

**Avaliação da contaminação e distribuição de POPs em solos  
contaminados da Antártida (Ilha de King George)**

Inês Marçal Margarido Almeida

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia Química**

**Orientadores:**

Professora Margarida Maria Portela Correia dos Santos Romão

Professor João Alfredo Vieira Canário

Doutor Miguel José Martins Caetano

**Júri:**

Presidente: Professora Benilde de Jesus Vieira Saramago

Orientador: Professora Margarida Maria Portela Correia dos Santos Romão

Vogais: Maria Paula Machado de Barros Viana

**Dezembro 2016**



## Agradecimentos

Aos meus orientadores, a professora Margarida Romão Dias, professor João Canário, e ao Dr Miguel Caetano, pela disponibilidade e ajuda ao longo deste trabalho.

Aos funcionários e colegas do IPMA, que me receberam, em especial à Engenheira Cristina Micaelo, que me orientou na parte do trabalho laboratorial, mas também à Isabelina Santos, Clara Lopes e Rute Granja.

Às minhas amigas, as minhas gordas, que sempre me apoiaram durante este percurso, e por final à minha família, que sempre acreditou em mim.



## Índice

Agradecimentos .....	ii
Índice .....	iv
Índice de tabelas.....	vi
Índice de figuras.....	vi
Lista de abreviaturas.....	viii
Resumo.....	xii
Abstract.....	xii
1 - Introdução .....	1
1.1 - POP .....	5
1.1.1 - PCB .....	6
1.1.2 - PAH .....	9
1.2 - Estado da Arte .....	13
1.2.1 – PCB.....	14
1.2.2 - PAH.....	16
1.3 – Remediação de solos contaminados na Antártida .....	18
1.3.1 – PCB.....	19
1.3.2 – PAH .....	22
2 - Análise de POP .....	25
2.1 - Cromatografia .....	25
2.2 - Detetores.....	26
2.2.1 – Detetor de captura de eletrões .....	26
2.2.2 – Detetor de espectroscopia de massa .....	26
3 – Objetivos do trabalho .....	29
4 – Trabalho Experimental .....	31
4.1 – Amostragem .....	31
4.2 - Extração.....	33
4.2.1 - Preparação de reagentes .....	33
4.2.2 - Preparação das amostras de solos.....	33
4.2.3 - Extração PCB.....	33
4.2.4 - Extração PAH.....	35
4.3 - Métodos de análise .....	36
4.3.1 - PCB .....	36
4.3.2 – PAH .....	37
4.4 - Controlo de qualidade.....	39
5 – Resultados e discussão .....	41

5.1 – Concentrações de compostos bifenílicos policlorados - PCB e gama de variação das concentrações totais e de cada congénere.....	41
5.2 – Comparação com dados bibliográficos .....	45
5.4 – Processos de retenção de PCB .....	59
5.5 – Remediação dos solos contaminados com PCB .....	59
5.6 - Concentração de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos - PAH.....	59
5.7 – Comparação com dados bibliográficos .....	63
5.8 – Fontes de contaminação - Razões de isómeros .....	64
5.10 – Amostras mais contaminadas.....	73
5.11 – Remediação dos solos contaminados com PAH.....	74
6 - Conclusões.....	75
7 - Bibliografia .....	77
Anexos .....	I
Anexo I.....	I
Anexo II.....	II
Anexo III.....	IV
Anexo IV .....	X
Anexo V .....	XII

## Índice de tabelas

Tabela 1 - Congéneres analisados e número de átomos de cloro de cada congénere.....	9
Tabela 2 - Compostos PAH analisados, abreviaturas dos nomes, e número de anéis de cada composto .....	13
Tabela 3 - Compostos do padrão deuterado (nome e abreviatura) adicionado às amostras de solos para análise dos PAH e concentração do padrão ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ).....	35
Tabela 4 - Limites de detecção dos diferentes congéneres ( $\text{pg}/\mu\text{L}$ ) .....	37
Tabela 5 - Compostos considerados nas amostras analisadas, tempos de retenção ( $\text{tr}(\text{min})$ ) dos compostos analisados e deuterados na coluna cromatográfica, relação entre compostos a analisar e deuterados utilizados na sua calibração e massa moléculas dos diferentes compostos (MM). .....	38
Tabela 6 - Limite de detecção dos diferentes PAH analisados ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ).....	39
Tabela 7 - Concentrações dos diferentes congéneres e soma destas ( $\text{PCB}_{\text{total}}$ ), em ng de PCB por grama de solo seco. Limites de detecção em $\text{pg}/\mu\text{L}$ .....	41
Tabela 8 - Concentrações de $\text{PCB}_{\text{total}}$ para diferentes locais da Antártida .....	46
Tabela 9 - Presença dos congéneres de PCB estudados em diferentes fluidos Aroclor (“POLYCHLORINATED BIPHENYLS: HUMAN HEALTH ASPECTS,” n.d.).....	47
Tabela 10 - Concentrações dos PAH individuais e de $\text{PAH}_{\text{total}}$ nas amostras analisadas (ng/g de solo seco) .....	60
Tabela 11 - Concentrações de $\text{PAH}_{\text{total}}$ para diferentes locais da Antártida .....	64
Tabela 12 - Valores de razões de PAH e diferentes origens sugeridas conforme o intervalo de valores (Yunker et al., 2002) (Martins et al., 2010) .....	66
Tabela 13 - Origens para as contaminações de PAH das amostras mais contaminadas de acordo com as diferentes razões.....	74
Tabela 14 - Valores das concentrações de congéneres e alturas do espectro utilizadas para cálculo das retas de calibração do equipamento mais sensível.....	II
Tabela 15 - Concentrações dos diferentes compostos em soluções padrão e áreas obtidas, utilizadas para cálculo das retas de calibração dos PAH.....	IV
Tabela 16 - Valores de quocientes entre as concentrações e as áreas dos compostos utilizados no cálculo das retas de calibração.....	V
Tabela 17 - Comparação dos valores de concentrações determinados na primeira extração de cada amostra de solo e numa repetição da extração, com menor quantidade de solo .....	XI
Tabela 18 - Variação percentual das concentrações dos diferentes congéneres obtidos a partir da primeira e segunda extração.....	XI

## Índice de figuras

Figura 1 - Mapa da Antártica (“Map of antartica,” n.d.) .....	1
Figura 2 - Mapa da península antártica (“Swoop Patagonia’s Blog - Map of Antartica,” n.d.) .....	2
Figura 3 - Molécula de bifenil e posições possíveis para os átomos de cloro dos PCB (“Polychlorinated Biphenyls (PCBs) - Chemistry and Behavior,” n.d.) .....	7
Figura 4 - Locais de recolha de amostra de solo (escudos brancos e pioneses vermelhos)(Padeiro, 2014).....	32

Figura 5 - Localização de 79 das amostras de solo analisadas (círculos numerados), zonas de derrame de combustível (vermelho alaranjado) e zonas de despejo de resíduos (castanho claro) .....	32
Figura 6 - Concentrações de PCB <sub>total</sub> dos locais de amostragem #11 ao #38 .....	43
Figura 7 - Concentrações de PCB <sub>total</sub> dos locais de amostragem #41 ao #65 .....	43
Figura 8 - Concentrações de PCB <sub>total</sub> dos locais de amostragem #66 ao #94 .....	43
Figura 9 - Concentrações de PCB <sub>total</sub> dos locais de amostragem #95 ao TR3 .....	44
Figura 10 - Percentagens dos diferentes congêneres presentes nos locais de amostragem #11 ao #38 .....	44
Figura 11 - Percentagens dos diferentes congêneres presentes nos locais de amostragem #41 ao #65 .....	44
Figura 12 - Percentagens dos diferentes congêneres presentes nos locais de amostragem #66 ao #94 .....	45
Figura 13 - Percentagens dos diferentes congêneres presentes nos locais de amostragem #95 ao TR3 .....	45
Figura 14 - Percentagem de peso de cada congêneres em dois fluidos Aroclor(Machemer & Wang, 2007).....	47
Figura 15 - Percentagens dos congêneres nas seis amostras mais contaminadas .....	48
Figura 16 - Percentagens dos congêneres nas amostras de referência (Glaciar de Collins).....	49
Figura 17 - Concentrações de PCB <sub>total</sub> nos locais de amostragem periféricos e nos três locais de amostragem de referência. ....	50
Figura 18 - Percentagens de congêneres de PCB nos locais de amostragem periféricos e nos três locais de amostragem de referência. ....	50
Figura 19 - Concentrações de PCB <sub>total</sub> nos diferentes locais de amostragem e conjuntos de locais cujas proporções de congêneres foram analisadas .....	51
Figura 20 - PCB <sub>total</sub> para o local de amostragem #44 e circundantes .....	52
Figura 21 - Percentagens de congêneres para o local de amostragem #44 e circundantes.....	52
Figura 22 - PCB <sub>total</sub> dos locais de amostragem #14, #15 e TR1, e circundantes .....	53
Figura 23 - Percentagens de congêneres nos locais de amostragem #14, #15 e TR1, e circundantes .	53
Figura 24 - PCB <sub>total</sub> do local de amostragem #71 e circundantes .....	54
Figura 25 - Percentagens de congêneres do local de amostragem #71 e circundantes.....	54
Figura 26 - PCB <sub>total</sub> nos locais de amostragem #84 e #83 e circundantes .....	55
Figura 27 - Percentagens dos congêneres nos locais de amostragem #84 e #83 e circundantes .....	55
Figura 28 - PCB <sub>total</sub> na zona dos tanques chilenos .....	56
Figura 29 - Percentagens de congêneres na zona dos tanques chilenos.....	56
Figura 30 - PCB <sub>total</sub> no local de amostragem I1 e perto deste .....	57
Figura 31 - Percentagens de congêneres no local de amostragem I1 e perto deste .....	57
Figura 32 - PCB <sub>total</sub> nas amostras da zona dos tanques de combustíveis russos .....	58
Figura 33 - Percentagem de congêneres nas amostras da zona dos tanques de combustíveis russos	58
Figura 34 - Percentagem dos compostos com diferente número de anéis (2&3, 4 e 5&6) nos locais #11 a #44 .....	61
Figura 35 - Percentagem dos compostos com diferente número de anéis (2&3, 4 e 5&6) nos locais #45 a #68 .....	62
Figura 36 - Percentagem dos compostos com diferente número de anéis (2&3, 4 e 5&6) nos locais #71 a #94 .....	62
Figura 37 - PAH <sub>total</sub> nas amostras analisadas .....	63
Figura 38 – Razão MM 202 - FL/(FL+PY).....	67
Figura 39 - Origem dos PAH segundo o quociente FL/(FL+PY).....	68
Figura 40 – Razão MM 276 - IN/(IN+BPE) .....	69



