

## **VI-088 - QUANTIFICAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS EM SEDIMENTO ESTUARINO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA**

### **Ronaldo Melo Fonseca<sup>(1)</sup>**

Técnico em Química do Laboratório de Saneamento Ambiental. Centro de Tecnologia e Geociências, UFPE.

### **Luiz Galdino da Silva**

Graduando em Licenciatura em Química, UNICAP. Técnico em Química no Laboratório de Saneamento Ambiental, Centro de Tecnologia e Geociências, UFPE.

### **Danúbia Maria da Silva Freitas**

Graduação em Licenciatura em Química, UFRPE. M.Sc em Tecnologias Energéticas e Nucleares pela UFPE. Técnica em Química do Laboratório de Saneamento Ambiental, Centro de Tecnologia e Geociências, UFPE. Doutoranda em Tecnologia Ambiental, UFPE.

### **Lourdinha Florencio**

Professora Titular do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Laboratório de Saneamento Ambiental. Centro de Tecnologia e Geociências, UFPE.

### **Mario Takayuki Kato**

Professor Titular do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Centro de Tecnologia e Geociências. Coordenador do Laboratório de Saneamento Ambiental da UFPE.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Laboratório de Saneamento Ambiental, Departamento de Engenharia Civil, CTG-UFPE. Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n – Cidade Universitária - Recife - PE - CEP: 50740-530. Tel: +55 (81) 2126-8228/8229. e-mail: [ronaldomelo Fonseca@yahoo.com.br](mailto:ronaldomelo Fonseca@yahoo.com.br)

## **RESUMO**

Os estuários são regiões com grande atividade biológica e economicamente estratégicas, devido às atividades pesqueira, turística e industrial. No entanto, estas áreas estão suscetíveis a desastres ambientais devido a atividades antropogênicas. Destas, destaca-se o refino e transporte de petroderivados, que no caso de vazamentos de refinarias e navios podem atingir e prejudicar os ecossistemas costeiros. Desde 2014 a refinaria Abreu e Lima, no complexo estuarino-lagunar em Suape, Pernambuco, passou a operar, processando 200 mil barris de óleo/dia, sendo 70% para o refino de óleo diesel. Este é rico em compostos aromáticos (10 a 40%), dos quais destacam-se os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA); compostos altamente carcinógenos, teratogênicos e tóxicos, sendo um risco a saúde humana quando dispostos no meio ambiente. Para monitorar a presença dos HPA nas águas e sedimentos dos estuários, principalmente no último, já que sua presença se torna maior devido sua baixa solubilidade em água, mensurar a gravidade do impacto ambiental causado por uma possível contaminação por estes compostos, desenvolver estratégias para remediar os impactos causados e avaliar a eficiência do processo aplicado; é necessário desenvolver e implantar métodos analíticos adequados para sua extração do sedimento, purificação/concentração, identificação e quantificação. Os métodos empregados para a determinação dos HPA em sedimento estuarino foram o ultrassom, para sua extração do sedimento, a extração em fase sólida (SPE), para sua purificação/concentração após a extração, e a cromatografia a líquido com detecção por fluorescência (CLAE-FL), para sua identificação e quantificação. A proficiência (validação) da metodologia foi comprovada pela avaliação da seletividade e linearidade da curva de calibração do método cromatográfico, a recuperação dos HPA após a extração por ultrassom e purificação/concentração pela SPE, e a precisão, medida através de réplicas autênticas de uma mesma amostra. O método de separação cromatográfico foi seletivo, pois não foi identificado compostos não alvo coelúndio com os HPA, a curva de calibração foi linear para o intervalo de concentração requerido (4 a 50  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), a recuperação dos HPA após a extração por ultrassom e purificação/concentração por SPE foi de 68 a 131%, com precisão de 4 a 12%. Os resultados obtidos corroboram com os comumente encontrados na literatura, e também com os do método padrão para análise dos HPA em sedimento.

**PALAVRAS-CHAVE:** Cromatografia líquida, Extração em fase sólida, Hidrocarbonetos poliaromáticos, Sedimento estuarino, Ultrassom.

