



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PEDRO VICTOR BOMFIM BAHIA

**EXTRAÇÃO EM MICROESCALA COMBINADA COM CROMATOGRAFIA A
GÁS ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS PARA
DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE HIDROCARBONETOS POLICICLICOS
AROMÁTICOS E HETEROCICLOS SULFURADOS EM SEDIMENTOS**

Salvador

2021

PEDRO VICTOR BOMFIM BAHIA

**EXTRAÇÃO EM MICROESCALA COMBINADA COM CROMATOGRAFIA A
GÁS ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS PARA
DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE HIDROCARBONETOS POLICICLICOS
AROMÁTICOS E HETEROCICLOS SULFURADOS EM SEDIMENTOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Elisabete Machado

Salvador

2021



TERMO DE APROVAÇÃO

PEDRO VICTOR BOMFIM BAHIA

"EXTRAÇÃO EM MICROESCALA COMBINADA COM CROMATOGRAFIA A GÁS
ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS PARA DETERMINAÇÃO
SIMULTÂNEA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E
HETEROCICLOS SULFURADOS EM SEDIMENTOS"

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre(a) em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Maria Elisabete Machado

Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Universidade Federal da Bahia

Prof^ª. Dr^ª. Gisele Olímpio da Rocha

Doutorado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP)

Universidade Federal da Bahia

Prof^ª. Dr^ª. Claudia Andréa Lima Cardoso

Doutorado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP)

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

Salvador, 28 de julho de 2021.



Emitido em 28/07/2021

APROVAÇÃO DO TERMO DE REFERÊNCIA Nº 7/2021 - IQUI (12.01.15)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado eletronicamente em 16/09/2021 10:31)

LUCIANA SANTOS DA SILVA

ASSISTENTE EM ADMINISTRAÇÃO

2048239

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufba.br/documentos/> informando seu número: 7, ano: 2021, tipo: APROVAÇÃO DO TERMO DE REFERÊNCIA, data de emissão: 16/09/2021 e o código de verificação: 94958d4f4c

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de
Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

B151 Bahia, Pedro Victor Bomfim

Extração em microescala combinada com cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas para determinação simultânea de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e heterociclos sulfurados em sedimentos/ Pedro Victor Bomfim Bahia. – Salvador, 2021.

113 f.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª Maria Elisabete Machado

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Química, 2021.

1. Espectrometria. 2. Sedimentos Marinho 3. Heterociclos.
I. Machado, Maria Elisabete II. Universidade Federal da Bahia.
III. Título.

CDU.543.54

“Levante sua cabeça ao sol, meu filho.”

Essa foi a última coisa que ouvi do senhor e assim eu seguirei, levando você e seus conselhos no meu coração. Este trabalho eu dedico a meu tio Carlos José da Silva (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, que desde o meu primeiro dia no mestrado não me abandonou e me ajudou a passar por todos os desafios apresentados a mim durante esta jornada, à Ti toda honra e toda glória.

Agradeço a meus pais, Rosimeyre Bahia e Antônio Bahia, e ao meu irmão, Anderson Flávio Bahia, por estarem sempre me apoiando e acreditando nos meus sonhos, essa vitória também é de vocês. Este trabalho representa todo esforço que vocês fizeram e fazem por mim durante toda minha vida. Eu amo vocês com todo meu ser.

Agradeço aos meus tios, Roseneide Silva e Carlos José da Silva, por serem anjos em minha vida, sempre se mostrando presentes e me apoiando em todos os meus passos. Vocês são como pais para mim também e eu dedico especialmente este trabalho ao senhor, Carlos José da Silva, que sempre acreditou em mim e sei que está vendo mais essa conquista minha ao lado de Deus. Serei eternamente grato por tudo que vocês fizeram por mim e te levarei no meu coração aonde quer que eu vá.

Gostaria de agradecer a Professora Dra. Maria Elisabete Machado, por primeiramente aceitar me acompanhar nessa jornada, por dividir comigo o seu conhecimento e ter tornado este um período de verdadeiro aprendizado. Muito obrigado por acreditar em mim, mesmo quando eu não acreditava e por sempre querer o melhor para mim.

Gostaria de agradecer aos meus companheiros de laboratório, Madson Moreira, Ricardo Duarte, Rocio Niño e Sabrina Martinez, que me acompanharam durante esses dois anos e me ajudaram, cada a sua forma e foram essenciais para que eu chegasse a esse resultado final, neste trabalho há um pouco de cada um de vocês, pois sozinho não conseguiria, muito obrigado.

Agradeço aos professores Jailson Bittencourt e Vanessa Hatje, pelo apoio durante o meu mestrado e que culminou na realização deste presente trabalho.

Gostaria de agradecer as minhas amigas da UFBA, Jéssica Barros e a Iana Gabriela, pelo suporte, pelas conversas e pelo companheirismo de sempre. Vocês ajudaram a tornar essa minha jornada mais leve, ao dividirem comigo tanto minhas alegrias quanto minhas tristezas e a isso serei eternamente grato.

Agradeço a minhas amigas Bianca Barbara e Rebeca Almeida por todos os momentos que dividimos juntos e por vocês estarem comigo sempre de forma tão incondicional, amo vocês.

Agradeço a todos do grupo de pesquisa GPC, no qual cada a sua maneira contribuiu para a minha formação durante o período do mestrado.

Agradeço também o apoio da UFBA, do CIENAM e do CNPq, pela concessão da bolsa, o apoio financeiro e institucional.

RESUMO

Este estudo descreve um novo método baseado em um dispositivo para extração assistida por ultrassom em microescala (UAE-MSD) para a determinação simultânea de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e heterociclos policíclicos aromáticos sulfurados (PASHs) em sedimentos marinhos. As condições de extração do solvente foram otimizadas pela aplicação de um projeto de mistura do tipo simplex-centróide. Condições ótimas foram usadas para validar e determinar as concentrações de 17 PAH e 7 PASH. As melhores condições foram obtidas extraíndo sedimentos com 500 µmL de DCM: MeOH (65:35, v:v) e 23 minutos de sonicação. Os analitos foram determinados por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas no modo de monitoramento seletivo de íons (GC-MS/SIM). O efeito de matriz foi avaliado e calibração compatibilizada com matriz foi usada para a quantificação. A validação do método analítico foi realizada usando material de referência certificado NIST SRM 1941b, bem como sedimentos enriquecidos com PASH em três níveis de concentração. As recuperações variaram entre $70,0 \pm 3,5\%$ e $119 \pm 9,1\%$ para PAHs e $80,6 \pm 10,4\%$ e $120 \pm 11,7\%$ para PASH. A linearidade (R^2) foi $\geq 0,99$ para todos os compostos. Os limites de detecção do método variaram de 8,8 a 30,2 ng g⁻¹, enquanto os limites de quantificação variaram de 29,4 a 1011 ng g⁻¹. O método UAE-MSD otimizado foi então aplicado a amostras de sedimentos marinhos coletados na Baía de Todos os Santos, expostos a diferentes impactos antrópicos. As concentrações de PAH variaram de <LOQ a 667 ng g⁻¹, enquanto os níveis de PASH foram <LOQ a 1152 ng g⁻¹. O dibenzotiofeno foi o composto apresentado em maior concentração em todas as amostras, com valores de até 249 ng g⁻¹. Os resultados indicaram contribuições de fonte pirogênica. O método desenvolvido tem potencial para ser aplicado em diferentes matrizes sólidas para extrair compostos em níveis de traços, minimizando o tempo de extração e o consumo de solventes.

Palavras-chave: extração em microescala; sedimentos marinhos; heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos; hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

ABSTRACT

This study describes a novel method based on an ultrasound-assisted extraction microscale device (UAE-MSD) for the rapid and simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polycyclic aromatic sulfur heterocycles (PASHs) in marine sediments. Solvent extraction conditions were optimized by applying a simplex-centroid mixture design. Optimum conditions were used to validate and determine the concentrations of 17 PAHs and 7 PASHs. The best conditions were obtained by extracting sediments with 500 μmL of DCM:MeOH (65:35, v:v) over 23 minutes of sonication. Analytes were determined by gas chromatography/mass spectrometry in selective ion monitoring (GC-MS/SIM). Matrix effects were evaluated, and matrix-matched calibration was used for quantitation. Analytical method validation was carried out using the certified reference material NIST SRM 1941b, as well as sediment spiked with PASHs at three concentration levels. Recoveries ranged between $70.0 \pm 3.5\%$ and $119 \pm 9.1\%$ for PAH and $80.6 \pm 10.4\%$ and $120 \pm 10\%$ for PASHs. Linearity (R^2) was ≥ 0.99 for all compounds. Method detection limits ranged from 8.8 to 30.2 ng g^{-1} , while limits of quantification ranged from 29.4 to 1011 ng g^{-1} . UAE-MSD was applied to marine sediments exposed to different anthropogenic impacts collected in Todos os Santos Bay, Brazil. PAH concentrations ranged from <LOQ to 667 ng g^{-1} , while PASH levels were <LOQ to 1152 ng g^{-1} . Dibenzothiophene was the compound presented in the highest concentration in all samples, with values up to 249 ng g^{-1} . The results indicated contributions of pyrogenic sources from all compounds. The developed method can potentially be applied to extract trace levels of compounds in different solid matrices to minimize extraction time and solvent consumption.

Keywords: microscale extraction; marine sediments; polycyclic aromatic sulfur heterocyclic; polycyclic aromatic hydrocarbons.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Mapa geral da Baía de Todos os Santos. Fonte: Google Maps. | 22 |
| Figura 2: Estrutura dos 16 HPAs considerados prioritários pela US EPA | 33 |
| Figura 3: Estrutura dos principais PASHs encontrados no petróleo. | 39 |
| Figura 4: Procedimento de microextração indicando as etapas. Fonte: Adaptado de Santos et al. (2016)..... | 47 |
| Figura 5: Representação de um pico cromatográfico genérico, ilustrando os parâmetros empregados para cálculo do fator de assimetria..... | 58 |
| Figura 6: Dispositivo para extração em microescala e suas partes..... | 60 |
| Figura 7: Esquema de extração em microescala assistida por Ultrassom (UAE-MSD) | 60 |
| Figura 8: Cromatograma GC-MS no modo SIM para o mix contendo os padrões de HPAs e de PASHs (50 µg mL ⁻¹). Os compostos estão listados na sequência de eluição: [1] Naftaleno, [2] Benzotiofeno, [3] 3-metilbenzotiofeno, [4] Acenaftileno, [5] Acenafteno-d10, [6] Acenafteno, [7] Fluoreno-d10, [8] Fluoreno, [9] Dibenzotiofeno, [10] Fenantreno-d10, [11] Fenantreno, [12] Antraceno, [13] 4-metildibenzotiofeno, [14] 4,6-dimetildibenzotiofeno, [15] Fluoranteno, [16] Pireno -d10, [17] Pireno, [18] 4,6-dietildibenzotiofeno, [19] Benzo [b] nafto [2,1-d] tiofeno, [20] Benzo [a] antraceno, [21] Criseno-d12, [22] Criseno, [23] Benzo [b] fluoranteno, [24] Benzo [k] fluoranteno, [25] Benzo [a] pireno, [26] Perileno-d12, [27] Indeno [1,2,3, c, d] pireno, [28] Dibenzo [a, h] antraceno, [29] Benzo [ghi] perileno, [30] Coroneno. | 67 |
| Figura 9: (a) Linhas de contorno e (b) gráfico de valores de pseudo-componentes para planejamento de misturas simplex-centróide..... | 71 |
| Figura 10: Comparação das curvas analíticas obtidas no solvente e no branco da matriz, ambos os cromatogramas são na concentração de 20 µg.L ⁻¹ comparando a diferença entre os sinais no solvente e no branco da matriz para (a) benzo[a]pireno e (b) benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno. | 73 |
| Figura 11: Cromatograma da amostra de sedimento do Porto de Aratu para a janela de retenção do metil benzotiofenos e metil dibenzotiofenos. Onde: (7-MBT – 7-metil benzotiofeno; 1-MDBT – 1-metil dibenzotiofeno) identificados por | |

índice de retenção e o 3-MBT e 4-MD MDBT são os padrões disponíveis e que foi quantificado pelo método de padronização externa. 82

Figura 12: Gráfico de colunas para as concentrações dos PASHs encontradas na Baía de Todos os Santos (a) DBT e BT e (b) PASHs quantificados pelo método de padrão interno. 88

Figura 13: Gráfico de colunas para as concentrações dos HPAs encontradas na Baía de Todos os Santos, exceção da Refinaria e do Estuário do Rio Subáe (Conc.<LOQ)..... 89

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Fontes de contaminação no ambiente marinho e respectivos exemplos..... | 25 |
| Tabela 2: Propriedades físico químicas dos HPAs e PASHs..... | 27 |
| Tabela 3: Estudos de compostos orgânicos realizados na Baía de Todos os Santos em diferentes matrizes marinhas | 36 |
| Tabela 4: Razões diagnósticas e respectiva relação com a possível fonte de contaminação..... | 41 |
| Tabela 5: Condições cromatográficas empregadas no estudo de HPAs prioritários e PASH em sedimentos por GC-MS..... | 51 |
| Tabela 6: Parâmetros experimentais otimizados para análise no modo SIM dos compostos policíclicos aromáticos e heterocíclcos sulfurados. | 56 |
| Tabela 7: Fator de assimetria calculados para os PASHs e para os HPAs..... | 66 |
| Tabela 8: Planejamento de experimentos usado para otimização do procedimento de extração..... | 68 |
| Tabela 9: Análise da variância (ANOVA, $p < 0.05$) para o planejamento de misturas Simplex-centróide. | 70 |
| Tabela 10: Parâmetros das curvas analíticas utilizando matriz e solvente e resultados do efeito de matriz. | 72 |
| Tabela 11: Faixa linear, coeficientes de regressão, limite de detecção e quantificação (LOD e LOQ) para o método proposto. | 75 |
| Tabela 12: Recuperações e desvio padrão relativos (%RSD) dos HPAs e PASHs para o procedimento proposto. | 79 |
| Tabela 13: Comparação entre os valores de Ir calculados e os presentes na literatura. | 81 |
| Tabela 14: Concentração (\pm desvio padrão; $n=3$) de HPAs e PASHs nas amostras de sedimentos da Baía de Todos os Santos por GC-MS | 85 |
| Tabela 15: Valores das razões diagnósticas (DRs) para os HPAs em sedimentos da Baía de Todos os Santos..... | 90 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|------------------|---|
| 1,3-DMDBT | 1,3-dimetildibenzotiofeno |
| 1,8-DMDBT | 1,8-dimetildibenzotiofeno |
| 1-MDBT | 1 metildibenzotiofeno |
| 2,1-BNT | Benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno |
| 2,3-BNT | Benzo(b)nafto[2,3-d]tiofeno |
| 2,3-DMDBT | 2,3-dimetildibenzotiofeno |
| 2-MDBT | 2-metildibenzotiofeno |
| 3,6-DMDBT | 3,6-dimetildibenzotiofeno |
| 3-EDBT | 3 etildibenzotiofeno |
| 3-MBT | 3-metilbenzotiofeno |
| 3-MDBT | 3-metildibenzotiofeno |
| 4,6-DEDBT | 4,6-dietildibenzotiofeno |
| 4,6-DMDBT | 4,6-dimetildibenzotifeno |
| 4-MDBT | 4-metildibenzotiofeno |
| 7-MBT | 7-metilbenzotiofeno |
| Ace | Acenafteno |
| Ace-d10 | Acenafteno-d10 |
| Aci | Acenaftileno |
| ACN | <i>Acetonitrile</i> , Acetonitrila |
| ANOVA | <i>Analysis of Variance</i> , Análise de Variância |
| Ant | Antraceno |
| As | Fator de Assimetria |
| ASE | <i>Accelerated Solvent Extraction</i> , Extração acelerada por solvente |
| BaA | Benzo[a]antraceno |

| | |
|----------------|---|
| BaP | Benzo[a]pireno |
| BbF | Benzo[b]fluoranteno |
| BgP | Benzo[ghi]perileno |
| BkP | Benzo[k]fluoranteno |
| BNT | Benzo[b]naftotiofeno |
| BT | Benzotiofeno |
| BTS | Baía de Todos os Santos |
| C2-DBT | Dibenzotiofeno ligado a dois carbonos substituintes |
| C2-Fen | Fenantreno ligado a dois carbonos substituintes |
| Cd | Cádmio |
| CIA | Complexo Industrial de Aratu |
| Cor | Coroneno |
| Cri | Criseno |
| Cri-d12 | Criseno-d12 |
| Cu | Cobre |
| DB-5MS | Fase Estacionária 5% fenil, 95% dimetilpolisiloxano |
| DbA | Dibenzo[a,h]antraceno |
| DBT | Dibenzotiofeno |
| DCM | <i>Dichlromethane</i> , Diclorometano |
| EM | Efeito de Matriz |
| F | Fator de cauda |
| Fen | Fenantreno |
| Fen-d10 | Fenantreno-d10 |
| Flt | Fluoranteno |
| Flu | Fluoreno |
| Flu-d10 | Fluoreno d-10 |

FT-ICR-MS *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*, Espectrometria de Massas por Transformada de Fourier e Ressonância Ciclotrônica de Íons

GC *Gas chromatography*, Cromatografia a gás

GC-FID *Gas chromatographic with flame ionization detection*, Cromatografia Gasosa acoplada a Detector de Ionização por Chama

GC-MS *Gas Chromatography Mass Spectrometry*, Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas

GCxGC *Comprehensive two-dimensional Gas Chromatography*, Cromatografia gasosa bidimensional abrangente

HPAs Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

HPLC *High performance Liquid Chromatography*, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

HPLC-FLD Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada ao Detector de Fluorescência

HPLC-UV Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada ao Detector Ultravioleta

Ind Indeno[1,2,3-d]pireno

IUPAC *International Union of Pure and Applied Chemistry*, União Internacional de Química Pura e Aplicada

LC-MS Cromatografia Líquida acoplada ao Espectrômetro de Massas

LOD Limite de Detecção

LOQ Limite de Quantificação

MAE *Microwave Assisted Extraction*, Extração assistida por micro-ondas

MeOH *Methanol*, Metanol

MR Resposta Múltipla

MS *Mass Spectrometry*, Espectrometria de Massas

| | |
|-------------------|---|
| Naf | Naftaleno |
| Nitro-HPAs | Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Nitrogenados |
| Oxy-HPAs | Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Oxigenados |
| PACs | <i>Polycyclic aromatic compounds</i> , Compostos policiclos aromáticos |
| PASHs | <i>Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocyclic</i> , Heterociclo policiclos aromáticos sulfurados |
| Pb | Chumbo |
| PCBs | <i>Polychlorinated Biphenyls</i> , Bifenis policlorados |
| P-d12 | Perileno-d10 |
| Pir | Pireno |
| Pir-d10 | Pireno d-10 |
| PLE | <i>Pressurized Liquid Extraction</i> , Extração por Líquido pressurizado |
| POP | Poluentes orgânicos persistentes |
| PTFE | Politetrafluoretileno |
| R | Coeficiente de Correlação |
| Rs | Resolução |
| RSD | <i>Relative Standard Deviation</i> , Desvio Padrão Relativo |
| SC | <i>Standard Calibration</i> , Calibração Padrão |
| SCAN | Modo de varredura Linear de íons |
| SIM | <i>Selective Ion Monitoring</i> , Monitoramento de Íon Único |
| SPE | <i>Solid Phase Extraction</i> , Extração em fase sólida |
| SPME | <i>Solid Phase Microextraction</i> , Microextração em fase sólida |
| UAE-MSD | <i>Ultrasound Assisted Extraction Micro-Scale Device</i> , Dispositivo em microescala para extração assistida por ultrassom |
| US | <i>Ultrasound</i> , Ultrassom |
| USEPA | <i>U.S. Environmental Protection Agency</i> , Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos |

| | |
|--------------|--|
| V | Vanádio |
| VOCs | <i>Volatile organic compounds</i> , Compostos Orgânicos Voláteis |
| Zn | Zinco |
| ΣHMW | Soma de HPAs de quatro e cinco anéis; |
| ΣLMW | Soma de HPAs de dois e três anéis |
| ΣPAHs | Soma total de todos os HPAs não alquilados |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 18 |
| 2. OBJETIVOS..... | 21 |
| 2.1. OBJETIVO GERAL | 21 |
| 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 21 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 22 |
| 3.1. BAÍA DE TODOS OS SANTOS | 22 |
| 3.1.1. FONTES DE CONTAMINAÇÃO EM AMBIENTES MARINHOS... 24 | |
| 3.2. COMPOSTOS POLICICLICOS AROMÁTICOS..... | 33 |
| 3.2.1. HIDROCARBONETOS POLICICLICOS AROMÁTICOS..... | 33 |
| 3.2.2. POLICICLICOS HETEROCICLOS AROMÁTICOS SULFURADOS | 39 |
| 3.3. TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS POLICÍCLICOS E | |
| HETEROCÍCLICOS AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS | 42 |
| 3.3.1. MÉTODOS CONVENCIONAIS DE EXTRAÇÃO | 42 |
| 3.3.2. TÉCNICAS DE MICROEXTRAÇÃO | 45 |
| 3.4. CROMATOGRAFIA A GÁS ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE | |
| MASSAS | 48 |
| 4. EXPERIMENTAL | 53 |
| 4.1. MATERIAIS E REAGENTES | 53 |
| 4.2. PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÃO | 54 |
| 4.3. INSTRUMENTAÇÃO..... | 55 |
| 4.3.1. RESOLUÇÃO CROMATOGRÁFICA | 57 |
| 4.3.2. FATOR DE ASSIMETRIA..... | 57 |
| 4.4. AMOSTRAGEM | 58 |
| 4.5. DIPOSITIVO DE EXTRAÇÃO EM MICROESCALA..... | 59 |
| 4.5.1. OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO USANDO | |
| PLANEJAMENTO DE MISTURAS SIMPLEX-CENTRÓIDE..... | 60 |
| 4.5.2. AVALIAÇÃO DO EFEITO DE MATRIZ..... | 61 |
| 4.6. VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO | 62 |
| 4.7. APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS..... | 62 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 4.7.1. | ÍNDICE DE RETENÇÃO..... | 63 |
| 4.7.2. | QUANTIFICAÇÃO PELO MÉTODO DE PADRÃO INTERNO..... | 63 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 65 |
| 5.1. | SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE HPAS E PASH..... | 65 |
| 5.2. | OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO..... | 68 |
| 5.3. | EFEITO DE MATRIZ..... | 71 |
| 5.4. | VALIDAÇÃO DO MÉTODO..... | 74 |
| 5.5. | IDENTIFICAÇÃO DE PASH POR ÍNDICE DE RETENÇÃO..... | 81 |
| 5.6. | APLICAÇÃO DO MÉTODO VALIDADO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO..... | 83 |
| 5.6.1. | POSSÍVEIS FONTES DE HPAS E PASH..... | 89 |
| 6. | CONCLUSÕES..... | 92 |
| 7. | REFERÊNCIAS..... | 93 |
| 8. | PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA..... | 110 |
| 8.1. | ARTIGO PUBLICADO EM PERIÓDICO..... | 110 |
| 8.2. | MANUSCRITO RECOMENDADO PARA PUBLICAÇÃO..... | 110 |
| 8.3. | APRESENTAÇÕES EM EVENTOS..... | 110 |

1. INTRODUÇÃO

Os compostos policíclicos aromáticos (PACs) representam uma categoria de substâncias que tem recebido cada vez mais atenção nas últimas décadas devido aos efeitos de alta toxicidade a curto e a longo prazo. Dentre os PACs, estão os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e os heterocíclicos policíclicos aromáticos sulfurados (PASHs). Esses compostos são encontrados em ambiente marinho devido à presença de combustíveis fósseis, resíduos industriais, derramamentos de óleo (fontes petrogênicas), da combustão incompleta da matéria orgânica (fontes pirogênicas) ou processos biológicos como a degradação diagênica da matéria orgânica (fontes biogênicas) (BOITSOV *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 1998) Nos sistemas aquáticos, tanto os HPAs quanto os PASHs tendem a se acumular nos sedimentos, devido à sua baixa solubilidade em água e sua natureza hidrofóbica, com valores de $\text{Log}P$ de 3.35 (naftaleno) a 7.64 (coroneno) para os HPAs e na faixa de 3.14 (benzotiofeno) a 5.34 (benzo(b)nafto[2,1-d]tiofeno) (ACHTEN e ANDERSSON, 2015; GONZÁLEZ-PIÑUELA *et al.*, 2006) A partir dos sedimentos, esses compostos podem ser transferidos para a biota com possibilidade de se acumular na cadeia alimentar e chegar ao ser humano pela alimentação, causando assim, riscos potenciais tanto à biota e à saúde humana.

Devido a importância química e toxicológica no ambiente, há um interesse crescente no isolamento, identificação e quantificação de PACs, ainda pouco estudados do ponto de vista analítico, principalmente os PASHs em sedimentos marinho (ACHTEN e ANDERSSON, 2015; BOITSOV, *et al.* 2020; GONZÁLEZ-PIÑUELA *et al.*, 2006). Várias técnicas instrumentais são relatadas na literatura para a análise de HPAs e PASHs em amostras de sedimentos, incluindo a cromatografia a gás (GC), a cromatografia de líquidos de alta eficiência (HPLC) (GONZÁLEZ-PIÑUELA *et al.*, 2006; HEGAZI, 2007; Li *et al.*, 2012; WITT, 1995; YANG, 2000; YANG *et al.* 1998) cromatografia bidimensional (GCxGC) (FRANCHINA *et al.*, 2015; YANG, C. *et al.*, 2020) e a espectrometria de massas por transformada de Fourier e ressonância

ciclotrônica de íons (FT-ICR-MS) (DIJKMANS *et al.*, 2014). Entre essas técnicas, a GC-MS é a mais empregada (CHOI *et al.*, 2014; HONG *et al.*, 2018; KAHKASHAN *et al.*, 2019; KRUGE *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2012; MANDIĆ; *et al.*, 2018).

O principal problema na determinação de baixas concentrações (normalmente na faixa de ng g^{-1} de massa seca) de PACs nos sedimentos é a complexidade da matriz, que contém muitos interferentes, como hidrocarbonetos alifáticos e PACs alquilados. Além disso, HPAs e PASHs apresentam propriedades físico-químicas semelhantes e muitos isômeros, sendo este um desafio analítico adicional para a separação e identificação desses compostos em sedimentos.