Figura 41 - Origem dos PAH segundo o quociente IN/(IN+BPE) .....	70
Figura 42 – Razão MM 178 - A/(A+P) .....	71
Figura 43 - Origem dos PAH segundo o quociente A/(A+P) .....	72
Figura 44 - Scater plot FL/PY vs. P/A .....	73
Figura 45 - Estrutura dos PAH analisados neste trabalho (Reddy, n.d.) .....	I
Figura 46 - Retas de calibração do CB 26 para o equipamento mais sensível .....	III
Figura 47 - Retas de calibração do CB 52 para o equipamento mais sensível .....	III
Figura 48 - Retas de calibração do CB 101 para o equipamento mais sensível .....	III
Figura 49 - Retas de calibração do CB 118 para o equipamento mais sensível .....	III
Figura 50 - Retas de calibração do CB 153 para o equipamento mais sensível .....	IV
Figura 51 - Retas de calibração do CB 138 para o equipamento mais sensível .....	IV
Figura 52 - Retas de calibração do CB 180 para o equipamento mais sensível .....	IV
Figura 53 - Retas de calibração do acetanaftileno .....	VIII
Figura 54 - Retas de calibração do acenafteno .....	VIII
Figura 55 - Retas de calibração do fluoreno .....	VIII
Figura 56 - Retas de calibração do fenantreno .....	VIII
Figura 57 - Retas de calibração do antraceno .....	VIII
Figura 58 - Retas de calibração do fluoranteno .....	VIII
Figura 59 - Retas de calibração do pireno .....	IX
Figura 60 - Retas de calibração do benzo(a)antraceno .....	IX
Figura 61 - Retas de calibração do criseno .....	IX
Figura 62 - Retas de calibração do benzo(b)fluoranteno .....	IX
Figura 63 - Retas de calibração do benzo(k)fluoranteno .....	IX
Figura 64 - Retas de calibração do benzo(e)pireno .....	IX
Figura 65 - Retas de calibração do benzo(a)pireno .....	IX
Figura 66 - Retas de calibração do indeno(1,2,3)pireno .....	IX
Figura 67 - Retas de calibração do dibenzo(a,h)antraceno .....	X
Figura 68 - Retas de calibração do benzo(g,h,i)perileno .....	X
Figura 69 - Retas de calibração do perileno .....	X
Figura 70 - Gráfico scater plot %C.O. vs. CB 26 .....	XII
Figura 71 - Gráfico scater plot %C.O. vs. CB 52 .....	XIII
Figura 72 - Gráfico scater plot %C.O. vs. CB 101 .....	XIII
Figura 73 - Gráfico scater plot %C.O. vs. CB 118 .....	XIV
Figura 74 - Gráfico scater plot %C.O. vs. CB 153 .....	XIV
Figura 75 - Gráfico scater plot %C.O. vs. CB 138 .....	XV
Figura 76 - Gráfico scater plot %C.O. vs. CB 180 .....	XV
Figura 77 - Gráfico scater plot %C.O. vs. PCB <sub>total</sub> .....	XVI

#### Lista de abreviaturas

A – Antraceno

ANA – Acenafteno

ANY – Acenaftileno

ASE – *Accelerated Solvent Extractor*

BA – Benzo(a)antraceno

BAP – Benzo(a)pireno

BBF – Benzo(b)fluorantreno

BEP – Benzo(e)pireno

BKF – benzo(k)fluorantreno

BPE – Benzo(g,h,i)perileno

C – Criseno

CB - congénere

CGL – Cromatografia gás-líquido

CGS – Cromatografia gás-sólido

DBA – Dibenzo(a,h)antraceno

DDT – *Dichlorodiphenyltrichloroethane* - diclorodifeniltricloroetano

DFA – *Diesel Fuel Arctic*

ECD – *Electron Capture Device*

F – Fluoreno

FL - Fluorantreno

GAC – *Granulated activated coal* - Carvão granular ativado

GC – *Gas chromatography* (cromatografia gasosa)

IN – Indeno(1,2,3-cd)pireno

JECFA - Joint Expert Committee on Food Additives

LD – Limite de deteção

LRAT – *Long Range Atmospheric Transport* - transporte atmosférico de longo curso

MS – *Mass Spectrometry* (espectrometria de massa)

P – Fenantreno

PAH – *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*

PAH<sub>total</sub> - Somatório das concentrações dos diferentes PAH

PCB – *Polychlorinated Biphenyl*

PCB<sub>total</sub> - Somatório das concentrações dos diferentes congéneres de PCB

PCDD – *Polychlorinated dibenzo-p-dioxins* – dibenzo-p-dioxinas poli-cloradas

PCDF – *Polychlorinated dibenzofurans* – dibenzofuranos poli-clorados

Per – Perileno

POP – *Persistent Organic Pollutant*

PY – Pireno

SCF - Scientific Committee on Food

SIM - *Selected Ion Monitoring*

tr – tempo de retenção



## Resumo

Neste trabalho foram determinadas as concentrações de poluentes orgânicos persistentes em amostras de solos potencialmente contaminados da ilha de King George, no arquipélago de South Shetland, na Antártida. Foram determinadas as concentrações de PCB e PAH nestes solos.

As concentrações totais de PAH apresentam um máximo de 936 ng por grama de amostra de solo seco. As concentrações de PAH mais elevadas correspondem a locais mais centrais do polo de estações.

No que respeita as concentrações de PCB, as concentrações totais destes compostos apresentaram um máximo de 178 ng de compostos por grama de solo seco. O composto isolado que apresentou maior concentração foi o CB 118, com 77 ng por grama de solo seco.

Verificou-se a existência de focos pontuais de concentrações de PCB elevadas, e que apresentavam padrões de distribuição semelhantes. Estes locais com concentrações elevadas apresentam-se no centro do polo de estações científicas.

## Abstract

The concentrations of some persistent organic pollutants were analyzed in this study. The samples analyzed came from King George Island, South Shetland Islands, in the Antarctic continent. The pollutants whose concentrations in the soils were determined were PCB and PAH.

The total PAH concentrations reached 936 ng per dry soil gram. The samples presenting the highest concentrations of PAH were central to the research facilities site.

The total PCB concentration reached 178 ng per dry soil gram. The single compound whose concentration was greatest was CB 118, presenting 77 ng per dry soil gram in one of the samples.

It was verified that the PCB presented high concentration hotspots, with similar PCB profile. These locals were central to the research facilities camp.

**Keywords:** Antartida, King George Island, PAH, PCB



## 1 - Introdução

O termo “Antártida” é utilizado para referir não só o continente, mas também o oceano circundante. Esta área remota é a mais isolada da atividade humana. (Namies, n.d.)

A Figura 1 e Figura 2 representam dois mapas, representando a Antártida e a península Antártida respetivamente. A ilha em estudo neste trabalho, ilha de King George, encontra-se representada na Figura 2.



Figura 1 - Mapa da Antártica("Map of antartica," n.d.)

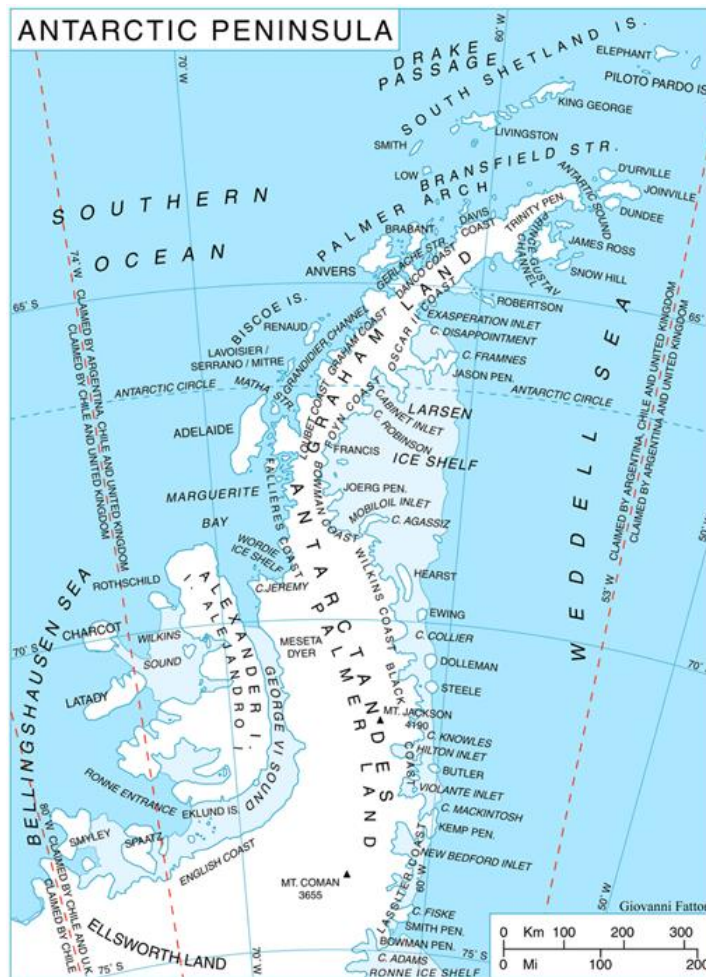


Figura 2 - Mapa da península antártica ("Swoop Patagonia's Blog - Map of Antarctica," n.d.)

Apesar de se tratar de uma localização remota, a Antártida é afetada pela atividade humana, na medida em que esta provoca alterações neste ecossistema único, através da poluição e introdução de espécies não nativas. (Island, Cipro, Bustamante, Taniguchi, & Carmela, 2012) (Namies, n.d.) Cem anos de presença humana no continente antártico conduziu inevitavelmente a contaminações antropogênicas no ambiente, particularmente nos locais desprovidos de neve e gelo. As contaminações estão sobretudo concentradas junto de estações científicas, onde é frequente existirem derrames de combustível, resíduos sólidos e efluentes domésticos. (Webster, Webster, Nelson, & Waterhouse, 2003)

Desde os anos de 1960 que se conhece a presença de poluentes de origem antropogénica na Antártida. Estes compostos teriam atingido o continente através do transporte atmosférico e correntes oceânicas. (Namies, n.d.)

