta o menor valor de matéria orgânica nos sedimentos dos pontos estudados e menor porcentagem de finos.

Os valores de pH e oxigênio dissolvido estão em acordo com a Resolução no 357/2005 do CONAMA. O oxigênio dissolvido é um dos principais parâmetros para controle dos níveis de poluição das águas. Altos valores de oxigênio dissolvido são indicadores da presença de vegetais fotossintéticos e baixos valores indicam a presença de matéria orgânica. É o critério mais importante na determinação das condições sanitárias das águas superficiais. Um rio pode ser considerado limpo, quando apresenta uma concentração de 8 a 10 mg/L O₂ (SILVEIRA, 2007).

HPAs:

A tabela 3 apresenta as fórmulas moleculares sugeridas para os possíveis HPAs encontrados nos três pontos amostrados. A identificação dos mesmos foi feita pela comparação dos espectros de massas obtidos a partir das amostras com os espectros da biblioteca do aparelho. A presença foi registrada na tabela através dos tempos de retenção dos compostos. É possível, desta forma, verificar o efeito de diluição exercido pela lagoa sob os compostos analisados. O número de compostos identificados cai do ponto 1 ao 3. A maioria dos compostos está concentrada no ponto 1. Este ponto é o local onde as embarcações de pesca são guardadas. A combinação do baixo padrão de circulação da água do local e do

acúmulo de embarcações faz com que este ponto apresente a maior variedade de HPAs, destacando-se compostos mais leves com sistema de três anéis e trimetilados.

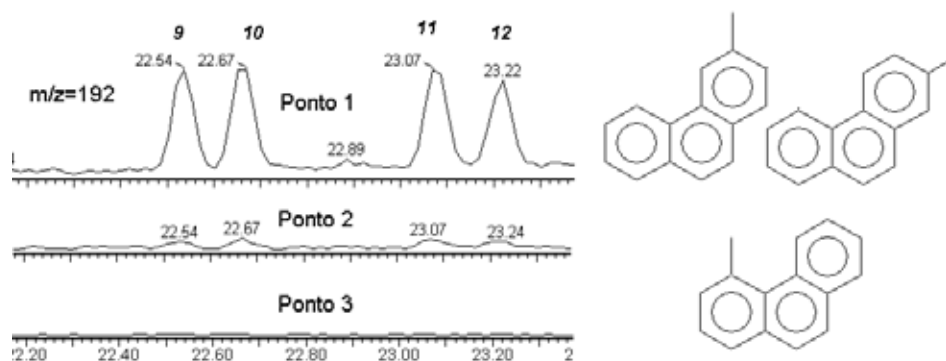


Figura 2: Detalhe do cromatograma para íon $m/z = 192$ bem como as estruturas sugeridas.

Através do GC/TOFMS com a extração de íons também foi possível identificar compostos com mais de três anéis e sem ramificações, característicos de fontes pirolíticas e também compostos resultantes da degradação do próprio sedimento. Neste estudo não foram identificados compostos de origem biogênica representados pelo cadaleno (íon $m/z = 183, 198$), reteneo (íon $m/z = 219, 234$) e simonelite (íon $m/z = 237, 252$). Os resultados estão em acordo com o teor de matéria orgânica e granulometria.

Tabela 3: HPAs identificados no sedimento da Colônia Z3.

