

Estudo de HPA no Estuário de São Vicente-SP, Brasil utilizando um amostrador cerâmico

Lilian Polakiewicz

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN / CNEN

lpolakie@ipen.br

Evelyn Loures de Godoi

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN / CNEN

egodoi@ipen.br

Pérola de Castro Vasconcellos

Instituto de Química – Universidade de São Paulo

perola@iq.usp.br

Maria Aparecida Faustino Pires

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN / CNEN

mapires@ipen.br

Nilce Ortiz

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN / CNEN

nortiz@ipen.br

Resumo: Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são compostos de grande interesse científico devido a grande ocorrência, persistência, complexidade e propriedades tóxicas. Estes compostos são emitidos principalmente por atividades antrópicas, como a queima de combustíveis fósseis, e seu estudo permite avaliar as principais fontes de contaminação ambiental. Devido a alta hidrofobicidade, os HPA tendem a se associar à partículas suspensas na água e depositar no sedimento. A proposta deste estudo foi estudar a adsorção de HPA em um amostrador cerâmico (AC) composto de diatomito para avaliar a concentração de HPA em água estuarinas antes da sua deposição no sedimento e, assim, identificar as principais fontes de contaminação para o Estuário de São Vicente. Os resultados mostraram que as fontes de contaminação identificadas foram predominantemente de origem pirolítica indicando processos de queima de óleo, carvão e emissões de automóveis e caminhões.

Palavras chave: HPA; Estuário de São Vicente; diatomito.

1. Introdução

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são compostos de grande importância, pois apresentam sérios riscos à saúde humana e para os organismos a eles expostos. O grande interesse e preocupação com relação a estes compostos referem-se a sua alta persistência, grande mobilidade no ambiente e às suas propriedades cancerígenas (Ania et al., 2007; USEPA, 2008). Na natureza, estes compostos não são encontrados separadamente, mas sim como misturas bastante complexas com uma

grande variedade de HPA em diferentes concentrações. A composição e a complexidade das misturas dependem das fontes emissoras (Netto et al., 2000; USEPA, 2003). A utilização humana de produtos derivados do petróleo e a combustão incompleta da matéria orgânica são as principais fontes de HPA (Kim et al., 2008; Vasconcelos et al., 2003) sendo transportados para o meio ambiente por diversas vias (Chen et al., 2007).

As fontes antrópicas de HPA para o ambiente podem ser petrogênicas e/ou pirolíticas. As primeiras incluem produtos derivados diretamente do petróleo como gasolina, diesel, óleos lubrificantes e asfalto. Eles são emitidos diretamente para o ambiente marinho por meio de vazamentos de petróleo ou descarga de água de lastro dos navios (Boonyatumanond et al., 2006). As fontes pirolíticas por sua vez, são geradas por fornos de altas temperaturas e queima incompleta de combustível fóssil (Oros et al., 2007). A deposição atmosférica é considerada uma importante fonte de HPA para a água doce e oceanos (Park et al., 2001; Manoli e Samara, 1999).

Estudos sobre HPA tratam principalmente desses compostos no sedimento e na atmosfera, devido as maiores concentrações encontradas nesses ambientes (Filipkowska et al., 2005). Entretanto pouco tem sido feito com relação ao estudo de HPA em águas oceânicas impactadas pelos portos onde, esses compostos estão biodisponíveis para a fauna e flora aquáticas. Assim, para entender o destino e os efeitos no ambiente se faz necessário determinar suas principais fontes.

Uma das propriedades dos HPA é a hidrofobicidade, desta forma tendem a ficar adsorvidos em partículas do ambiente, seu destino nas águas vai depender do seu comportamento de adsorção (Brion e Pelletier, 2005; Gong et al., 2007).