## INTRODUÇÃO

Os estuários são regiões com grande atividade biológica e economicamente estratégicas, devido às atividades pesqueira, turística e industrial. Uma grande preocupação é o refino e transporte de petroderivados que podem atingir e prejudicar esse ecossistema, no caso de vazamentos de navios e refinarias (KENNISH, 2002). No complexo estuarino-lagunar em Suape, Pernambuco, passou-se a operar a partir de 2014 a refinaria Abreu e Lima, processando 200 mil barris de óleo/dia, sendo 70% para o refino de óleo diesel. Este é rico em compostos aromáticos (10 a 40%), dos quais se destacam os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) (PETROBRAS, 2018). Os HPA são compostos carcinógenos, mutagênicos e tóxicos, sendo um risco à saúde humana quando exposto no ambiente (BOSTRON *et al*, 2002).

A identificação e quantificação dos HPA é realizada pela cromatografia a gás com detecção por ionização de chama (CG-DIC) e espectrometria de massas (CG-EM) (CAVALCANTI *et al*, 2008; USEPA, 1986; USEPA, 2007a); e a cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE) com detecção por fluorescência (FL) e Ultravioleta-visível (UV-vis) (GRATZ *et al*, 2000; USEPA, 1989), as quais tem como principais características analíticas a seletividade, exatidão e precisão. No entanto, mesmo utilizando estas técnicas, as amostras necessitam passar por um pré-tratamento para a remoção de interferentes (purificação) e/ou concentração dos HPA; os quais podem estar em concentrações inferiores aos limites de detecção dos métodos analíticos, mas ainda assim em concentrações suficientes para oferecer riscos à saúde humana. As técnicas para a purificação/concentração dos HPA mais utilizadas são as colunas de sílica gel (USEPA, 1996a) e a extração em fase sólida (SPE) (KOOSTRA *et al*, 1995; USEPA, 2007b). Para a determinação dos HPA em sedimento é necessário primeiro extraí-los, o que pode ser realizado por meio de micro-ondas, *soxhlet*, fluido supercrítico (SAIM *et al*, 1997) e ultrassom (BANJO & NELSON, 2005; USEPA, 2007c).

Após o desenvolvimento de um método analítico, é necessário verificar a sua proficiência (validação) através de estudos experimentais e estatísticos para assegurar a confiabilidade dos resultados do método. Na validação de um método cromatográfico, comumente são avaliadas as seguintes figuras de mérito: seletividade, faixa linear, precisão, exatidão, limite de detecção e quantificação do método (ANVISA, 2003; INMETRO, 2003; PIMENTEL & BARROS-NETO, 1996; RIBANI *et al*, 2004).

## OBJETIVO

Implantar e validar metodologia para identificação e quantificação de 11 HPA prioritários em sedimento estuarino pela cromatografia a líquido de alta eficiência.

## METODOLOGIA

### Método cromatográfico

A determinação dos HPA foi realizada em um cromatógrafo a líquido Shimadzu Prominence, configurado com sistema de bombas quaternárias, degaseificador da fase móvel, sistema de injeção de amostras automático, compartimento termostatzado para a coluna analítica e detector de fluorescência. A coluna analítica utilizada foi uma Lichrospher® 100 RP-18 da Merck, com dimensões de 250 mm x 4,6 mm (D.I) x 5 µm. Para a separação cromatográfica dos HPA foi utilizado como fase móvel água (solvente A) e acetonitrila (solvente B) em regime de gradiente. Este iniciou com 90% de B, e permaneceu assim por 3 min; em seguida, aumentou gradativamente, a um fluxo de 1 mL.min<sup>-1</sup>, até chegar a 100% de B em 10 min, e permaneceu assim por mais 13 min. A temperatura da coluna analítica foi de 10°C, o volume de amostra para análise foi de 25 µL e a detecção foi a fluorescência, nos comprimentos de onda de excitação de 260 nm e de emissão de 392, 430 e 520 nm.