Uma das áreas onde a presença de poluentes tem sido mais extensamente estudada é a península Antártica e as ilhas Shetland do Sul. (Namies, n.d.) (Zhang, Dickhut, Demaster, Pohl, & Lohmann, 2013) O clima nas ilhas e na península é mais moderado do que o que se verifica no continente, sendo no entanto suficientemente agreste para prevenir o crescimento de vegetação de porte superior às



espécies de musgos, líquenes e algas nativos ao continente. (“Geochemistry of soils of King George Island , South Shetland Islands , West Antarctica : Implications for pedogenesis in cold polar regions,” 2004)

A ilha de King George é uma ilha que faz parte do arquipélago das Shetland do Sul, sendo a ilha mais a norte e mais temperada destas. A ilha tem sido uma das mais visitadas e é a mais densamente povoada da Antártida desde a sua descoberta em 1819 por William Smith, numa expedição comissionada pelo rei George II. (Li, 1998) (Martins et al., 2010)

Em finais do século XIX e inícios do século XX, ocorreu um período de intensa exploração das ilhas sub-antárticas, e também o início da atividade de caça baleeira de grande escala, sendo os portos naturais da ilha de King George utilizados pelos navios de caça a baleias e focas. (Martins et al., 2010) Atualmente é na península Antártida que decorrem a maioria das atividades humanas neste continente, atividades estas que incluem o turismo, atividade pesqueira e operações científicas. (Cabrerizo, Tejedo, Dachs, & Benayas, 2016)

A primeira das estações científicas foi estabelecida no porto natural de Admiralty Bay, em 1947, sendo esta área ocupada até aos dias de hoje por estações científicas, e também em outra baía da ilha, a de Potter Cove. A ilha é não só ocupada pela população científica, como por turistas durante o período do verão austral (Martins et al., 2010), cujo fluxo tem aumentado em anos recentes. (Dauner, Hernández, Mac Cormack, & Martins, 2015)

A baía de Potter Cove, local em estudo, foi considerado um ambiente imaculado em estudos anteriores. (Dauner et al., 2015)

Apesar de ser considerada uma das áreas mais pristinas do globo, o aumento das atividades turísticas assim como de operações científicas e atividades de apoio logístico a estas são responsáveis por um aumento de poluentes neste ecossistema frágil. (Curtosi, Pelletier, Vodopivec, & Mac, 2007). Apesar de relativamente recente, a atividade humana no continente antártico têm afetado áreas com a libertação de poluentes como petróleos e derivados e efluentes de esgoto. (Dauner et al., 2015) Poluentes como os compostos orgânicos persistentes (POP's) podem ser originados no decorrer deste tipo de atividades, e têm recentemente sido detetados no ar, solo, plantas e em tecidos animais. (Li et al., 2012) É conhecido o efeito nefasto provocado pelo uso de combustíveis fósseis em equilíbrios ecológicos sensíveis como o que se verifica na Antártida. (Jurelevicius, Alvarez, Peixoto, Rosado, & Seldin, 2012)

As ilhas Shetland do Sul são particularmente vulneráveis à inserção de POP devido quer à sua proximidade com a América do Sul, continente em que a maioria dos países se encontram em desenvolvimento, quer ao aumento do fluxo de turismo e a aumento da atividade científica no continente Antártico. (Rosalinda C Montone et al., 2016)

Devido à sensibilidade da região perante a introdução de poluentes, o Protocolo de Proteção Ambiental começou a ser aplicado em 1998, e declara que todas as atividades levadas a cabo no continente

Antártico devem ser acompanhadas de estudos de monitorização dos seus impactos, de modo a evitar danos irreversíveis. (Dauner et al., 2015)

Não só as atividades humanas são responsáveis pela inserção de poluentes na zona da península Antártica. O transporte atmosférico de longo alcance (Long Range Atmospheric Transport – LRAT) é considerado responsável pelo depósito de poluentes originários de zonas distantes em áreas remotas. (Cabrerizo et al., 2016) (Namies, n.d.)

Os poluentes tendem a acumular-se nesta região do globo, segundo o modelo de destilação global. De acordo com este modelo, regiões no globo com diferentes temperaturas ambientes encontram-se interligadas por correntes atmosféricas e oceânicas de grande escala, correntes que originam um processo de destilação, no qual poluentes volatilizam em regiões temperadas para posteriormente condensarem e acumularem em regiões frias. (Wania & Mackay, 1995) Com base nesta hipótese é possível explicar elevadas concentrações de poluentes em regiões polares. (Wania & Mackay, 1995) Não só as baixas temperaturas verificadas nas ilhas Shetland do Sul favorecem a deposição de POP nos solos, segundo a hipótese de destilação global (Island et al., 2012), mas também a elevada precipitação verificada arrasta os poluentes da atmosfera para o solo e ambiente aquático. (Cabrerizo et al., 2016)

Os poluentes presentes no ar podem sofrer deposição seca ou ser arrastados com a precipitação de chuva ou de neve. Uma vez no solo, os poluentes hidrofóbicos rapidamente adsorvem às partículas de sedimentos. Estes podem ainda ser retidos no gelo glacial, aquando da deposição dos flocos de neve, apenas para serem novamente libertados para a atmosfera aquando do degelo. (Namies, n.d.)

As temperaturas baixas e precipitação elevada que se verificam nas Shetlands do Sul e península Antártica favorecem a deposição de poluentes orgânicos persistentes nos solos, mesmo que estes se encontrem desprovidos da camada de gelo e neve em áreas costeiras e apenas durante algumas semanas por ano, durante o verão austral. (Cabrerizo et al., 2016)

Os principais processos de inserção de POP (poluentes orgânicos persistentes) em território considerado prístino são os fenómenos de cold-trapping, fracionamento e transporte atmosférico de longo curso. (Khairy, Luek, Dickhut, & Lohmann, 2016) No entanto, estações de pesquisa já foram identificadas como fontes pontuais de POP na Antártida. (Khairy et al., 2016)

A presença de poluentes mais voláteis é considerada como resultado do transporte dos poluentes de longas distâncias, enquanto que a presença de poluentes mais pesados pontualmente sugere a origem em fontes de poluição locais. Estas fontes incluem locais de atividade científica, de inceneração de lixo, de consumo de combustível, e de esgotos. As zonas mais contaminadas são ainda as que se encontram associadas a estações científicas mais antigas, onde os solos se encontram contaminados com efluentes de esgoto e derrames de combustível. (Namies, n.d.)

Devido à sua grande área superficial, a neve pode adsorver grandes quantidades de contaminantes, que podem ser libertados durante o processo de envelhecimento desta. (Khairy et al., 2016) Os compostos retidos podem também ser libertados durante o degelo primaveril, passando a estar

disponíveis para bioacumulação pela fauna e flora, e sendo novamente libertados para a atmosfera. (Khairy et al., 2016)

Devido à boa capacidade de retenção de POP da neve, os glaciares são considerados fontes secundárias de POP. (Khairy et al., 2016)

## 1.1 - POP

Os POP são compostos químicos tóxicos que têm efeito adversos na saúde humana e no ambiente. Como podem ser transportados por ar e água, poluentes gerados num país podem afetar pessoas e ambientes distantes do seu lugar de produção. Estes, como o nome indica, persistem durante grandes períodos de tempo no ambiente, e podem ser acumulados e transferidos entre diferentes espécies por meio da cadeia alimentar. Estes compostos são acumulados nos tecidos adiposos de seres humanos e de outros animais, nos quais manifestam as suas propriedades tóxicas. (“Persistent Organic Pollutants: A global Issue, A Global Response,” n.d.) Devido aos seus efeitos adversos, foi assinado a 1 de Maio de 2001 o tratado de Estocolmo, no qual são criadas diretrizes regulamentares para a redução ou até eliminação da produção, uso e descarga de 12 POP. (“Persistent Organic Pollutants: A global Issue, A Global Response,” n.d.) (“What are POPs?,” n.d.)

Estes 12 POP iniciais inseriam-se em três categorias: pesticidas (Aldrin, Clordano, DDT, Dieldrin, Mirex e Toxapenteno), químicos iniciais (PCB-polychlorinated biphenyls e hexaclorobenzeno) e by-products de outros processos industriais (PCDD - dibenzo-p-dioxinas policlorinadas) e PCDF - dibenzofuranos poli-clorados) (“The 12 Initial POPs under the Stocholm Convention,” 2008)

Uma vez que os POP sofrem bioacumulação nos tecidos adiposos, podem ser transportados pelos animais até regiões muito distantes da localização da sua fonte. (“What are POPs?,” n.d.)

Os efeitos que os POP podem ter nos organismos que afetam incluem cancro, alergias e hipersensibilidade, danos ao sistema nervoso central e periférico, efeitos adversos no sistema reprodutor e perturbações no sistema imunológico. (“What are POPs?,” n.d.)

Entre os doze poluentes iniciais, encontram-se os PCB, cuja produção foi proibida, e encontra-se em vigor o plano de reforma de todos os equipamentos elétricos que usem estes compostos, que terminará no ano de 2025. (“Persistent Organic Pollutants: A global Issue, A Global Response,” n.d.)

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – PAH – não sendo listados na Convenção de Estocolmo, são poluentes orgânicos listados como poluentes prioritários pela Comunidade Europeia e pela Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos. (Tobiszewski & Namieśnik, 2012) (“EURL - PAHs,” n.d.) Estes poluentes podem ter origem em processos de combustão incompleta de matéria orgânica. São compostos com propriedades carcinogénicas e mutagénicas nos humanos e tóxicos para todos os organismos vivos. (Tobiszewski & Namieśnik, 2012) (“EURL - PAHs,” n.d.) Devido à persistência destes

compostos no ambiente e aos seus efeitos adversos em seres humanos e animais, podem ser considerados POP.