A partir destas características dos HPA, se propõe estudar a utilização de um amostrador cerâmico (AC) para a adsorção de HPA em águas estuarinas. O amostrador utilizado é constituído por diatomito, um mineral formado por frústulas de algas diatomáceas fossilizadas acumuladas em fundos de lagos ou oceanos (Khraisheh et al., 2004). O diatomito possui propriedades adsorptivas conhecidas como: elevada área específica, alta porosidade, alta capacidade de adsorção e baixo custo. O diatomito é amplamente utilizado em aplicações industriais e estudos de remoção de contaminantes inorgânicos (Wu et al., 2005; Godoi et al., 2006; Khraisheh et al., 2004), porém existem poucos estudos com relação à adsorção de compostos orgânicos.

Os HPA encontrados por meio do uso do AC foram identificados e quantificados visando diferenciar e caracterizar as fontes de emissão antrópica no local de estudo.

2. Metodologia

2.1 Caracterização do sítio Estuário de São Vicente

Para a amostragem foi escolhido o Estuário de São Vicente, localizado na Baixada Santista, nas coordenadas 23°58'52.49''S e 46°23'33.45''O (Figura 1). O local de amostragem é uma área próxima de um mangue, bastante impactada com a ocupação humana de baixa renda e falta de saneamento básico. Na Baixada Santista, está localizado também o Porto de Santos, o maior da América Latina, que pode contribuir com o aumento da poluição regional pelo transporte atmosférico de poluentes e devido às atividades realizadas (lavagem de tanques de navios, refinarias, eventuais vazamentos de petróleo). O Complexo de Cubatão localizado nesta região também é responsável por grande quantidade de emissão de poluentes para a atmosfera e de lançamentos de efluentes de indústrias siderúrgicas e metalúrgicas.

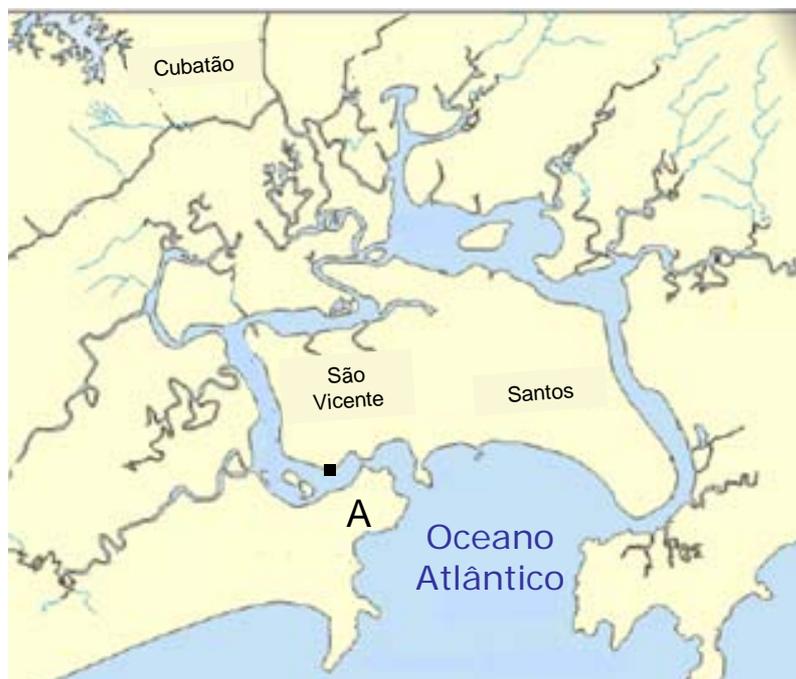


FIGURA 1 – Baixada Santista. (A) ponto de amostragem.

2.2 Confeção do amostrador cerâmico

O AC é composto de 75% de diatomito e 25% de argila bentonita (Godoi et al., 2006). A análise química do diatomito, como recebido da empresa mineradora, revelou 95,6% de SiO_2 e 3,3% de óxidos totais. A bentonita em baixas quantidades confere plasticidade ao diatomito permitindo a conformação em esferas para o preparo do AC sem interferir nas suas propriedades adsorptivas. As esferas obtidas a partir desta mistura foram secas e calcinadas para aumento da resistência mecânica, necessária para utilização em campo. Nas figuras 2(a) e (b) podem ser observadas as micrografias eletrônicas do diatomito em pó e do diatomito após processamento - AC, respectivamente.