### Extração, purificação e concentração dos HPA do sedimento estuarino

A extração dos HPA do sedimento estuarino foi realizada em um ultrassom UNIQUE de 3L e 120W de potência. A purificação/concentração foi realizada em colunas de SPE AccuBond II de 500 mg/3mL da Agilent, empregando um sistema de vácuo manifold de 12 vias da Supelco.

### **Adequação do modelo matemático, limites de detecção e quantificação do método**

A linearidade das curvas de calibração foi verificada mediante a ANOVA, a qual avaliou a adequabilidade do modelo matemático empregado para obter as equações de regressão (PIMENTEL & BARROS-NETO, 1996). Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados a partir das equações de regressão, segundo (ANVISA, 2003; RIBANI *et al.*, 2004).

### **Tratamento preliminar pela SPE de amostras aquosas contaminadas com HPA**

No tratamento preliminar pela SPE, foi avaliado o efeito da adição de isopropanol (modificador orgânico) nas amostras aquosas contaminadas com HPA e o solvente (acetonitrila ou diclorometano) para dessorver-los das colunas de SPE. O efeito do isopropanol e a definição do solvente foram avaliados pela realização em triplicata, de ensaios de recuperação dos HPA. Estes consistiram em aplicar o tratamento preliminar pela SPE a amostras de 10 mL de água ultrapura fortificada com 5 e 50  $\mu\text{g.L}^{-1}$  de HPA. A estas amostras foram adicionados volumes de isopropanol equivalentes a 0, 15 e 25% do seu volume. Estas amostras foram então passadas pelas colunas de SPE, seguida da passagem de 10 mL de água:isopropanol (95:5% v/v), para remover interferentes e 10 mL de acetonitrila ou diclorometano, para dessorver os HPA das colunas de SPE. Após a dessorção dos HPA da SPE, o solvente foi evaporado em banho de água a 40°C e os HPA dissolvidos com 1 mL de acetonitrila e analisados pela CLAE. Neste processo, também foram avaliados a precisão e a exatidão do método de tratamento preliminar pela SPE. A precisão é a dispersão dos resultados entre ensaios independentes e repetidos para uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas. Ela é avaliada pelo desvio padrão absoluto das réplicas dos ensaios. A exatidão, neste trabalho medida pelos ensaios de recuperação, representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro (RIBANI *et al.*, 2004), aqui representado pelas concentrações de HPA utilizadas para fortificar a água ultrapura e o sedimento estuarino utilizados nos ensaios.

### **Extração dos HPA de sedimento estuarino por ultrassom**

Para avaliar a recuperação dos HPA do sedimento estuarino após extração com ultrassom e purificação/concentração com SPE, assim como a precisão dos métodos, foram realizados testes com sedimento estuarino contendo baixa concentração de HPA (6,6  $\text{ng.g}^{-1}$ ), coletados em diferentes pontos do complexo estuarino-lagunar de Suape PE, dentro da zona de influência da refinaria Abreu e Lima. A extração dos HPA foi realizada em 10 g de sedimento estuarino previamente fortificado com 50 ng de cada HPA e seco em estufa a 105°C por 24h. Para extrair o máximo de HPA foram testadas 5 e 10 extrações consecutivas no ultrassom com 15 mL de diclorometano, durante 30 min para cada extração. Os extratos foram combinados e o solvente orgânico foi totalmente evaporado em banho de água a 40°C; os HPA foram redissolvidos em 10 mL de uma solução composta por água ultrapura e isopropanol, este na proporção que favoreceu a recuperação dos HPA da SPE e a precisão deste tratamento preliminar, o qual foi diretamente aplicado as amostras.

## **RESULTADOS**

### **Método cromatográfico**

Na Figura 1 são apresentados os cromatogramas da análise do padrão analítico dos HPA (a) e do sedimento estuarino (b), após extração por ultrassom e tratamento preliminar pela SPE. Comparando o cromatograma do sedimento estuarino com o do padrão analítico, é possível observar semelhanças entre os picos que identificam os HPA. Também é possível constatar que os picos dos HPA no cromatograma do sedimento estuarino foram separados de modo satisfatório, dos picos que representam compostos desconhecidos; que permaneceram na coluna de SPE, mesmo após ter sido passada a solução de limpeza, sendo eluídos com os HPA quando foi percolado pela coluna o solvente orgânico. No entanto, não interferiram nos resultados de identificação e quantificação.