O preparo de amostra, tanto para a determinação de HPAs quanto para PASH, geralmente inclui duas ou mais etapas: extração dos analitos da matriz, seguida de purificação e pré-concentração. Soxhlet é a técnica de extração convencionalmente mais usada para extrair esses compostos em sedimentos marinhos (CAM *et al.*, 2000a; GHIASVAND *et al.*, 2006; HEININGER, 1995; KAHKASHAN *et al.*, 2019; YANG, *et al.* 1998). No entanto, grandes volumes de solvente (> 150 mL), longos tempos de extração (12-72 h) e alta manipulação da amostra são necessários. Técnicas mais modernas, como extração por microondas (MAE) (AGHADADASHI *et al.*, 2019; GONZÁLEZ-PIÑUELA *et al.*, 2006) e extração acelerada com solvente (ASE), (CHOI *et al.*, 2014; HASSAN *et al.*, 2018) que usam menores volumes de solvente, têm sido usadas. Em todos os casos, procedimentos adicionais de *cleanup* são usados antes da análise instrumental.

Embora nos últimos anos a introdução de métodos verdes de preparação de amostras em matrizes ambientais tenha aumentado, há poucos estudos relacionados aos PACs em sedimentos. Técnicas como a extração assistida por vórtex seguida por microextração líquido-líquido dispersiva (WARDLAW *et al.*, 2011) e a microextração em fase sólida (SPME) (CAM *et al.*, 2000b; GHIASVAND *et al.*, 2006; GUERRA-ABREU *et al.*, 2008) são relatadas. No entanto, várias etapas são necessárias, além do custo das fibras de SPME limitam sua aplicação em análises de rotina. Alternativamente, uma técnica ambientalmente amigável usando um dispositivo de microextração

miniaturizado, idealizada por Santos e colaboradores (2016), têm sido uma abordagem econômica para o isolamento de HPAs, nitro-HPAs e quinonas, mostrando altos fatores de enriquecimento e bom potencial para a remoção de interferentes. O princípio deste método consiste na mistura do solvente de extração com a amostra em um dispositivo contendo um êmbolo com um filtro. A fim de aumentar a transferência de massa dos analitos da amostra para a fase extratora, o US é usado. Esse procedimento miniaturizado é rápido, as etapas de extração e limpeza são realizadas simultaneamente, com redução significativa no consumo de solventes e sem o uso de instrumentação de alto custo. Este procedimento foi aplicado com sucesso a material particulado atmosférico e em outras matrizes (NASCIMENTO et al., 2018; SANTOS et. al., 2018; EGRES *et al.*, 2019). Entretanto, não foi ainda usado para a determinação de PASHs ou determinação simultânea de HPAs e PASHs em sedimentos.

No presente estudo, uma metodologia em microescala baseada no trabalho desenvolvido por Santos e colaboradores (2016) denominada de extração em microescala assistida por ultrassom (UAE-MSD), foi otimizada para a determinação simultânea de vinte e quatro PACs por GC-MS. Os solventes de extração foram selecionados empregando um planejamento de misturas do tipo simplex-centróide. Em condições otimizadas, o método desenvolvido foi validado e aplicado em sedimentos coletados na Baía de Todos os Santos (BTS), expostos a diferentes impactos antropogênicos. Este procedimento é mais ambientalmente amigável do que a tradicional extração por Soxhlet, pois reduz a quantidade e manipulação de amostras, o consumo de solventes e a geração de resíduos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Otimizar um método de extração em microescala combinado com GC-MS para a determinação simultânea de vinte e quatro PACs, dentre eles dezessete HPAs e sete PASHs em amostras de sedimento coletados na região da Baía de Todos os Santos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar um método GC-MS no modo de aquisição SIM utilizando padrões para a determinação simultânea de HPAs e PASHs em sedimentos.
- Otimizar os solventes de extração usando planejamento de misturas do tipo simplex-centróide para extração em microescala de sedimentos.
- Avaliar a extensão do efeito da matriz na determinação quantitativa dos PACs.
- Validar a metodologia analítica desenvolvida.
- Empregar índice de retenção seguido de quantificação por padronização interna para identificar PASHs detectados nas amostras de sedimento.
- Aplicar o método validado para quantificar simultaneamente HPAs e PASHs em quatro amostras de sedimento coletadas em locais sob influência antropogênica na BTS.
- Avaliar as possíveis fontes de contaminação (petrogênica e pirogênica) nos locais de coleta das amostras.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. BAÍA DE TODOS OS SANTOS

A Baía de Todos os Santos (BTS) está localizada nas proximidades da cidade de Salvador (Figura 1), na Bahia, em sua extensão perpassam mais 14 municípios, cerca de 3,5 milhões de pessoas vivem ao redor da BTS, segundo censo realizado pelo IBGE em 2021, com uma área de aproximadamente 1233 km². Em torno da região da BTS, existem aproximadamente cerca de 200 industriais, com produções das mais diversas, desde metalurgia até atividades químicas (DE ALMEIDA *et al.*, 2018; MARTINS *et al.*, 2020; HATJE e ANDRADE, 2009; NASCIMENTO, *et al.*, 2017).

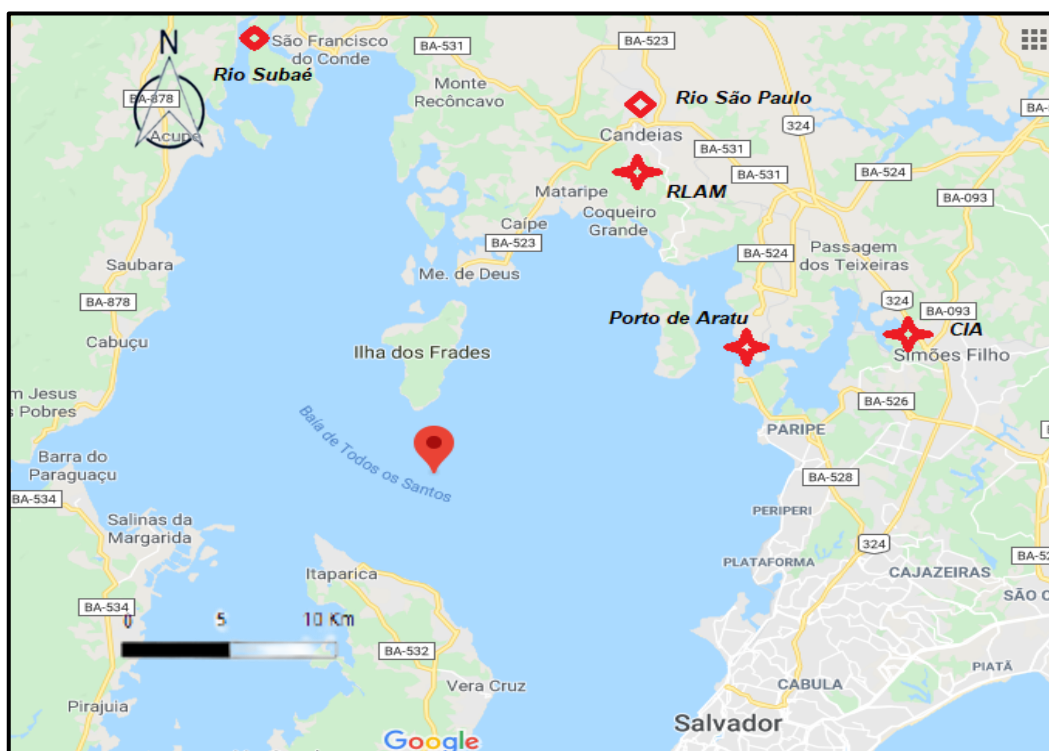


Figura 1: Mapa geral da Baía de Todos os Santos. Fonte: Google Maps.

O processo de ocupação no entorno da BTS foi acelerando de modo a transformar as questões sociais e econômicas da população que vive em seu

entorno. Até que atividades voltadas para a extração de petróleo foram se tornando primordiais, sucedendo a posterior industrialização dos municípios que cercam a BTS. Como exemplo, tem-se a instalação da Refinaria Landulpho Alves (RLAM), em meados dos anos 50, no município de Mataripe, e que por muito tempo foi o único produtor de petróleo do país. Até hoje a refinaria está em funcionamento e fornecendo produtos como: diesel, gasolina, asfalto e parafina, além do petróleo, chegando a produzir cerca de 323 milhões de barris de óleo por dia (AHMED *et al.*, 2019; MARTINS *et al.*, 2020; HATJE e ANDRADE, 2009)

Em seguida, na década de 1960, houve a construção do Complexo Industrial de Aratu (CIA), por meio de investimentos feitos com o intuito de promover a industrialização nos locais do entorno da BTS. Atualmente, centenas de indústrias estão localizadas na CIA, desenvolvendo atividades na esfera da química, petroquímica, metalurgia e alimentos. Assim, houve a necessidade da ampliação de terminais portuários, como por exemplo, a construção do Porto de Aratu nas proximidades do CIA, e conseqüentemente há um aumento tanto no tráfego quanto nas atividades produzidas, pela presença de barcos e navios e as frequentes cargas e descargas de material, podendo chegar a exportar cerca de 8000 toneladas de carga (ANDRADE *et al.*, 2017; DO Ó MARTINS *et al.*, 2020; HATJE; ANDRADE, 2009).

Além disso, nos entornos da BTS está o Rio Subaé, localizado próximo à cidade de Santo Amaro, durante muito tempo recebe dejetos de esgoto doméstico, resíduos de atividades agrícolas, e com o avanço do processo de industrialização, as principais fontes de contaminação passaram a ser de efluentes da estação de tratamento da cidade, materiais particulados, da produção têxtil à metalúrgica. Como exemplo disso, durante seus 33 anos em atividade, a mineradora Plumbum Mineração e Metalurgia, inoperante desde 1993, foi uma das grandes responsáveis pela contaminação do rio (ANDRADE *et al.*, 2017; HATJE; ANDRADE, 2009).

Devido a este crescimento na produção industrial no entorno da BTS, com o intuito de ampliar a exploração por petróleo, outras regiões também foram afetadas, como o Rio São Paulo, Madre de Deus e a Ilha das Fontes,

especialmente o Rio São Paulo, localizado na parte nordeste da BTS entre os municípios de Candeias e São Francisco do Conde, próximo da RLAM, e pelo fato de ser um rio pouco influenciado por ondas, este acaba por sofrer com o acúmulo de poluentes, dentre eles estão: resíduos de captação industrial da RLAM, líquidos provenientes do CIA oriundos processo de dreno, além também de receber parte do esgoto doméstico do município em que está localizada (OLIVEIRA; GOMES; ANDRADE, 2018) As localidades supracitadas, descritas por sofrerem influência de atividades antropogênicas, podem ser vistas na Figura 1. (HATJE; ANDRADE, 2009).

3.1.1. FONTES DE CONTAMINAÇÃO EM AMBIENTES MARINHOS

As atividades antropogênicas como: efluentes industriais, derramamentos de óleo, combustão de matéria orgânica, resíduos de esgoto domésticos são as principais responsáveis pela contaminação do ambiente marinho por substâncias orgânicas e inorgânicas. No esgoto doméstico, por exemplo, é possível encontrar cerca de 66 substâncias, já listadas e certificadas, dentre elas estão: metais (Pb, Cu, Hg, Zn, Cd e V) e compostos orgânicos (PCBs, VOCs, HPAs, pesticidas, alquil fenóis e etc). Já foi reportada na literatura a presença de compostos sulfurados (dibenzotiofeno e C1 a C3-DBT) em amostras de águas fluviais contaminadas por esgoto doméstico, estudo este realizado por Hwang, H.M. e Foster, G. D (2006) (HWANG; FOSTER, 2006). Destes contaminantes, se destaca a presença dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), de bifenilas policloradas (PCBs) e alcanos, em sedimento marinho, pois este é um dos principais compostos constituintes do petróleo (GASPERI *et al.*, 2008; NEFF; STOUT; GUNSTER, 2005).

A distribuição de alcanos de cadeia aberta nos sedimentos serve como biomarcadores de contaminação biogênica, no qual n-alcanos de cadeia longa (C25 - C35) podem indicar contaminação do sedimento por matéria orgânica. Já n-alcanos de cadeia mais curta (C14-C24) são marcadores de contaminação dos sedimentos por atividades antropogênicas, como combustão incompleta, incineração de resíduos industriais, transporte de petróleo e dentre

outas. Desse modo, ao longo dos anos pôde-se observar que o número de carbonos dispostos numa cadeia de n-alcenos é eficaz para avaliar as fontes de matéria orgânica nos sedimentos (RANJBAR JAFARABADI *et al.*, 2018; ZHAN *et al.*, 2020).

A presença dos compostos orgânicos no ambiente marinho pode acontecer por meio de três fontes: fonte petrogênica, fonte pirogênica e fonte biogênica. Os contaminantes de fonte petrogênica podem ser oriundos do petróleo bruto, sendo estes predominantemente compostos de baixo peso molecular e alquilados, ou seja, a sua presença no ambiente marinho ocorre por meio de acidentes em indústrias petrolíferas, derramamento de óleo (DE ALMEIDA *et al.*, 2018). O processo de queima de matéria orgânica é uma fonte de contaminação pirogênica, geralmente uma mistura de hidrocarbonetos primários, formados durante o processo de combustão incompleta. Durante esse processo, alguns HPAs são formados e estes geralmente são mais abundantes do que os originados por meio de fonte petrogênica e a principal característica de tais compostos derivados deste tipo de fonte é o fato de possuírem alta massa molar (YUNKER *et al.*, 2002)

Por fim, os compostos gerados por fonte biogênica são provenientes do processo de diagênese do material marinho, ou seja, por meio de processos naturais que podem ocorrer com a matéria orgânica depositada, por exemplo, detritos de plantas no fundo do mar. Na Tabela 1, é possível observar alguns exemplos dos possíveis contaminantes oriundos de atividades antropogênicas, e suas respectivas fontes. (BOITSOV. *et al.*, 2021; NEFF, 2002a).

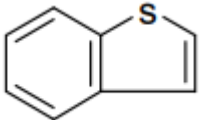
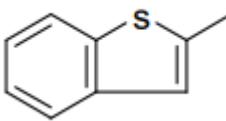
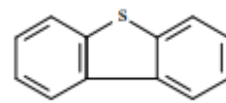
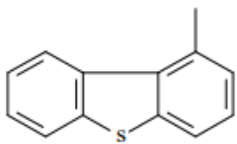
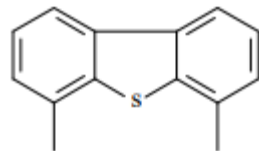
Tabela 1: Fontes de contaminação no ambiente marinho e respectivos exemplos

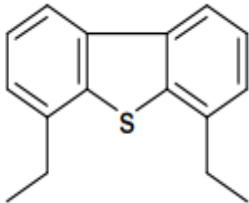
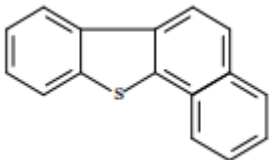
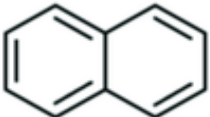
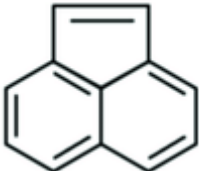
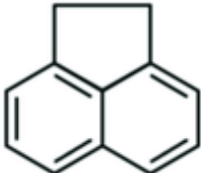
| Fontes | Exemplos | Referências |
|---------------|--|---|
| Petrogênica | Petróleo, gasolina, óleo combustível, carvão, betume – decorrente de derramamentos e/ou vazamentos de óleo | |
| Pirogênica | Combustão incompleta interna de engrenagens, fornos de fundição, queima de biomassa (madeira, grama), a emissão, impermeabilizante, pesticida, | (DUDHAGARA <i>et al.</i> , 2016; RICHTER-BROCKMANN; ACHTEN, 2018) |


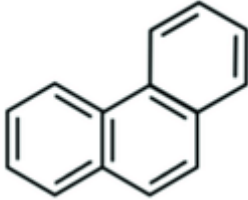
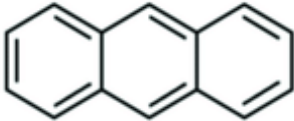
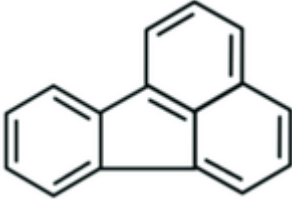
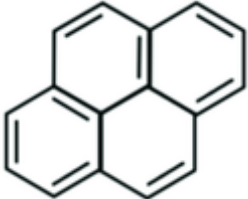
| | | |
|-----------|--|---------------------------------|
| | combustão incompleta matéria orgânica | |
| Biogênica | Processos químicos que ocorrem com a matéria orgânica depositada na natureza (microorganismos e bactérias) | (DE SOUZA <i>et al.</i> , 2017) |

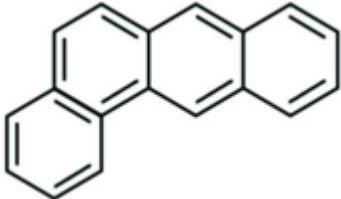
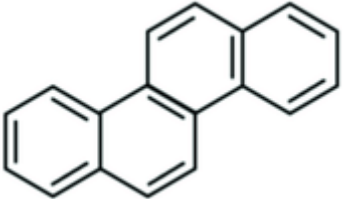
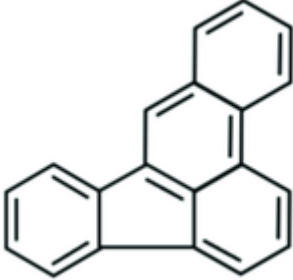
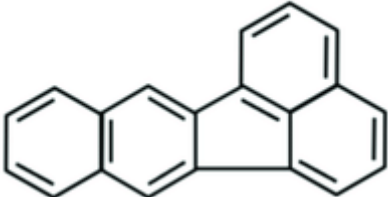
Por meio das fontes de contaminação (Tabela 1), os compostos orgânicos pertencentes as classes dos HPAs e PASHs tendem a se acumular no sedimento e isto se deve a sua baixa solubilidade em água e suas características hidrofóbicas, de modo que os seus valores de LogP variam de 3.35 (naftaleno) a 7.64 (coroneno) para os HPAs e na faixa de 3.14 (benzotiofeno) a 5.34 (benzo(b)nafto[2,1-d]tiofeno) para os PASHs. Essas e outras propriedades físico químicas dos compostos em estudos são descritas na Tabela 2. (ACHTEN; ANDERSSON, 2015). Além disso, PAHs e PASHs possuem características carcinogênicas e mutagênicas, além de efeitos prejudiciais que variam de alterações endócrinas a câncer de fígado ou rim (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016; DA SILVA, T. F.; AZEVEDO; NETO, 2007).

Tabela 2: Propriedades físico químicas dos HPAs e PASHs

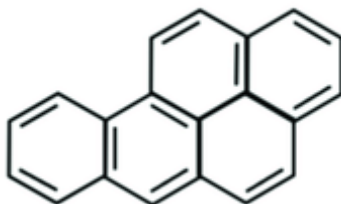
| Compostos | Fórmula estrutural | Fórmula molecular | Propriedades físico-químicas |
|---------------------------|--|-----------------------------------|---|
| <i>PASHs</i> | | | |
| Benzotiofeno |  | C ₈ H ₆ S | Massa Molar: 134,20 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 221 a 222 °C Ponto de Fusão: 30 a 33 °C Densidade relativa (água=1): 1,149 LogP: 3,12 |
| 3 metilbenzotiofeno |  | C ₉ H ₈ S | Massa Molar: 148,23 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 72 a 74 °C Ponto de Fusão: -40 °C Densidade relativa (água=1): 1,13 LogP: 3,54 |
| Dibenzotiofeno |  | C ₁₂ H ₈ S | Massa Molar: 184,26 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 332 a 333 °C Ponto de Fusão: 97 a 100 °C Densidade relativa (água=1): 1,350 LogP: 4,38 |
| 4 metildibenzotiofeno |  | C ₁₃ H ₁₀ S | Massa Molar: 198,28 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 298 °C Ponto de Fusão: 64 a 68 °C LogP: 4,71 |
| 4,6 dimetildibenzotiofeno |  | C ₁₄ H ₁₂ S | Massa Molar: 212,31 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 343 °C Ponto de Fusão: 153 a 157 °C LogP: 5,39 |

| | | | |
|-----------------------------|---|-----------------|--|
| 4,6 dietildibenzotiofeno |  | $C_{16}H_{16}S$ | Massa Molar: 240,4 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 332 a 333 °C Ponto de Fusão: 97 a 100 °C LogP: - |
| Benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno |  | $C_{16}H_{10}S$ | Massa Molar: 234,3 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 332 a 333 °C Ponto de Fusão: 97 a 100 °C LogP: 5,34 |
| HPAs | | | |
| Naftaleno |  | $C_{10}H_8$ | Massa Molar: 128,17 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 218 °C Ponto de Fusão: 78 a 82 °C LogP: 3,35 |
| Acenafetileno |  | $C_{12}H_8$ | Massa Molar: 152,1 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 280 °C Ponto de Fusão: 93 °C LogP: 3,94 |
| Acenafteno |  | $C_{12}H_{10}$ | Massa Molar: 154,21 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 277,5 °C Ponto de Fusão: 96,2 °C LogP: 3,92 |

| | | | |
|-------------|--|----------------|--|
| Fluoreno |  | $C_{13}H_{10}$ | Massa Molar: 166,22 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 295 °C Ponto de Fusão: 117 °C LogP: 4,18 |
| Fenantreno |  | $C_{14}H_{10}$ | Massa Molar: 178,22 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 340 °C Ponto de Fusão: 100 °C LogP: 4,46 |
| Antraceno |  | $C_{14}H_{10}$ | Massa Molar: 178,22 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 342 °C Ponto de Fusão: 118 °C LogP: 4,45 |
| Fluoranteno |  | $C_{16}H_{10}$ | Massa Molar: 202,26 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 396 °C Ponto de Fusão: 110 °C LogP: 5,16 |
| Pireno |  | $C_{16}H_{10}$ | Massa Molar: 202,26 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 404 °C Ponto de Fusão: 156 °C LogP: 4,88 |

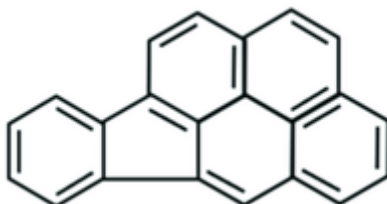
| | | | |
|---------------------|--|----------------|--|
| Benzo[a]antraceno |  | $C_{18}H_{12}$ | Massa Molar: 228,29 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 435 °C Ponto de Fusão: 159 °C LogP: 5,76 |
| Criseno |  | $C_{18}H_{12}$ | Massa Molar: 228,29 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 448 °C Ponto de Fusão: 256 °C LogP: 5,81 |
| Benzo[b]fluoranteno |  | $C_{20}H_{12}$ | Massa Molar: 252,32 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 393 °C Ponto de Fusão: 168 °C LogP: 5,78 |
| Benzo[k]fluoranteno |  | $C_{20}H_{12}$ | Massa Molar: 252,32 g mol ⁻¹ Ponto de Ebulição: 480 °C Ponto de Fusão: 198 a 217 °C LogP: 5,11 |

Benzo[a]pireno

 $C_{20}H_{12}$

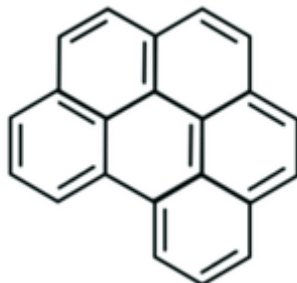
Massa Molar: $252,32 \text{ g mol}^{-1}$
Ponto de Ebulição: $496 \text{ }^\circ\text{C}$
Ponto de Fusão: $177 \text{ a } 179 \text{ }^\circ\text{C}$
LogP: 6,13

Indeno[1,2,3-c,d]pireno

 $C_{22}H_{12}$

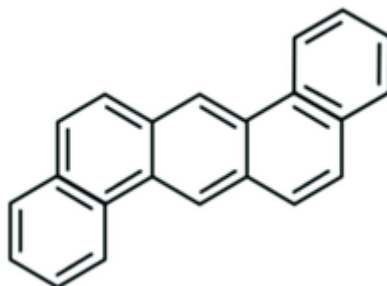
Massa Molar: $276,3 \text{ g mol}^{-1}$
Ponto de Ebulição: $530 \text{ }^\circ\text{C}$
Ponto de Fusão: $164 \text{ }^\circ\text{C}$
LogP: 6,70

Dibenzo[a,h]antraceno

 $C_{22}H_{14}$

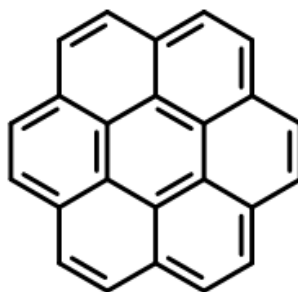
Massa Molar: $278,35 \text{ g mol}^{-1}$
Ponto de Ebulição: $524 \text{ }^\circ\text{C}$
Ponto de Fusão: $266 \text{ a } 270 \text{ }^\circ\text{C}$
LogP: 6,75

Benzo[ghi]perileno

 $C_{22}H_{12}$

Massa Molar: $276,3 \text{ g mol}^{-1}$
Ponto de Ebulição: $525 \text{ }^\circ\text{C}$
Ponto de Fusão: $275 \text{ a } 278 \text{ }^\circ\text{C}$
LogP: 6,63

Coroneno



$C_{24}H_{12}$

Massa Molar: $300,35 \text{ g mol}^{-1}$
Ponto de Ebulição: $525 \text{ }^\circ\text{C}$
Ponto de Fusão: $428 \text{ }^\circ\text{C}$
LogP: 7,64

3.2. COMPOSTOS POLICICLICOS AROMÁTICOS

3.2.1. HIDROCARBONETOS POLICICLICOS AROMÁTICOS

A contaminação de regiões costeiras, pelas indústrias e portos, tem como principais contaminantes os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (DE ALMEIDA *et al.*, 2018). A presença desses compostos no ambiente marinho, principalmente no sedimento, pode vir de diferentes origens como: deposição atmosférica, indústrias, resíduos no esgoto domestico, dentre outros. Vários estudos descritos na literatura têm estudado e avaliado esses compostos.