POP tais como PCB e PAH têm sido detetados por todo o globo, inclusive em regiões antárticas.(Taniguchi et al., 2009)

Apesar dos poluentes terem a possibilidade de ser transportados pela fauna para localizações diferentes do seu ponto de origem, o transporte atmosférico de longo curso e conseqüente deposição de compostos é tido como maior *input* de POP no continente Antártico. Estes compostos ficam retidos em áreas polares onde persistem devido às baixas temperaturas aí verificadas – “*cold trapping*”.(Galbán-Malagón, Cabrerizo, Caballero, & Dachs, 2013)

No entanto, a acumulação destes poluentes nas regiões polares não afeta só esses locais, constituindo ainda um perigo a longo prazo, caso se dê a re-emissão destes compostos para a atmosfera. (Namies, n.d.)

Estudos nos locais de bases abandonadas e em funcionamento identificaram manchas de poluentes persistentes (PAH e PCB) adjacentes a estações científicas, o que sugere contaminação humana.(Zhang et al., 2013)

### 1.1.1 - PCB

#### **O que são**

Os bifenis policlorados (PCB) são compostos orgânicos sintéticos, obtidos a partir da cloração do bifenil, existindo um máximo teórico de 209 congêneres. (Villeneuve, 1997) As propriedades destes congêneres, assim como o seu potencial toxicológico, diferem com o número e posição dos átomos e cloro na molécula. (Kjellerup et al., 2014) Entre 1930 e 1993 estima-se que foram produzidas 1,3 milhões de toneladas de PCB no globo. (Demirtepe, Kjellerup, Sowers, & Imamoglu, 2015) Misturas destes compostos foram utilizadas como fluidos em transformadores e baterias, como fluido hidráulico, como óleo lubrificante e como aditivos em pesticidas e tintas, devido á estabilidade química destes compostos. (R C Montone, Taniguchi, & Weber, 2001) Além de serem produzidos industrialmente para estes fins, também eram subprodutos de processos de produção de solventes e adesivos, de processos de combustão e de emissões de veículos.(Villeneuve, 1997)

Existem dez posições nas quais podem existir átomos de cloro na molécula do bifenil. Compostos com o mesmo número de átomos de cloro são designados por homólogos.(“Polychlorinated Biphenyls (PCBs) - Chemistry and Behavior,” n.d.) A Figura 3 representa uma molécula de bifenil e as posições possíveis para os átomos de cloro.

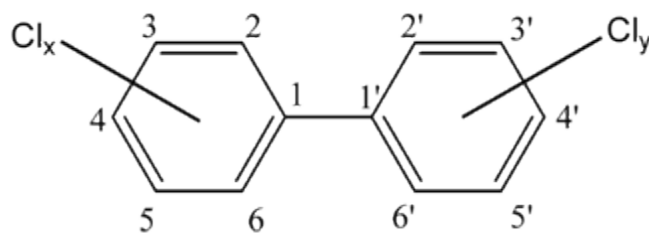


Figura 3 - Molécula de bifenil e posições possíveis para os átomos de cloro dos PCB ("Polychlorinated Biphenyls (PCBs) - Chemistry and Behavior," n.d.)

A persistência destes compostos no ambiente é proporcional ao número de cloros do composto em questão, sendo que o tempo de meia vida varia entre dez dias e ano e meio. ("The 12 initial POPs under the Stockholm Convention," n.d.)

Quantidades elevadas de PCB utilizados em equipamento elétrico antigo encontram-se depositados em enterros em alguns países em desenvolvimento. (Namies, n.d.) Os PCB produzidos em áreas industrializadas sofrem volatilização, processo que elimina os PCB da área na qual foram originados, (Villeneuve, 1997) sendo estes depositados em locais distantes da fonte original. (R C Montone et al., 2001)

### Fontes locais

No que diz respeito à Antártica, devem ser consideradas fontes de PCB's pontuais, como as estações científicas. (R C Montone, Taniguchi, & Weber, 2003) Foi anteriormente considerado que Admiralty Bay era uma área relativamente imaculada, sendo a principal origem dos PCB's contaminantes o transporte atmosférico de longas distâncias. (R C Montone et al., 2001) Considera-se que uma fonte possível de PCB nas localizações das estações de investigação a queima e despejo de resíduos. Foi considerado que seriam estas as fontes dos PCB detetados na ilha de King George. (R C Montone et al., 2003). Também a queima de óleo no passado para geração de eletricidade pode ter originado PCB como subproduto. (Li et al., 2012) (R C Montone et al., 2001).

### Transporte

Apesar da sua produção e uso ter sido proibida na década de 1970, PCB ainda são detetados na fauna Antártica. (Wolschke, Meng, Xie, Ebinghaus, & Cai, 2015) A presença de PCB na Antártida foi inicialmente detetada nos anos 60 e 70. (R C Montone et al., 2003) A deteção de pesticidas clorados e PCB em aves na Antártida, em particular nas espécies geralmente confinadas ao continente (pinguins) confirma a distribuição mundial destes compostos apesar do uso restrito destes. (Taniguchi et al., 2009)

Sob influência da circulação ciclónica, massas de ar do sul do oceano pacífico transitam rapidamente do extremo sul da América do Sul, atingindo facilmente a península Antártica, sendo esta uma hipótese para o mecanismo de transporte de PCB da América do Sul para as ilhas da península Antártida. (R C Montone et al., 2003). É por este meio que se considera o transporte de outros poluentes antropogénicos, e este parece ser o meio de transporte de congéneres mais leves. (considerados abaixo de CB 101) (R C Montone et al., 2003)

A presença e até predominância de PCB mais voláteis na Antártida é devido ao fenômeno de “destilação global”, segundo o qual compostos com diferentes volatilidades são globalmente distribuídos, fracionados e depositados de acordo com a sua volatilidade. Foram detetados PCB em crias de diferentes espécies de pinguins da ilha de King George, sendo que existia uma predominância dos congêneres menos clorados.(Rosalinda C Montone et al., 2016)

Níveis elevados de PCB na atmosfera da ilha de King George foram relacionados com a passagem de uma massa de ar de um sistema frontal sul-americano (R C Montone et al., 2003). As amostras de ar associadas a sistemas frontais apresentavam predominância de congêneres de PCB leves.(R C Montone et al., 2003) Esta associação apoia a teoria do transporte atmosférico dos congêneres mais leves para o continente antártico.

A hipótese de transporte atmosférico foi apoiada com o estudo dos níveis de PCB detetados a norte e a sul da convergência Antártica, que define duas massas de águas distintas, apoiando a teoria de que é a atmosfera, e não a água, o meio de transporte dos PCB para a Antártida.(R C Montone et al., 2003)

Amostras gasosas apresentaram uma predominância de PCB com dois a quatro átomos de cloro, uma presença inferior de PCB com cinco a sete átomos de cloro, e sem quantidades detetáveis de PCB com oito a dez átomos de cloro. Esta distribuição de congêneres, que se verificou na ilha de King George, apoia a hipótese do transporte de longo curso como fonte de PCB. (Khairy et al., 2016)

### **Presença na Antártida**

Os PCB são compostos lipofílicos que se acumulam nos tecidos adiposo, e ao longo da cadeia alimentar, tendo efeitos adversos em todo o ecossistema. (Wolschke et al., 2015)

PCB foram inicialmente detetados nos anos 80 em tecidos de peixes, tecido adiposo de baleia e krill. A partir do ano de 2000 realizaram-se mais estudos da presença de POP na fauna e sedimentos da Antártida.(Namies, n.d.)

Quando em ambiente aquático, os PCB são tóxicos para os peixes, afetando a sua reprodução e mesmo matando-os com concentrações mais elevadas. A sua presença também está associada a problemas de reprodução e a problemas de supressão do sistema imunitário em animais.(“The 12 initial POPs under the Stockholm Convention,” n.d.)

Também os sedimentos são um local de acumulação para os PCB, devido às características hidrofóbicas destes compostos.(Villeneuve, 1997) Apesar da sua produção e uso ser banida, estão a ser conduzidos estudos sobre a sua eliminação neste meio, devido á elevada persistência e capacidade de bioacumulação destes compostos.(Fan, Wang, Fang, Zhu, & Zhou, 2016)

A Tabela 1 resume os congêneres cuja concentração foi determinada e o número de átomos de cloro que cada congénere possui.

Tabela 1 - Congêneres analisados e número de átomos de cloro de cada congêner

Congêner	Número de átomos de cloro
26	3
52	4
101	5
118	5
153	6
138	6
180	7

### 1.1.2 - PAH

#### O que são

Os PAH são uma classe de compostos orgânicos formados por dois ou mais anéis aromáticos unidos, e centenas de diferentes compostos desta classe podem ser formados e libertados no curso de processos de combustão e pirólise, sendo as fontes naturais e antropogênicas de PAH numerosas (Alexander et al., 2008). As fontes antropogênicas incluem a combustão (fonte pirolítica) e derrames de óleo e combustível (fonte petrogênica). Entre as fontes naturais consideram-se vulcões e alguns processos biológicos. (Alexander et al., 2008) (Tobiszewski & Namieśnik, 2012) (Dauner et al., 2015)

Diversas organizações (SCF - Scientific Committee on Food, JECFA - Joint Expert Committee on Food Additives) estudaram o efeito dos PAH nos seres vivos, concluindo que estes são carcinogênicos e genotóxicos, e recomendam que a exposição a estes compostos seja tão pequena quanto possível. Apesar da toxicidade aguda destes poluentes não ser elevada, estudos demonstram toxicidade no sistema reprodutor, imunotoxicidade, potencial carcinogênico e genotoxicidade. (Alexander et al., 2008) (Tobiszewski & Namieśnik, 2012)

PAH com peso molecular elevado, sendo considerados os compostos com peso molecular superior a 202, com 4 a 6 anéis aromáticos, como o fluoranteno (FL), pireno (PY), benzo(a)antraceno (BA), criseno (C), benzo(b,k)fluoranteno, benzo(a,e)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno (IN), dibenzo(a,h)antraceno (DBA), e benzo(g,h,i)perileno (BPE) são frequentemente relacionados com processos de combustão. Os PAH's referidos anteriormente são altamente tóxicos para os organismos devido às suas propriedades carcinogênicas e ao seu potencial mutagênico. (Martins et al., 2010)(Dauner et al., 2015)

Os PAHs não são fabricados, não tendo uso para além de reagentes em experiências e estudos científicos. (Alexander et al., 2008)