Destaca-se que para a identificação dos HPA por fluorescência foram utilizados diferentes comprimentos de onda de emissão. Estes compreenderam a faixa na qual os HPA apresentaram maior sensibilidade, ou seja, maior altura para o pico cromatográfico. A maioria dos HPA foram detectados em quase todos os comprimentos de onda empregados, mas a sensibilidade foi muito menor que a observada para o comprimento de onda específico do composto (Figura 1); os quais foram utilizados para a construção das curvas de

calibração. O comprimento de onda de emissão para os HPA antraceno (ANT), fluoranteno (FLU), pireno (PIR) e Benzo(a)antraceno (B(a)A) foi de 392 nm; para o criseno (CRI), benzo(b)fluoranteno (B(b)F), benzo(k)fluoranteno (B(k)F), benzo(a)pireno (B(a)P), dibenzo(a,h)antraceno (D(a,h)A) e benzo (g,h,i) perileno (B(g,h,i)P) foi de 430 nm; e para o indeno[1,2,3-cd]pireno (I[1,2,3-cd]P) de 520 nm; e o comprimento de onda de excitação para todos os HPA foi de 230 nm.

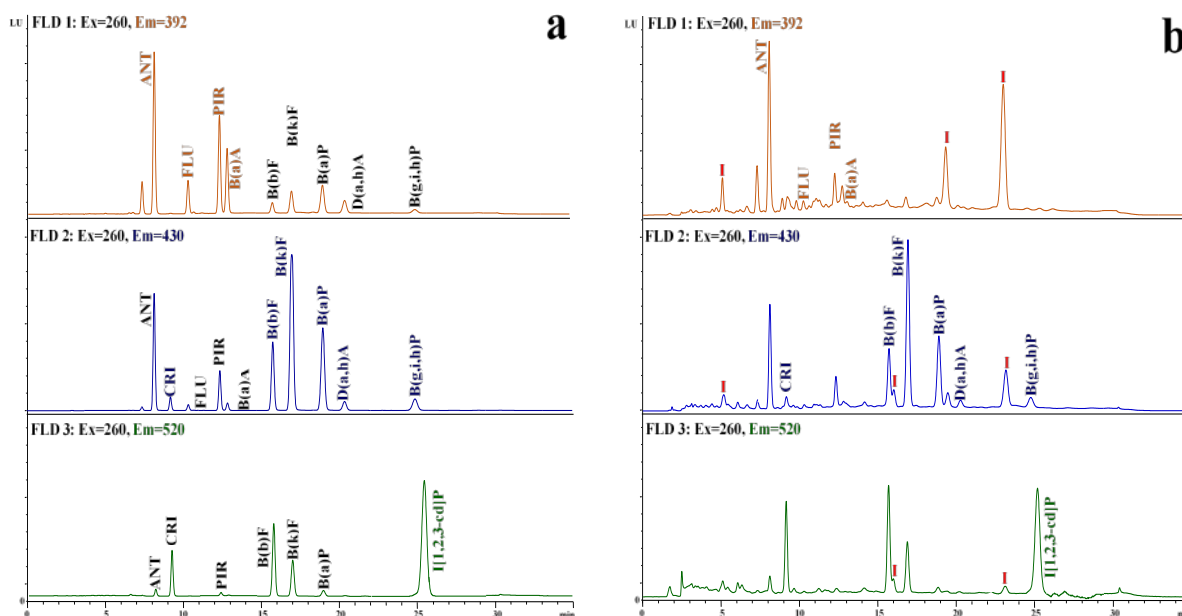


Figura 1. Cromatogramas dos HPA no padrão analítico (a) e sedimento estuarino (b). I: interferente