Picos	FM*	m/z	P1	P2	P3	Picos	FM*	m/z	P1	P2	P3
1	C ₁₅ H ₁₄	194	nd	nd	nd	21	C ₁₆ H ₁₀	202	26.5	nd	nd
2	C ₁₅ H ₁₄	194	nd	nd	nd	22	C ₁₇ H ₁₆	220	28.7	nd	nd
3	C ₁₅ H ₁₄	194	nd	nd	nd	23	C ₁₇ H ₁₆	220	28.9	nd	nd
4	C ₁₆ H ₁₄	206	nd	nd	nd	24	C ₁₇ H ₁₆	220	29.2	nd	nd
5	C ₁₆ H ₁₄	206	nd	nd	nd	25	C ₁₇ H ₁₂	216	30.3	nd	nd
6	C ₁₆ H ₁₄	206	nd	nd	nd	26	C ₁₇ H ₁₂	216	30.8	nd	nd
7	C ₁₅ H ₁₄	194	20.8	20.8	nd	27	C ₁₇ H ₁₆	220	30.9	nd	nd
8	C ₁₆ H ₁₈	210	21.6	21.6	nd	28	C ₁₇ H ₁₂	216	31.5	nd	nd
9	C ₁₅ H ₁₂	192	22.5	22.5	nd	29	C ₁₇ H ₁₂	216	31.7	nd	nd
10	C ₁₅ H ₁₂	192	22.6	22.6	nd	30	C ₁₈ H ₁₂	228	36.5	36.5	36.5
11	C ₁₅ H ₁₂	192	23.0	23.0	nd	31	C ₁₈ H ₁₂	228	36.6	36.6	36.6
12	C ₁₅ H ₁₂	192	23.2	23.2	nd	32	C ₂₄ H ₁₈	306	nd	nd	42.2
13	C ₁₆ H ₁₆	208	23.3	nd	nd	33	C ₂₄ H ₁₈	306	nd	nd	42.5
14	C ₁₆ H ₁₄	206	25.3	nd	nd	34	C ₂₀ H ₁₆	256	42.2	nd	nd
15	C ₁₆ H ₁₄	206	25.4	nd	nd	35	C ₂₀ H ₁₆	256	42.5	nd	nd
16	C ₁₆ H ₁₄	206	25.6	nd	nd	36	C ₂₀ H ₁₆	256	42.7	nd	nd
17	C ₁₆ H ₁₄	206	25.9	nd	nd	37	C ₂₃ H ₁₈	294	nd	nd	43.3
18	C ₁₆ H ₁₄	206	26.3	nd	nd	38	C ₂₀ H ₁₆	256	43.3	nd	nd
19	C ₁₆ H ₁₀	202	26.5	nd	nd	39	C ₂₀ H ₁₂	252	43.7	43.8	nd
20	C ₁₆ H ₁₄	206	27.1	nd	nd	40	C ₂₀ H ₁₂	252	45.4	45.4	nd

*Formula molecular m/z= razão massa/carga, P1, P2, P3 + pontos amostrais

4. Conclusão

Após a análise de diversos parâmetros físico-químicos nas águas da Laguna dos Patos na região da Colônia Z-3, constatou-se que, para os pontos amostrados, os resultados encontrados estão em acordo com a resolução CONAMA n° 357/2005, que classifica as águas da Colônia Z-3 como Águas Salobras de classe 2.

Quanto aos HPAs, de maneira geral, foi possível observar o efeito diluidor da lagoa sob os compostos estudados. O uso da cromatografia gasosa de alta resolução acoplada a espectrometria de massas (HRGC/TOFMS) permitiu identificar diversos hidrocarbonetos poliaromáticos de importância ambiental e referidos na lista de contaminantes da USEPA. A análise qualitativa dos HPAs indica a possibilidade de contaminações tanto de origem pirolítica, quanto petrogênica. Para uma confirmação, quanto ao grau de contaminação dos pontos estudados, um estudo quantitativo continua sendo desenvolvido pelo GPCA - Grupo de Pesquisa em Contaminantes Ambientais do Instituto Federal Sul-rio-grandense.

O conjunto dos resultados obtidos, para os parâmetros estudados, aponta para uma região com baixos níveis de contaminação e muito pouco impactada em função das atividades antrópicas.