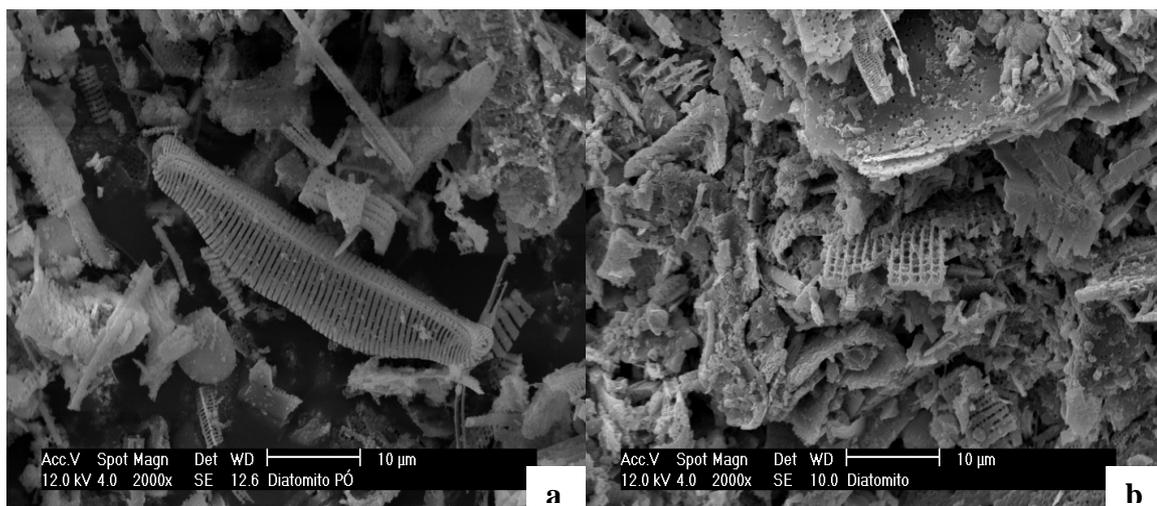


FIGURA 2 – Micrografia do diatomito em pó (a) e após o processamento (b) utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura. Aumento de 2000x.

O diatomito em pó apresenta grande quantidade de frústulas de diatomáceas conservadas, já na figura 2(b) (diatomito processado) as frústulas estão danificadas representando possível aumento de área específica favorável ao desenvolvimento do processo de adsorção.

2.3 Amostragem, extração e análise dos HPA

As amostragens foram realizadas nos meses de janeiro, fevereiro e março de 2007. Foram pesadas 80g de esferas de diatomito sendo em seguida colocadas em bolsa de tela plástica para a obtenção do AC. O amostrador foi fechado e fixado no local de monitoramento por um período de 30 dias à profundidade de 20 cm da superfície. Uma bóia foi presa à corda de amarração para manter a profundidade. Após o período de imersão as esferas de AC coletadas foram colocadas em frasco de vidro previamente limpo, envolvido com folha de papel alumínio e armazenado em temperatura abaixo de 0°C para melhor conservação da amostra ambiental.

Para a extração dos HPA adsorvidos no AC, as esferas passaram por três etapas de extração envolvendo a adição de solvente diclorometano em todas elas: 30 minutos no aparelho de ultra-som, 16 horas em mesa agitadora e novamente 30 minutos no aparelho de ultra-som. Essa metodologia apresentou a maior taxa de extração, quando comparada com outros métodos empregados. O extrato obtido foi concentrado em rotavapor até volume aproximado de 2 mL. O solvente foi totalmente evaporado sob fluxo de nitrogênio. Para o fracionamento, 1 mL de dimetilsulfóxido foi adicionado ao extrato seco. A extração líquido-líquido foi feita utilizando n-hexano para a separação dos n-alcanos e em seguida ciclohexano para a separação da fração dos HPA (Ciccioli et al., 1995).