### Adequação do modelo matemático, limites de detecção e quantificação

Na Tabela 1 são apresentados os valores calculados para F (*F-Fisher*), os quais foram usados para avaliar, tanto a adequabilidade do modelo matemático aplicado aos dados experimentais, como a significância das equações de regressão. A adequabilidade do modelo matemático (modelo linear) foi comprovada pelo valor de F calculado ( $^1F$ ), calculado entre a razão da média quadrática da falta de ajuste ( $MQ_{faj}$ ) e a média quadrática do erro puro ( $MQ_{ep}$ ). A significância da equação de regressão pode ser definida como a capacidade que ela tem de prever, de modo exato e preciso, o valor de uma determinada grandeza. A significância também foi comprovada pelo valor de F calculado ( $^2F$ ), que neste caso foi calculado pela razão da média quadrática da regressão ( $MQ_R$ ) e a média quadrática dos resíduos ( $MQ_r$ ) (PIMENTEL & BARROS-NETO, 1996). Na Tabela 1 também são apresentados os limites de detecção e quantificação, calculados a partir das equações de regressão; a faixa linear, que é o intervalo de concentração para qual o método fornece resultados quantitativos confiáveis (RIBANI *et al*, 2004); e os coeficientes de correlação ajustado ( $r^2$ ) das equações de regressão.

Tabela 1. Análise estatística com valores de F calculado, limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), faixa linear e coeficiente de correlação ajustado das equações de regressão.

HPA	$^1F$ calculado ( $MQ_{faj}/MQ_{ep}$ )	$^2F$ calculado ( $MQ_R/MQ_r$ )	LD ( $\mu g.L^{-1}$ )	LQ ( $\mu g.L^{-1}$ )	Faixa linear ( $\mu g.L^{-1}$ )	$r^2$ ajustado
ANT	1,56	4933,17	1,4	4,1	4,1 a 50	0,998
FLU	0,18	3590,86	1,9	5,7	5,7 a 50	0,998
PIR	0,88	2296,69	1,9	5,8	5,8 a 50	0,997
B(a)A	0,83	4269,50	1,5	4,5	4,5 a 50	0,998
CRI	0,91	3362,33	1,7	5,1	5,1 a 50	0,998
B(k)F	2,04	4199,38	1,5	4,5	4,5 a 50	0,998
B(b)F	3,87	1697,92	2,3	7,1	7,1 a 50	0,995
B(a)P	3,47	1044,20	3,0	9,0	9,0 a 50	0,992
D(a,h)A	0,75	3887,72	2,3	6,9	6,9 a 50	0,998
B(g,h,i)P	1,03	1977,76	2,0	6,1	4,0 a 50	0,996
I[1,2,3-cd]P	0,69	3072,09	2,1	6,2	6,2 a 50	0,997

<sup>1</sup>Adequabilidade do modelo satisfatória: F calculado < F tabelado (6,59). <sup>2</sup>Significância das equações de regressão satisfatória: F calculado > 10 x F tabelado (5,59).

## Tratamento preliminar pela SPE de amostras aquosas contaminadas com HPA e extração dos HPA de sedimento estuarino por ultrassom

Na Figura 2a têm-se os resultados de recuperação e precisão do tratamento preliminar pela SPE. A recuperação e a precisão do método variaram consideravelmente para os diferentes percentuais de isopropanol (ISO) adicionado às amostras (0, 15 e 25%) e para os diferentes solventes (acetonitrila-ACN e diclorometano-DCM) usados para desorver os HPA das colunas de SPE. Na Figura 2b tem-se a recuperação e a precisão do método de extração dos HPA do sedimento estuarino por ultrassom. A recuperação e a precisão do método foram fortemente influenciadas pelo aumento do número de extrações. Ressalta-se que os extratos orgânicos com os HPA obtidos com a extração por ultrassom foram submetidos ao tratamento preliminar pela SPE. No entanto, antes de serem submetidos ao procedimento, o solvente orgânico dos extratos (diclorometano) foi evaporado, e os HPA dissolvidos em 10 mL de água ultrapura. Quando submetidos ao tratamento preliminar pela SPE, foram utilizados o percentual de isopropanol e o solvente para desorção dos HPA da SPE que favoreceram os melhores resultados de recuperação e precisão para o método.