Entre os HPAs, destacam-se os 16 compostos designados como poluentes prioritários pela U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), devido as suas características mutagênicas, carcinogênicas, de bioacumulação (POSTER *et al.*, 2006; STOUT *et al.*, 2015). Estes 16 HPAs prioritários podem ser visualizados na Figura 2.

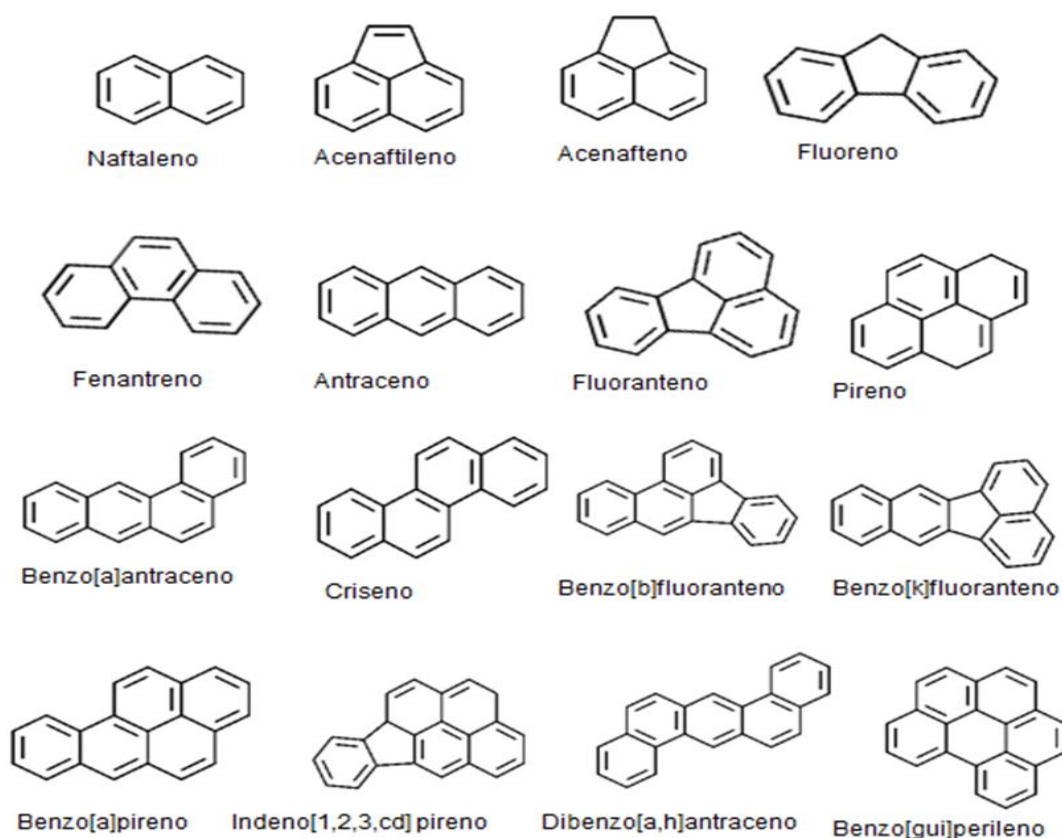


Figura 2: Estrutura dos 16 HPAs considerados prioritários pela US EPA

Os HPAs fazem parte da classe de poluentes orgânicos persistentes (POPs), dispendo de características como: baixa solubilidade em água, alta resistência à degradação, lipofilicidade e que colaboram para o acúmulo desses compostos no ambiente aquático. Os sedimentos são ricos em matéria orgânica o que facilita a absorção de PACs. Entretanto, deve-se considerar a partição dos HPAs na fase aquosa, que varia de acordo com as propriedades físico-químicas (Tabela 2). A deposição HPAs nos sedimentos é um bom parâmetro para avaliar a contaminação por atividades antropogênicas desenvolvidas ao longo dos anos (NEFF, 2002b; SANTOS, L. O.; SANTOS; DE ANDRADE, 2018)

A interação entre os HPAs e os sedimentos pode acontecer mediante vários processos como: fississorção, dessorção, quimissorção e difusão intrapartícula, sendo a sorção o principal processo de distribuição desses compostos, por conta da composição do sedimento, o qual é rico em matéria orgânica.

Segundo estudo feito por NEFF (2002b) a sorção dos HPAs pelo sedimento aumenta com o aumento da salinidade e a diminuição da temperatura. Isto mostra que o comportamento dos HPAs no ambiente marinho pode variar de forma bastante abrangente, já que a sua interação com a matéria orgânica vai depender das suas propriedades físico-químicas, conseqüentemente o impacto no ambiente marinho também pode variar (NEFF, 2002b; PORTET-KOLTALO *et al.*, 2020; SHI *et al.*, 2007).

Após a inserção dos HPAs no ambiente marinho mediante alguma fonte de contaminação, seja ela petrogênica, pirogênica ou biogênica, os sedimentos podem sofrer dessorção da matriz e possivelmente aumentar a sua biodisponibilidade no meio aquático, podendo ser consumido por peixes e frutos do mar (NEFF, 2002b). Devido a todas as problemáticas voltadas para a presença desses compostos no sedimento marinho, existem muitos trabalhos na literatura, direcionados para o seu monitoramento e determinação de suas concentrações (GONZÁLEZ-PIÑUELA *et al.*, 2006; MANDIĆ; TRONCZYŃSKI; KUŠPILIĆ, 2018; YANG, G. P., 2000).

Na BTS, existem alguns trabalhos reportando a distribuição de HPAs em diferentes matrizes, como por exemplo, MARTINS, et al. 2020 que reportou a presença de HPAs em ostras, o estudo de SOLA, et al. 2020 que analisou HPAs em poliquetas, de forma que os autores de ambos os estudos reportam a presença desses compostos ao grande fluxo de atividades industriais e portuárias, ou seja, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de origem petrogênica e/ou pirogênica.

Na Tabela 3, estão dispostos trabalhos mais recentes, dos últimos 5 anos, referentes a estudos de compostos orgânicos no entorno da BTS, em diferentes matrizes, sendo relacionados sempre com as atividades antropogênicas desenvolvidas nas proximidades dos locais escolhidos.

Tabela 3: Estudos de compostos orgânicos realizados na Baía de Todos os Santos em diferentes matrizes marinhas

| Matriz | Composto | Local | Conclusões | Referência |
|--|----------------------|---|---|-------------------------------------|
| Ostras | 16 HPAs prioritários | Estuário do Rio Paraguaçu, estuário do Rio Jaguaribi | A concentração de HPAs nos dois rios variou entre baixa e moderada. A concentração de HPAs nas ostras de Madre de Deus foi alta. | (DO Ó MARTINS <i>et al.</i> , 2020) |
| Bivalves (ostras, mexilhão e amêijoas) | PCBs | Madre de Deus, Mataripe, Rio Paraguaçu, Rio Jaguaripe, Rio Subaé, Baía de Aratu, Rio São Paulo, Itaparica e Ribeira | As maiores concentrações de PCBs: Rio Subaé, Mataripe e a Baía de Aratu. Baixas concentrações: Rio Jaguaribe | (SANTOS <i>et al.</i> , 2020) |

| | | | | |
|-------------------------|--|--|---|-----------------------------------|
| Sedimentos superficiais | 16 HPAs prioritários | Próximos ao Porto de Salvador, a marina e o ferry boat. | Os níveis de HPAs encontrados variaram de moderado a alto (Fonte pirogênica). | (DE ALMEIDA <i>et al.</i> , 2018) |
| Sedimentos superficiais | 16 HPAs prioritários | Estuário do Rio São Paulo | Os níveis de HPAs encontrados variaram de baixo a moderados | (NASCIMENTO <i>et al.</i> , 2017) |
| Sedimentos | PCBs | Próximo ao Porto de Salvador, a ilha de Maré, a Baía de Aratu e próximo a ilha de Frades | Os níveis de PCBs foram considerados baixos nas amostras | (SOTÃO NETO <i>et al.</i> , 2020) |
| Sedimentos superficiais | 16 HPAs prioritários e n-alcanos (C ₁₆ -C ₃₃) | Baía de Aratu, Ilha de Maré e Madre de Deus | Os locais monitorados estavam ambos com contaminação moderada. | (DE SOUZA <i>et al.</i> , 2017) |

| | | | | |
|------------|----------------------------|--|--|-----------------------------|
| Sedimentos | HPAs, Nitro-HPAs, Oxi-HPAs | Estuário do Rio Paraguaçu | Foi possível identificar a presença de HPAs, Nitro-HPAs, Oxy-HPAs. | (SANTOS et al. 2018) |
| Poliquetas | HPAs, Nitro-HPAs, Oxi-HPAs | Madre de Deus, Inema, Porto de Aratu e Ribeira | as regiões monitoradas estão contaminadas com HPAs, Nitro-HPAs, Oxy-HPAs | (SOLA <i>et al.</i> , 2020) |

Dentre os trabalhos descritos na Tabela 3, Santos e colaboradores (2018) determinaram HPAs, quinonas e nitro-HPAs, em sedimentos do Rio Paraguaçu. Estudos como esse incluindo compostos contendo heteroátomos em amostras ambientais salientam que estes compostos quando presentes na matriz, possuem características carcinogênicas e bioacumulativas, podendo trazer prejuízos para a biota da mesma forma que os 16 HPAs prioritários, entretanto por muito tempo o foco dos estudos na BTS foi apenas nos HPAs prioritários (BOITSOV. *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2019).

3.2.2. POLICICLICOS HETEROCICLOS AROMÁTICOS SULFURADOS

Os policíclicos heterocíclicos aromáticos sulfurados (PASHs) possuem características similares aos HPAs e são também derivados de fontes de contaminação petrogênica e/ou pirogênica (YANG, L. *et al.*, 2016). A maior parte do enxofre total presente no petróleo está ligada a compostos orgânicos aromáticos, sendo os tiofenos, benzotiofenos, os dibenzotiofenos e seus homólogos alquilados, os mais abundantes (Figura 3). Já os sulfetos de hidrogênio e o enxofre elementar estão presentes em proporções menores (HEGAZI; ANDERSSON, 2007; WITTER; NGUYEN, 2016).

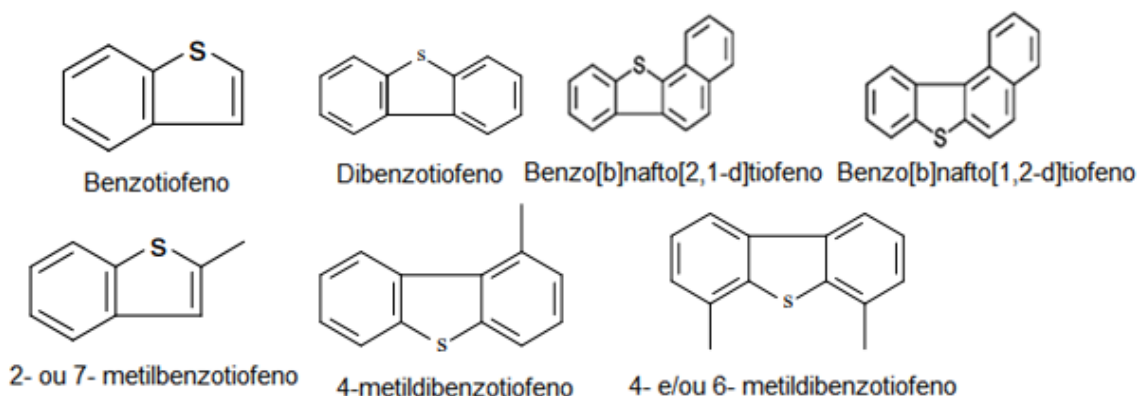


Figura 3: Estrutura dos principais PASHs encontrados no petróleo.

A mutagenicidade, a carcinogenicidade e o grau de toxicidade dos PASHs podem impactar as espécies componentes do ambiente marinho e a

sua biota, respectivamente pois tendem a bioacumulação e este processo pode ocorrer, tanto nos sedimentos quanto nos tecidos dos organismos vivos. (ANTLE *et al.*, 2014; KRUGE *et al.*, 2018; STOUT *et al.*, 2015)

Os PASHs podem ser encontrados no meio ambiente devido a atividades antrópicas desenvolvidas nas proximidades como, por exemplo: o transporte de petróleo, acidentes com derramamento de óleo, resíduos industriais (ANTLE *et al.*, 2014), além também de serem produzidos por meio da combustão incompleta de materiais orgânicos (LI *et al.*, 2012). Estes compostos costumam ser mais recalcitrantes e bioacumulativos dos que os HPAs, ou seja, apresenta certa resistência a degradação e conseguem durar no meio ambiente por muito tempo, podendo citar exemplos como: 4,6 DMDBT e o 2,1-BNT. Entretanto, na literatura durante vários anos esses compostos foram pouco estudados, apesar de sua existência em combustíveis fósseis já ser comprovada (ANDERSSON, J. T.; ACHTEN, 2015; WISE; SANDER; SCHANTZ, 2015).

Na Tabela 4 estão relacionadas as principais Razões Diagnósticas (RDs), tanto para os HPAs quanto para os PASHs. Por exemplo, as relações Fen/Ant e Flu/Pir são comumente usadas como marcadores para determinar as origens de tais contaminações (STOUT *et al.*, 2015). A razão DBT/Fen é um marcador importante para monitorar a biodegradação no ambiente porque o DBT e seus homólogos de alquil são mais persistentes do que os naftalenos alquilados (NEFF, 2002b). O uso de razões diagnósticas de HPAs e PASHs é baseado na premissa de que os compostos com propriedades semelhantes sofrerão o intemperismo em taxas semelhantes no ambiente, resultando em proporções estáveis. Isto porque, por meio de seus valores individuais de concentração não é possível obter informações como as supracitadas.

Tabela 4: Razões diagnósticas e respectiva relação com a possível fonte de contaminação

| Razões diagnósticas | Aplicação | Referências |
|---|--|---------------------------------------|
| Ant/(Ant + Fen) | > 0.1 combustão combustíveis fósseis (fonte pirogênica) | (TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012) |
| Flu/(Flu + Pir) | > 0.5 Combustão de matéria orgânica (fonte pirogênica) | (PÉREZ-FERNÁNDEZ 2018) |
| BaA/ (BaA + Cri) | > 0.35 combustíveis fósseis (fonte petrogênica) | (MASOOD <i>et al.</i> , 2018) |
| Ind/(Ind + BgP) | 0.46 < x < 1.00 Combustão de combustíveis fósseis (fonte pirogênica) | (MASOOD <i>et al.</i> , 2018) |
| Fen/Ant | > 0.5 Combustão de matéria orgânica (Fonte pirogênica) | |
| Flu/Pir | > 0.5 Combustão de combustíveis fósseis (fonte pirogênica) | (COMMENDATORE <i>et al.</i> , 2012) |
| BaP/BgP | > 0,6 Emissão da queima de combustíveis fósseis | (WANG <i>et al.</i> , 2014) |
| Σ LMW/ Σ HMW | < 1.0 (Fonte pirogênica) | (SOUZA <i>et al.</i> , 2015) |
| Σ COMB/ Σ HPAs | ~1,0 Combustão | (TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012) |
| Σ HPA(4 anéis)/ Σ HPA(5–6 anéis) | < 0.9 emissões locais (fonte petrogênica) | |
| DBT/Fen | (Fonte petrogênica) | (MORGUNOVA <i>et al.</i> , 2019) |
| DBT/MDBT | Sugere processos de combustão (Fonte pirogênica) | (BOTSOU; HATZIANESTIS, 2012); |
| 4-MDBT/1-MDBT | | |
| C ₂ -DBT/C ₂ -Fen | Fonte petrogênica (oil spill) | (LI <i>et al.</i> , 2012; WANG, 2003) |
| C ₃ -DBT/C ₃ -Fen | | |
| Σ Fen/ Σ DBT | | |

Σ COMB= (Flu, Pir, BaA, Cri, BkF, BbF, BaP, Ind and BgP); Σ PAHs= soma total dos HPAs não alquilados; Σ LMW= Soma de HPAs de dois e três anéis; Σ HMW= Soma de HPAs de 4 e 5 anéis; C₂-DBT (Dibenzotiofeno com dois carbonos substituintes); C₃-DBT (Dibenzotiofeno com

três carbonos substituintes); C₂-Fen (Fenantreno com dois carbonos substituintes); C₃-Fen (Fenantreno com três carbonos substituintes)

Na Tabela 4 é possível notar os compostos mais comumente utilizados para os cálculos das razões diagnósticas, tanto para os HPAs quanto para os PASHs. Por exemplo, as relações Fen/Ant e Flu/Pir são comumente usadas como marcadores para determinar as origens de tais contaminações (STOUT *et al.*, 2015). A razão DBT/Fen é um marcador importante para monitorar a biodegradação no ambiente porque o DBT e seus homólogos de alquil são mais persistentes do que os naftalenos alquilados (NEFF, 2002b). O uso de razões diagnósticas de HPAs e PASHs é baseado na premissa de que os compostos com propriedades semelhantes sofrerão o intemperismo em taxas semelhantes no ambiente, resultando em proporções estáveis. Isto porque, por meio de seus valores individuais de concentração não é possível obter informações como as supracitadas.

3.3. TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS POLICÍCLICOS E HETEROCÍCLICOS AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS

3.3.1. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO

Devido à baixa solubilidade e a hidrofobicidade, tanto os HPAs quanto os PASHs tendem a acumular no sedimento quando presentes no ambiente aquático. Portanto, com o intuito de extrair esses compostos orgânicos dos sedimentos, a fim de determinar a sua presença e/ou concentração, são empregadas técnicas de extração onde a substância de interesse é extraída a partir de uma matriz sólida por um solvente, formando um extrato. As técnicas de extração mais utilizadas em amostras de sedimento são a extração por Soxhlet, extração assistida por ultrassom (USE), extração assistida por microondas (MAE) e extração acelerada com solventes (ASE). (ANDRADE-EIROA *et al.*, 2016; WU; SUN; LI, 2019)

As principais vantagens da extração por Soxhlet são: a amostra entra em contato com o solvente extrator por repetidas vezes, contribuindo para a

melhor extração dos analitos. Além disso, após as extrações sucessivas, não é necessário que haja processo de filtração ao final e o rendimento do processo de extração pode ser maior a medida que as extrações são realizadas por mais vezes. A técnica é de baixo custo e de fácil utilização pelo operador (LÓPEZ-BASCÓN-BASCON; LUQUE DE CASTRO, 2019; WU; SUN; LI, 2019).

Entretanto, esta técnica de extração possui inúmeras desvantagens como: é necessária uma quantidade muito grande de solvente orgânico que, as amostras podem sofrer degradação a depender do ponto de ebulição do solvente extrator, além disso, todo o procedimento leva horas para se concluir. Devido a essas desvantagens, técnicas de extração mais rápidas, que usem menores quantidade de solvente e amostra, que sejam ambientalmente amigáveis são recomendadas (LÓPEZ-BASCÓN-BASCON; LUQUE DE CASTRO, 2019)

Na literatura é possível observar que a técnica de extração por Soxhlet ainda é muito utilizada em estudos voltados para a extração HPAs, como por exemplo, no estudo de (OLIVA *et al.*, 2020) em sedimento no ambiente marinho dentro da área continental argentina, em outro estudo, MANNEH *et al.*, 2016 analisaram os 16 HPAs prioritários em sedimentos superficiais em quatro regiões do Líbano. Já para os PASHs, destaca-se os trabalhos de: YANG, G. P.; LIU; ZHANG, 1998 pra determinação de dibenzotiofeno em sedimentos do oceano no sul da China, o estudo desenvolvido por LI *et al.*, 2012, para a determinação de dibenzotiofeno e os seus homólogos alquilados em sedimento marinho, num depósito lacustre na região leste da China, como também o trabalho de KRUGE *et al.*, 2018 no monitoramento de dibenzotiofeno e seus homólogos alquil em sedimento localizado em Kuwait.

Outra técnica empregada para extração de sedimentos é a MAE onde o aquecimento ocorre por meio de microondas, que possuem maior preferência quando comparado com as fontes de calor convencionais, isto porque ele produz calor de forma mais rápida e distribuída (ROCHA *et al.*, 2011). As principais vantagens desse método de extração estão no menor uso de solventes e do tempo de extração, quando comparado com a técnica convencional Soxhlet.

Entre os trabalhos voltados para a extração de HPAs em sedimentos usando a técnica MAE destaca-se o desenvolvido por BARTOLOMÉ *et al.*, 2005 na análise de sedimentos do estuário de Urbidai, na Espanha. Outro trabalho desenvolvido utilizando a técnica extração assistida por micro-ondas foi o de ROCHA *et al.*, 2011 determinando HPAs em sedimentos da região costeira do Porto, em Portugal. Não foram encontrados trabalhos na literatura empregando MAE para extração de PASHs.

A MAE também possui desvantagens como o fato da necessidade de remoção do solvente após a extração para posterior análise, ou a necessidade de pré tratamento da amostra, no intuito de auxiliar no processo de extração, como também o custo do equipamento para a realização do procedimento (BARTOLOMÉ *et al.*, 2005; LAU; GAN; NG, 2010).

A ASE também descrita na literatura por alguns autores como extração com líquido pressurizado (PLE) consiste no bombardeamento do solvente orgânico para as células de extração contendo a amostra, enquanto que a temperatura e a pressão vão aumentando de acordo com as taxas escolhidas pelo operador. Ao concluir a extração é realizado a purga com gás nitrogênio nas amostras e o extrato é coletado em frasco específico. Não é possível o uso de uma faixa de massa de amostra que varie entre 5 e 100 g na célula de extração e a quantidade de solvente extrator pode variar de 1 a 100 mL, e esses valores de massa e volume são testados de acordo com a amostra e os analitos que se desejam extrair (ANDREU; PICÓ, 2019).

As principais vantagens da ASE consistem no uso de menores volumes de solvente e redução no tempo de extração, além também de ser uma técnica automatizada que evita a perda de analitos mais voláteis. A principal desvantagem dessa técnica é a necessidade de otimizar diversos fatores de acordo com os analitos, como: Tempo de extração, temperatura, pressão, número de ciclos de extração, tipos de solvente e o custo do equipamento (ANDREU; PICÓ, 2019; LAU; GAN; NG, 2010).

Choi *et al.*, 2014 desenvolveram um estudo para a determinação de HPAs, seus alquilados e DBT em sedimentos coletados próximo a um dos maiores portos da Coreia do Sul, o porto de Busan e para o processo de

extração otimizaram o procedimento ASE, integrando-a a etapa de clean-up, ganhando desse modo em tempo de extração. Em estudo mais recente, (HASSAN *et al.*, 2018) apresentaram as concentrações dos HPAs prioritários em sedimentos superficiais da costa leste do Qatar e para o processo de extração foi utilizada a técnica ASE.

Por fim, outra técnica bastante utilizada para extrair compostos orgânicos de amostras ambientais é a extração por US que consiste na utilização da energia das ondas ultrassônicas, causando a compressão e a movimentação do líquido no aparato, resultando no fenômeno de cavitação, que consiste na formação e colisão de microbolhas (LUQUE-GARCÍA; LUQUE DE CASTRO, 2003). A amostra contendo o solvente extrator então é posicionada nestes pontos de cavitação, a fim de promover com eficiência a extração dos analitos da amostra. Em comparação com a extração Soxhlet, método padrão e de referência EPA 3540C, descrita no início do item 3.1.1., as vantagens na utilização da US são: maior eficiência no processo de extração, mais rápido e mais econômico, em trabalhos no qual o US está sendo usado associado a outras técnicas (LAU; GAN; NG, 2010).

3.3.2. TÉCNICAS DE MICROEXTRAÇÃO

As técnicas de extração descritas no item anterior apesar de apresentarem benefícios cada vez mais vem perdendo espaço para as técnicas de microextração devido as vantagens como: consumo mínimo de solvente, requer menor quantidade de amostra, diminuição da etapa de pré tratamento da amostra, simplificação do processo entre outros (RISTICEVIC, 2012; SAJID; PŁOTKA-WASYLKA, 2018).

Extração em microescala são técnicas já existentes, entretanto adaptadas para que sejam usadas menores volumes de solvente e menores quantidades de amostra, ou seja, podem ser associadas a outras técnicas de extração, que possuem diferentes meios de agitação (magnética, vórtex, sonicação) de forma a eliminar as possíveis desvantagens que cada um teriam individualmente e criarem um novo método capaz de gerar vantagens como

economia de solvente e amostra, tempo e manipulação em laboratório (RISTICEVIC, 2012; SAJID, 2017; SAJID; PŁOTKA-WASYLKA, 2018).

Apesar da importância e do crescente uso e desenvolvimento de técnicas de microextração a aplicação em amostras de sedimento ainda é bastante limitada, com poucos trabalhos descritos na literatura, destacando-se o uso da SPME (ACQUAVITA *et al.*, 2014; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2008; LANG *et al.*, 2015; NIEHUS; BROCKMEYER; WITT, 2019; YIANTZI; KALOGERAKIS; PSILLAKIS, 2015).

SANTOS, A. G. *et al.*, 2016 desenvolveram e validaram um método de microextração utilizando um dispositivo miniaturizado no qual pequenas quantidades de amostra e solvente extrator (25 mg; 500 μ L) são utilizadas. Composto este dispositivo, há um êmbolo de polipropileno que contém uma membrana de filtração que permite filtrar o extrato de forma instantânea. Após a etapa de filtração, o dispositivo assume dimensões de um frasco (vial) utilizado em cromatografia. Desse modo, foi feita a associação do dispositivo de microextração com US, que utiliza a sonicação como meio de agitação para promover assim a extração dos analitos da amostra. Com o fim da agitação, o embolo contendo o filtro é pressionado e promove a filtração do extrato, podendo então ser levado para análise direta no GC-MS. Na Figura 4 é possível observar um esquema do procedimento usando pelos autores.