A fração de HPA foi analisada por cromatografia a gás (Shimadzu GC-17A, Class-GC10) com detector por ionização de chama (GC-FID), utilizando coluna capilar DB-XL BITD (L = 30 m, D = 0.25 mm, d = 0.25 µm) e o volume injetado foi de 6 µL. A temperatura do injetor foi mantida a 280°C e o detector a 300°C. A tabela 1 descreve o programa de temperatura do forno utilizado para quantificação de HPA. O tempo total de análise foi de 40 minutos.

TABELA 1 – Programa do forno do CG para HPA

Nível	Temperatura inicial (°C)	Taxa (°C/min)	Temperatura final (°C)	Tempo (min)
Início	100	-	100	1
1	100	8	280	16,5

A determinação dos compostos foi baseada no tempo de retenção do CG em comparação com uma mistura de solução padrão externo certificado de HPA da SupelcoTM (EPA 610 PAH mix) contendo os seguintes compostos HPA: naftaleno (Naf), acenaftileno (Aci), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Fla), pireno (Pir), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), indeno[1,2,3-cd]pireno (InP), dibenzo[a,h]antraceno (DBA) e benzo[g,h,i]perileno (BPe).

3. Resultados e Discussão

Na tabela 2 são apresentadas as concentrações de HPA obtidas por meio do uso do amostrador cerâmico como material adsorvente e os dados das concentrações encontradas na literatura para amostras de sedimento.

TABELA 2 - Concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em diversos locais.

Local	Variação da concentração (ng g ⁻¹)	Referências
Estuário de São Vicente, São Paulo, Brasil	(∑16HPA) 0,65 – 125,24 (d)	Este estudo
Black Sea	(∑17HPA) 7 - 640 (s)	Readman et al. (2002)
Estuário de Santos e São Vicente, São Paulo, Brasil	(∑23HPA) 22,6 - 68130 (s)	Bícego et al. (2006)
Estuário de Santos, São Paulo, Brasil	(∑12HPA) 79,6 - 15389,1 (s)	Medeiros e Bícego (2004)
Olbia Harbor, Sardinia, Itália	(∑16HPA) 160 - 770 (s)	De Luca et al. (2005)
Lagoa dos Patos, Rio Grande do Sul, Brasil	(∑24HPA) 41 - 11792 (s)	Barbosa (2005)

(d) - diatomito

(s) - sedimento

As concentrações mais altas de HPA no sedimento são esperadas uma vez que os HPA quando em suspensão aquosa, devido ao seu caráter hidrofóbico, tendem a se associar rapidamente à matéria orgânica ou material particulado em suspensão sendo em seguida depositado no sedimento. Desta forma, as análises de HPA presentes na coluna de água devem fornecer concentrações sempre menores.

O amostrador cerâmico se apresenta como uma alternativa para a análise dos compostos HPA presentes na coluna de água, onde estão mais biodisponíveis do que aqueles presentes no sedimento. Além disso, no sedimento, os HPA podem representar uma condição de poluição já não existente na atualidade tendo sido se depositado ao longo dos anos.

A concentração total de HPA variou de 0,6 ng g⁻¹ a 125,2 ng g⁻¹ de peso seco de AC, com média de 15,2 ng g⁻¹. Os compostos benzo(a)antraceno e benzo(k)fluoranteno foram os encontrados em maiores concentrações nos meses de janeiro e fevereiro respectivamente (Tabela 3). Os compostos carcinogênicos (BaA, BbF, BkF) estão em concentrações muito abaixo comparadas com os valores medidos nas amostras de sedimentos encontrado em literatura (51,7 ng g⁻¹; 14,4 ng g⁻¹; 25,5 ng g⁻¹ - respectivas médias). Esse fato pode ser associado à tendência de deposição dos HPA no sedimento. Cerca de 88 % dos HPA detectados apresentam alta massa molecular com 4 a 6 anéis aromáticos (Fla, Pir, BaA, Cri, BbF, BkF, BaP, InP, DBA, BPe). Este perfil foi encontrado nas três amostragens realizadas.