#### Fontes

PAH podem ser originados em processos de petrogênese, como a transformação de precursores biogênicos pós-depositivos (Martins et al., 2010) (Lima et al., 2016). A existência de compostos como o naftaleno, o fenantreno e o perileno pode ser associada a fontes naturais. (Dauner et al., 2015)

Apesar da ocorrência natural de PAH em combustíveis fósseis e da sua produção a partir da combustão de matéria orgânica, a atividade antropogênica é o maior responsável pela introdução destes poluentes na natureza. (Curtosi et al., 2007) As fontes de PAH antropogênicas mais relevantes incluem a queima residencial de madeira, carvão e petróleo, assim como processos de inceneração, geração industrial de energia, *cracking* catalítico e a produção de asfalto e coque (Alexander et al., 2008). Estas fontes geram cerca de 80% das emissões anuais de PAH. As fontes móveis consistem na exaustão de motores a *diesel* e gasolina. (Alexander et al., 2008)

PAH de origem pirogênica são emitidos para a atmosfera no gás de escape da combustão ou adsorvidos em partículas igualmente originadas na combustão. A deposição dos PAH nas partículas é dependente da pressão de vapor do PAH em questão, da temperatura ambiente, da concentração do PAH e da quantidade de partículas finas presentes na atmosfera. (Lima et al., 2016)

Quando associados as partículas de fuligem, os PAH são protegidos da degradação atmosférica. (Yunker et al., 2002) Seria esperado que uma partícula de maiores dimensões protegeria melhor os PAH da degradação, ou o seu encapsulamento dentro da partícula, do que simples adsorção superficial. A proteção da degradação dos PAH também se relaciona com a cor da partícula: PAH associados a partículas de cores mais claras são fotogenicamente degradados muito mais depressa do que os associados a partículas mais escuras. Uma vez que a fuligem da queima de madeira se trata de partículas de grandes dimensões e escuras, formam uma matriz que captura e estabiliza os PAH. (Yunker et al., 2002)

Conforme o tamanho dos PAH estes existem em diferentes fases na atmosfera: os PAH com dois e três anéis existem predominantemente em fase gasosa, os PAH com quatro anéis existem em fase gasosa e em fase particulada, e os PAH com cinco ou mais anéis existem predominantemente na fase particulada. (Tobiszewski & Namieśnik, 2012) O tempo de permanência na atmosfera e distância percorrida são dependentes do tamanho da partícula a que os poluentes se encontram associados e das condições climáticas. Os PAH podem sofrer uma série de reações enquanto na atmosfera. A mais importante entre os PAH adsorvidos é a reação entre estes e gases oxidantes, como NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e SO<sub>3</sub>, e a oxidação fotolítica provocada pela luz solar. É este último o processo mais importante para a degradação de PAH adsorvidos em partículas atmosféricas. (Alexander et al., 2008) (Tobiszewski & Namieśnik, 2012) A oxidação fotolítica pode ainda ocorrer quando os PAH se encontram em meio aquático. (Tobiszewski & Namieśnik, 2012)

Apesar de serem compostos resistentes, são suscetíveis de sofrerem degradação biológica, tendo esta sido verificada em diferentes locais nas ilhas de Shetland do Sul (Cabrerizo et al., 2016). Estes compostos podem também sofrer degradação fotogênica mesmo quando adsorvidos em sedimentos. (Yunker et al., 2002)



Uma vez que uma das fontes de PAH é o derrame acidental e fugas de combustível, será pertinente referir o combustível de uso mais comum no local em estudo.

O derivado de petróleo mais utilizado na Antártida é Diesel Fuel Arctic (DFA), que contém aromáticos semi-voláteis, como o naftaleno, entre outros aromáticos, alquilados ou não. De notar que a porção alquilada diminui com a degradação por meio de bactérias, que causam a perda total dos substituintes alquilos dos compostos por meio de processos abióticos de foto-oxidação. (BiCEGO, WEBER, & ITO, 1996) (Dauner et al., 2015) O DFA possui até 35% de PAH com propriedades mutagénicas, ecotóxicas e carcinogénicas. (Jurelevicius et al., 2012) A emissão de PAH é independente da existência de compostos aromáticos no combustível original, se bem que a queima de combustíveis alifáticos originam menos compostos do que a queima de combustível rico em aromáticos. (Lima et al., 2016)

Contaminações ricas em PAH de dois e três anéis são usualmente associadas a derrames de DFA, na qual estes compostos são abundantes. (Prus, Fabiańska, & Łabno, 2015) (Rosalinda C Montone et al., 2016)

### **Transporte**

O tamanho das partículas a que os PAH se adsorvem afeta a sua disseminação: quanto menor a partícula, maior a distância que esta pode viajar, e por isso maior a distância entre o local de deposição do poluente do local de origem. (Lima et al., 2016) A sua resistência aos processos de degradação permite a esses poluentes sofrer transporte atmosférico de longo curso. (Stortini et al., 2009)

Os PAH emitidos para a atmosfera são sujeitos a fenómenos de transporte de curto e longo curso, e são removidos da atmosfera por deposição a seco ou por lavagem do ar nos solos e massas de água. À superfície da água, estes poluentes podem ser volatilizados, fotolisados, biodegradados e agregados a partículas e sedimentos, ou sofrerem acumulação em organismos aquáticos. (Alexander et al., 2008)

Ainda existe controvérsia sobre a magnitude do transporte de materiais pirolíticos a grande distância que possam contribuir para os hidrocarbonetos presentes nos sedimentos antárticos. (BiCEGO et al., 1996)

### **Presença na Antártida**

PAH são compostos muito disseminados no ambiente, mesmo em regiões remotas. (Lima et al., 2016) Em locais como os polos, a presença de PAH é um indicador usual da contaminação com fontes antropogénicas. (Stortini et al., 2009)

PAH no ambiente Antártico estão usualmente associados a atividades locais, e provêm do petróleo e seus subprodutos, cujos derrames acidentais libertam misturas complexas de PAH para o ambiente, e resultantes do uso de combustíveis fósseis para satisfazer a necessidade de transporte e energia para as estações científicas. (Rosalinda C Montone et al., 2016) (Martins et al., 2010) A presença destes compostos pode ser utilizada para determinar o histórico de atividades humanas no continente antártico. (Martins et al., 2010)

A maioria das estações científicas no continente antártico encontram-se em áreas costeiras. No abastecimento destas estações com combustível é possível a ocorrência de derrames, uma fonte antropogénica de hidrocarbonetos, que incluem os PAH. (Dauner et al., 2015) Uma outra fonte de poluentes considerada a principal fonte de PAH em Admiralty bay são os processos de combustão e os efluentes de esgoto.(Martins et al., 2010)

Análises aos níveis de PAH em Admiralty Bay permitiram concluir que estes aumentaram nos últimos 30 anos, o que reflete o aumento do consumo de combustíveis fósseis na área, consumo este que traduz o aumento da população humana que ocupa a baía. (Martins et al., 2010) Análises aos pares de isómeros dos PAH permitiram concluir que a maioria dos PAH de maior massa molecular foram originados por fugas de derivados de petróleo, por combustão de biomassa e por efluentes de esgoto.(Martins et al., 2010)

Foi detetada a presença de PAH em diversas espécies de pinguins da ilha de King George, existindo uma predominância de naftaleno e alki-naftaleno, constituintes predominantes do DFA. (Rosalinda C Montone et al., 2016)

Em termos de degradação por micro-organismos. PAH mais pesados são menos suscetíveis de serem degradados por organismos do que os PAH com 2 e 3 anéis aromáticos, em particular na Antártida, onde as baixas temperaturas influenciam a taxa de degradação.(Martins et al., 2010)

Os diferentes compostos PAH analisados neste trabalho, as suas abreviaturas e o número de anéis de cada composto encontram-se resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Compostos PAH analisados, abreviaturas dos nomes, e número de anéis de cada composto

Composto	Abreviatura	Número de anéis
Acenaftileno	ANY	Dois
Acenafteno	ANA	
Fluoreno	F	
Fenantreno	P	Três
Antraceno	A	
Fluoratreno	FL	
Pireno	PY	
Benzo(a)antraceno	BA	Quatro
Criseno	C	
Benzo(b)fluoranteno	BBF	
Benzo(k)fluorantreno	BKF	
Benzo(e)pireno	BEP	
Benzo(a)pireno	BAP	
Perileno	Per	
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	IN	
Dibenzo(a,h)antraceno	DBA	Cinco
Benzo(g,h,i)perileno	BPE	Seis

Uma imagem com as estruturas das diferentes moléculas analisadas neste trabalho encontra-se no anexo I.

## 1.2 - Estado da Arte

O estudo da concentração das duas famílias de poluentes em estudo neste trabalho já foi parcialmente realizado, em solos, no ar e em amostras de tecidos de animais, quer em diferentes localizações da ilha de King George, quer em diferentes ilhas do arquipélago.

Em estudos anteriores foram verificadas concentrações de PAH e PCB em sedimentos marinhos de locais adjacentes a estações científicas, o que foi considerado resultante de contaminações locais e não de contribuições de regiões mais temperadas devido ao transporte atmosférico de longo curso. (Negri, Burns, Boyle, Brinkman, & Webster, 2006)

### 1.2.1 – PCB

Os PCB foram detetados no ar, na água, em solos, em sedimentos marítimos e em organismos vivos da Antártida.