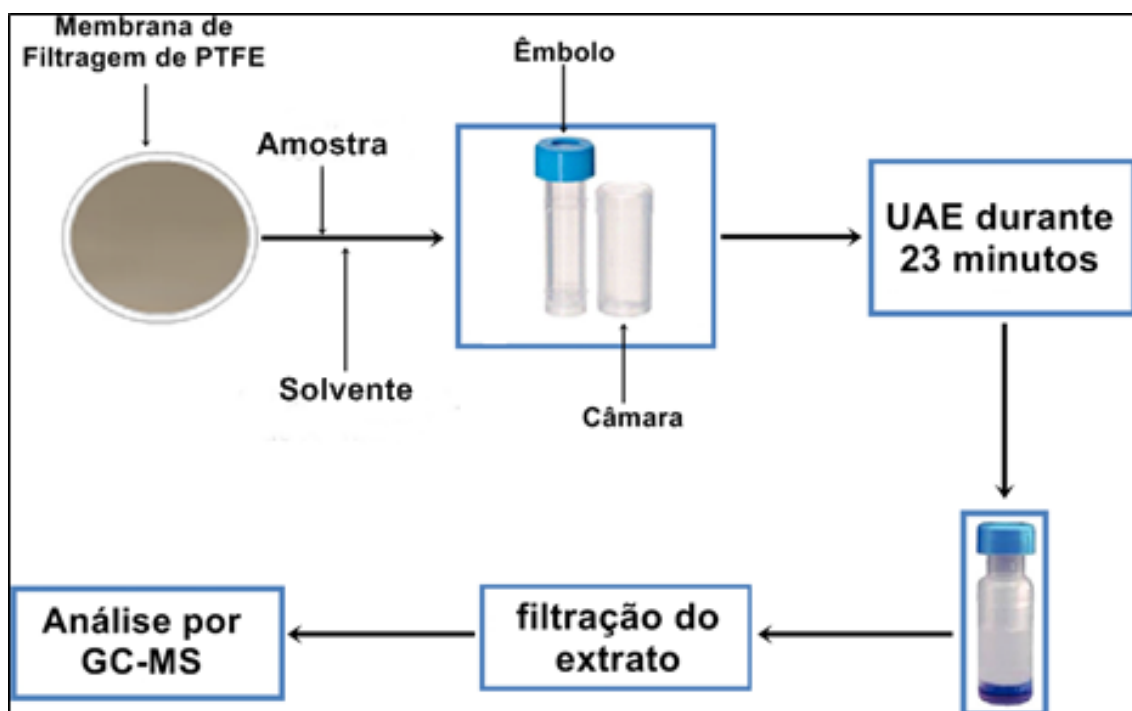


Figura 4: Procedimento de microextração indicando as etapas. Fonte: Adaptado de Santos et al. (2016)

Este procedimento (Figura 4) é rápido, econômico, de fácil automação, não é necessária etapa de pré concentração ou *cleanup*, há o uso de pequena quantidade de solvente e de amostra (25 mg; 500 μ L). Os autores aplicaram o método validado a amostras de material particulado atmosférico do Terminal de Ônibus na Lapa, Salvador, com concentrações na faixa de <LOQ a 115 ng m^{-3} para HPAs foram obtidas.

Posteriormente, Santos, *et al.* 2018 otimizaram o método desenvolvido por Santos et al (2016) para extração de HPAs, nitro-PAHs e oxi-PAHs de sedimentos coletadas no Rio Paraguaçu. Neste procedimento, uma maior quantidade de amostra (25 mg) em relação ao procedimento de Santos (2016) (que foi de 5 mg) foi empregada. As concentrações dos 16 HPAs variaram de de 12,0 a 110,0 ng g^{-1} .

Outras aplicações do método de Santos et al. (2016) foram para determinação de pesticidas em amostras de material particulado na cidade de Salvador, Bahia (NASCIMENTO, M. M.; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2018), determinação de HPAs e Nitro-HPAs em amostras de águas superficiais,

coletadas no Rio Paraguaçu, (NASCIMENTO, M. M.; OLÍMPIO DA ROCHA; BITTENCOURT DE ANDRADE, 2019), HPAs, nitro e quinonas em poliquetas (SOLA *et al.*, 2020) e em material particulado atmosférico (SANTOS, A. G.; DA ROCHA; DE ANDRADE, 2019).

3.4. CROMATOGRAFIA A GÁS ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Dentre os métodos analíticos utilizados para determinação dos PACs em sedimentos pode-se citar: cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência (HPLC-FLD) (DENIS *et al.*, 2012), HPLC acoplada ao detector ultravioleta (HPLC-UV) (KARAKAŞ; PEKEY, 2005), cromatografia líquida com espectrômetro de massas (LC-MS) (THIÄNER; ACHTEN, 2017), cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização por chama (GC-FID) (ZUAZAGOITIA; MILLÁN; GARCIA-ARRONA, 2009) e por fim a GC-MS, sendo esta a mais utilizada na literatura para estes fins. No presente trabalho, optou-se por focar na GC-MS devido à grande aplicabilidade e as características descritas a seguir.

O acoplamento da cromatografia a gás (GC), uma técnica de separação, dos componentes de uma mistura, com a espectrometria de massas (MS) que possibilita a identificação dos compostos separados é a técnica mais empregada para determinação de PACs em amostras de sedimento. (GOHLKE; MCLAFFERTY, 1993; STAUFFER, 2013) .

No GC a amostra é injetada e volatilizada no injetor, os analitos no estado gasoso são então carregadas pelo gás de arraste através de uma coluna capilar (fase estacionária). Na coluna, ocorre a separação dos compostos de acordo com suas características físico-químicas, pontos de ebulição e volatilidade. Por fim, cada analito chegará ao detector com tempos diferentes. Ao sair da coluna capilar os analitos passam pela interface entre o GC e o MS e são levados a fonte de íons, local no qual esses analitos sofrem ionização, geralmente por impacto de elétrons, que consiste no

bombardeamento dos analitos por elétrons energizados (70 eV), gerando a fragmentação do analito e conseqüentemente a resposta analítica (HONOUR et al., 2013).

A GC com analisador do tipo quadrupolo (qMS) é o mais comum para determinação de HPAs e PASHs em sedimentos devido à sua robustez, resolução e sensibilidade. A GC-qMS pode ser operada nos modos de varredura total (SCAN) e monitoramento seletivo de íons (do inglês, *Single Ion Monitoring* - SIM). Todos os íons gerados na fonte de ionização podem ser monitorados pelo espectrômetro de massas no modo SCAN. No modo SIM, apenas íons de massa/carga característicos do composto de interesse são monitorados, resultando em um tempo de permanência maior no MS para cada íon monitorado (geralmente entre 25 e 100ms). Conseqüentemente, comparado ao modo SCAN, o modo SIM tem limites de detecção de cerca de uma ordem de grandeza mais baixos, a análise é menos ruidosa e a faixa de quantificação é maior para análises de traços (BEGG; SPEICHER, 1999).

Para quantificação de HPAs individuais, o modo SIM é o mais empregado (BOTSOU; HATZIANESTIS, 2012; DOS SANTOS, CARDEAL; MENEZES, 2020; HATZIANESTIS et al., 2020; KRUGE et al., 2018; PÉREZ-FERNÁNDEZ; VIÑAS; BARGIELA, 2018; SOUZA, H. M. L. et al., 2015). Utiliza-se os íons $M + 14n$, onde M é o íon molecular do composto não alquilado e n representa o número de grupos metil adicionados na molécula. Assim, para naftaleno, monitora-se o íon $M = 128$ e para alquil naftalenos os íons 142, 156 e 170 (C1, C2 e C3, respectivamente).

A escolha adequada das condições cromatográficas é fundamental para que os HPAs e PASHs possam ser bem separados e detectados. O que se observa na literatura é que alguns parâmetros praticamente não variam de um trabalho para outro. Por exemplo, o volume de injeção, de 1 μL ; o modo de injeção, *splitless*; o gás e de arraste e a vazão, He e 1,0 mL min^{-1} , respectivamente e as dimensões da coluna (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme).

O tipo da fase estacionária da coluna, temperatura de injeção e programação da temperatura do forno são as principais condições que variam

de um trabalho para outro. Um levantamento das condições cromatográficas no em trabalhos recentes considerando apenas as variações na técnica de extração utilizada, podem ser observadas Tabela 5. Cada tipo de coluna cromatográfica comercial apresenta diferentes composições de FE, variando a polaridade. Essas colunas recebem nomes comerciais que variam de acordo com o fabricante. Por exemplo, as colunas HP-5 e DB-5 HP-5MS, DB-5MS e ZB-5MS, RTX-5MS (Tabela 4) são compostas de 5% fenil-polisiloxano e 95% metil-polisiloxano e são as mais empregadas para HPAs.

Os valores de LOD e LOQ são parâmetros importantes para a avaliação da sensibilidade na detecção e quantificação dos HPAs e PASHs, proporcionando maior confiabilidade de dados e, conseqüentemente, conclusões mais assertivas, neste caso, com relação a origem e o nível de contaminação dos sedimentos marinhos (RIBANI et al., 2004). Na Tabela 4 é mostrado diferentes faixas de LOD e LOQ, o que significa que as variações das condições cromatográficas também influenciam a determinação destes parâmetros analíticos

Tabela 5: Condições cromatográficas empregadas no estudo de HPAs prioritários e PASH em sedimentos por GC-MS

| Tipo de extração | LOD / LOQ | Coluna | Tinjeção | Programação da temperatura do forno | Referência |
|------------------|--|---------|------------------------|--|--|
| MAE | 0,25–0,80 ng g ⁻¹ / N/A | HP-5MS | 300 °C | 70°C (2 min), 70-150°C (30°C min ⁻¹), 150-300°C (4°C min ⁻¹), 300°C (10 min) | (AGHADADASHI <i>et al.</i> , 2019) |
| UAE | 0,256–0,938 ng g ⁻¹ / N/A | HP-5MS | 290 °C | 80°C (2 min), 80-180°C (20°C min ⁻¹), 180°C (5 min), 180-290°C (10°C min ⁻¹), 290°C (5 min) | (BAO <i>et al.</i> , 2020) |
| SPME | < 2,0 ng mL ⁻¹ / 3,6–8,9 ng mL ⁻¹ | DB-5MS | 50-250°C (12°C s-1) | 60°C (15 min), 60-195°C (15°C min ⁻¹), 195°C (2 min), 145°C (4°C min ⁻¹), 160°C (2°C min ⁻¹), 200°C (4°C min ⁻¹), 250°C (4°C min ⁻¹), 290 °C (20°C min ⁻¹) | (LANG <i>et al.</i> , 2015)* |
| | 0,13-0,46 ng g ⁻¹ / 0,42-1,52 ng g ⁻¹ | RTX-5MS | 290 °C | 50°C (2 min), 60-105°C (4°C min ⁻¹), 120°C (2 min), 195-225°C (15°C min ⁻¹), 225-300°C (20°C min ⁻¹), 300°C (10 min) | (ARAUJO, F. M. <i>et al.</i> , 2020)** |
| ASE | N/A / 0,015-0,095 ng g ⁻¹ | DB-5MS | 280 °C | 80°C (2 min), 90-215°C (15°C min ⁻¹), 280°C (6 min), 300°C (10°C min ⁻¹), 300°C (5 min) | (WU; SUN; LI, 2019) |
| | N/A /N/A | ZB-5MS | 315 °C | 40°C (2 min), 50-100°C (25°C min ⁻¹), 315°C (5°C min ⁻¹), 315°C (13,4 min) | (LÜBECK <i>et al.</i> , 2016)*** |
| QuEChERS | 5,82–13,9 µg kg ⁻¹ / 17,1–41,8 µg kg ⁻¹ | ZB-5MS | 290 °C | 50°C (1 min), 50-190°C (20°C min ⁻¹), 190°C (2 min), 190-300°C (8°C min ⁻¹), 300°C (6 min) | (KIEŁBASA; BUSZEWSKI, 2017) |
| | N/A / 0,02–1,15 ng g ⁻¹ | DB-5MS | 280 °C | 80°C (1 min), 80-160°C (10°C min ⁻¹), 160°C (5 min), 160-300°C (3°C min ⁻¹), 300°C (2 min) | (BEN SALEM <i>et al.</i> , 2016) |

| | | | | | |
|---------|---|---------|--------|---|--------------------------------------|
| DLLME | 0,1–0,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$ /0,4–0,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ | RXI-5MS | 290 °C | 70°C (2 min), 70-220°C (20°C min ⁻¹), 220°C (2 min), 220-295°C (5°C min ⁻¹), 295°C (8 min) | (YAZDANFAR <i>et al.</i> , 2018) |
| MSPE | 0,8–208,6 ng L ⁻¹ / 2,4–632,0 ng L ⁻¹ | HP-5MS | 280 °C | 90°C (3 min), 90-190°C (15°C min ⁻¹), 190-290°C (10°C min ⁻¹), 290°C (5 min) | (SHAHRIMAN <i>et al.</i> , 2018)**** |
| MSLM | 5,00–23,75 ng g ⁻¹ / 16,45–61,05 ng g ⁻¹ | RTX-5MS | 310 °C | 70°C (2 min), 90-200°C (30°C min ⁻¹), 200°C (5 min), 200-330°C (5°C min ⁻¹), 330°C (40,2 s) | (OLIVEIRA; GOMES; ANDRADE, 2018) |
| SOXHLET | N/A /N/A | HP-5MS | 310 °C | 80°C (1 min), 310°C (3°C min ⁻¹), 310°C (16 min) | (LI <i>et al.</i> , 2012) |

LOD = Limite de detecção; **LOQ** = Limite de quantificação; **T_{injeção}** = Temperatura de injeção; N/A = não informado; Apenas 16 HPAs prioritários determinados, exceto: (*) Pireno, fluoreno, criseno, fenantreno, antraceno; Dibenzotiofeno (**); HPAs alquilados, DBT e C1-DBT (**); B[a]a, B[b]f, B[k]f e B[a]p; (****) Acenaftleno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno e pireno.

4. EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS E REAGENTES

Os solventes empregados no presente estudo foram: metanol (MeOH, 99,9%), diclorometano (DCM, 99,9%) e acetonitrila (ACN, 99,8%), acetona (ACE, 99%), todos da Merck (Darmstadt, Alemanha).

Para a realização dos experimentos, foram utilizadas vidrarias comuns de laboratório como béqueres com capacidade de 25 mL, balões volumétricos de 25 mL, provetas de vidro de 10 e 25 mL, frascos âmbar para estocar as soluções preparadas. Antes do uso, todas as vidrarias foram lavadas. Primeiramente deixadas de molho durante a noite numa mistura de detergente neutro Extran® (Merck, Darmstadt, Alemanha) e água, numa proporção de 10:1. Em seguida, todas essas vidrarias foram lavadas com bucha e água e passavam pelo processo de sonicação numa mistura de detergente e água por 30 minutos. Após isso, lavadas com água de torneira para retirar o excesso de sabão e depois lavadas com água milli-Q. Por fim, eram ambientadas com acetona e colocadas para secar em estufa por 1 hora.

Para medida de volumes empregadas no preparo e nas diluições de padrões foram utilizadas micropipetas (Eppendorf, Hamburgo, Alemanha) de capacidades de 10, 100 e 1000 µL, também seringas de plástico acopladas a filtro em PTFE, usadas para filtração do extrato da matriz.

Todos os padrões de PASH, benzotiofeno (BT), 3-metilbenzotiofeno (3-MBT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT), 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), 4,6-dietildibenzotiofeno (4,6-DEDBT), benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno (2,1-BNT) foram de grau analítico e adquiridos da Sigma Aldrich (St. Louis, MO, EUA).

Uma mistura padrão de 16 HPAs prioritários da EPA, contendo: acenafteno (Ace), acenaftileno (Aci), antraceno (Ant), benzo[a]antraceno (BaA),

benzo[a]pireno (BaP), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[ghi]perileno (BgP), benzo[k]fluoranteno (BkF), criseno (Cri), dibenzo[a,h]antraceno (DbA), fluoranteno (Flt), fluoreno (Flu), indeno[1,2,3-d]pireno (Ind), naftaleno (Naf), fenantreno (Fen), pireno (Pir) ($2.000 \mu\text{g mL}^{-1}$), foi adquirido da Sigma Aldrich (St. Louis, MO, EUA) . O Coroneno (Cor) foi obtido individualmente da Sigma Aldrich (St. Louis, MO, EUA). Além disso, a solução de fortificação EPA 525B da Supelco (Bellafonte, PA), contendo acenafteno-d10 (Ace-d10), fenantreno-d10 (Fen-d10), criseno-d12 (Cri-d12) e perileno-d12 (P- d12) a $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ em acetona e padrão deuterado sólido individual: fluoreno d-10 (Flu d10) e pireno d-10 (Pir d10) da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA), foram adicionados como padrões internos. O material de referência padrão SRM 1941b (*Organics in Marine Sediment*) foi obtido do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST, Gaithersburg, EUA).

4.2. PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÃO

O preparo das soluções padrão foi realizado em duas etapas: (i) preparo de soluções estoque e (ii) soluções de trabalho. Foram preparadas duas soluções padrão estoque na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo: (1) os 16 PAHs prioritários, coroneno e padrões internos deuterados, e (2) os PASHs: BT, 3-MBT, DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT, 4,6-DEDBT e 2,1-BNT ambos diluídos em DCM ou ACN dependendo da solubilidade do analito. Em seguida, uma solução padrão de trabalho, contendo os HPAs, PASHs e padrões internos, foi preparada na concentração final de $200 \mu\text{g L}^{-1}$. Todas as soluções padrão foram devidamente armazenadas a temperatura inferior a -10°C , em freezer.

Os padrões para construção da curva analítica na faixa de concentração de $0,5\text{-}60 \mu\text{g L}^{-1}$. ($0,5, 1,5, 5,0, 10, 20, 40$ e $60 \mu\text{g L}^{-1}$), contendo os 06 padrões internos na concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, foram preparados na hora para uso diário a partir da solução padrão de trabalho. Para DBT as concentrações ficaram entre $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ a $200 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Padrões compatibilizados com a matriz, nas mesmas concentrações foram preparados simultaneamente usando um extrato de matriz livre de

analito (branco de matriz de sedimento). O extrato da matriz de sedimento foi obtido por aproximadamente 10 extrações sucessivas de SRM 1941b com DCM/MeOH (65: 35%, v:v).

4.3. INSTRUMENTAÇÃO

Para a pesagem dos padrões de PACs e amostras foi utilizada balança analítica de precisão AUW220D (Shimadzu, Kioto, Japão) com limites mínimo e máximo de pesagens 1 mg e 220 g/82 g, respectivamente.

As análises cromatográficas foram realizadas em um instrumento GC-MS QP2010 Ultra da Shimadzu (Kyoto, Japão) equipado com um amostrador automático CTC Combi PAL da CTC Analytics (Zwingen, Suíça). Os analitos foram separados através de uma coluna capilar Agilent DB-5MS (5% fenil, 95% dimetilpolisiloxano) de 30 m × 0,25 mm I.D. × 0,25 µm. Um volume de amostra de 1,0 µL foi injetado, usando uma micro-seringa de 10,00 µL da Hamilton (Reno, NV, EUA). O injetor *split/splitless*, operou no modo splitless na temperatura de 310°C. Hélio ultrapuro (99,999%) (White Martins, Rio de Janeiro, Brasil) foi usado como gás de arraste na vazão de 1,15 mL min⁻¹.

O forno do GC foi ajustado a 70°C por 2 minutos e, em seguida, a temperatura foi aumentada para 200°C a uma taxa de 30 ° C min⁻¹ e mantida nesse valor por 5 minutos, aumentou-se ainda mais a temperatura até 330°C a 5°C min⁻¹ e manteve-se nesta temperatura por 0,6 min. O tempo total de corrida cromatográfica foi de 38 minutos.

O MS foi operado no modo de ionização de elétrons (EI) a 70 eV com a temperatura da linha de transferência do GC-MS de 280°C e temperatura da fonte de íons de 250°C. A voltagem do detector foi ajustada em 1,0 kv para atingir máxima sensibilidade.

A aquisição de dados foi realizada inicialmente no modo SCAN, no intervalo de 45 a 500 m/z, para obter a identificação dos compostos e os tempos de retenção dos HPAs e dos PASH. Posteriormente, análises no modo de monitoramento seletivo de íons (SIM) foram otimizadas para a

quantificação. O íon mais intenso obtido da fragmentação da molécula foi utilizado como íon de quantificação e o segundo íon mais intenso foi utilizado como íon de confirmação, conforme Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros experimentais otimizados para análise no modo SIM dos compostos policíclicos aromáticos e heterociclos sulfurados.

| Compostos | Íon de quantificação | Íon de confirmação | Tempo de retenção (min) |
|-----------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------------|
| <i>PASHs</i> | | | |
| Benzotiofeno | 134 | 89 | 5,55 |
| 3-metilbenzotiofeno | 147 | 148 | 6,19 |
| Dibenzotiofeno | 184 | 92 | 9,18 |
| 4-metildibenzotiofeno | 198 | 197 | 10,33 |
| 4,6-dimetildibenzotiofeno | 212 | 211 | 11,84 |
| 4,6-dietildibenzotiofeno | 240 | 225 | 14,82 |
| Benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno | 234 | 232 | 19,23 |
| <i>HPAs</i> | | | |
| Naftaleno | 128 | 102 | 5,50 |
| Acenafetileno | 152 | 76 | 6,94 |
| Acenafteno-d10 | 164 | - | 7,10 |
| Acenafteno | 153 | 76 | 7,13 |
| Fluoreno-d10 | 176 | - | 7,69 |
| Fluoreno | 166 | 82 | 7,73 |
| Fenantreno-d10 | 188 | - | 9,40 |
| Fenantreno | 178 | 176 | 9,46 |
| Antraceno | 178 | 89 | 9,57 |
| Fluoranteno | 202 | 101 | 13,72 |
| Pireno-d10 | 212 | - | 14,60 |
| Pireno | 202 | 101 | 14,67 |
| Benzo[a]antraceno | 228 | 114 | 20,38 |
| Criseno-d12 | 240 | - | 20,45 |
| Criseno | 228 | 113 | 20,57 |
| Benzo[b]fluoranteno | 252 | 126 | 25,26 |

| | | | |
|-------------------------|-----|-----|-------|
| Benzo[k]fluoranteno | 252 | 126 | 25,36 |
| Benzo[a]pireno | 252 | 126 | 26,54 |
| Perileno-d12 | 264 | - | 26,79 |
| Indeno[1,2,3,c,d]pireno | 276 | 138 | 30,73 |
| Dibenzo[a,h]antraceno | 278 | 139 | 30,87 |
| Benzo[ghi]perileno | 276 | 138 | 31,57 |
| Coroneno | 300 | 298 | 36,22 |

4.3.1. RESOLUÇÃO CROMATOGRÁFICA

O parâmetro que considera se houve uma boa separação entre os picos é a resolução (R_s), a qual é calculada a partir da diferença entre os tempos de retenção dividido pela média da largura dos mesmos. Segue abaixo a Equação 1, usada para esta finalidade:

$$R_s = \frac{Tr_2 - Tr_1}{W_2 - W_1} \quad (1)$$

Onde: Tr_1 e Tr_2 são os tempos de retenção dos respectivos picos que se deseja se conhecer a resolução e W_1 e W_2 são as larguras das bases desses picos. Valores de R_s maiores que 1,5 são considerados bons e indicam que ocorreu uma boa separação entre estes picos.

4.3.2. FATOR DE ASSIMETRIA

O fator de assimetria (A_s) de um pico está diretamente relacionado à eficiência e resolução cromatográfica. Fatores de assimetria entre 0,8 e 1,2 são considerados satisfatórios, com pouca ou nenhuma influência de cauda nos picos cromatográficos (DA SILVA, J. M. E. *et al.*, 2010) Esse fator é calculado

utilizando-se a razão entre as larguras B e A a 10% da altura do pico, conforme Figura 5. E equação 2.

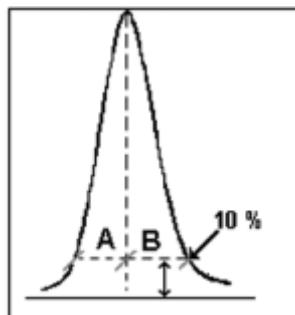


Figura 5: Representação de um pico cromatográfico genérico, ilustrando os parâmetros empregados para cálculo do fator de assimetria

$$F = \frac{a2}{a1} \quad (2)$$

Onde: $a1$ corresponde o comprimento do início do pico até o centro, no qual é atingida a altura máxima e $a2$ corresponde a distancia do centro até o final do pico. Valores de F são considerados adequados na faixa de 0,8 a 1,2.

4.4. AMOSTRAGEM

Amostras de sedimento superficiais (0 - 3 cm de profundidade) foram coletadas em quatro locais na BTS. Os pontos foram: nas proximidades do Porto de Aratu que fica localizado num complexo industrial, chamado de Complexo indústria de Aratu (CIA); próximo a um complexo de refinaria de petróleo, a Refinaria Landulpho Alves (RLAM); próximo ao Estuário de São Paulo (SP) e ao Estuário do Subaé (SB), uma área que recebe esgoto industrial e doméstico sem tratamento. Além desses quatro pontos, Uma amostra de sedimento profundo (coletada a 104 cm de profundidade) foi empregada como *background*, uma vez que as amostras nesta profundidade foram depositadas em um período anterior às atividades antropogênicas na região (ANDRADE *et al.*, 2017; HATJE *et al.*, 2019).

Os sedimentos foram cuidadosamente coletados usando cilindros de policarbonato ((UWITEC, Austria) no fundo do mar, em seguida cada núcleo (core) foi fatiado, encaminhado para o laboratório, onde foi congelado e

posteriormente as amostras foram liofilizadas usando um liofilizador Alpha1–4 (LD plus, Christ), trituradas em um moinho de bolas (SPEX Sample Prep, 8000D Mixer / Mill) e foram peneiradas por meio de um filtro de malha de 2 mm e de 0,5 mm, no intuito de separar os cascalhos do sedimento e por fim foram então congeladas e armazenadas em recipientes de vidro âmbar.

Essa etapa de coleta e preparo de amostra foi realizada em um período anterior ao início do presente trabalho, por Andrade e colaboradores (ANDRADE *et al.*, 2017). Para o desenvolvimento da presente pesquisa, as amostras foram fornecidas já liofilizadas e moídas, devidamente armazenadas nos recipientes.