Estes compostos tendem a apresentar maior eficiência no processo de adsorção aumentando suas concentrações na superfície das esferas - AC. Além disso, estes HPA de maior massa molecular tendem a ser mais resistentes à degradação em comparação com os compostos de menor massa molecular (Chen et al., 2007). A presença desses compostos HPA sugere fontes de contaminação pirolíticas com o lançamento destes compostos principalmente para a atmosfera por combustão a altas temperaturas.

Um estudo realizado na Baía de Galveston, Texas (EUA), indica que os HPA do material particulado atmosférico, de maiores massas moleculares podem ser transferidos para a água tornando-se uma fonte significativa destes compostos para o ambiente aquático (Park et al., 2001).

TABELA 3 - Concentração dos HPA no local de estudo (ng.g⁻¹).

Meses	Janeiro		Fevereiro		Março	
	HPA	Média	S.D. ^a	Média	S.D. ^a	Média
Naf	1,1	0,1	nd	...	2,5	0,3
Aci	0,5	0,9	1,7	0,07	2,5	0,4
Ace	Nd	...	nd	...	0,7	0,04
Flu	1,5	0,9	3,1	0,5	2,1	0,4
Fen	6,8	2,2	5,1	0,8	3,4	0,4
Ant	7,2	0,4	18,2	3,7	9,5	0,1
Fla	9,2	0,5	15,8	0,4	12,4	0,01
Pir	18,4	1,2	19,4	23,3	16,1	2,00
BaA	19,8	4,6	125,2	23,3	10,6	0,4
Cri	17,1	1,8	Nd	...	9,7	0,5
BbF	10,6	0,4	20,9	0,1	11,8	0,3
BkF	23,8	2,8	31,5	0,4	21,3	0,3
BaP	12,3	0,4	Nd	...	13,5	3,1
InP	Nd	...	Nd	...	16,1	1,3
DBA	Nd	...	Nd	...	18,7	0,8
BPe	18,9	1,8	40,9	2,6	14,7	0,3
T-HPA ^b	11,3	7,8	28,2	35,7	10,3	6,4
C-HPA ^c	66,5	6,3	177,7	57,4	91,3	4,3

^a S.D.: desvio padrão.

^b T-HPA: soma total dos HPA_(s).

^c C-HPA: soma dos HPA carcinogênicos: BaA, BbF, BkF, BaP, InP, DBA. (Cachot et al. 2006)

nd: não detectado

Para melhor compreender as fontes de HPA para o meio ambiente são calculadas as razões das massas moleculares de hidrocarbonetos isômeros específicos. O conhecimento dessas fontes de HPA é importante para o estudo de seu transporte e destino no meio ambiente (Yunker et al., 2002). Na tabela 4 podem ser observados as razões utilizadas neste trabalho.

TABELA 4 – Valores de referência para as razões entre os HPA.

Razão	Valores	Origem	Referência
Ant/(Ant+Fen)	< 0,1	Petrogênica	Yim et al., 2005
	> 0,1	Combustão	
Fla/(Fla+Pir)	< 0,5	Petrogênica e queima	Yunker et al., 2002
	0,4 - 0,5	Emissões provenientes de carros e caminhões	
	> 0,5	Combustão de querosene, biomassa vegetal e carvão	

As razões Ant/(Ant+Fen) vs Fla/(Fla+Pir) indicaram que os HPA no local de estudo (Figura 3) são originados predominantemente de processos de combustão confirmando a origem pirolítica dos HPA.

Os altos valores para Ant/(Ant+Fen) indicam fontes pirolíticas provenientes de queima de diferentes tipos de carvão, biomassa e óleo bruto. Os valores encontrados para Fla/(Fla+Pir) sugerem que nos meses de fevereiro e março predominaram fontes

provenientes de emissões veiculares, já no mês de janeiro foram encontradas fontes derivadas diretamente do petróleo.