#### 1.2.1.1 – Ar e água

Foram obtidas amostras de ar perto da estação científica brasileira, no verão austral de 1995/1996. Foram determinadas as concentrações em PCB, contabilizando dez congêneres. (R C Montone et al., 2003) Estas atingiram um máximo de 33,2 pg/m<sup>3</sup>. Os congêneres mais leves, CB 101 e abaixo, representavam 66,7% do total de PCB. (R C Montone et al., 2003)

O ar na ilha de King George foi analisado em busca de PCB, sendo que as concentrações obtidas para a soma total dos diferentes congêneres se encontrava entre 1,66 e 6,50 pg/m<sup>3</sup> de ar. (Li et al., 2012) Verificou-se ainda uma predominância dos PCB di, tri e tetra clorados face aos restantes. (Li et al., 2012) Apesar de se considerar a hipótese de que a fonte dos PCB seja o transporte de longo curso de outras regiões, a concentração destes compostos é mais elevada nas amostras recolhidas perto de estações de pesquisa, o que pode implicar uma fonte local de PCB nas estações. (Li et al., 2012)

Foi ainda analisada água de seis lagos em Terra Nova Bay para o estudo da presença de POP derivada do degelo de neve durante a primavera e verão austral. As amostras foram recolhidas no verão austral 2011-2012. As concentrações de PCB variaram entre 46 e 143 pg/L. (Vecchiato et al., 2015) Foram igualmente analisados sedimentos dos lagos, cujas concentrações de PCB variaram entre 10 e 634 pg/g. (Vecchiato et al., 2015) Por não se ter verificado uma variação estatisticamente significativa nos valores obtidos no início e no fim da época de degelo, foi concluído que as concentrações de PCB refletiam os *inputs* de transporte de longo curso e de aves migratórias. (Vecchiato et al., 2015)

Amostras de ar e neve foram recolhidas durante a primavera austral, onde foram analisados 29 congêneres de PCB. (Khairy et al., 2016) As concentrações de PCB na neve derretida variaram entre 300pg/L e 1100pg/L, e a concentração nas partículas recuperadas da neve variaram entre 78 pg/L e 860 pg/L. (Khairy et al., 2016) Em amostras de ar as concentrações de PCB variaram entre 5,4 pg/m<sup>3</sup> e 16 pg/m<sup>3</sup>. (Khairy et al., 2016) A concentração de PCB na fração particulada do ar analisado variava entre 2,1 e 5,2 pg/m<sup>3</sup>. (Khairy et al., 2016)

O PCB mais abundante numa amostragem de ar foi o congénere 11. (Khairy et al., 2016) Este congénere não faz parte de nenhuma mistura Aroclor, no entanto encontra-se presente em tintas e pigmentos. (Khairy et al., 2016) Também pode ser gerado a partir da degradação de congêneres mais clorados, como os PCB 77, 12 e 169. (Khairy et al., 2016) Foi assumido que o congénere 11 é emitido por fontes locais, provavelmente estações de pesquisa. (Khairy et al., 2016)

### *1.2.1.2 – Solos e sedimentos*

Foram determinados os níveis de PCB em sedimentos marinhos de Admiralty Bay, na ilha de King George. Foram recolhidas amostras superficiais de sedimentos no verão austral de 1993/1994. Foram determinadas as concentrações de 13 congêneres, tendo as concentrações totais variado entre 0,85 e 2,47 ng/g de sedimentos secos. O congêneres predominante nas amostras de sedimento estudadas foi o CB-52. (R C Montone et al., 2001)

Foram igualmente encontradas concentrações de PCB entre 0,003 e 0,35 ng/g de solo seco em sedimentos marinhos recolhidos ao longo da costa ocidental da península Antártida ocidental. A concentração de PCB na água contida nos sedimentos variou entre 0,06 e 3,4 µg/L. (Zhang et al., 2013)

### *1.2.1.3 – Organismos vivos*

Foram recolhidas amostras de tecidos adiposos de diferentes espécies de aves em Admiralty Bay na ilha de King George, no verão austral de 1997-1998. As concentrações de PCB nas diferentes espécies variaram entre 19.720 e 256 ng/g de lípido. Este estudo também reportou a presença de PAH nas amostras analisadas, com a presença maioritária de naftaleno e seus alquilados. Esta presença é consistente com a composição rica em naftaleno e seus alquilados presente no combustível utilizado na antártida: DFA. (Taniguchi et al., 2009)

Foram analisadas amostras de focas na ilha de King George, nas quais o total de PCB variou entre 154 e 523 ng/g de lípido. (Island et al., 2012)

Concentrações de PCB em tecidos lipídicos de espécies benthicas entre 0,84 ng/g e 10,3 ng/g de lípido (Zhang et al., 2013) O local com a concentração mais elevada tratava-se de uma zona próxima de uma estação onde fluidos Aroclor podem ter sido utilizados e perto do local do afundamento de um navio. (Zhang et al., 2013)

Foram analisadas amostras de tecidos de peixe, pinguim e skua obtidos na ilha de King George, na península de Fildes, no verão austral de 2010-2011. A soma de PCB variou entre 32,2 e 191 µg/g de peso seco para o peixe, 91,8 e 3370 µg/g de peso seco para os pinguins e 7090 e 85.800 µg/g de peso seco para a skua. (Wolschke et al., 2015)

Amostras de sangue de petréis gigantes nos locais de nidificação nas ilhas de Livingstone e Elefante, o mesmo arquipélago da ilha de King George sendo detetada a presença de um total de PCB (81 congêneres) com concentrações entre 2,14 e 21,55 ng/g de amostras de sangue. (Colabuono et al., 2016) As amostras foram recolhidas no início dos verões austrais de 2011 e 2012. (Colabuono et al., 2016)

Foram ainda recolhidas amostras de tecido adiposo de pinguins em Admiralty Bay, na ilha de King George, nos verões de 2005/2006 e 2006/2007. As amostras apresentaram concentrações de PCB entre 114 e 1115 ng/g de tecido, e concentrações de PAH entre 60,1 e 238,7 ng/g de tecido. (Rosalinda C Montone et al., 2016)

## 1.2.2 - PAH

Os PAH foram detetados na água, em solos, em sedimentos marítimos e em organismos vivos da Antártida.

### 1.2.2.1 – Água

Estudos acerca das contaminações por PAH foram previamente feitos para as águas de Admiralty Bay, uma vez que nessa se localizavam bases científicas cuja eletricidade é fornecida por geradores a *diesel*, e onde se verificava um aumento do tráfico de barcos motorizados nos meses de verão.(BiCEGO et al., 1996)

O conteúdo de PAH totais foi medido para a água de superfície de Admiralty Bay, nos verões de 1989, 1990, 1992 e 1993, tendo os valores variado entre 0,05 e 8,86 µ/l, que não foram considerados sinais de *inputs* alarmantes de PAH. Os compostos identificados eram típicos de ambientes marinhos com pequenos *inputs* de hidrocarbonetos provenientes de petróleo. (BiCEGO et al., 1996) O método de análise nesta determinação foi a espectrofluorometria.(BiCEGO et al., 1996)

### 1.2.2.2 – Solos e sedimentos

Em janeiro de 1997 foram obtidas amostras de solos, sedimentos, tapetes microbianos e águas superficiais e subterrâneas recolhidas na proximidade de uma estação removida durante o verão austral de 1993/1994 – Vanda Station, localizada perto do lago Vanda, em Victoria Land. (Webster et al., 2003) Esta operação de amostragem foi acompanhada pela remoção de solos considerados demasiado contaminados em análises anteriores. Verificaram-se contaminações de hidrocarbonetos totais superiores a 400 ng/g em dois locais, perto de locais de manuseamento de combustível. Verificou-se que os compostos migravam no solo até ao limite da barreira do *permafrost*. (Webster et al., 2003) Estes resultados demonstram a permanência que este tipo de compostos têm no solo, assim como a sua mobilidade, reforçando que este tipo de compostos devem ser sujeito a um controlo restrito.

Sedimentos recolhidos em 2013 em diferentes locais de Admiralty Bay, na ilha de King George. Não tendo sido reportadas concentrações de PAH, foram calculados diferentes índices que permitem concluir que a origem dos hidrocarbonetos presentes nestes locais têm origem em derrames de combustíveis fósseis e derivados destes, não sendo originados por processos naturais do ambiente antártico. (Prus et al., 2015)

Foram ainda analisadas amostras de solo e de vegetação de diferentes ilhas do arquipélago de South Shetland (Deception, Barrientos, Livingstone e Penguins) para a presença de carbonos alifáticos e PAH. (Cabrerizo et al., 2016) As razões entre as concentrações dos compostos analisados permitiram concluir que é possível que exista uma fonte biogénica de PAH na Antártida. PAH leves, com 4 e 3 anéis, eram os que dominavam o perfil de concentrações. (Cabrerizo et al., 2016) As concentrações de PAH variaram entre 4-44ng/gdw, 9-99 ng/gdw, 54 ng/g peso seco e 66 ng/g peso seco para as ilhas

antes referidas, respetivamente. (Cabrerizo et al., 2016) Solos e vegetação das ilhas Deception, Livingstone Barrientos Penguins, ilhas do arquipélago de South Shetland, tal como a ilha de King George, recolhidos em 2009 e 2011 foram analisados, determinando-se o seu conteúdo em PAH. Na zona entre marés os valores de PAH variaram entre 4 e 99 ng/g de solo seco. (Cabrerizo et al., 2016) Os compostos mais leves, com 3 e 4 anéis representavam ~60% dos compostos detetados. (Cabrerizo et al., 2016)

Amostras de solos da zona entre-marés de ilhas do arquipélago South Shetland apresentaram concentrações de PAH superiores a amostras de solo de zonas mais interiores, o que suporta a hipótese de fontes de hidrocarbonetos antropogénicas, como contaminações petrolíferas, originadas por derrames e fugas durante operações com barcos. (Cabrerizo et al., 2016)

Foi também analisada a presença de PAH em amostras de solo da península e baía de Potter Cove, recolhidos no verão de 2004 e 2005. Neste estudo foi considerada a profundidade das amostras analisadas, assim como do ano em que estas foram recolhidas. Verificou-se uma variação nas concentrações de 12 a 253 ng/g em 2005 e 162 a 1182 ng/g em 2004 para uma profundidade de 75 cm, e concentrações de 36 a 1908 ng/g para 2005 e 28 a 312 ng/g em 2004 na superfície. (Curtosi et al., 2007) Foi sugerido que teria ocorrido lixiviação dos PAH devido à precipitação, o que explicaria a alteração dos valores verificados. (Curtosi et al., 2007)

Amostras de sedimentos marinhos de Potter Cove, recolhidas durante o verão de 2010-2011 e foram determinadas concentrações de PAH totais nos sedimentos da baía que variavam entre 12,05 e 210,02 ng/g. (Dauner et al., 2015) A concentração de PAH leves (2 e 3 anéis) variava entre 5,53 e 45,15 ng/g, a concentração total de PAH pesados (com 4 anéis e acima) variava entre 0,62 a 35,99 ng/g nos sedimentos da baía de Potter Cove. A fonte considerada mais provável para origem dos contaminantes detetados foi o tráfego marítimo. (Dauner et al., 2015)