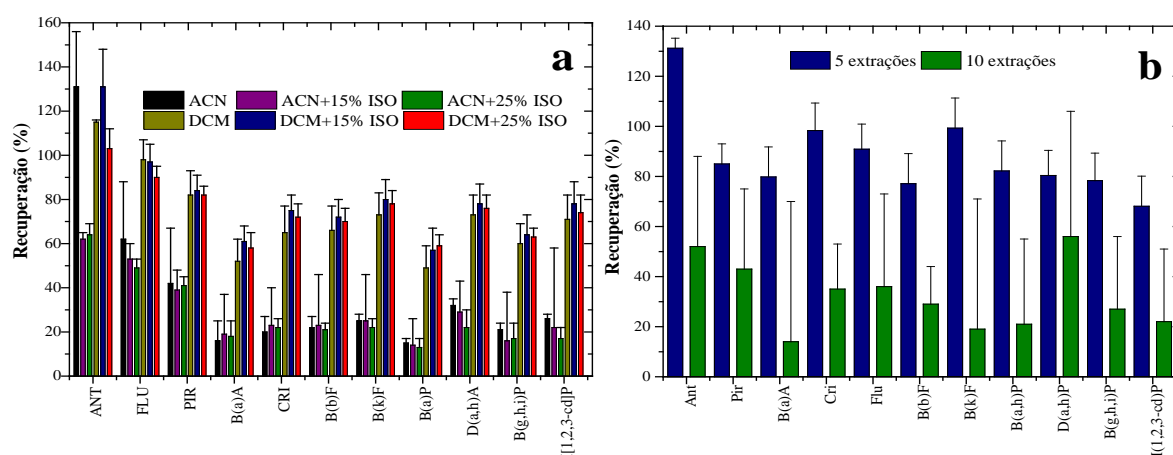


Figura 2. Recuperação dos HPA e precisão do tratamento preliminar pela SPE (a) e do sedimento estuarino após 5 e 10 extrações por ultrassom e tratamento preliminar pela SPE (b).

## DISCUSSÃO

### Método cromatográfico e seletividade

As condições cromatográficas para a separação dos HPA foram eficazes, pois separaram os HPA dos demais compostos presentes naturalmente no sedimento estuarino (Figura 1b), contribuindo com a seletividade do método. O tratamento preliminar das amostras pela SPE e a detecção dos HPA com um detector de fluorescência, também foram decisivos para a seletividade do método cromatográfico; o primeiro porque elimina interferentes com polaridade inferior à dos HPA e o segundo por ser seletivo, ou seja, só detecta compostos com grupos capazes de fluorescer, como são os aromáticos presentes fortemente nos HPA. A comprovação da seletividade do método cromatográfico é um dos parâmetros que garante a exatidão e precisão dos resultados quantitativos.

### Adequação do modelo matemático, limites de detecção e quantificação do método

A adequação do modelo linear ao intervalo de concentração das curvas analíticas foi satisfatória, pois os valores de F calculado ( $MQ_{faj}/MQ_{ep}$ ) para as equações de regressão dos 11 HPA (Tabela 1), foram menores que o valor de F tabelado (6,59), com 3 e 4 graus de liberdade e  $p=95\%$ ; indicando não haver falta de ajuste do modelo matemático linear para a faixa de concentração da curva analítica. Esta comprovação também pode ser constatada pelos altos valores do  $r^2$  ajustado, os quais foram maiores que 0,99. A significância das equações de regressão foi muito significativa, pois os valores de F calculado ( $MQ_R/MQ_r$ ), para as equações de regressão dos 11 HPA (Tabela 1), foram maiores que o valor de F tabelado (5,59), com 1 e 7 graus de liberdade e  $p = 95\%$ . A significância de uma equação de regressão é considerada muito significativa quando o valor do F calculado é no mínimo 10 vezes maior que o F tabelado. Isto garante que as previsões quantitativas realizadas com a equação de regressão sejam exatas e precisas. Os valores de F calculado ( $MQ_R/MQ_r$ ) para os 11 HPA foram

190 a 882 vezes maiores que o valor do F tabelado e, portanto, as equações de regressão podem ser utilizadas para realizar previsões exatas e precisas acerca das concentrações dos HPA em sedimento estuarino.