4.5. DIPOSITIVO DE EXTRAÇÃO EM MICROESCALA

Para extrair simultaneamente HPAs e PASHs dos sedimentos, foi empregado um dispositivo em microescala (MSD) modificado de Santos e colaboradores (SANTOS, A. G. *et al.*, 2016). No presente estudo, o dispositivo à base de plástico foi substituído por um dispositivo de vidro de borossilicato (Filtros sem seringa Mini-UniPrep G2, GE Lifescience, Chicago, Illinois, EUA) (Figura 6). Materiais a base de plástico podem liberar ftalatos e outras substâncias que interferem na análise de GC-MS.



Figura 6: Dispositivo para extração em microescala e suas partes

O dispositivo de vidro, contém um êmbolo de polipropileno com uma membrana de filtração de 0,22 μm permite que o filtrado seja extraído instantaneamente. Após a etapa de filtração, o dispositivo assume dimensões de 12 mm \times 32 mm, o mesmo que um vial de cromatografia. Portanto, ele pode ser colocado no amostrador automático de um GC-MS para injeção direta. Um resumo do procedimento UAE-MSD é ilustrado na Figura 7.

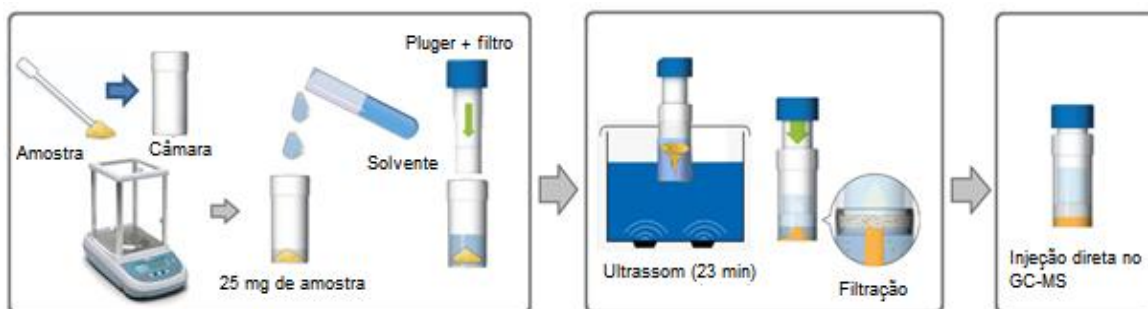


Figura 7: Esquema de extração em microescala assistida por Ultrassom (UAE-MSD)

4.5.1. OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO USANDO PLANEJAMENTO DE MISTURAS SIMPLEX-CENTRÓIDE

Para otimizar o procedimento de extração, as variáveis como massa de sedimento (25 mg), volume de solvente (500 μL) e tempo de sonicação (23 min), foram mantidas constantes, conforme o método original (SANTOS, *et al.*, 2016). Com o objetivo de extrair simultaneamente HPAs e PASHs, foi otimizada a composição do solvente extrator. Os três solventes mais, empregados na literatura para extração de HPAs e de PASH, o MeOH, a ACN e o DCM (ASIF *et al.*, 2009; KRUGE *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2012; SANTOS, A. G. *et al.*, 2016; SANTOS, L. O.; SANTOS; DE ANDRADE, 2018; WU; SUN; LI, 2019; ZHANG, Z. L. *et al.*, 2004) foram selecionados.

Um planejamento de mistura do tipo simplex-centróide foi aplicado. Neste tipo de análise estatística, qualquer variação na mistura de solventes leva a uma variação proporcional na resposta (VERA CANDIOTI *et al.*, 2014). Assim, um planejamento de misturas simplex-centróide com três variáveis foi

empregado, resultando em uma matriz contendo nove experimentos e quatro repetições ($n = 4$) no ponto central. Todos os experimentos foram realizados em ordem aleatória.

Como resposta experimental para cada experimento foi considerada a área de pico. Porém, devido ao grande número de respostas individuais (24 compostos), foi empregada a abordagem de resposta múltipla (RM), que permite reduzir o número total de variáveis para apenas uma (SANTOS, *et al.*, 2009). O MR é calculado por meio da Equação 3:

$$RM = \frac{R(X1)}{RLS(X1)} + \frac{R(X2)}{RLS(X2)} + \dots + \frac{R(Xn)}{RLS(X2)} \quad (3)$$

Onde: $R(Xn)$ é a área do pico para um determinado composto em um determinado nível da matriz do projeto experimental e $RLS(Xn)$ é a área do pico mais alto para este mesmo composto naquele nível (SANTOS, W. P. C. *et al.*, 2009). Todos os dados adquiridos foram analisados no pacote de software Statistic versão 10.0 (Stat Soft Inc., Tulsa, EUA).

4.5.2. AVALIAÇÃO DO EFEITO DE MATRIZ

O efeito da matriz (EM%) para cada analito foi avaliado pela comparação da inclinação da curva analítica compatibilizada com a matriz (MMC) e a inclinação da curva de calibração padrão (SC) de acordo com a Equação 4:

$$EM (\%) = \left[\left(\frac{\text{Inclinação da curva de calibração}_{no\ extrato\ da\ matriz}}{\text{Inclinação da curva de calibração}_{em\ solvente}} \right) - 1 \right] \times 100 \quad (4)$$

Um valor negativo significa que o sinal do analito é suprimido pelos componentes da matriz, enquanto um valor positivo indica o aumento do sinal induzido pela matriz (LAZZARI *et al.*, 2021)

4.6. VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

O método otimizado foi validado de acordo com as figuras de mérito estabelecidas pela IUPAC (THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002). Foi avaliada a faixa linear, linearidade, precisão instrumental por meio da precisão intradia e interdia, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e exatidão.

A linearidade foi determinada por análise de variância (ANOVA, $p < 0,05$), com teste de falta de ajuste realizado para cada curva de calibração. A precisão intradia e interdia foi avaliada através do desvio padrão relativo (RSD) da solução contendo os 24 PACs. Para a estimativa do intradia, foram realizadas sete injeções no mesmo dia ($n = 7$). Para a avaliação interdia, foram aplicadas sete injeções em três dias diferentes ($n = 21$).

A exatidão do método para HPAs foi avaliada empregando o SRM 1941b. Não há concentração individual validada para PASH no SRM. Nesse caso, para os PASH, as amostras de sedimento foram enriquecidas com concentrações de 4, 60 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada substância presente na solução de trabalho (técnica de adição / recuperação) e extraídas conforme descrito na seção 4.5. Os experimentos foram realizados em triplicatas ($n = 3$). Todos os resultados dos testes de validação foram calculados separadamente.

4.7. APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS

Em condições otimizadas, o procedimento foi aplicado na determinação de PASHs e HPAs em amostras de sedimento descritas na seção 4.4. Aproximadamente 25 mg de sedimento foram pesados com exatidão diretamente na câmara de vidro de borossilicato do dispositivo MSD. Em seguida, 5 μL de uma solução contendo seis padrões deuterados foram adicionados às amostras. Após o tempo de equilíbrio de 60 minutos, as amostras foram extraídas sob sonicação (23 min) com 500 μL de uma mistura de solvente DCM/MeOH (65: 35%, v:v). Depois disso, o extrato das amostras

foi instantaneamente filtrado no dispositivo MSD e colocado no amostrador automático do GC-MS para ser injetado.

4.7.1. ÍNDICE DE RETENÇÃO

Tendo em vista o número limitado de padrões de PASH disponíveis comercialmente, empregou-se o índice de retenção (IR) a fim de identificar também outros picos detectados na análise cromatográfica no modo SIM (além dos 7 padrões).

Para essa determinação foi usado o índice de retenção de Lee, recomendado para identificação tentativa de compostos sulfurados (ANDERSSON, J. A. N. T., 1986). Neste caso, são empregados padrões de compostos aromáticos para o cálculo (MÖSSNER *et al.*, 1999; ZEIGLER; WILTON; ROBBAT, 2012), conforme a Equação 5.

$$I_s = 100 z + 100 x \frac{Tr(x) - Tr(z)}{Tr(z + 1) - Tr(z)} \quad (5)$$

Onde x é o composto de interesse, Tr o tempo de retenção, z e $z + 1$ são os números de anéis dos padrões aromáticos marcados que eluem antes e depois do composto de interesse. Os valores dos índices marcadores são 200, 300, 400 e 500 para o naftaleno, fenantreno, criseno e benzo[ghi]perileno, respectivamente. Os valores de I_s encontrados experimentalmente foram comparados com os índices de retenção dos compostos da literatura (SCHADE; ANDERSSON, 2006; ZEIGLER; WILTON; ROBBAT, 2012) e disponíveis na NIST, considerando uma diferença ≤ 10 entre o I_{exp} e o $I_{teórico}$ foram selecionados.

4.7.2. QUANTIFICAÇÃO PELO MÉTODO DE PADRÃO INTERNO

Os PASHs que foram identificados usando os índices de retenção calculados e comparados com a literatura, descrito no item 4.7.1., foram quantificados pelo método de padrão interno. O método de padrão interno se

baseia na adição de um ou mais padrões internos numa concentração conhecida na amostra a ser analisada. Nesse trabalho foram usados seis padrões internos: acenafteno-d10 (Ace-d₁₀), fenantreno-d10 (Fen-d₁₀), criseno-d12 (Cri-d₁₂) e perileno-d₁₂ (P-d₁₂).

Para quantificação foi usada uma relação entre os valores de área dos picos do padrão interno e do analito na amostra, conforme a Equação 6 (ARAUJO, P. *et al.*, 2006; ASIF *et al.*, 2009)

$$\frac{Aa}{[A]} = F \times \frac{As}{[IS]} \quad (6)$$

No qual, Aa corresponde a área do analito a ser quantificado, $[A]$ refere-se à concentração do analito, As é a área do padrão interno, $[IS]$ a concentração do padrão interno presente na amostra e o F é o fator resposta. Os valores usados para As e $[IS]$ são referentes ao padrão interno mais próximo do analito de interesse no cromatograma, já o valor de F é calculado usando a mesma equação, porém com relação a um analito isômero do qual se deseja quantificar e de concentração conhecida na amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE HPAS E PASH

Os PASH são homólogos aos HPAs e, portanto, têm comportamento cromatográfico semelhante. Logo, espera-se que esses compostos sejam eluídos próximo aos HPAs.

Inicialmente, uma avaliação da separação dos padrões de PASH foi realizada no modo SCAN. Foi observada separação total de todos os compostos PASH no cromatograma, com resolução adequada, acima de 1,5 entre os picos, calculados de acordo com a Equação 1. A próxima etapa foi injetar um mix de padrões dos PASH e HPAs para avaliar a separação entre essas duas classes de compostos. Foi possível obter $R_s > 1,23$ para todos os compostos em um tempo total de análise cromatográfica de 38 minutos (Figura 8), com exceção do naftaleno e do benzotiofeno (pico 1 e 2, Figura 8), para os quais coeluição parcial foi observada.

A análise cromatográfica empregando o modo SIM evita a soma das áreas de picos coeluídos desde que os íons com m/z característicos sejam diferentes, permitindo a identificação e quantificação individual. Eventos de coeluição parciais entre os HPAs foram encontrados: Ace d_{10} e Ace (pico 5 e 6), Flu d_{10} e Flu (pico 7 e 8), Phe d_{10} e Phe (pico 10 e 11), Pyr d_{10} e Pyr (pico 16 e 17) e BaA, Cry d_{12} e Cry (pico 20, 21 e 22), BbF e BbK (pico 23 e 24). Estas coeluições parciais não foram consideradas críticas para a quantificação, pois os íons selecionados são distintos (Tabela 6 e Figura 7).

Para os picos no cromatograma (Figura 8), os fatores de assimetria foram calculados (Equação 2, item 4.3.2) e os resultados variaram de 0,9 para acenafeno a 1,1 para naftaleno (Tabela 7). Esses valores são considerados aceitáveis (DOLAN, 2003), dentro da faixa que compreende 0,8 a 1,2 e indicam

que os parâmetros do método desenvolvido e a coluna cromatográfica empregada são adequados.

Tabela 7: Fator de assimetria calculados para os PASHs e para os HPAs

| Compostos | Fator de Assimetria |
|-----------------------------|----------------------------|
| <i>PASHs</i> | |
| Benzotiofeno | 1,18 |
| 3 metilbenzotiofeno | 1,11 |
| Dibenzotiofeno | 1,00 |
| 4 metildibenzotiofeno | 1,00 |
| 4,6 dimetildibenzotiofeno | 1,00 |
| Benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno | 1,14 |
| 4,6 dietildibenzotiofeno | 1,11 |
| <i>PAHs</i> | |
| Naftaleno | 1,18 |
| Acenaftileno | 0,90 |
| Acenafteno | 0,88 |
| <i>Acenafteno d10</i> | 1,00 |
| Fluoreno | 1,00 |
| <i>Fluoreno d10</i> | 1,00 |
| Fenantreno | 1,11 |
| Antraceno | 1,11 |
| <i>Fenantreno d10</i> | 1,18 |
| Fluoranteno | 1,14 |
| Pyireno | 1,12 |
| <i>Pireno d10</i> | 1,00 |
| Benzo[a]antraceno | 1,00 |
| Criseno | 1,11 |
| <i>Criseno d12</i> | 1,00 |
| Benzo[b]fluoranteno | 1,00 |
| Benzo[k]fluoranteno | 1,16 |
| Benzo[a]pireno | 1,12 |
| <i>Perileno d10</i> | 0,88 |
| Indeno[1,2,3,c,d]pireno | 1,00 |
| Benzo[ghi]perileno | 0,89 |
| Dibenzo[a,h]antraceno | 1,14 |
| Coroneno | 0,88 |

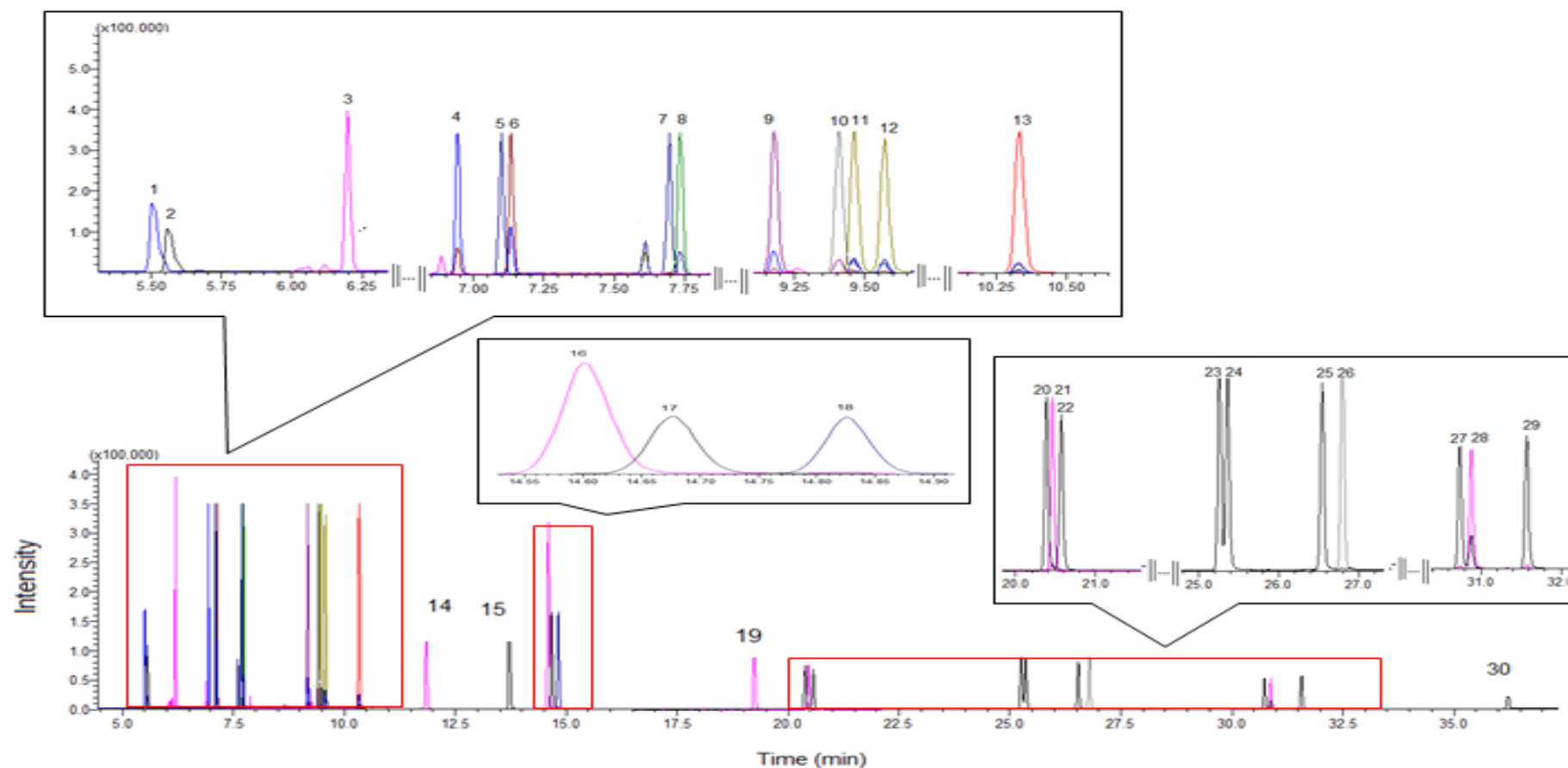


Figura 8: Cromatograma GC-MS no modo SIM para o mix contendo os padrões de HPAs e de PASHs ($50 \mu\text{g mL}^{-1}$). Os compostos estão listados na sequência de eluição: [1] Naftaleno, [2] Benzotiofeno, [3] 3-metilbenzotiofeno, [4] Acenaftileno, [5] Acenafteno-d10, [6] Acenafteno, [7] Fluoreno-d10, [8] Fluoreno, [9] Dibenzotiofeno, [10] Fenantreno-d10, [11] Fenantreno, [12] Antraceno, [13] 4-metildibenzotiofeno, [14] 4,6-dimetildibenzotiofeno, [15] Fluoranteno, [16] Pireno -d10, [17] Pireno, [18] 4,6-dietildibenzotiofeno, [19] Benzo [b] nafto [2,1-d] tiofeno, [20] Benzo [a] antraceno, [21] Criseno-d12, [22] Criseno, [23] Benzo [b] fluoranteno, [24] Benzo [k] fluoranteno, [25] Benzo [a] pireno, [26] Perileno-d12, [27] Indeno [1,2,3, c, d] pireno, [28] Dibenzo [a, h] antraceno, [29] Benzo [ghi] perileno, [30] Coroneno.

5.2. OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO

Solventes de média e alta polaridade como ACN, DCM e MeOH têm sido frequentemente empregados na extração de PASHs e HPAs. Estudos descritos na literatura mostraram que o uso de DCM puro é eficaz na extração dos HPAs, entretanto devido a sua alta volatilidade podem ocorrer perdas durante a extração levando a uma redução na eficiência da extração (ANYAKORA *et al.*, 2005b, 2005a; ZHANG, M. *et al.*, 2019). No entanto, a presença de um átomo de enxofre no heterociclo presente em estruturas aromáticas torna os PASHs mais polares requerendo também o uso de um solvente mais polar ou uma mistura de solventes. Diante disso, foi proposto um planejamento de mistura do tipo simplex-centróide para a otimização do solvente para extração simultânea de HPAs e PASH.

De acordo com os resultados na Tabela 8, os maiores valores na resposta foram obtidos quando uma mistura 1:1 MeOH/DCM v/v (Experimento 4) e proporções iguais de ACN/DCM/MeOH (experimentos 10 e 11) foram usadas. Em relação aos componentes puros, quando usados individualmente no momento da extração, o uso de DCM teve forte efeito na resposta em relação ao ACN ou MeOH. No entanto, houve um aumento significativo na resposta quando o DCM foi usado em conjunto com o MeOH, indicando um forte efeito sinérgico, ou seja, significa que a extração quando ocorre na presença desses dois solventes (DCM/ACN) é maior do que a soma da extração por cada um dos solventes usados individualmente (CHOPPIN, 1981).

Tabela 8: Planejamento de experimentos usado para otimização do procedimento de extração

| Experimento | ACN | MeOH | DCM | MR |
|-------------|-----|------|-----|---------|
| 1 | 1 | 0 | 0 | 11,7268 |
| 2 | 0 | 1 | 0 | 9,7746 |
| 3 | 0 | 0 | 1 | 16,8591 |
| 4 | 0 | 0,5 | 0,5 | 21,4788 |
| 5 | 0,5 | 0 | 0,5 | 19,5841 |

| | | | | |
|----|-------|-------|-------|---------|
| 6 | 0,5 | 0,5 | 0 | 12,4737 |
| 7 | 0,66 | 0,17 | 0,17 | 16,9709 |
| 8 | 0,17 | 0,66 | 0,17 | 14,6877 |
| 9 | 0,17 | 0,17 | 0,66 | 18,4202 |
| 10 | 0,333 | 0,333 | 0,333 | 19,6056 |
| 11 | 0,333 | 0,333 | 0,333 | 20,5977 |
| 12 | 0,333 | 0,333 | 0,333 | 18,9330 |
| 13 | 0,333 | 0,333 | 0,333 | 17,8713 |

ACN: acetonitrila; DCM: diclorometano, MeOH: metanol; MR: Resposta múltipla.

A próxima etapa consistiu no ajuste de um modelo matemático adequado aos dados experimentais. A ANOVA foi usada ($p < 0,05$) para avaliar a qualidade do modelo. Um modelo matemático ideal deve ter um F (calculado) (dado pela razão M (modelo) / M -(resíduos)) superior ao F crítico a 95%. Por outro lado, F (calculado) para falta de ajuste (dado por MS (falta de ajuste) / MS (erro puro)) deve ser menor do que F. crítico (FERREIRA *et al.*, 2007). Assim, modelos matemáticos cúbicos lineares, quadrática e modelo espacial foram testados sequencialmente.

O modelo linear não foi significativo e apresentou falta de ajuste. Isso era esperado uma vez que a resposta máxima foi observada quando misturas binárias ou ternárias foram utilizadas na extração. Ao ajustar um modelo quadrático à resposta experimental, observou-se que o F calculado foi igual a 18,53, sendo este maior que o F crítico (3,97) além de não haver evidência de falta de ajuste, uma vez que o F calculado foi menor que F crítico (Tabela 9).

Os valores residuais foram baixos e distribuídos aleatoriamente. Para obter um melhor ajuste, foi realizado um ajuste do modelo cúbico espacial, mas nenhuma melhoria significativa foi obtida. Conseqüentemente, o modelo quadrático foi empregado.

Tabela 9: Análise da variância (ANOVA, $p < 0.05$) para o planejamento de misturas Simplex-centróide.

| Fonte de variação | SS | df | M | $F_{(calculado)}$ | $F_{(critico)}$ | p |
|--------------------------|----------|----|----------|-------------------|-----------------|----------|
| Modelo (quadrático) | 147,4032 | 5 | 29,48064 | 18,53434 | 3,97000 | 0,000655 |
| Erro total | 11,1342 | 7 | 1,59060 | | | |
| Falta de ajuste | 7,1901 | 4 | 1,79752 | 1,36725 | 9,12000 | 0,415052 |
| Erro puro | 3,9441 | 3 | 1,31470 | | | |
| Fonte de variação | SS | df | M | $F_{(calculado)}$ | $F_{(critico)}$ | p |
| Modelo (Cúbico espacial) | 147,4942 | 6 | 24,58236 | 13,35609 | 4,28000 | 0,003037 |
| Erro total | 11,0432 | 6 | 1,84054 | | | |
| Falta de ajuste | 7,0991 | 3 | 2,36637 | 1,79994 | 9,28000 | 0,320624 |
| Erro puro | 3,9441 | 3 | 1,31470 | | | |

As Figuras 9 (a) e 9 (b) mostram as linhas de contorno e o gráfico de resposta da estimativa para a otimização do planejamento de misturas simplex-centróide. A região de resposta de vermelho mais intenso no gráfico de linhas de contorno representa a mistura binária composta por DCM/MeOH. Com isso, o próximo passo foi encontrar as proporções de cada um desses solventes na mistura e analisando o gráfico de resposta, a resposta máxima foi obtida quando a proporção desses solventes foi de 65% de DCM e 35% de metanol. Assim, essa mistura foi usada para a extração de HPAs e PASH em todos os experimentos.

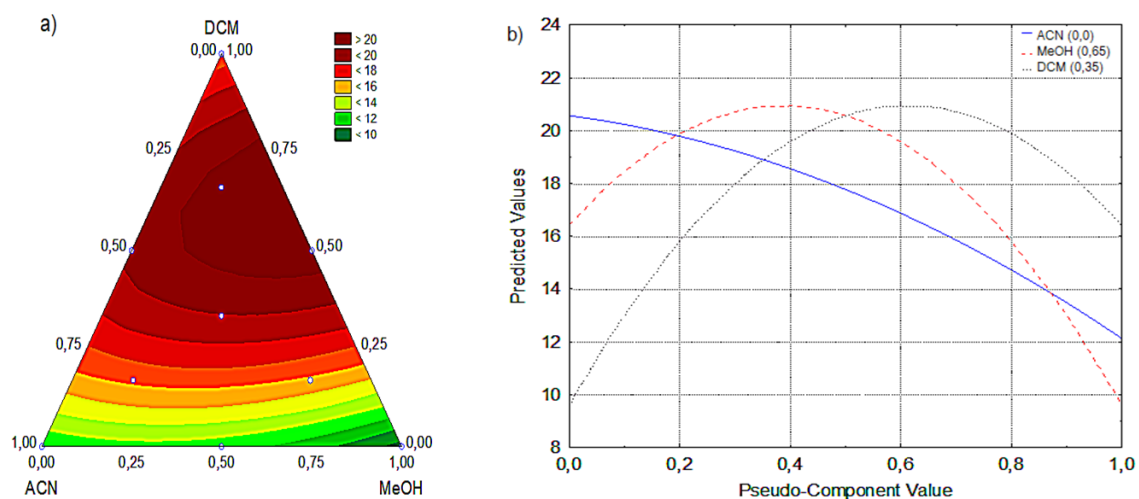


Figura 9: (a) Linhas de contorno e (b) gráfico de valores de pseudo-componentes para planejamento de misturas simplex-centróide.