Sedimentos em Admiralty Bay cujas razões de pares de PAH foram analisados permitiram concluir que 67% destes eram originados por combustão de biomassa e carvão e 33% seriam originadas pela queima de petróleo e seus derivados, e não se encontraram contribuições de petróleo por queimar. (Martins et al., 2010) Foram ainda recolhidos cores de sedimentos marinhos obtidos em Admiralty Bay recolhidos durante o verão austral de 2005/2006. As concentrações mais elevadas de PAH atingiram os 454,9 ng/g, no entanto cerca de 78% das amostras analisadas apresentavam concentrações inferiores a 30 ng/g. As concentrações mais elevadas foram encontradas nas porções correspondentes aos últimos 30 anos. (Martins et al., 2010)

### *1.2.2.3 – Organismos vivos*

Foram analisadas amostras de tecido adiposo de diferentes espécies de pinguins, durante o verão de 2005-2006 e 2006-2007 em Admiralty Bay, na ilha de King George. Foram detetadas concentrações de PAH de 60,1 a 238,7 ng/g de tecido seco. (Rosalinda C Montone et al., 2016) A distribuição de PAH nas diferentes espécies era idêntica, apresentando concentrações mais elevadas de naftaleno e da sua versão alquilada, compostos constituintes do DFA. (Rosalinda C Montone et al., 2016)

### 1.3 – Remediação de solos contaminados na Antártida

O ecossistema antártico é caracterizado por uma estrutura excepcionalmente simples e não existem mecanismos de eliminação dos poluentes, pelo que até uma pequena quantidade de poluente poderá ter um impacto significativo em toda a fauna e flora. (Namies, n.d.)

O *permafrost*, que consiste numa camada de solo sub-superficial que se encontra permanentemente gelada, consiste numa barreira natural à migração de poluentes, tendo uma baixa permeabilidade a estes e diminuindo a sua migração descendente. (Curtosi et al., 2007) o que significa que os poluentes têm maior facilidade em serem lixiviados pela chuva e pelo degelo para ambientes aquáticos. (Namies, n.d.)

Quando em ambientes aquáticos, os poluentes, compostos hidrofóbicos, adsorvem em partículas de sedimentos que podem ser novamente incorporados na cadeia alimentar pela ação de organismos aquáticos. (Namies, n.d.)

Quer os poluentes se encontrem no solo, no gelo, ou em sedimentos aquáticos, a hipótese de volatilização e emissão para a atmosfera transforma estes locais em fontes secundárias de poluentes. (Namies, n.d.)

Uma vez que estes compostos se encontram aprisionados no gelo e na neve, é possível que o degelo primaveril influencie a quantidade destes componentes encontrada em massas de água. Esta hipótese tem o nome de “Pulso Primaveril” e é necessário mais estudos sobre o degelo, de modo a que sejam obtidos modelos que caracterizem o transporte de compostos poluentes da neve e do gelo para outros meios. (Namies, n.d.)

Os fatores determinantes para a distribuição de poluentes orgânicos persistentes são a temperatura, a degradabilidade química do componente, localização e quantidade da descarga do poluentes e as suas características físico-químicas. (Wania & Mackay, 1995) A quantidade de poluente que se pode encontrar em cada solo varia ainda com a natureza deste solo. (Namies, n.d.)

É conhecida a migração de partículas de solo na zona de solo que sofre ciclos de congelação e degelo, na qual as partículas de maior dimensão ascendem e as de menor dimensão afundam no solo. Sabe-se que os poluentes são mais facilmente adsorvidos na superfície das partículas de menor dimensão. (Namies, n.d.)

A possibilidade de volatilização dos poluentes para a atmosfera, o perigo de contaminação dos ambientes marinhos e lacustres existentes e a inserção dos poluentes na cadeia alimentar, com a possibilidade de ter efeitos severos na fauna, urge o estudo de meios de limpar as áreas poluídas, em particular as que se devem a fontes locais, onde a concentração de poluentes será mais elevada.



### 1.3.1 – PCB

Sabe-se que a de-clorização de um congénere de PCB diminui a sua toxicidade. (Demirtepe et al., 2015)

Várias tecnologias foram utilizadas no passado para remediar solos contaminados com PCB, entre as quais inceneração, despejo em aterro, desadsorção térmica, extração com solvente, oxi-redução química, bioremediação e fitoremediação, técnicas com diferentes taxas de sucesso. (Fan et al., 2016)

Atualmente existem três tipos de soluções de remediação: tratamento químico, que é agressivo, rápido, simples de usar e aplicável *in situ*. A outra opção é a remediação electroquímica, uma solução simples, segura e flexível, que permite a remoção de PCB numa gama ampla de meios contaminados. (Fan et al., 2016) A última técnica é a bio-remediação dos solos contaminados. (Demirtepe et al., 2015)

#### 1.3.1.1 – Tratamento químico (Fan et al., 2016)

Estes tratamentos podem incluir a lavagem dos solos com solventes *ex situ*. Recentemente tem sido estudada a ação de surfactantes não-iónicos e de bio-surfactantes. São necessários passos adicionais de reciclagem e eliminação dos fluidos de lavagem que contêm uma concentração elevada da PCB. A degradação por radiação ultra-violeta e tecnologia de foto-catálise com  $\text{TiO}_2$  têm sido aplicada para tratar o eluído do solo, sendo consideradas tecnologias promissoras quando associadas à lavagem extrativa dos solos.

Outro tipo de tratamento químico envolve a de-clorização redutiva com base em  $\text{Fe}^0$ . O uso de nano-partículas tem ganho popularidade devido à sua alta reatividade, consequência da elevada área superficial apresentada por estas partículas. Os PCB podem ser de-halogenados por dois mecanismos diferentes: *hydrogenolysis* e eliminação redutiva. No entanto estas partículas sofrem reações de auto-redução ou através da reação com água nos solos, diminuindo a sua disponibilidade para a de-clorização. O uso de catalisadores bi-metálicos pode diminuir a ocorrência destas reações indesejáveis. Apesar desta desvantagem, esta técnica provou ser eficaz em várias escalas de teste. É importante referir que este tipo de solução com nano-partículas é fortemente influenciada pela natureza do solo a tratar: pH, conteúdo em matéria orgânica e humidade do solo podem afetar as reações de remoção de cloro e também afetar o processo de degradação do catalisador. As nano-partículas utilizadas têm a desvantagem de tenderem a formar agregados, sendo necessária a sua estabilização. Estratégias para tal recorrendo a polímeros encontram-se em estudo.

Outra estratégia de remediação de PCB são os processos de oxidação avançados. Estes podem ser baseados nas reações de Fenton ou na degradação de PCB com base na oxidação de persulfatos. Em ambas as técnicas existe a formação de um radical de oxigénio que irá reagir com o PCB.

#### 1.3.1.2 – Remediação com tecnologias electro-cinéticas (Fan et al., 2016)

Esta tecnologia consiste na aplicação direta de uma corrente elétrica em elétrodos para induzir fenómenos de transporte: a electromigração de iões em solução, a electro-osmose de fluido entre os poros do solo, e a epectro-*phoresis*, o movimento de partículas no fluido. Este processo também foi aplicado na remediação de solos contaminados com PAH.

O uso desta tecnologia sem associação a outras técnicas é ineficaz, devido à forte adsorção de PCB nos solos. Por esta razão, o método electro-cinético é usualmente acoplado a outras técnicas nos diferentes estudos.

A acoplação com oxidação química reduz a dificuldade de transporte de reagentes de oxidação em solos com baixa permeabilidade, no entanto gera um problema de acidificação junto do ânodo e de alcalinação junto do cátodo, que necessitam de regulação de pH.

Os métodos eletro-cinéticos também podem ser acoplados com nanotecnologia, onde a mobilidade das nano-partículas em solos com pouca permeabilidade é aumentada.

Podem ainda ser utilizados para auxiliar a remediação microbiológica. Na remediação microbiológica os organismos consomem PCB como fonte de energia. Este tipo de degradação tem a vantagem de ser um método *in situ*, não necessitando de escavação e transporte. A associação destes dois métodos provou ter efeitos positivos na remediação de solos heterogéneos e com baixa permeabilidade, onde outros tratamentos não podem ser aplicados. No entanto as sinergias resultantes da acoplação destas duas tecnologias ainda não são completamente compreendidas.

#### 1.3.1.3 – Bio-remediação de solos contaminados

Apesar da sua grande estabilidade química, os PCB podem sofrer transporte e mecanismos de transformação, quer físico-químicos, quer biológicos (degradação aeróbica e anaeróbia). (Demirtepe et al., 2015) Apesar de conhecida, a bio-remediação de contaminações com PCB não é uma técnica comumente utilizada. Técnicas de remediação mais tradicionais são mais disruptivas, envolvendo dragagens e remoções de terreno contaminado, e são menos sustentáveis e mais caras. (Demirtepe et al., 2015) Estes últimos procedimentos podem ainda causar a libertação não intencional de PCB para a atmosfera ou meio aquático, não reduzindo os riscos de propagação do contaminante como previsto. (Demirtepe et al., 2015) (Kjellerup et al., 2014)

Em sedimentos e solo, a redução microbiana *in situ* de cloros (de-clorização) é um processo lento devido à estabilidade química e biológica dos compostos, à sua baixa concentração no ambiente, e à sua baixa abundancia. (Kjellerup et al., 2014)

Foi estudada a de-clorização anaeróbica que consiste na troca dos átomos de cloro por átomos de hidrogénio. Os congéneres maioritariamente afetados são os que apresentam cloro nas posições *meta*

e *para*, apesar de existir alguma de-clorização na posição *orto*. A de-clorização reduz o potencial tóxico e a bioacumulação destes compostos. (Demirtepe et al., 2015)

Foi ainda analisado o processo de degradação da mistura de PCB conhecida comercialmente por *Aroclor 1260*. Foi determinado que os congêneres 101 e 180 encontrar-se-iam em diferentes *pathways* de de-clorização, assim como o congênere 118. (Demirtepe et al., 2015) As concentrações destes congêneres foram determinadas, e é possível que as proporções destes congêneres nas amostras possam não corresponder à proporção inicial, devido à degradação de compostos mais clorados nestes, e devido à de-clorização destes compostos (180, 118, 101). (Demirtepe et al., 2015) O estudo da evolução destes congêneres será importante para o estudo da evolução da descontaminação de solos. (Demirtepe et al., 2015)

De notar que o congênere 118 é um com conhecida toxicidade que é reduzida pelo processo de de-clorização. (Demirtepe et al., 2015)

Um dos compostos determinado como produto final da de-clorização anaeróbica foi o CB 52 (Demirtepe et al., 2015), cuja concentração também foi determinada.