### **Tratamento preliminar das amostras pela SPE**

Os maiores percentuais de recuperação e precisão do tratamento preliminar pela SPE foram quantificados quando foi adicionado o isopropanol (modificador orgânico) às amostras com um percentual equivalente a 15% do volume da amostra; e utilizando diclorometano para dessorver os HPA da SPE. Os resultados da recuperação e precisão do tratamento preliminar pela SPE empregando 15% de isopropanol e diclorometano variaram de  $57 \pm 10$  (benzo(a)pireno) a  $131 \pm 17\%$  (antraceno). Os menores percentuais de recuperação e precisão do tratamento preliminar por SPE foram quantificados para o percentual de modificador orgânico de 0% e o solvente utilizado para dessorver os HPA da SPE foi acetonitrila. A recuperação e precisão do tratamento preliminar pela SPE para estas condições ficaram entre  $15 \pm 2$  (benzo(a)pireno) a  $131 \pm 25\%$  (antraceno) (Figura 2a).

O percentual de 15% de isopropanol não só aumentou a solubilidade dos HPA na água, mas também diminuiu sua adsorção nas paredes e no adsorvente da SPE, favorecendo sua eluição. Quando o percentual de isopropanol foi de 25%, diminuíram a recuperação e a precisão do método. A troca do percentual de isopropanol de 15 para 25% aumentou a solubilidade dos HPA, os quais passaram a adsorver menos na SPE, sendo descartados no seu efluente aquoso. O diclorometano foi mais eficiente na dessorção dos HPA da SPE por ter polaridade semelhante aos dos HPA, ou seja, fortemente apolares.

### **Extração dos HPA de sedimento estuarino por ultrassom**

Os maiores percentuais de recuperação e precisão do método de extração por ultrassom foi para 5 extrações consecutivas e variaram de  $68 \pm 12$  (I[1,2,3-cd]pireno) a  $131 \pm 4\%$  (antraceno); valores obtidos após tratamento preliminar do extrato aquoso pela SPE com adição de 15% do volume da amostra de isopropanol e dessorção dos HPA da SPE com diclorometano. Nas mesmas condições, mas quando foram realizadas 10 extrações consecutivas, os percentuais de recuperação e precisão diminuíram consideravelmente, ficando entre  $14 \pm 56$  (benzo(a)antraceno) e  $56 \pm 50\%$  (dibenzo(a,h)pireno) (Figura 2b). Esta diminuição foi associada ao aumento da manipulação da amostra, ocasionando perdas significativas dos HPA durante a combinação dos extratos em outro recipiente. Portanto, o método de 5 extrações consecutivas por ultrassom pode ser considerado muito satisfatório, já que os níveis da recuperação percentual dos HPA ficaram, em média, entre 70 e 130% com percentuais de precisão inferiores a 20%, valores comumente aceitos para matrizes complexas, como as de sedimento marinho e para concentrações traços ( $\leq \mu\text{g.L}^{-1}$ ) (USEPA, 2007a, USEPA, 2018).

A troca do diclorometano dos extratos do sedimento estuarino com os HPA por água, é necessária para promover a adsorção dos HPA na SPE. Caso isto não seja realizado, os HPA não vão adsorver na SPE, e sim eluir com o diclorometano no efluente da SPE à medida que for passada por ela. Procedimento semelhante é realizado para o efluente da SPE depois da dessorção dos HPA (diclorometano com os HPA) e antes da análise cromatográfica, para trocar o diclorometano por acetonitrila, já que o primeiro é muito pouco solúvel na fase móvel do método cromatográfico, composta por água e acetonitrila.

## **CONCLUSÕES**

O método cromatográfico usando CLAE foi eficaz, sendo capaz de separar os HPA de outros compostos da matriz, contribuindo para a seletividade do método, maximizada com o tratamento preliminar da amostra pela SPE e o emprego da detecção fluorescente. O modelo matemático linear foi adequado aos dados experimentais, e as equações de regressão foram significativas na faixa de concentração do método; e adequadas para realizar a quantificação dos HPA em sedimento estuarino com exatidão e precisão.