5.3. EFEITO DE MATRIZ

Os fenômenos de supressão ou intensificação de sinal do analito em uma matriz, em comparação quando esse analito é injetado em solvente puro, são conhecidos como efeito de matriz. O aumento de sinal ocorre porque os componentes da matriz bloqueiam os locais ativos (por exemplo, silanóis, íons metálicos) presentes na coluna ou injetor. Quando os sítios ativos são bloqueados, mais moléculas de analito podem chegar ao detector. A supressão de sinal, por outro lado, pode ser observada quando compostos não voláteis se acumulam no sistema de GC, criando novos sítios ativos. Um efeito de matriz superior ou inferior a 20% deve ser eliminado ou compensado, por exemplo, por meio da calibração compatibilizada com matriz (HAJŠLOVÁ; ZROSTLÍKOVÁ, 2003).

Neste trabalho, o efeito da matriz foi avaliado pela comparação das inclinações das curvas obtidas no extrato da matriz e no solvente puro, via GC-MS usando a Equação 4, item 4.5.2. Os resultados estão apresentados na Tabela 10. Como pode-se observar, os coeficientes de determinação (R^2) foram sempre maiores para as curvas no extrato da matriz (de 0,9810 a 0,9987) do que as curvas do solvente puro (de 0,9713 a 0,9954).

Tabela 10: Parâmetros das curvas analíticas utilizando matriz e solvente e resultados do efeito de matriz.

| Compostos | Extrato da matriz | | Solvente | | EM (%) |
|-----------------------------|-------------------|----------------|------------|----------------|--------|
| | Inclinação | R ² | Inclinação | R ² | |
| <i>PASHs</i> | | | | | |
| Benzotiofeno | 310,97 | 0,9893 | 256,06 | 0,9713 | 21 |
| 3 metilbenzotiofeno | 421,19 | 0,9965 | 361,87 | 0,9792 | 16 |
| Dibenzotiofeno | 583,55 | 0,9977 | 488,70 | 0,9756 | 19 |
| 4 metildibenzotiofeno | 532,09 | 0,9987 | 453,52 | 0,9910 | 17 |
| 4,6 dimetildibenzotiofeno | 423,46 | 0,9980 | 366,06 | 0,9952 | 16 |
| Benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno | 472,45 | 0,9990 | 351,77 | 0,9986 | 25 |
| 4,6 dietildibenzotiofeno | 48,68 | 0,9885 | 239,15 | 0,9942 | 391 |
| <i>PAHs</i> | | | | | |
| Naftaleno | 1439,80 | 0,9964 | 1309,70 | 0,9952 | 10 |
| Acenafetileno | 926,58 | 0,9937 | 816,27 | 0,9778 | 13 |
| Acenafteno | 655,36 | 0,9962 | 576,73 | 0,9820 | 14 |
| Fluoreno | 566,26 | 0,9965 | 486,90 | 0,9813 | 16 |
| Phenantreno | 831,70 | 0,9983 | 706,23 | 0,9946 | 18 |
| Antraceno | 741,89 | 0,9979 | 621,71 | 0,9846 | 19 |
| Fluoranteno | 1046,80 | 0,9971 | 902,07 | 0,9794 | 16 |
| Pireno | 1043,40 | 0,9966 | 929,07 | 0,9787 | 12 |
| Benzo[a]antraceno | 771,96 | 0,9954 | 602,46 | 0,9828 | 28 |
| Criseno | 760,80 | 0,9958 | 605,79 | 0,9816 | 26 |
| Benzo[b]fluoranteno | 834,23 | 0,9950 | 612,94 | 0,9798 | 36 |
| Benzo[k]fluoranteno | 765,11 | 0,9810 | 568,47 | 0,9859 | 35 |
| Benzo[a]pireno | 626,16 | 0,9982 | 451,92 | 0,9982 | 39 |
| Indeno[1,2,3,c,d]pireno | 591,52 | 0,9843 | 447,45 | 0,9954 | 32 |
| Benzo[ghi]perileno | 729,10 | 0,9958 | 570,30 | 0,9746 | 28 |
| Dibenzo[a,h]antraceno | 504,63 | 0,9960 | 368,07 | 0,9913 | 37 |
| Coroneno | 384,10 | 0,9893 | 288,94 | 0,9877 | 33 |

Os efeitos de matriz de 12 PACs estavam abaixo de 20%, 11 estavam na faixa de 20–50% e o sinal do 4,6-DBT foi fortemente afetado (EM > 50%). Supressão do sinal não foi observada. A maioria dos compostos com efeitos de matriz (por exemplo, benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno, dibenzo[a,h]antraceno e coroneno) eluíram da coluna com longos tempos de retenção. Nessa parte do cromatograma, uma grande quantidade de compostos da matriz são também eluídos. Esses compostos provavelmente são responsáveis por bloquear sítios

ativos na coluna e, como conseqüência, promover um aumento dos sinais dos HPAs e PASH.

A Figura 10 mostra um exemplo das curvas analíticas obtidas em solvente puro e no extrato da matriz, bem como, o cromatograma para o 2,1-BNT e BaP a $20 \mu\text{g L}^{-1}$ onde a diferença entre os sinais no solvente puro e no extrato da matriz podem ser observadas.

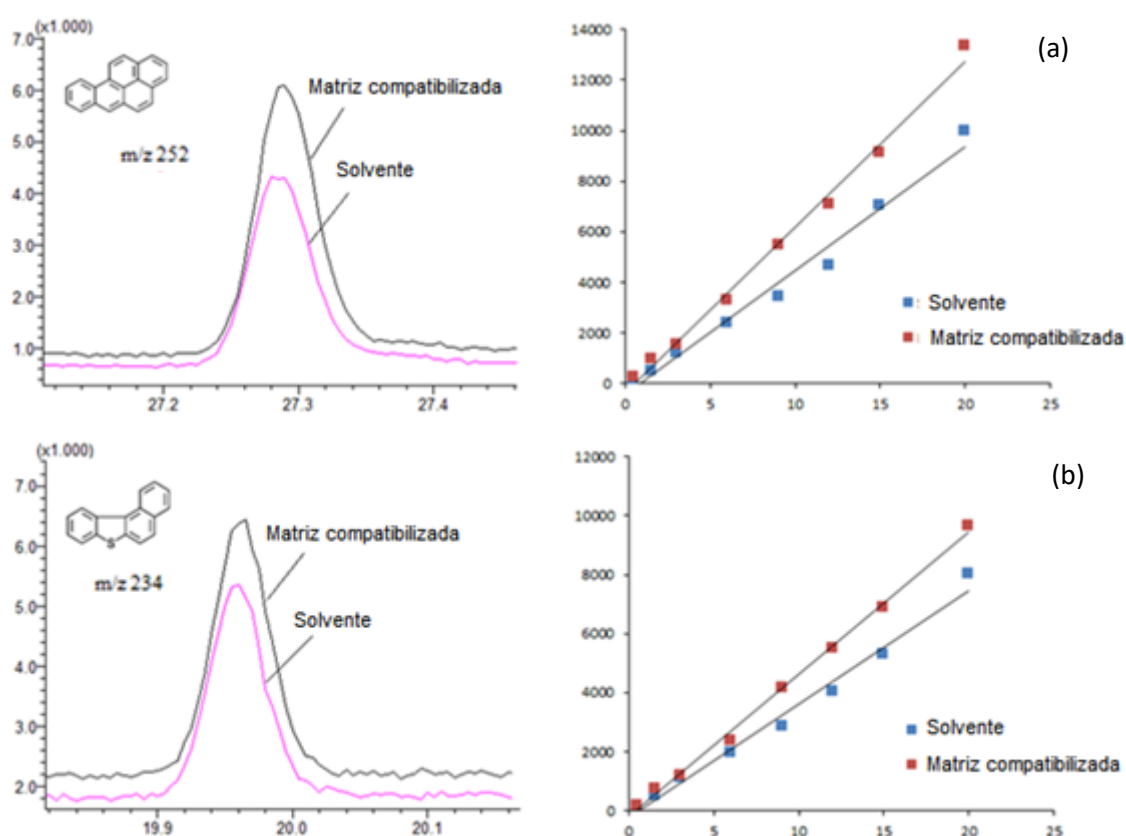


Figura 10: Comparação das curvas analíticas obtidas no solvente e no branco da matriz, ambos os cromatogramas são na concentração de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ comparando a diferença entre os sinais no solvente e no branco da matriz para (a) benzo[a]pireno e (b) benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno.

Por causa da ocorrência dos efeitos de matriz na análise de HPAs e PASHs em sedimentos, o uso de matriz compatibilizada foi necessário como uma abordagem prática para compensar os efeitos de matriz e alcançar resultados quantitativos confiáveis e precisos para as análises de GC-MS nas amostras.

5.4. VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Para a validação do método, as curvas de calibração no extrato da matriz para os 24 PACs foram construídas usando o método otimizado. As equações da reta e os coeficientes de correlação (R^2) estão presentes na Tabela 11. Os valores de R^2 entre 0,9942 e 0,9984 foram obtidos para este modelo, o que indica um bom ajuste entre os valores de resposta observados e, conseqüentemente, uma linearidade satisfatória, na faixa de concentração de 0.5 a 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os 23 PACs analisados e somente para o DBT a concentração variou de 0.5 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 11: Faixa linear, coeficientes de regressão, limite de detecção e quantificação (LOD e LOQ) para o método proposto.

| Composto | Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$) | (R^2) | LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$) | LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) | LOD (ng g^{-1}) | LOQ (ng g^{-1}) | Intraday (n = 7) | Interday (n = 21) |
|-----------------------------|---------------------------------------|-----------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|-------------------|
| <i>PASHs</i> | | | | | | | | |
| Benzotiofeno | 0,5-60 | 0,9980 | 1,02 | 3,41 | 20,4 | 68,3 | 3,54 | 12,8 |
| 3 metilbenzotiofeno | 0,5-60 | 0,9971 | 1,10 | 3,66 | 22,0 | 73,2 | 7,84 | 15,4 |
| Dibenzotiofeno | 0,5-200 | 0,9984 | 1,51 | 5,04 | 30,2 | 1010,8 | 4,76 | 15,8 |
| 4 metildibenzotiofeno | 0,5-60 | 0,9968 | 1,19 | 3,95 | 23,8 | 79,0 | 3,48 | 16,5 |
| 4,6 dimetildibenzotiofeno | 0,5-20 | 0,9951 | 0,44 | 1,47 | 8,8 | 29,4 | 6,39 | 18,0 |
| Benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno | 0,5-60 | 0,9942 | 1,17 | 3,53 | 23,4 | 70,6 | 6,55 | 17,9 |
| 4,6 dietildibenzotiofeno | 0,5-60 | 0,9953 | 1,05 | 3,48 | 21,0 | 69,9 | 4,92 | 15,3 |
| <i>PAHs</i> | | | | | | | | |
| Naftaleno | 0,5-60 | 0,9977 | 0,83 | 2,76 | 16,6 | 55,2 | 3,75 | 14,9 |
| Acenafetileno | 0,5-60 | 0,9975 | 0,90 | 3,01 | 18,0 | 60,2 | 6,36 | 18,8 |
| Acenafteno | 0,5-60 | 0,9980 | 0,80 | 2,67 | 16,0 | 53,4 | 8,34 | 14,1 |
| Acenafteno d10 | 0,5-60 | 0,9965 | 1,16 | 3,87 | 23,2 | 77,4 | 5,51 | 19,8 |
| Fluoreno | 0,5-60 | 0,9959 | 1,11 | 3,69 | 22,2 | 73,8 | 4,75 | 15,5 |
| Fluoreno d10 | 0,5-60 | 0,9970 | 1,08 | 3,61 | 21,6 | 72,2 | 6,08 | 15,9 |
| Fenantreno | 0,5-60 | 0,9966 | 1,07 | 3,55 | 21,4 | 71,0 | 3,78 | 17,9 |
| Antraceno | 0,5-60 | 0,9977 | 0,82 | 2,75 | 16,4 | 55,0 | 3,84 | 15,3 |
| Fenantreno d10 | 0,5-60 | 0,9970 | 0,95 | 3,16 | 19,0 | 63,2 | 4,46 | 16,5 |
| Fluoranteno | 0,5-60 | 0,9962 | 1,15 | 3,84 | 23,0 | 76,8 | 3,20 | 16,5 |
| Pireno | 0,5-60 | 0,9970 | 0,95 | 3,15 | 19,1 | 63,0 | 5,18 | 16,1 |
| Pireno d10 | 0,5-60 | 0,9975 | 0,96 | 3,21 | 19,2 | 64,2 | 3,70 | 16,6 |

| | | | | | | | | |
|-------------------------|--------|--------|------|------|------|------|------|------|
| Benzo[a]antraceno | 0,5-60 | 0,9966 | 1,01 | 3,37 | 20,2 | 67,4 | 4,81 | 17,8 |
| Criseno | 0,5-60 | 0,9970 | 0,95 | 3,18 | 19,0 | 63,6 | 3,30 | 16,9 |
| Criseno d12 | 0,5-60 | 0,9966 | 1,01 | 3,35 | 20,2 | 67,1 | 5,39 | 18,2 |
| Benzo[b]fluoranteno | 0,5-60 | 0,9980 | 0,83 | 2,79 | 16,6 | 55,8 | 4,86 | 19,5 |
| Benzo[k]fluoranteno | 0,5-60 | 0,9970 | 0,96 | 3,18 | 19,2 | 63,6 | 1,66 | 18,2 |
| Benzo[a]pireno | 0,5-60 | 0,9961 | 1,08 | 3,59 | 21,6 | 71,8 | 5,75 | 18,3 |
| Perileno d12 | 0,5-60 | 0,9968 | 1,03 | 3,43 | 20,6 | 68,6 | 4,07 | 18,7 |
| Indeno[1,2,3,c,d]pireno | 0,5-60 | 0,9972 | 0,99 | 3,31 | 19,8 | 66,2 | 4,37 | 14,7 |
| Benzo[ghi]perileno | 0,5-60 | 0,9979 | 0,80 | 2,65 | 16,0 | 53,0 | 3,14 | 19,0 |
| Dibenzo[a,h]antraceno | 0,5-60 | 0,9963 | 1,07 | 3,56 | 21,4 | 71,2 | 7,53 | 17,4 |
| Coroneno | 0,5-60 | 0,9970 | 0,99 | 3,29 | 19,8 | 65,8 | 2,83 | 17,5 |

Os valores de LOD e LOQ variaram para os diferentes compostos. Os valores LOD encontrados para PASHs variaram de $0,44 \mu\text{g L}^{-1}$ (4,6 DMDBT) a $1,51 \mu\text{g L}^{-1}$ (DBT), enquanto o LOQ variou de $1,47 \mu\text{g L}^{-1}$ a $5,04 \mu\text{g L}^{-1}$ para os mesmos compostos. O LOD para HPAs variou entre $0,80 \mu\text{g L}^{-1}$ (benzo [ghi] perileno) e $1,15 \mu\text{g L}^{-1}$ (fluoranteno) e para LOQ entre $2,65 \mu\text{g L}^{-1}$ e $3,84 \mu\text{g L}^{-1}$ para os mesmos analitos (Tabela 11). Considerando que o sedimento é uma amostra sólida, foram também calculados também os valores de LOD e LOQ em ng g^{-1} e para isso os valores em $\mu\text{g L}^{-1}$ foram multiplicados pelo volume (0,5 mL) e divididos pela massa de amostra pesada (0,025 g), sendo que os valores de LOD, para o grupo de PASHs variaram de 8,8 (4,6 DMDBT) a 30,2 ng g^{-1} (DBT) e os de LOQ de 29,4 até 1010,8 ng g^{-1} , para estes mesmos PASHs.

Os resultados do presente estudo foram comparados com aqueles relatados por outros autores que também usaram técnicas ambientalmente amigáveis ou Soxhlet. Os dados da literatura carecem de informações sobre a quantificação de PASH em sedimentos por GC-MS. Em relação aos PAHs, Santos et al. (SANTOS *et al.*, 2018) em estudo semelhante usando microextração relataram valores menores de LOD e LOQ ($0,25$ a $1,19 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,82$ a $3,96 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente), no entanto, a faixa linear usada pelos autores foi menor. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ *et al.*, (2008) obtiveram valores maiores de LODs para PAHs ($0,9$ - $15 \mu\text{g L}^{-1}$) do que LODs em nosso estudo. Eles empregaram extração por ASE seguido de SPME, 18 mL de solvente e 60 min para a extração. Anyakora (ANYAKORA *et al.*, 2005a) em estudos de sedimento, usaram extração por Soxhlet (150 mL de solvente, extração de 16 horas) e encontraram LODs variando de $0,02$ a $1,7 \mu\text{g mL}^{-1}$ e LOQs $0,06$ a $5,0 \mu\text{g mL}^{-1}$. Outros valores semelhantes por extração Soxhlet foram relatados por DA LUZ *et al.*, 2010 e BARRECA *et al.*, 2014.

As vantagens do método proposto no presente estudo são o menor consumo de solvente, a redução no tempo de preparo da amostra e a massa muito pequena de sedimentos para obter valores comparáveis de LODs e LOQs com os métodos supracitados.

A precisão do método foi avaliada pela precisão intradia e interdia (Tabela 10) para os compostos de interesse a $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Os dois parâmetros mudam dependendo do composto e da concentração testada, mas não ultrapassaram 20% em nenhum caso. Portanto, o método foi preciso para todos os compostos estudados.

Finalmente, a exatidão foi avaliada e os resultados estão apresentados na Tabela 12. Para HPAs, as recuperações variaram de $70,0 \pm 3,5\%$ (benzo [a] pireno) a $119 \pm 9,1\%$ (criseno) e em relação aos PASHs, os valores de recuperação ficaram dentro de $80,6 \pm 10,4\%$ a 113% para a maioria dos PASH, exceto para 4-DBT ($120 \pm 10\%$). Em geral, foram observadas recuperações aceitáveis, o que reflete a exatidão do método proposto.

Tabela 12: Recuperações e desvio padrão relativos (%RSD) dos HPAs e PASHs para o procedimento proposto.

| Compostos | Adição de padrão (ng g ⁻¹) | Valor obtido (ng g ⁻¹) | Recuperação (%) | Adição de padrão (ng g ⁻¹) | Valores obtidos (ng g ⁻¹) | Recuperação (%) | Padrão adicionado (ng g ⁻¹) | Valores obtidos (ng g ⁻¹) | Recuperação (%) |
|-----------------------------|--|--|-----------------|--|---------------------------------------|-----------------|---|---------------------------------------|-----------------|
| <i>PASHs</i> | | | | | | | | | |
| Benzotiofeno | 80,0 | 89,7 ± 4,3 | 112 ± 5,4 | 1200 | 1072 ± 77,5 | 89,3 ± 6,4 | - | - | - |
| 3 metilbenzotiofeno | 80,0 | 90,5 ± 7,5 | 113 ± 9,4 | 1200 | 1179 ± 67,6 | 98,2 ± 5,6 | - | - | - |
| Dibenzotiofeno | 80,0 | - | - | 1200 | 1313 ± 213,0 | 109 ± 17,7 | 4000 | 3942 ± 268,6 | 99 ± 6,7 |
| 4 metildibenzotiofeno | 80,0 | 96,1 ± 9,4 | 120 ± 11,7 | 1200 | 963,5 ± 100 | 80,3 ± 8,3 | - | - | - |
| 4,6 dimetildibenzotiofeno | 80,0 | 83,9 ± 10,5 | 105 ± 13,1 | 1200 | 987 ± 115 | 82,2 ± 9,6 | - | - | - |
| Benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno | 80,0 | 87,1 ± 2,0 | 109 ± 2,6 | 1200 | 1057 ± 12,5 | 88,0 ± 1,0 | - | - | - |
| 4,6 dietildibenzotiofeno | 80,0 | 87,8 ± 2,1 | 110 ± 2,6 | 1200 | 1352 ± 74 | 113 ± 6,2 | - | - | - |
| <i>HPAs</i> | | | | | | | | | |
| | | Valores certificados (ng g ⁻¹) | | | Valores obtidos (ng g ⁻¹) | | | Recuperação (%) | |
| Naftaleno | | 848 ± 95 | | | 596 ± 4,5 | | | 70,3 ± 5,4 | |
| Acenafetileno | | 53,3 ± 6,4 | | | 58,9 ± 5,7 | | | 110 ± 10,6 | |
| Acenafteno | | 38,0 ± 5,2 | | | 35,8 ± 11,8 | | | 94,2 ± 13,0 | |
| Fluoreno | | 85,0 ± 15,0 | | | 60,1 ± 6,2 | | | 70,7 ± 7,2 | |
| Fenantreno | | 406 ± 44 | | | 361 ± 13,0 | | | 89,0 ± 3,2 | |
| Antraceno | | 184 ± 18 | | | 188 ± 13,0 | | | 102 ± 7,1 | |
| Fluoranteno | | 651 ± 50 | | | 669 ± 3,2 | | | 103 ± 4,0 | |

| | | | |
|-------------------------|-------------|------------|-------------|
| Pireno | 581 ± 39 | 502 ± 2,6 | 86,4 ± 4,4 |
| Benzo[a]antraceno | 335 ± 25,0 | 307 ± 2,9 | 91,7 ± 8,5 |
| Criseno | 291 ± 31,0 | 346 ± 7,8 | 119 ± 9,1 |
| Benzo[b]fluoranteno | 453 ± 21,0 | 449 ± 5,0 | 99,2 ± 11,0 |
| Benzo[k]fluoranteno | 225 ± 18,0 | 267 ± 4,6 | 118 ± 7,0 |
| Benzo[a]pireno | 358 ± 17,0 | 250 ± 3,3 | 70,0 ± 3,5 |
| Indeno[1,2,3,c,d]pireno | 341 ± 57,0 | 307 ± 2,7 | 90,2 ± 8,0 |
| Benzo[ghi]perileno | 307 ± 45,0 | 248 ± 2,4 | 80,9 ± 7,7 |
| Dibenzo[a,h]antraceno | 53,0 ± 10,0 | 56,5 ± 5,7 | 107 ± 10,8 |
| Coroneno | 72,0 ± 4,7 | 65,1 ± 4,4 | 89,6 ± 6,1 |

5.5. IDENTIFICAÇÃO DE PASH POR ÍNDICE DE RETENÇÃO

O emprego do Índice de retenção possibilitou o acréscimo de 10 compostos identificados nas amostras de sedimento em estudo (Tabela 13), sendo eles: 7-metilbenzotiofeno (7-MBT), 1-metildibenzotiofeno (1-MDBT), 2-metildibenzotiofeno (2-MDBT), 3-metildibenzotiofeno (3-MDBT), 1,3-dimetildibenzotiofeno (1,3-DMDBT), 3,6-dimetildibenzotiofeno (3,6-DMDBT), 1,8-dimetildibenzotiofeno (1,8-DMDBT), 2,3-dimetildibenzotiofeno (2,3-DMDBT), 3-etildibenzotiofeno (3-EDBT) e benzo(b)nafto[2,3-d]tiofeno (2,3-BNT). Os valores de índice de retenção dispostos na Tabela 13 são referentes a amostra do Porto de Aratu.

Tabela 13: Comparação entre os valores de I_r calculados e os presentes na literatura.

| Composto | $I_{teórico}$ | I_{exp} | ΔI |
|---|---------------|-----------|------------|
| 7-metilbenzotiofeno | 219,1 | 215,6 | 3,5 |
| 1-metildibenzotiofeno | 318,5 | 323,3 | -4,8 |
| 3-metildibenzotiofeno/2-metildibenzotiofeno | 315,1 | 315,7 | -0,6 |
| 1,3-dimetildibenzotiofeno | 336,6 | 337,9 | -1,3 |
| 1,8-dimetildibenzotiofeno | 335,6 | 335,1 | 0,5 |
| 2,3-dimetildibenzotiofeno | 337,6 | 338,5 | -0,9 |
| 3,6-dimetildibenzotiofeno | 332,8 | 332,8 | 0,0 |
| 3-etildibenzotiofeno | 328,5 | 320,6 | 7,9 |
| Benzo(b)nafto[2,3-d]tiofeno | 395,9 | 398,0 | -2,1 |

$I_{teórico}$: Índice de retenção disponível na literatura; I_{exp} : Índice de retenção experimental; $\Delta I = I_{teórico} - I_{exp}$

Na Figura 11 é possível visualizar o cromatograma da amostra coletada no Porto de Aratu para a janela de retenção dos metil benzotiofenos e metil dibenzotiofenos, onde foi possível a identificação de 2 compostos pelo IR, além dos padrões 3-MBT e 4-MDBT.

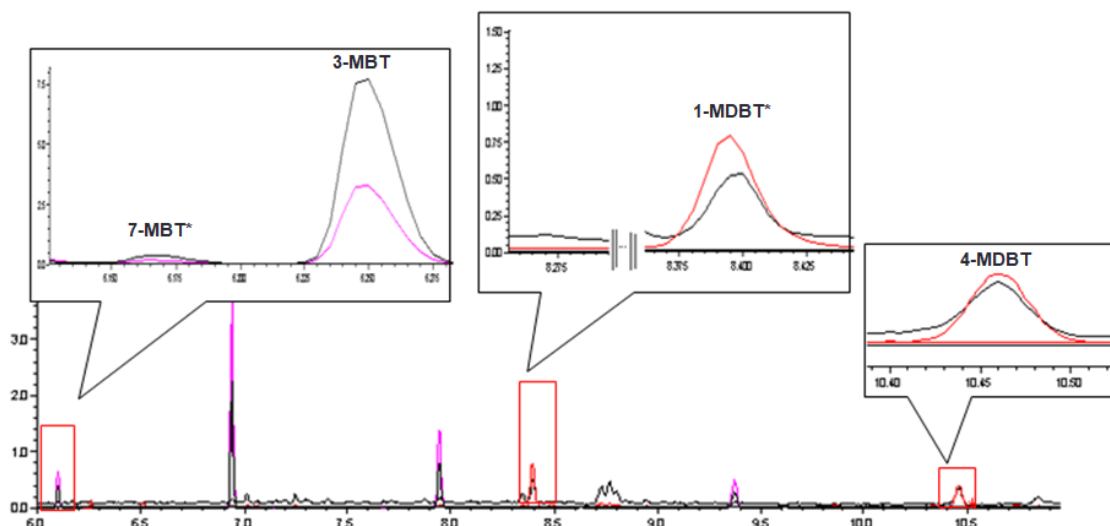


Figura 11: Cromatograma da amostra de sedimento do Porto de Aratu para a janela de retenção do metil benzotiofenos e metil dibenzotiofenos. Onde: (7-MBT – 7-metil benzotiofeno; 1-MDBT – 1-metil dibenzotiofeno) identificados por índice de retenção e o 3-MBT e 4-MD MBDT são os padrões disponíveis e que foi quantificado pelo método de padronização externa.