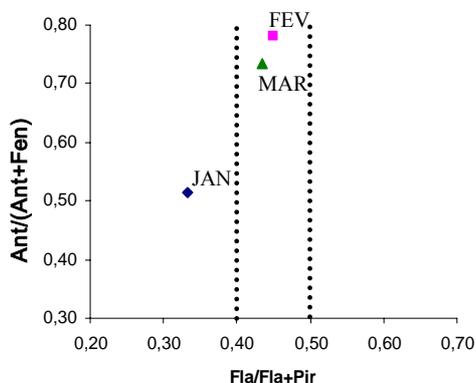


FIGURA 3 - Determinação das fontes de HPA por meio do cálculo dos índices: $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Fen})$ vs $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pir})$ obtidos no Estuário de São Vicente.

Uma vez que foram encontradas baixas concentrações de HPA de 2-3 anéis aromáticos, sugere-se que há uma baixa contaminação de origem petrogênica proveniente do Porto de Santos e de fontes pontuais, como lançamentos de efluentes industriais ou vazamento de petróleo, para o local de amostragem. Entretanto as atividades do complexo de Cubatão, refinarias de óleo e produção de carvão são importantes fontes de contaminação atmosférica, o material particulado (contendo HPA) proveniente destas fontes pirolíticas podem ser posteriormente transferidas para as águas estuarinas.

4. Considerações finais

Os resultados encontrados com o uso do amostrador cerâmico sugerem que o AC pode ser uma forma de avaliar a concentração de HPA na coluna d'água, onde estes compostos estão mais biodisponíveis. Benzo(a)antraceno e benzo(k)fluoranteno, compostos de conhecido potencial carcinogênico, foram encontrados em maiores concentrações. A maior parte dos $\text{HPA}_{(s)}$ encontrados é de alta massa molecular, ou seja, apresentam de 4 a 6 anéis aromáticos. O estudo das fontes de $\text{HPA}_{(s)}$ para o local de monitoramento indicou contribuições predominantemente de origem pirolítica como a emissões da queima de gasolina, diesel e combustão de carvão provenientes da contaminação atmosférica de refinarias e do Complexo de Cubatão.

Referências

- ANIA, C.O.; CABAL, B.; PEVIDA, C.; ARENILLAS, A.; PARRA, J.B.; RUBIERA, F.; PIS, J.J. Effects of activated carbon properties on the adsorption of naphthalene from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, v. 253, p. 5741-5746, 2007.
- BARBOSA, C. D. R. Avaliação dos aportes de hidrocarbonetos à Lagoa dos Patos (RS - Brasil) 2005. Dissertação (Mestrado) – Fundação Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande.
- BÍCEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G. T.; MONTONE, R. C.; SILVA, D. A. M.; LOURENÇO, R. A.; MARTINS, C. C.; SASAKI, S. T.; PELLIZARI, V. H.; WEBER, R. R. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 52, n. 12, p. 1804-1816, 2006.

BOONYATUMANOND, R.; WATTAYAKORN, G.; TOGO, A.; TAKADA, H. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. *Marine Pollution Bulletin*, v. 52, n. 8, p. 942-956, 2006.

BRION, D.; PELLETIER, E. Modelling PAHs adsorption and sequestration in freshwater and marine sediments. *Chemosphere*, v. 61, p. 867-876, 2005.

CACHOT, J., GEFFARS, O., AUGAGNEUR, S., LACROIX, S., LE MENACH, K., PELUHET, L., COUTEAU, J., DENIER, X., DEVIER, M.H., POTTIER, D., et al. Evidence of genotoxicity related to high PAH content of sediments in the upper part of the Seine estuary (Normandy, France). *Aquatic Toxicology*, v. 79 (3), pp. 257-267, 2006.