Referências

- AZEVEDO, Débora de Almeida. SANTOS, Celeste Yara Moreira dos. AQUINO NETO Francisco Radler de. Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazes, Brazil ***Atmospheric Environment***, Volume 36, Issue 14, May 2002, Pages 2383-2395.
- BOULOUBASSI, Ioanna. FILLAUX, Joëlle. SALIOT, Alain. Hydrocarbons in Surface Sediments from the Changjiang (Yangtze River) ***Estuary, East China Sea Marine Pollution Bulletin***, Volume 42, Issue 12, December 2001, Pages 1335-1346.
- CALVA, Laura Georgina. BOTELLO, Alfonso V. VÉLEZ, Guadalupe Ponce. Composición de hidrocarburos alifáticos en sedimentos de la Laguna Sontecomapan, VER., México ***Hidrobiológica***, junio, año 2005, vol. 15, número 001 Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa Distrito Federal, México pp. 97-108. Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal Universidad Autónoma del Estado de México.
- LAW, Robin J. BISCAYA, Jose L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)—Problems and progress in sampling, analysis and interpretation ***Marine Pollution Bulletin***, Volume 29, Issues 4-5, 1994, Pages 235-241.
- LI, Yong Tao. LI, Fang Bai. CHEN, Jun Jian. YANG, Guo Yi. WAN, Hong Fu. ZHANG, Tian Bin. ZENG, Xiao Duo. LIU, Jian Ming. The concentrations, distribution and sources of PAHs in agricultural soils and vegetables from Shunde, Guangdong, China ***Environment Monitoring Assessment***, Volume 139, Issue 1-3, April 2008, Pages 61-76.
- MEDEIROS, Patricia Matheus. BÍCEGO, Márcia Caruso. CASTELAO, Renato Menezes. DEL ROSSO, Clarissa. FILLMANN, Gilberto. ZAMBONI, Ademilson Josemar. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil ***Environment International***, Volume 31, Issue 1, January 2005, Pages 77-87.
- MILLE, Gilbert. ASIA, Laurence. GUILIANO, Michel. MALLERET, Laure. DOUMENQ, Pierre. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France) ***Marine Pollution Bulletin***, Volume 54, Issue 5, May 2007, Pages 566-575.
- MIRLEAN Nicolai. ANDRUS, Vlad E. BAISCH, Paulo. Mercury pollution sources in sediments of Patos Lagoon Estuary, Southern Brazil. ***Marine Pollution Bulletin***, Volume 46, Issue 3, March 2003, Pages 331-334.
- PEREIRA, Wilfred E. HOSTETTLER, Frances D. LUOMA, Samuel N. VAN GEEN, Alexander. FULLER, Christopher C., ANIMA, Roberto J., Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California ***Marine Chemistry***, Volume 64, Issues 1-2, February 1999, Pages 99-113.
- READMAN, J. W. FILLMANN G. TOLOSA, I. BARTOCCI, J. VILLENEUVE, J. -P. CATTINI, C. MEE L. D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea ***Marine Pollution Bulletin***, Volume 44, Issue 1, January 2002, Pages 48-62.
- SILVEIRA, T. Análise Físico-química da Água da Bacia do Rio Cabelo- João Pessoa- PB. ***II Jornada Nacional da Produção Científica em Educação Profissional e Tecnológica***. São Luis - MA – 2007.
- TAGLIANI, P. R. A. LANDAZURI, H. REIS, E. G. TAGLIANI, C. R. ASMUS, M. L. SÁNCHEZ-ARCILLA, A., Integrated coastal zone management in the Patos Lagoon estuary: perspectives in context of developing country ***Ocean & Coastal Management***, Volume 46, Issues 9-10, 2003, Pages 807-822.
- TOLOSA, Imma. DE MORA, Stephen J. FOWLER, Scott W. VILLENEUVE, Jean-Pierre. BARTOCCI, Jean. CATTINI, Chantal. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from the Gulf and the Gulf of Oman ***Marine Pollution Bulletin***, Volume 50, Issue 12, December 2005, Pages 1619-1633.

UNEP (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME). Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. **References Methods for Marine Pollution studies**, 1992.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA), Method 3540C- Soxhlet Extraction, **US Environmental Protection Agency**, Washington, DC 1996.

VOLKMAN, John K. HOLDSWORTH, Daniel G. NEILL, Glen P. BAVOR JR. H. J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments, **Science of The Total Environment**, Volume 112, Issues 2-3, March 1992, Pages 203-219.

WITT, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea **Marine Pollution Bulletin**, Volume 31, Issues 4-12, April-December 1995, Pages 237-248.

WU, Ying. ZHANG, Jing. MI, Tie-zhu. Li, Bin. Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea **Marine Chemistry**, Volume 76, Issues 1-2, October 2001, Pages 1-15.

Resolução CONAMA. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> Acesso em: 27 jun. 08

VOGEL, Arthur I. et al. **Análise Química Quantitativa**. Quinta Edição. Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1992.