O tratamento preliminar das amostras pela SPE teve os melhores resultados para a recuperação dos HPA quando foi acrescido 15% do volume da amostra aquosa de isopropanol (modificador orgânico) e os HPA eluídos da SPE com diclorometano. O método de extração dos HPA do sedimento estuarino por ultrassom teve os maiores percentuais de recuperação dos HPA quando foram realizadas 5 extrações consecutivas.

## AGRADECIMENTOS

Às agências de fomento FINEP, CNPq, CAPES e FACEPE, pelo auxílio financeiro ao trabalho e às bolsas concedidas; ao INCT ETEs Sustentáveis; à DETEN Química (Camaçari-BA) e CEPESA Química (San Roque, Espanha); à COMPEA, BRK Ambiental e à Fibra Técnica LTDA pelo apoio aos trabalhos de campo na estação experimental da UFPE na ETE Mangueira.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). *Resolução RE nº 899 de 29/05/2003*. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE\\_899\\_2003\\_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b](http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b). Acesso em 30 de outubro de 2018.
2. BANJOO, D.R., NELSON, P.K. *Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments* *Journal of Chromatography A*, v.1066, n.1-2, p.9-18, fev. 2005.
3. BOSTROM, C.E., GERDE, P., HANBERG, A., JERNSTROM, B., JOHANSSON, C., KYRKLUND, T., RANNUG, A., TORNQVIST, M., VICTORIN, K., WESTERHOLM, R. *Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air*. *Environmental Health Perspective*, v.110, n.3, p.451-488, jun. 2002.
4. CAVALCANTE, R.M., LIMA, D.M., CORREIA, L.M., NASCIMENTO, R.F., SILVEIRA, E.R., FREIRE, G.S.S., VIANA, R.B. *Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará*. *Química Nova*, v.31, n.6, p.1371-1377, set. 2008.
5. GRATZ, L.D., BAGLEY, S.T., LEDDY, D.G., JOHNSON, J.H., CHIU, C., STOMMEL, P. *Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust*. *Journal of Hazardous Materials*, v.74, n.1-2, p.37-46, mai. 2000.
6. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). *Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2003*. Disponível em: [http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8\\_05.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf). Acesso em 30 de outubro de 2018.
7. KENNISH, M.J. *Environmental threats and environmental future of estuaries*. *Environmental Conservation*, v.29, n.1, p.78-107, mar. 2002.
8. KOOTSTRA, P.R., STRAUB, M.H.C., STIL, J.H., VAN DER VELDE, E.G., HESSELINK, W., LAND, C.C.J. *Solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil samples*. *Journal of Chromatography A*, v.697, n.1-2, p.123-129, abr. 1995.
9. PETROBRAS, 2018. Disponível em <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/refinaria-abreu-e-lima.htm> Acesso em: 23 de out. 2018.
10. PIMENTEL, M.F., BARROS-NETO, B. *Calibração: Uma revisão para químicos analíticos*. *Química Nova*, v.19, n.3, p.268-277, mai/jun. 1996.
11. RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I, C, S, F, MELO, L. F. C. *Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos*. *Química Nova*, v.27, n.5, p.771-780, set/out. 2004.
12. SAIM, N.A., DEAN, J.R., ABDULLAH, MD. P., ZAKARIA, Z. *Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil using Soxhlet extraction, pressurised and atmospheric microwave-assisted extraction, supercritical fluid extraction and accelerated solvent extraction*. *Journal of Chromatography A*, v.791, n.1-2, p.361-366, dez. 1997.
13. USEPA (1986): *Method 8100. Polynuclear aromatic hydrocarbons*.
14. USEPA (1989): *Method 8310. Polynuclear aromatic hydrocarbons*.
15. USEPA (1996a): *Method 3630C. Silica gel cleanup*.
16. USEPA (2007a): *Method 8270D. Semivolatile organic compounds by Gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)*.
17. USEPA (2007b): *Method 3535A. Solid-phase extraction (SPE)*.
18. USEPA (2007c): *Method 3550C. Ultrasonic extraction*.
19. USEPA (2018): *Method 8000D. Determinative Chromatographic Separations*.