CHEN, Y.; ZHU, L.; ZHOU, R. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water and sediment from Qiantang River, China. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, p. 148-155, 2007.

CICCIOLI, P., CECINATO, A., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., ZACCHEI, P. and VASCONCELLOS, P.C. The ubiquitous occurrence of nitro-PAH of photochemical origin in airborne particles. *Annali di Chimica*, v. 85, pp.455-469, 1995.

DE LUCA, G.; FURESI, A.; MICERA, G.; PANZANELLI, A.; PIU, P.C.; PILO, M.I.; SPANO, N.; SANNA, G. Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). *Marine Pollution Bulletin*, v. 50, p.1223-1232, 2005.

FILIPKOWSKA, A.; LUBECKI, L.; KOWALEWSKA, G. Polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in different matrices of the marine environment. *Analytica Chimica Acta*, v. 547 (2), p. 243-254, 2005.

GODOI, E. L.; MONJE, C.M.; ORTIZ, N. Diatomite pellets to remove organic dye and lead ions from wastewater discharge. In: EHW'2006 - Environmental and Health World Congress, 2006, Santos.

GONG, Z.; ALEF, K.; WILKE, B.M.; LI, P. Activated carbon adsorption of PAHs from vegetable oil used in soil remediation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 143 (1-2), p. 372-378, 2007.

KHRAISHEH, M.A.M.; AL-DEGS, Y.S.; MCMINN, W.A.M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chemical Engineering Journal*, v. 99, n. 2, p. 177-184, 2004.

KIM, M.; KENNICUTT II, M.C.; OIAN, Y. Source characterization using compound composition and stable carbon isotope ratio of PAHs in sediments from lakes, harbor, and shipping waterway. *Science of the Total Environment*, v. 389, p. 367-377, 2008.

MANOLI, E.; SAMARA, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 18, n. 6, p.417-428, 1999.

MEDEIROS, P.M.; BÍCEGO, M.C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP-Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 49, n. 9-10, p. 761-769, 2004.

NETTO, A.D.P.; MOREIRA, J.C.; DIAS, A.E.X.O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A.S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitratos (NHPAS): uma revisão metodológica. *Química Nova*, v. 23(6), p. 765-773, 2000.

OROS, D.R.; ROSS, J.R.M.; SPIES, R.B.; MUMLEY, T. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in San Francisco Bay: A 10-year retrospective of monitoring in an urbanized estuary. *Environmental Research*, v. 105 (1), p. 101-118, 2007.

PARK, J.S.; WADE, T.L.; SWEET, S. Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmospheric Environment*, v. 35, p. 3241-3249, 2001.

READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J. -P.; CATINNI, C.; MEE, L. D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, v. 44, n. 1, p. 48-62, 2002.

USEPA. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). U.S. Environmental Protection Agency Regions and Office of Solid Waste. Washington, 2008. Disponível em: <http://www.epa.gov/minimize/factshts/pahs.pdf>

USEPA. Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: PAH Mixtures. U.S. Environmental Protection Agency Regions and Office of Science and Technology. Washington, 2003. Disponível em: www.epa.gov/nheerl/publications/files/PAHESB.pdf

VASCONCELLOS, P.C.; CARVALHO, L.R.F.; PIRES, M.A.F.; Zacarias, D.; POOL, C. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 37, p. 3009-3018, 2003.

WU, J.; YANG, Y.S.; LIN, J. Advanced tertiary treatment of municipal wastewater using raw and modified diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 127, p. 196–203, 2005.

OSMANLIOGLU, A. E. Natural diatomite process for removal of radioactivity from liquid waste. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 65, n. 1, p. 17-20, 2007.

YIM, U.H.; HONG, S.H.; SHIM, W.J.; OH, J.R.; CHANG, M. Spatio-temporal distribution and characteristics of PAHs in sediments from Masan Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin*, v. 50, n. 3, p. 319-326, 2005.

YUNKER, M. B.; ROBIE, W. M.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, v. 33, n. 4, p. 489-515, 2002.