Para o cálculo do índice de retenção foi usado a Equação 5 (item 4.7.1). Ao aplicar a equação foram obtidos os valores experimentais dos índices de retenção para picos encontrados nas respectivas amostras analisadas, em seguida esses valores de IRs foram comparados com os presentes na literatura, de modo que os valores de $I_{\text{teórico}}$ foram escolhidos de acordo com as condições cromatográficas mais similares com as presentes nesse estudo. Os valores de ΔI estão presentes na Tabela 13. Valores aceitáveis de ΔI são de até ± 10 .

Ao aplicar o índice de retenção nas amostras analisadas foi possível encontrar 10 compostos, sendo que a maioria deles é comumente encontrada nos sedimentos e alguns trabalhos já notificaram a presença deles em sedimento (ASIF *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2012). Já o composto 7-metilbenzotiofeno foi encontrado pela primeira vez, já que não foram encontrados trabalhos que determinassem a sua presença em sedimentos por meio do índice de retenção. Não há padrões comerciais disponíveis para a maioria dos compostos identificados por IR, apenas para o 1,8-dimetildibenzotiofeno, 3,6-dimetildibenzotiofeno e do 3-etildibenzotiofeno. Para os outros 7 compostos identificados não há padrões comerciais disponíveis para compra.

Ao fazer uso da identificação de compostos por meio do índice de retenção foi possível aumentar o número de PACs analisados. Os valores encontrados no presente estudo variaram de -4.8 a 7.9, para os compostos encontrados, sendo estes pertencentes a faixa pré-determinada, validando assim a identificação.

5.6. APLICAÇÃO DO MÉTODO VALIDADO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO

O método validado foi aplicado para determinar HPAs e PASHs em quatro amostras de sedimentos coletadas na Baía de Todos os Santos. A área estudada foi afetada por fontes antropogênicas, como atividades petrolíferas, industriais e efluentes domésticos. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 14 e representam a média e o desvio padrão de três repetições.

Os compostos com maiores concentrações nas amostras foram o Dibenzotiofeno (1152 ± 122) e Fluoranteno ($667 \pm 59,3$) nas amostras do Porto de Aratu e do Estuário do Rio São Paulo, respectivamente. Os valores de RSD (%) para cada analito (Tabela 13) variaram de 2,83% para o 1,8-dimetildibenzotiofeno na amostra do Porto de Aratu a 122% para Dibenzotiofeno na amostra do Porto de Aratu. Em métodos de análise de traços, são aceitos RSD de até 20% dependendo da complexidade da amostra (THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002) todos os PACs avaliados estão abaixo desse valor.

As amostras coletadas no estuário do rio São Paulo e no Porto de Aratu apresentaram maiores valores de concentração total de HPAs (Σ HPAs 2350 ng g^{-1} e 1134 ng g^{-1} , respectivamente) do que a refinaria e o estuário do rio Subaé. Verificou-se que o conteúdo de Σ HPAs para o estuário do rio São Paulo é quase o dobro dos valores obtidos próximo ao porto. Dos locais mencionados, o porto e a área da refinaria foram os locais mais afetados por PASH (Σ PASHs 1271 ng g^{-1} e 1253 ng g^{-1} , respectivamente), principalmente por DBT. A exceção foi o 4,6-DEDBT que não foi detectado em nenhuma amostra. Esses resultados eram esperados já que tanto portos quanto

refinarias e atividades industriais relacionadas ao petróleo são fontes importantes de PASHs (LI *et al.*, 2012; YANG, L. *et al.*, 2016), logo esses compostos são marcadores característicos dessas atividades antropogênicas.

Tabela 14: Concentração (\pm desvio padrão; n=3) de HPAs e PASHs nas amostras de sedimentos da Baía de Todos os Santos por GC-MS

| Compostos | Concentrações (ng g ⁻¹) ^a | | | | |
|------------------------------|--|--------------|-------------------------|-----------------------------|------------|
| | Porto de Aratu | Refinaria | Estatuário do Rio Subaé | Estatuário do Rio São Paulo | Background |
| <i>PASHs</i> | | | | | |
| Benzotiofeno | 119 ± 19,8 | 217 ± 12,0 | n.d. | n.d. | n.d. |
| 3 metilbenzotiofeno | <LOQ | <LOQ | <LOD | <LOD | n.d. |
| Dibenzotiofeno | 1152 ± 122 | 1036 ± 98,8 | 249 ± 84,7 | 692 ± 28,4 | <LOQ |
| 4 metildibenzotiofeno | <LOQ | <LOQ | <LOQ | <LOQ | n.d. |
| 4,6 dimetildibenzotiofeno | <LOQ | <LOQ | <LOQ | <LOQ | n.d. |
| Benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno | <LOQ | <LOQ | <LOQ | <LOQ | n.d. |
| 4,6 dietildibenzotiofeno | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| ΣPASHs | 1271 | 1253 | 249 | 692 | - |
| 7 metilbenzotiofeno* | 305,82 ± 8,6 | 52,82 ± 15,5 | 22,98 ± 5,6 | 88,45 ± 12,8 | n.d. |
| 1 metildibenzotiofeno* | 15,42 ± 1,8 | 13,05 ± 1,74 | 9,65 ± 1,8 | 17,36 ± 2,54 | n.d. |
| 3 e 2 metildibenzotiofeno* | 10,12 ± 3,2 | n.d. | n.d. | 6,34 ± 1,1 | n.d. |
| 1,3 dimetildibenzotiofeno* | 3,15 ± 1,4 | 11,32 ± 3,1 | 1,56 ± 0,1 | n.d. | n.d. |
| 3 etildibenzotiofeno* | 206,31 ± 57,9 | 80,57 ± 52,1 | 44,09 ± 8,9 | 220,6 ± 27,9 | n.d. |
| Benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno* | 4,60 ± 1,4 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| 3,6 dimetildibenzotiofeno* | 2,25 ± 0,6 | 1,86 ± 0,1 | n.d. | n.d. | n.d. |
| 1,8 dimetildibenzotiofeno* | 1,78 ± 0,2 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. |
| 2,3 dimetildibenzotiofeno* | 3,10 ± 0,9 | 8,85 ± 1,2 | 2,76 ± 0,8 | 6,77 ± 1,4 | n.d. |
| ΣPASHs* | 552,55 | 169,47 | 81,04 | 339,52 | - |

| <i>HPAs</i> | | | | | |
|-------------------------|-------------|------|------|------------|-----|
| Naftaleno | <LOQ | <LOQ | <LOQ | <LOQ | n.d |
| Acenafetileno | <LOQ | <LOQ | <LOQ | <LOQ | n.d |
| Acenafteno | <LOQ | <LOQ | <LOQ | <LOQ | n.d |
| Fluoreno | <LOQ | <LOQ | <LOQ | <LOQ | n.d |
| Fenantreno | <LOQ | <LOQ | <LOQ | 207 ± 16,0 | n.d |
| Antraceno | <LOQ | <LOQ | n.d. | <LOQ | n.d |
| Fluoranteno | 104 ± 13,3 | <LOQ | <LOQ | 667 ± 59,3 | n.d |
| Pireno | 99,1 ± 14,4 | <LOQ | <LOQ | 505 ± 56,1 | n.d |
| Benzo[a]antraceno | 82,4 ± 3,8 | <LOQ | <LOQ | 146 ± 26,6 | n.d |
| Criseno | 87,6 ± 6,4 | <LOQ | <LOQ | 156 ± 17,2 | n.d |
| Benzo[b]fluoranteno | 220 ± 2,8 | <LOQ | n.d. | 225 ± 9,9 | n.d |
| Benzo[k]fluoranteno | 79,3 ± 7,2 | <LOQ | <LOQ | 78,6 ± 8,6 | n.d |
| Benzo[a]pireno | 117 ± 5,8 | <LOQ | n.d. | 93,2 ± 2,2 | n.d |
| Indeno[1,2,3,c,d]pireno | 194 ± 4,3 | <LOQ | <LOQ | 141 ± 9,4 | n.d |
| Benzo[ghi]perileno | 151 ± 1,8 | <LOQ | <LOQ | 131 ± 7,5 | n.d |
| Dibenzo[a,h]antraceno | <LOQ | <LOQ | <LOQ | <LOQ | n.d |
| Coroneno | <LOQ | <LOQ | n.d. | <LOQ | n.d |
| ΣHPAs | 1134 | - | - | 2350 | - |

*Grupo PASHs identificados por IR e quantificados por padronização interna. Naftaleno [LOQ= 2,76 µg L⁻¹] Benzotiofeno, [LOQ= 3,41 µg L⁻¹] 3-metilbenzotiofeno [LOQ= 3,66 µg L⁻¹], Acenafetileno [LOQ= 3,01 µg L⁻¹], Acenafteno [LOQ= 2,67 µg L⁻¹], Fluoreno [LOQ= 3,69 µg L⁻¹], Dibenzotiofeno [LOQ= 5,04 µg L⁻¹], Fenantreno [LOQ= 3,55 µg L⁻¹], Antraceno [LOQ= 2,75 µg L⁻¹], 4-metildibenzotiofeno [LOQ= 3,95 µg L⁻¹], 4,6-dimetildibenzotiofeno [LOQ= 1,47 µg L⁻¹], Fluoranteno [LOQ= 3,84 µg L⁻¹], Pireno [LOQ= 3,15 µg L⁻¹], 4,6-dietildibenzotiofeno [LOQ= 3,48 µg L⁻¹], Benzo [b] nafto [2,1-d] tiofeno [LOQ= 3,53 µg L⁻¹], Benzo [a] antraceno [LOQ= 3,37 µg L⁻¹], Criseno [LOQ= 3,18 µg L⁻¹], Benzo [b] fluoranteno [LOQ= 2,79 µg L⁻¹], Benzo [k] fluoranteno [LOQ= 3,18 µg L⁻¹], Benzo [a] pireno [LOQ= 3,59 µg L⁻¹], Indeno [1,2,3, c, d] pireno [LOQ= 3,31 µg L⁻¹], Dibenzo [a, h] antraceno [LOQ= 3,56 µg L⁻¹], Benzo [ghi] perileno [LOQ= 2,65 µg L⁻¹], Coroneno [LOQ= 3,29 µg L⁻¹].

Em geral, os níveis de HPAs encontrados neste estudo para o Porto, Refinaria foram semelhantes aos dados obtidos em trabalhos anteriores em sedimentos superficiais nestes locais de BTS, a exemplo disso, no trabalho de (DE ALMEIDA *et al.*, 2018) encontrou concentrações <LOD à 533 ng g⁻¹ para os 16 HPAs prioritários próximos ao Porto de Salvador. Já para o estudo feito por (DE SOUZA, J. R. B. *et al.*, 2017) foram encontrados valores variando de 12,3 à 510,9 ng g⁻¹, em pontos de coleta próximos a Baía de Aratu e a Ilha de Maré. Foi desenvolvido por (NASCIMENTO, R. A. *et al.*, 2017) outro trabalho voltado para a determinação de HPAs nas proximidades da BTS, no qual foram encontrados valores de concentrações variando de 11,45 à 1825,35 ng g⁻¹, sendo que as amostras analisadas foram coletadas do Estuário do Rio São Paulo.

Além desses estudos, foi desenvolvido também um estudo para determinação de HPAs nas regiões do Rio Jaguaripe, no Estuário do Rio Subáe e no Estuário do Rio São Paulo, realizado por (WAGENER *et al.*, 2010) no qual foram encontrados valores referentes ao $\Sigma 16$ HPAs variando de 39,4 à 882,4 ng g⁻¹ para as amostras de sedimentos superficiais coletados nesses locais. A extração por Soxhlet foi empregada em todos os casos relatados. Até onde sabemos, este estudo descreve pela primeira vez a quantificação de PASHs em sedimentos marinhos da região. Ao fazer comparação com os resultados do presente estudo, foi possível observar que os valores aqui encontrados são no geral maiores do que os descritos nos estudos acima, sendo que todos eles foram realizados para determinação de HPAs em sedimentos superficiais.

Nas Figuras 12a, 12b e 13 é possível visualizar a distribuição, em percentual (%) das concentrações dos PACs para os locais amostrados onde foram identificados PAHs e PASHs.

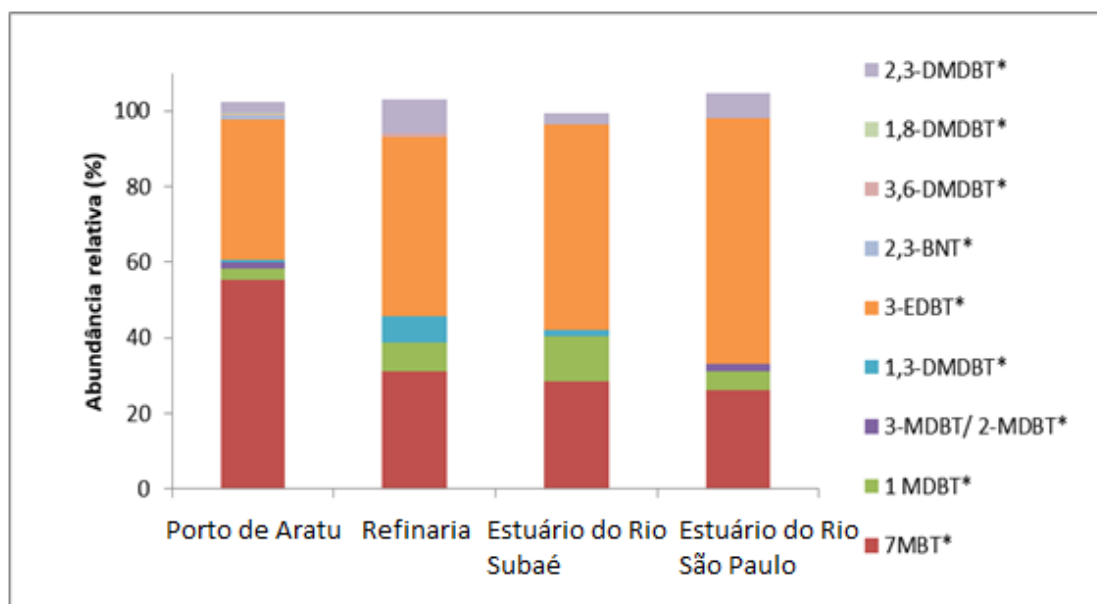
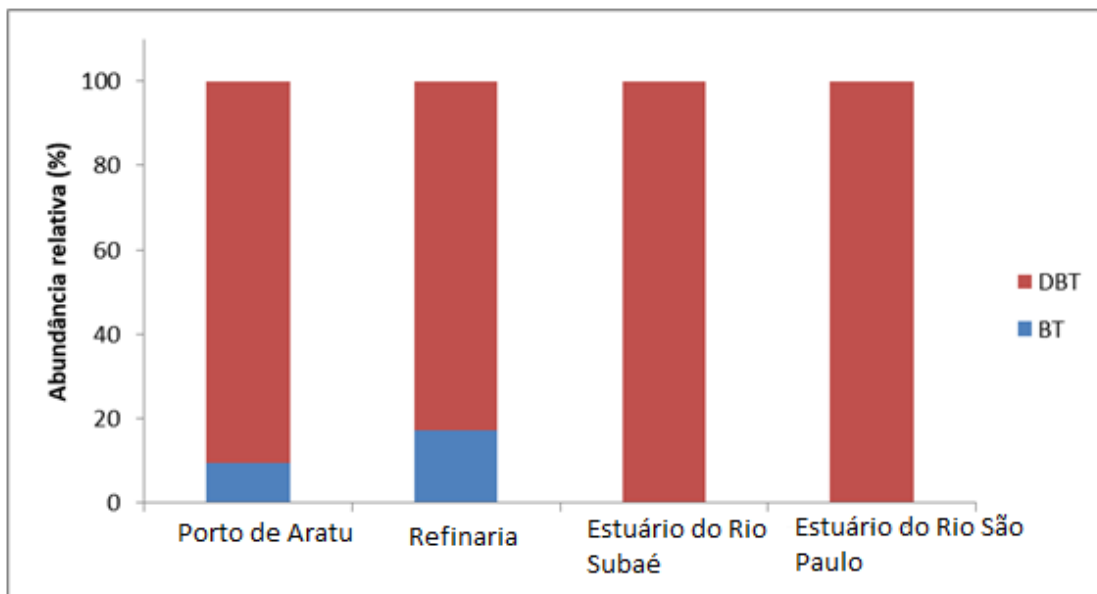


Figura 12: Gráfico de colunas para as concentrações dos PASHs encontradas na Baía de Todos os Santos (a) DBT e BT e (b) PASHs quantificados pelo método de padrão interno.

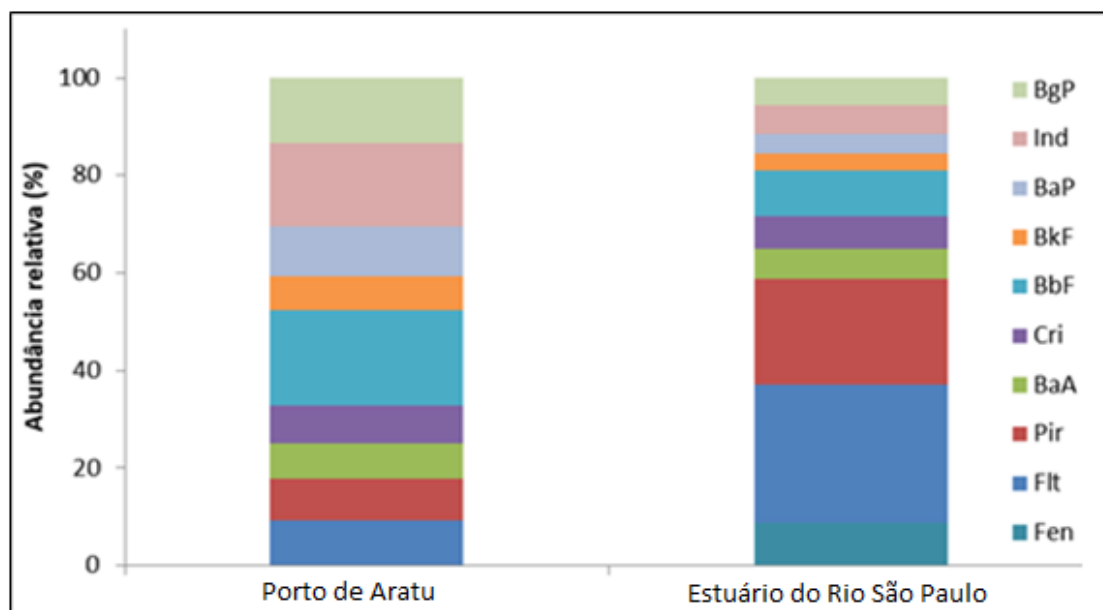


Figura 13: Gráfico de colunas para as concentrações dos HPAs encontradas na Baía de Todos os Santos, exceção da Refinaria e do Estuário do Rio Subáe (Conc.<LOQ).

5.6.1. POSSÍVEIS FONTES DE HPAS E PASH

Para identificar as fontes dos compostos determinados na Baía de Todos os Santos, foram consideradas as concentrações individuais dos PASHs e as Razões de Diagnósticas (DRs) para os HPAs. Os resultados das RDs para HPAs, calculadas a partir das concentrações obtidas na Tabela 15 estão na Tabela 14, onde é possível verificar que os processos pirogênicos são a principal fonte de HPAs nas amostras.

Tabela 15: Valores das razões diagnósticas (DRs) para os HPAs em sedimentos da Baía de Todos os Santos.

| DRs | Origem | | Amostras | | | |
|------------------------|-------------|------------|----------------|-----------|-----------------------|---------------------------|
| | Petrogênica | Pirogênica | Porto de Aratu | Refinaria | Estuário do Rio Subaé | Estuário do Rio São Paulo |
| Flt/Pir | < 1,0 | > 1,0 | 1,04 | nd | nd | 1,32 |
| Naf/Fen | < 1,0 | > 1,0 | nd | nd | 2,11 | nd |
| BaA/Cri | < 0,4 | > 0,9 | 0,94 | - | - | 0,94 |
| Flt/(Flt + Pir) | < 0,4 | > 0,5 | nd | 0,49 | nd | 0,57 |
| BaA/(BaA +Cri) | < 0,2 | > 0,3 | 0,48 | - | nd | 0,48 |
| Ind/(Ind + BgP) | < 0,2 | > 0,5 | nd | 0,54 | nd | 0,52 |

Flt = fluoranteno; Pir = pireno; Cri = criseno; BaA = benzo[*a*]antraceno; Naf = naftaleno; BgP = benzo[*ghi*]perileno; Ind = indeno[1,2,3-*d*]pireno; nd: não determinado.

Os PASHs, especialmente o DBT e derivados alquilados, são mais persistentes no ambiente do que seus compostos análogos sem enxofre (HPAs) e são bons marcadores de poluição por óleo (YANG, G. P., 2000). Em geral, os compostos não substituídos de PASHs são relatados na literatura como oriundos de fontes pirogênicas, enquanto PASH alquilados são encontrados em abundância em fontes petrogênicas (LI *et al.*, 2012). De acordo com os resultados (Tabela 13) nos locais onde os PASH foram quantificados, o BT e o DBT estão em uma proporção maior do que os alquil-DBTs, o que indica a contribuição da combustão de combustível fóssil.

Há relatos na literatura de que o esgoto também é uma importante fonte de PASHs em ambientes aquáticos. Por exemplo, Bates et al. (BATES; CARPENTER, 1979) encontraram DBT em drenos pluviais e BT, DBT e seus homólogos alquilados em efluentes de esgoto despejados no mar. Este também é possivelmente o caso do Estuário do Rio Subaé e do Estuário do Rio São Paulo, localizados nas proximidades do município de Feira de Santana e

do município de Candeias, respectivamente e podem sofrer com o acúmulo desses compostos, provenientes tanto de resíduos de captação da refinaria quanto de parte do esgoto doméstico do município em que está localizada. A adsorção e a sedimentação sólido-líquido podem transferir BT e DBT para as águas costeiras e para os sedimentos, onde podem se acumular com o tempo (YANG, G. P.; ZHANG, 1997).

De acordo com os resultados das RDs (Tabela 14), para a região do Porto de Aratu, os valores para Flt/Pir, BaA/Cri e BaA/(BaA+Cri) indicam contaminação de fonte pirolítica, ou seja, relacionada a queima de matéria orgânica, remetendo a atividades industriais e portuária desenvolvidas no local. Para a região da Refinaria a razão Ind/(Ind+BgP) também indica origem pirolítica, provavelmente devido ao alto fluxo das atividades desenvolvidas na refinaria. Tanto a refinaria quanto o porto são considerados fontes de HPAs, devido tanto ao fato de fazerem uso de combustíveis fósseis quanto por meio da emissão atmosférica (DO Ó MARTINS *et al.*, 2020; NASCIMENTO, R. A. *et al.*, 2017).

Na região do Estuário do Rio Subaé a razão diagnóstica Naf/Fen indica que a contaminação naquele local é predominantemente de origem pirogênica, devido ao fato deste local ter recebido resíduos de uma indústria metalúrgica durante o tempo em que esteve em funcionamento (ANDRADE *et al.*, 2017). Já para a amostra coletada na região do Estuário do Rio São Paulo, foi possível calcular as razões diagnósticas, com exceção da Naf/Fen (vide Tabela 14), as quais indicaram que a contaminação neste local é de origem pirogênica e isto pode estar relacionado ao fato do mesmo ainda receber resíduos de captação da Refinaria Landulfo Alves, como também resíduos de esgoto doméstico, que são potenciais fontes de HPAs.

6. CONCLUSÕES

Um novo procedimento para a determinação simultânea de PASHs e HPAs em amostras de sedimentos foi otimizado, validado e aplicado. O UAE-MSD, seguido da análise por GC-MS no modo SIM, apresenta vantagens em relação aos procedimentos existentes. A sensibilidade do método permitiu a redução na quantidade de amostra e no consumo de solventes. A extração e *cleanup* simultânea permite a eliminação de uma das etapas de concentração normalmente necessárias nos procedimentos descritos na literatura, reduzindo também o tempo total de processamento da amostra.

Por todas estas razões, o método proposto pode ser considerado ambientalmente amigável e eficiente para a análise de matrizes complexas, como os sedimentos. O método provou ser adequado para a análise de HPAs e PASHs em sedimentos e pode ser muito útil para procedimentos com várias amostras, possibilitando determinações rápidas.

Um total de trinta e quatro compostos foram identificados, sendo 24 deles foram quantificados por meio da calibração externa e os outros 10 foram identificados por IR e quantificados pelo método de padrão interno, nas amostras de sedimentos coletadas em quatro locais diferentes da BTS, e suas concentrações foram diferentes.

Os resultados obtidos para os HPAs e os PASHs indicaram contribuições de fontes pirogênicas, com PASHs sendo estudados pela primeira vez na BTS.

7. REFERÊNCIAS

- ABDEL-SHAFY, Hussein I.; MANSOUR, Mona S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 107–123, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>
- ACHTEN, Christine; ANDERSSON, Jan T. Overview of Polycyclic Aromatic Compounds (PAC). **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 35, n. 2–4, p. 177–186, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.994071>
- ACQUAVITA, Alessandro *et al.* The PAH level, distribution and composition in surface sediments from a Mediterranean Lagoon: The Marano and Grado Lagoon (Northern Adriatic Sea, Italy). **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 81, n. 1, p. 234–241, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.01.041>
- AGHADADASHI, Vahid *et al.* Source, spatial distribution, and toxicity potential of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments from Iran's environmentally hot zones, the Persian Gulf. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.029>
- AHMED, Nesar *et al.* Oceanographic Characteristics. **Oceanography and Marine Biology**, [s. l.], v. 63, n. 2, p. 159–172, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s00267-018-1117-3>
- ANDERSSON, Jan T.; ACHTEN, Christine. Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes. **Polycyclic Aromatic Compounds**, [s. l.], v. 35, n. 2–4, p. 330–354, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.991042>
- ANDRADE-EIROA, Auréa *et al.* Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I). **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 80, p. 641–654, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.08.015>
- ANDRADE, R. L.B. *et al.* Chronology of anthropogenic impacts reconstructed

from sediment records of trace metals and Pb isotopes in Todos os Santos Bay (NE Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], 2017. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.07.053>

ANDREU, Vicente; PICÓ, Yolanda. Pressurized liquid extraction of organic contaminants in environmental and food samples. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 118, p. 709–721, 2019. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.038>

ANTLE, Patrick M. *et al.* A more accurate analysis of alkylated PAH and PASH and its implications in environmental forensics. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, [s. l.], 2014. Disponível em:

<https://doi.org/10.1080/03067319.2013.840886>

ANYAKORA, Chimezie *et al.* Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in marine samples of Siokolo Fishing Settlement. *In:* , 2005a.

Journal of Chromatography A. [S. l.: s. n.], 2005. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.10.014>

ANYAKORA, Chimezie *et al.* GC/MS analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in sediment samples from the Niger Delta region. **Chemosphere**, [s. l.], 2005b. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.073>

ARAUJO, Fausto Moreira *et al.* Eco-friendly Method for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments by HS-SPME-GC/MS.

Chromatographia, [s. l.], v. 83, n. 2, p. 261–271, 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1007/s10337-019-03825-7>

ARAUJO, Pedro *et al.* Experimental design considerations in quantification experiments by using the internal standard technique: Cholesterol determination by gas chromatography as a case study. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1121, n. 1, p. 99–105, 2006. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.119>

ASIF, Muhammad *et al.* Geosynthesis of dibenzothiophene and alkyl dibenzothiophenes in crude oils and sediments by carbon catalysis. **Organic**

Geochemistry, [s. l.], 2009. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.04.016>

BAO, Kunshan *et al.* Source apportionment of priority PAHs in 11 lake sediment cores from Songnen Plain, Northeast China. **Water Research**, [s. l.], v. 168, p. 115158, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115158>

BARRECA, Salvatore *et al.* Polychlorinated Biphenyls in Sediments from Sicilian Coastal Area (Scoglitti) using Automated Soxhlet, GC-MS, and Principal Component Analysis. **Polycyclic Aromatic Compounds**, [s. l.], 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.886078>

BARTOLOMÉ, L. *et al.* Simultaneous microwave-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, phthalate esters and nonylphenols in sediments. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1068, n. 2, p. 229–236, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.02.003>

BATES, Timothy S.; CARPENTER, Roy. Determination of Organosulfur Compounds Extracted from Marine Sediments. **Analytical Chemistry**, [s. l.], 1979. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac50040a023>

BEGG, Gillian E; SPEICHER, David W. Mass spectrometry and mass-selective detection in. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 17–20, 1999.

BEN SALEM, Fida *et al.* Validation of an Adapted QuEChERS Method for the Simultaneous Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Sediment by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, [s. l.], v. 96, n. 5, p. 678–684, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1770-2>

BOITSOV, S. *et al.* Distribution and possible sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and metals in marine surface sediments off northern Mozambique. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111952>

BOITSOV, Stepan; KLUNGSØYR, Jarle; JENSEN, Henning K.B. Background

concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in deep core sediments from the Norwegian Sea and the Barents Sea: A proposed update of the OSPAR Commission background values for these sea areas.

Chemosphere, [s. l.], 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126344>

BOTSOU, Fotini; HATZIANESTIS, Ioannis. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in marine sediments of the Hellenic coastal zone, eastern Mediterranean: Levels, sources and toxicological significance. **Journal of Soils and Sediments**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 265–277, 2012. Disponível em:

<https://doi.org/10.1007/s11368-011-0453-1>

CAM, D. *et al.* Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment using solid-phase microextraction with gas chromatography-mass spectrometry.

Journal of Chromatographic Science, [s. l.], 2000a. Disponível em:

<https://doi.org/10.1093/chromsci/38.2.55>

CHOI, Minkyu *et al.* Development of a one-step integrated pressurized liquid extraction and cleanup method for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.03.015>

CHOPPIN, G. R. Studies of the Synergistic Effect. **Separation Science and Technology**, [s. l.], v. 16, n. 9, p. 1113–1126, 1981. Disponível em:

<https://doi.org/10.1080/01496398108057602>

COMMENDATORE, Marta G. *et al.* Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina). **Marine Environmental Research**, [s. l.], 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2011.11.010>

DA LUZ, Luiza Placidina *et al.* Evaluation of surface sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in colony Z3-(Patos Lagoon, Brazil).

Microchemical Journal, [s. l.], 2010. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.03.003>

DA SILVA, Juliana Mac Edo *et al.* Development of analytical methods for

pesticides in sediments by monodimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography with micro electron-capture detection.

Quimica Nova, [s. l.], v. 33, n. 3, p. 591–597, 2010. Disponível em:

<https://doi.org/10.1590/s0100-40422010000300020>

DA SILVA, Taís Freitas; AZEVEDO, Débora De Almeida; NETO, Francisco Radler De Aquino. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 628–637, 2007.

Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0103-50532007000300021>

DE ALMEIDA, Marcos *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a Tropical Bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], 2018. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.040>

DE SOUZA, José Roberto Bispo *et al.* Geochemical markers of sedimentary organic matter in Todos os Santos Bay, Bahia – Brazil. Indicators of sources and preservation. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], 2017. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.020>

DENIS, Elizabeth H. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lake sediments record historic fire events: Validation using HPLC-fluorescence detection. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 45, p. 7–17, 2012. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.01.005>

DIJKMANS, Thomas *et al.* Combined comprehensive two-dimensional gas chromatography analysis of polyaromatic hydrocarbons/polyaromatic sulfur-containing hydrocarbons (PAH/PASH) in complex matrices. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], 2014. Disponível em:

<https://doi.org/10.1021/ie5000888>

DO Ó MARTINS, Adrielle Beatrice *et al.* Concentration and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters from Todos os Santos Bay (Bahia, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 151, n. November, p. 110781, 2020.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110781>

DOS SANTOS, Rosimeire Resende; CARDEAL, Zenilda de Lourdes; MENEZES, Helvécio Costa. Phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated and nitrated derivatives in the ambient air of a Brazilian urban area☆. **Chemosphere**, [s. l.], 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126223>

DUDHAGARA, Dushyant R. *et al.* Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in historically contaminated surface sediments at Bhavnagar coast, Gujarat, India. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 213, p. 338–346, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.02.030>

EGRES, Aline Gonzalez *et al.* Functional response of tropical estuarine benthic assemblages to perturbation by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Ecological Indicators**, [s. l.], 2019. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.08.062>

FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, V. *et al.* Pressurized hot water extraction coupled to solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], 2008. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.05.006>

FERREIRA, Sergio Luis Costa *et al.* Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1158, n. 1–2, p. 2–14, 2007. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.03.051>

FRANCHINA, Flavio Antonio *et al.* Determination of aromatic sulphur compounds in heavy gas oil by using (low-)flow modulated comprehensive two-dimensional gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], 2015. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.01.082>

GASPERI, Johnny *et al.* Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 407, n. 1, p. 263–272, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.015>

GHIASVAND, Ali Reza; HOSSEINZADEH, Shokouh; PAWLISZYN, Janusz. New cold-fiber headspace solid-phase microextraction device for quantitative extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.04.088>

GOHLKE, Roland S; MCLAFFERTY, Fred W. Early Gas Chromatography / Mass. **American Society for Mass Spectrometry**, [s. l.], v. 4, p. 367–371, 1993.

GONZÁLEZ-PIÑUELA, Cristina *et al.* Validated analytical strategy for the determination of polycyclic aromatic compounds in marine sediments by liquid chromatography coupled with diode-array detection and mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.07.008>

GUERRA-ABREU, Lorena *et al.* Coupling the extraction efficiency of imidazolium-based ionic liquid aggregates with solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. Application to polycyclic aromatic hydrocarbons in a certified reference sediment. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.10.084>

HAJŠLOVÁ, Jana; ZROSTLÍKOVÁ, Jitka. **Matrix effects in (ultra)trace analysis of pesticide residues in food and biotic matrices**. [S. l.: s. n.], 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00539-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00539-9)

HARJE, Vanessa; ANDRADE, Jailson B. de. **Baía de todos os santos: aspectos oceanográficos**. [S. l.: s. n.], 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.7476/9788523209292>

HASSAN, Hassan Mustafa *et al.* Baseline concentrations and distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in surface sediments from the Qatar marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.093>

HATJE, V. *et al.* Historical records of mercury deposition in dated sediment cores reveal the impacts of the legacy and present-day human activities in

Todos os Santos Bay, Northeast Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.041>

HATZIANESTIS, I. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of the Aegean Sea (eastern Mediterranean Sea). **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 153, n. October 2019, p. 111030, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111030>

HEGAZI, Abdelrahman H.; ANDERSSON, Jan T. Limitations to GC-MS determination of sulfur-containing polycyclic aromatic compounds in geochemical, petroleum, and environmental investigations. **Energy and Fuels**, [s. l.], 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef700362v>

HEININGER, P.; CLAUS, E. Determination of organic sulphur compounds in sediments of the river Elbe using gas chromatography with flame photometric detection. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, [s. l.], 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00322895>

HONG, Wen Jun *et al.* Distribution, Source and Ecological Risk Assessment of Parent and Alkylated PAHs in Coastal Environment of Dalian, China After Oil Spill. **Polycyclic Aromatic Compounds**, [s. l.], 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10406638.2018.1517809>

HWANG, Hyun Min; FOSTER, Gregory D. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff flowing into the tidal Anacostia River, Washington, DC, USA. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 140, n. 3, p. 416–426, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.08.003>

KAHKASHAN, Sanober *et al.* Evaluation of marine sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons along the Karachi coast, Pakistan, 11 years after the Tasman Spirit oil spill. **Chemosphere**, [s. l.], 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.217>

KARAKAŞ, Duran; PEKEY, Beyhan. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Izmit Bay (Turkey). **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 85, n.

7, p. 433–442, 2005. Disponível em:

<https://doi.org/10.1080/03067310500050809>

KIEŁBASA, Anna; BUSZEWSKI, Bogusław. River bottom sediment from the Vistula as matrix of candidate for a new reference material. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 142, n. December 2016, p. 237–242, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.03.007>

KRUGE, Michael A. *et al.* Environmental Forensics Study of Crude Oil and Petroleum Product Spills in Coastal and Oilfield Settings: Combined Insights From Conventional GC-MS, Thermodesorption-GC-MS, and Pyrolysis-GC-MS. *In: OIL SPILL ENVIRONMENTAL FORENSICS CASE STUDIES*. [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804434-6.00007-0>

LANG, Susann Cathrin *et al.* Equilibrium passive sampling as a tool to study polycyclic aromatic hydrocarbons in Baltic Sea sediment pore-water systems. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 101, n. 1, p. 296–303, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.10.069>

LAU, E. V.; GAN, S.; NG, H. K. Extraction Techniques for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils. **International Journal of Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 2010, p. 1–9, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2010/398381>

LAZZARI, Eliane *et al.* Evaluation of the matrix effect in the quantitative bio-oil analysis by gas chromatography. **Fuel**, [s. l.], 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119866>

LI, Meijun *et al.* Qualitative and quantitative analysis of dibenzothiophene, its methylated homologues, and benzonaphthothiophenes in crude oils, coal, and sediment extracts. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.01.086>

LÓPEZ-BASCÓN-BASCON, M. A.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Soxhlet extraction. **Liquid-Phase Extraction**, [s. l.], p. 327–354, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816911-7.00011-6>

LÜBECK, Josephine S. *et al.* Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Khuzestan province, Iran. **Marine**

Pollution Bulletin, [s. l.], v. 110, n. 1, p. 584–590, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.057>

LUQUE-GARCÍA, J. L.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Ultrasound: A powerful tool for leaching. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 22, n. 1, p. 41–47, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00102-X](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00102-X)

MANDIĆ, Jelena; TRONCZYŃSKI, Jacek; KUŠPILIĆ, Grozdan. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of the mid-Adriatic and along the Croatian coast: Levels, distributions and sources. **Environmental Pollution**, [s. l.], 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.095>

MANNEH, Rima *et al.* Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Lebanese surficial sediments: A focus on the regions of Tripoli, Jounieh, Dora, and Tyre. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 110, n. 1, p. 578–583, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.058>

MASOOD, Najat *et al.* Seasonal variability of anthropogenic indices of PAHs in sediment from the Kuala Selangor River, west coast Peninsular Malaysia. **Environmental Geochemistry and Health**, [s. l.], 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0122-z>

MORGUNOVA, Inna P. *et al.* Hydrocarbon molecular markers in the Holocene bottom sediments of the Barents Sea as indicators of natural and anthropogenic impacts. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110587>

MÖSSNER, Stephanie G. *et al.* Gas chromatographic retention behavior of polycyclic aromatic sulfur heterocyclic compounds, (dibenzothiophene, naphtho[b]thiophenes, benzo[b]naphthothiophenes and alkyl-substituted derivatives) on stationary phases of different selectivity. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 841, n. 2, p. 207–228, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00363-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00363-5)

NASCIMENTO, Madson Moreira; DA ROCHA, Gisele Olimpio; DE ANDRADE, Jailson Bittencourt. A rapid low-consuming solvent extraction procedure for simultaneous determination of 34 multiclass pesticides associated to respirable

atmospheric particulate matter (PM_{2.5}) by GC–MS. **Microchemical Journal**, [s. l.], 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.03.023>

NASCIMENTO, Rodrigo A. *et al.* Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organic matter in surface sediments of an estuary under petroleum activity influence, Todos os Santos Bay, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.069>

NEFF, Jerry M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ocean. **Bioaccumulation in Marine Organisms**, [s. l.], p. 241–318, 2002a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/b978-008043716-3/50016-6>

NEFF, Jerry M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ocean. *In*: BIOACCUMULATION IN MARINE ORGANISMS. [S. l.: s. n.], 2002b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/b978-008043716-3/50016-6>

NEFF, Jerry M.; STOUT, Scott A.; GUNSTER, Donald G. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: identifying sources and ecological hazard. **Integrated environmental assessment and management**, [s. l.], 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1897/IEAM_2004a-016.1

NIEHUS, Nora C.; BROCKMEYER, Berit; WITT, Gesine. Bioavailability and distribution of PAHs and PCBs in the sediment pore water of the German Bight and Wadden Sea. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 138, n. November 2018, p. 421–427, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.052>

OLIVA, Ana L. *et al.* First evidence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from a marine protected area within Argentinean Continental Shelf. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 158, n. June, p. 111385, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111385>

PÉREZ-FERNÁNDEZ, Begoña; VIÑAS, Lucía; BARGIELA, Jesica. Occurrence and toxicological assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in marine sediments under mussel farming influence. **Environmental Science**

and Pollution Research, [s. l.], 2018. Disponível em:

<https://doi.org/10.1007/s11356-018-1737-4>

PORTET-KOLTALO, F. *et al.* Bioaccessibility of polycyclic aromatic compounds (PAHs, PCBs) and trace elements: Influencing factors and determination in a river sediment core. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 384, p. 121499, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121499>

POSTER, Dianne L. *et al.* **Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: A critical review of gas chromatographic (GC) methods**. [S. l.: s. n.], 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0771-0>

RANJBAR JAFARABADI, Ali *et al.* First report of bioaccumulation and bioconcentration of aliphatic hydrocarbons (AHs) and persistent organic pollutants (PAHs, PCBs and PCNs) and their effects on alcyonacea and scleractinian corals and their endosymbiotic algae from the Persian Gulf, Iran. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 627, p. 141–157, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.185>

RICHTER-BROCKMANN, Sigrid; ACHTEN, Christine. Analysis and toxicity of 59 PAH in petrogenic and pyrogenic environmental samples including dibenzopyrenes, 7H-benzo[c]fluorene, 5-methylchrysene and 1-methylpyrene. **Chemosphere**, [s. l.], v. 200, p. 495–503, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.146>

RISTICEVIC, S. **Solid-Phase Microextraction**. [S. l.]: Elsevier, 2012. v. 2
Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.10055-9>

SAJID, Muhammad. Porous membrane protected micro-solid-phase extraction: A review of features, advancements and applications. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 965, p. 36–53, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.02.023>

SAJID, Muhammad; PŁOTKA-WASYLKA, Justyna. Combined extraction and microextraction techniques: Recent trends and future perspectives. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 103, p. 74–86, 2018. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.03.013>

SANTOS, Aldenor G *et al.* A simple , comprehensive , and miniaturized solvent extraction method for determination of particulate-phase polycyclic aromatic compounds in air. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1435, p. 6–17, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.018>

SANTOS, Aldenor G.; DA ROCHA, Gisele O.; DE ANDRADE, Jailson B. Occurrence of the potent mutagens 2- nitrobenzanthrone and 3- nitrobenzanthrone in fine airborne particles. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 1–13, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37186-2>

SANTOS, L. L. *et al.* PCBs occurrence in marine bivalves and fish from Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 154, n. November 2019, p. 111070, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111070>

SANTOS, Leila Oliveira; SANTOS, Aldenor Gomes; DE ANDRADE, Jailson B. Methodology to examine polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) nitrated PAHs and oxygenated PAHs in sediments of the Paraguaçu River (Bahia, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.022>

SANTOS, Wagna Piler Carvalho *et al.* Application of multivariate optimization in the development of an ultrasound-assisted extraction procedure for multielemental determination in bean seeds samples using ICP OES. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 91, n. 2, p. 153–158, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2008.10.001>

SCHADE, Thomas; ANDERSSON, Jan T. Speciation of alkylated dibenzothiophenes through correlation of structure and gas chromatographic retention indexes. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1117, n. 2, p. 206–213, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.079>

SHAHRIMAN, Mohamad Shariff *et al.* Polyaniline-dicationic ionic liquid coated with magnetic nanoparticles composite for magnetic solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. **Talanta**, [s. l.], v.

178, n. July 2017, p. 211–221, 2018. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.023>

SHI, Z. *et al.* Partitioning and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers in Tianjin, China. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 146, n. 2, p. 492–500, 2007. Disponível em:

146, n. 2, p. 492–500, 2007. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.07.009>

SOLA, Maria Claudia R. *et al.* Occurrence of 3-nitrobenzanthrone and other powerful mutagenic polycyclic aromatic compounds in living organisms:

polychaetes. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 1–12, 2020. Disponível

em: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60369-9>

SOTÃO NETO, Basílio M.T. *et al.* Persistent organic pollutants (POPs) and personal care products (PCPs) in the surface sediments of a large tropical bay

(Todos os Santos Bay, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 161, n.

October, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111818>

SOUZA, Hilton M.L. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in superficial

sediments of the Negro River in the Amazon region of Brazil. **Journal of the**

Brazilian Chemical Society, [s. l.], 2015. Disponível em:

<https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150112>

STAUFFER, E. **Gas Chromatography-Mass Spectrometry**. 2. ed. [S. l.]:

Elsevier Ltd., 2013. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382165-](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382165-2.00249-X)

[2.00249-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382165-2.00249-X)

STOUT, Scott A. *et al.* Beyond 16 Priority Pollutant PAHs: A Review of PACs used in Environmental Forensic Chemistry. **Polycyclic Aromatic Compounds**,

[s. l.], 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.891144>

THIÄNER, Jan B.; ACHTEN, Christine. Liquid chromatography–atmospheric pressure laser ionization–mass spectrometry (LC-APLI-MS) analysis of

polycyclic aromatic hydrocarbons with 6–8 rings in the environment. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 409, n. 7, p. 1737–1747, 2017.

Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00216-016-0121-9>

THOMPSON, M; ELLISON, S. L. R.; WOOD, Roger. Quality Assurance

Schemes For Analytical Laboratories. Harmonized Guidelines For Single-Laboratory Validation of Methods of Analysis (IUPAC Technical Report) Harmonized guidelines for single-laboratory -laboratory (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 74, n. 5, p. 835–855, 2002.

TOBISZEWSKI, Marek; NAMIEŚNIK, Jacek. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 162, p. 110–119, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>

VERA CANDIOTI, Luciana *et al.* Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, [s. l.], v. 124, p. 123–138, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.034>

WAGENER, Angela *et al.* Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. **Marine Chemistry**, [s. l.], 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.03.005>

WANG, Ji Zhong *et al.* Trace organic pollutants in sediments from Huaihe River, China: Evaluation of sources and ecological risk. **Journal of Hydrology**, [s. l.], 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.03.012>

WANG, Zhendi; FINGAS, Merv F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 47, n. 9–12, p. 423–452, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00215-7](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00215-7)

WARDLAW, George D. *et al.* Biodegradation preference for isomers of alkylated naphthalenes and benzothiophenes in marine sediment contaminated with crude oil. **Organic Geochemistry**, [s. l.], 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.03.029>

WISE, Stephen A.; SANDER, Lane C.; SCHANTZ, Michele M. Analytical Methods for Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) — A Historical Perspective on the 16 U.S. EPA Priority Pollutant PAHs. **Polycyclic Aromatic Compounds**, [s. l.], v. 35, n. 2–4, p. 187–247, 2015. Disponível em:

<https://doi.org/10.1080/10406638.2014.970291>

WITT, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(95\)00174-L](https://doi.org/10.1016/0025-326X(95)00174-L)

WITTER, Amy E.; NGUYEN, Minh H. Determination of oxygen, nitrogen, and sulfur-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban stream sediments. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 209, p. 186–196, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.10.037>

WU, Huanling; SUN, Binghua; LI, Jinhua. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments/soils of the rapidly urbanized lower reaches of the river Chaohu, China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijerph16132302>

YANG, Chun *et al.* Application of gas chromatography-high resolution quadrupole time-of-flight mass spectrometry in fingerprinting analysis of polycyclic aromatic sulfur heterocycles. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461577>

YANG, Gui Peng. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. **Environmental Pollution**, [s. l.], 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00245-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00245-6)

YANG, Gui Peng; LIU, Xiao Lan; ZHANG, Jian Wu. Distribution of dibenzothiophene in the sediments of the South China Sea. **Environmental Pollution**, [s. l.], 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00020-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00020-7)

YANG, Gui Peng; ZHANG, Zheng Bin. Adsorption of dibenzothiophene on marine sediments treated by a sequential procedure. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.4998>

YANG, Lu *et al.* Dibenzothiophenes and benzonaphthothiophenes in oils, and their application in identifying oil filling pathways in Eocene lacustrine clastic reservoirs in the Beibuwan Basin, South China Sea. **Journal of Petroleum**

Science and Engineering, [s. l.], 2016. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.07.004>

YAZDANFAR, Najmeh *et al.* A Highly Sensitive Dispersive Microextraction Method with Magnetic Carbon Nanocomposites Coupled with Dispersive Liquid–Liquid Microextraction and Two Miscible Stripping Solvents Followed by GC–MS for Quantification of 16 PAHs in Environmental Samples.

Chromatographia, [s. l.], v. 81, n. 3, p. 487–499, 2018. Disponível em:

<https://doi.org/10.1007/s10337-018-3469-5>

YIANTZI, Evangelia; KALOGERAKIS, Nicolas; PSILLAKIS, Eleftheria. Vacuum-assisted headspace solid phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid samples. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 890, p. 108–116, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.05.047>

YUNKER, Mark B *et al.* <Yunker-2002-PAHs in the Fraser R.pdf>. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 33, p. 489–515, 2002.

ZEIGLER, Christian; WILTON, Nicholas; ROBBAT, Albert. Toward the accurate analysis of C 1-C 4 polycyclic aromatic sulfur heterocycles. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 84, n. 5, p. 2245–2252, 2012. Disponível em:

<https://doi.org/10.1021/ac202845x>

ZHAN, Shuie *et al.* Distribution characteristics, sources identification and risk assessment of n-alkanes and heavy metals in surface sediments, Tajikistan, Central Asia. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 709, p. 136278, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136278>

ZHANG, Mingming *et al.* Distribution, sources, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Subei Shoal, China. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110640>

ZHANG, Z. L. *et al.* Phase association of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Minjiang River Estuary, China. **Science of the Total Environment**, [s. l.], 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.09.026>

ZUAZAGOITIA, Daniel; MILLÁN, Esmeralda; GARCIA-ARRONA, Rosa. A

screening method for polycyclic aromatic hydrocarbons determination in sediments by headspace SPME with GC-FID. **Chromatographia**, [s. l.], v. 69, n. 1–2, p. 175–178, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1365/s10337-008-0843-8>

8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA

8.1. ARTIGO PUBLICADO EM PERIÓDICO

Dias, L.C., Bahia, P.V.B., Amaral, D.N., Machado, M.E. **Nitrogen compounds as molecular markers: An overview of analytical methodologies for its determination in crude oils and source rock extracts.** *Microchemical Journal*, v. 157, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105039>

8.2. MANUSCRITO RECOMENDADO PARA PUBLICAÇÃO

Bahia, P.V.B, Nascimento, M.M, Hatje, V, De Andrade, J.B., Machado, M.E. **A micro-scale extraction combined with gas chromatography/mass spectrometry to simultaneous determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles in marine sediments.** Artigo recomendado para publicação no *Journal of Chromatography A* após *major revision*. Em processo de revisão pela revista.

8.3. APRESENTAÇÕES EM EVENTOS

Bahia, P.V.B, Nascimento, M.M, Hatje, V., Duarte, R.D., Machado, M.E. **Determinação de compostos orgânicos sulfurados em sedimentos da Baía De Todos os Santos.** *Congresso Virtual UFBA 2020, Pôster, 18-29 maio 2020.*

Bahia, P.V.B, Nascimento, M.M, Hatje, V., Duarte, R.D., Machado, M.E. **Otimização de procedimento de micro extração sólido-líquido para determinação de hidrocarbonetos policíclicos e heterocíclicos aromáticos**

em amostras de sedimento da Baía de Todos os Santos. Semana Kirimurê 2020, Apresentação Oral, 03 de novembro de 2020.

Bahia,P.V.B, Nascimento,M.M, Hatje, V., Duarte,R.D., Machado,M.E.
Delineamento simplex-centroid na otimização de microextração sólido-líquido para determinação de compostos sulfurados em sedimentos marinhos. XI workshop de Quimiometria, Apresentação Oral, 30 de novembro a 03 de dezembro de 2020.