A adição de GAC – Carvão granular ativado a sedimentos contaminados com PCB traduz-se numa maior de-clorização, sendo predominante a existência de congêneres di- e tri-clorados, ao invés de uma predominância de compostos tri-, tetra- e penta-clorados para de-clorização sem a adição de GAC. (Kjellerup et al., 2014)

A análise demonstrou que apesar da redução de congêneres originais ser semelhante para os processos com e sem a adição de GAC, a presença deste permite uma maior de-clorização. (Kjellerup et al., 2014)

Os resultados indicam que o tratamento *in situ* com GAC não inibe a atividade microbiana redutora de de-clorização. (Kjellerup et al., 2014)

A concentração de compostos contaminados com PCB penta-, hexa- e hepta-clorados é semelhante para o processo no qual GAC se encontrava presente e caso não se encontrasse presente, no entanto houve um aumento significativo na concentração de compostos mono- e di-clorados ao invés de compostos tri-, tetra- e penta-clorados nas amostras tratadas com GAC, associado a uma diminuição dos compostos penta-, hexa- e hepta-clorados. (Kjellerup et al., 2014)

A presença de GAC permite uma de-clorização mais completa por parte da população microbiológica com a capacidade para este tipo de reduções. (Kjellerup et al., 2014)

O tratamento de solos contaminados com pequenas concentrações de PCB com GAC não apresentou diferenças significativas quando comparado com solos sem GAC em termos de distribuição de homólogos clorados. (Kjellerup et al., 2014)

#### *1.3.1.4 – Conclusões da aplicabilidade de tecnologia de remediação de solos contaminados com PCB*

Em suma, propriedades do solo como pH, heterogeneidade dos minerais do solo e conteúdo de matéria orgânica são fatores que influenciam as técnicas de remediação química, assim como o transporte de eletrões e partículas permitido pela técnica electro-cinética. (Fan et al., 2016)

Apesar de apresentarem elevado potencial, as técnicas de remediação anteriormente descritas ainda se encontram em fase de estudo em laboratório, sendo a sua aplicação prática rara.

Uma dificuldade em estudar e aplicar as técnicas reside no facto de todas as interações num meio tão complexo como o solo não serem compreendidos na sua totalidade, nem podem ser isoladas para estudo, e são difíceis de recriar em ambiente de laboratório.

São ainda necessários estudos para avaliar os riscos de adição de oxidantes aos solos e intermediários da degradação dos PCB.

A tecnologia de electro-cinética, em particular quando acoplada a outras técnicas de remediação, tem potencial para remover contaminantes como os PCB em matrizes heterogéneas, com a vantagem de ser uma técnica que pode ser aplicada in situ (Fan et al., 2016). Apesar de promissora, os resultados apresentados por esta tecnologia foram resultantes de experiências à escala laboratorial, sendo que a aplicação destas técnicas em casos reais ainda necessita de estudos.

As novas tecnologias de remediação electro-cinética e a adição de GAC apresentam potencial para aplicação na Antártida, uma vez que podem auxiliar a de-clorização levada a cabo por microorganismos. No entanto estas hipóteses implicam a existência de organismos nativos que tenham esta capacidade, uma vez que a introdução de nova fauna microbiana não é uma hipótese.

A aplicabilidade dos tratamentos químicos necessita de estudos para verificar a compatibilidade com a fauna microbiana do solo.

O método de tratamento mais fácil de aplicar em locais sensíveis será a remoção do solo contaminado. Esta solução é prática em particular quando visa a remoção de um pequeno derrame acidental de PCB.

#### *1.3.2 – PAH*

O destino ambiental dos PAH é determinado pelas suas propriedades físico-químicas, se bem que processos naturais, como a degradação biológica, a concentração de poluentes oxidantes, a temperatura, a intensidade da luz e o tipo de material ao qual o PAH adsorve se liga também constituem fatores importantes. (Lima et al., 2016)

Os PAH são hidrofóbicos, tendo uma maior tendência a permanecerem associados a partículas do que a se dissolverem em água, o que diminui a sua biodisponibilidade. (Lima et al., 2016)

Quanto maior a massa do PAH menor a sua pressão de vapor e menor a sua solubilidade em água. (Lima et al., 2016)

A distribuição atmosférica entre partículas e fase gasosa dos PAH é principalmente determinada pela pressão de vapor do composto: PAH com 3 e 4 anéis encontram-se maioritariamente presentes na fase gasosa, e PAH com 5 ou mais anéis são mais evidentes nas partículas atmosféricas do que no gás. (Lima et al., 2016)

Moléculas de PAH de menos massa molecular são mais suscetíveis de sofrerem degradação biológica do que moléculas de maior massa. Usualmente, a suscetibilidade à biodegradação diminui com o aumento de número de anéis aromáticos. (Lima et al., 2016)

Os PAH são mais resistentes a processos de degradação biológicos do que os equivalentes alquilados, estando a sua degradação e remoção mais associada a processos físicos e fotoquímicos do que biológicos. (Dauner et al., 2015)

A remediação de solos é muito mais difícil e muito menos eficiente em climas polares. Em regiões mais temperadas a atividade microbiana traduz-se numa degradação relativamente rápida do grosso dos hidrocarbonetos (Prus et al., 2015). Na Antártida, a dissipação dos poluentes é devida à dissolução e não à degradação biológica, esta apenas aparentar ter importância na época quente, e apenas nas regiões nas quais a fauna microbiana já teve contacto prévio com produtos petrolíferos. (Prus et al., 2015)

Verificou-se que a rápida volatilização dos hidrocarbonetos mais leves é um processo importante na eliminação destes compostos dos solos. A sua adsorção em superfícies minerais é o processo que mais dificulta este processo de vaporização nos solos. (Webster et al., 2003)

Produtos de origem petrolífera são particularmente persistentes no ambiente Antártico, uma vez que as baixas temperaturas se traduzem em baixas taxas de degradação, pelo que os hidrocarbonetos originados com derrames de *diesel*, óleos e lubrificantes sobrevivem durante anos nos solos e sedimentos, mantendo as suas características geoquímicas originais, assim como a sua influência nefasta nos organismos. (Prus et al., 2015)

Apesar de derrames de *diesel* se dissiparem com relativa rapidez, derrames de produtos derivados do petróleo mais pesados e viscosos, como lubrificantes e óleos de motor, assim como o combustível especial antártico (DFA) são muito mais persistentes. (Prus et al., 2015)

Foi verificado numa experiência controlada que a migração vertical dos compostos numa coluna de solo é um processo lento, na ordem de 10 cm por ano. Nesta experiência foi concluído que pequenos derrames acidentais e pequenas fugas de combustível têm pouca probabilidade de atingir o *permafrost*. (Webster et al., 2003) Portanto, para pequenas fugas e derrames, a solução mais prática é a remoção do solo afetado. No entanto esta solução deve ter em conta que quanto mais leves os hidrocarbonetos derramados, maior a sua mobilidade no solo, e para combustíveis mais leves em que seja necessário perturbar um maior volume de solo, esta perturbação pode ser maior do que os benefícios obtidos com a remoção do derrame. (Webster et al., 2003)

Os processos de remediação de solos físico-químicos para remoção de PAH contaminantes não só têm custos proibitivos, como podem ser tão prejudiciais para o ambiente como o próprio contaminante, dado a sensibilidade do ambiente. (Jurelevicius et al., 2012)

Tem sido verificado que a biodegradação de hidrocarbonetos por bactérias nos solos da Antártida se verifica não só para alcanos, mas também para hidrocarbonetos aromáticos. Foi sugerida a adição de nutrientes como azoto de modo a facilitar e acelerar este processo de biodegradação.(Webster et al., 2003)

É aparente a adaptação de populações de microrganismos para a metabolização de compostos poluentes como PAH após uma exposição prolongada ao composto. (Lima et al., 2016)

Os métodos de bio remediação, baseados nas capacidades de degradação de PAH como fonte de energia por micro-organismos apresentam-se como uma solução promissora da resolução dos problemas de contaminação na Antártida, apesar das baixas temperaturas que atrasam a degradação biológica dos diferentes hidrocarbonetos presentes nos solos e sedimentos.(Jurelevicius et al., 2012) (Cabrerizo et al., 2016)

Os PAH presentes na atmosfera são suscetíveis quer à oxidação química, quer a alterações fotoquímicas. Os PAH podem reagir com ozono atmosférico, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e radicais OH para formar diferentes produtos, por vezes mais nocivos do que o PAH original.(Lima et al., 2016)

A degradação de PAH durante o dia é muito mais acentuada do que durante a noite, sugerindo que a degradação catalisada pela luz solar é um fator mais importante para a degradação destes compostos que a oxidação química.(Lima et al., 2016)

A adsorção dos PAH a partículas de fuligem protege estes compostos de degradações na atmosfera e em massas de água. Os compostos adsorvidos aparentam sofrer menor foto-degradação.(Lima et al., 2016)

## 2 - Análise de POP

A determinação das concentrações dos POP nos solos foi feita com recurso a cromatografia gasosa associada a dois detetores diferentes, conforme a família de compostos a detetar.

### 2.1 - Cromatografia

A cromatografia consiste na separação de misturas, geralmente complexas, nos seus componentes individuais, com o objetivo de obter informações qualitativas: que compostos se encontram presentes, e quantitativas: a quantidade do composto na mistura. (“GC Basis Theory,” n.d.)

A separação dos componentes nesta técnica tem por base as diferentes velocidades de migração dos compostos através de uma coluna contendo uma fase imobilizada. A migração é induzida pelo fluxo de uma fase móvel. Os compostos que possuam mais afinidade pela fase estacionária serão arrastados pela fase móvel a uma velocidade inferior aos compostos com menos afinidade por esta. (“GC Basis Theory,” n.d.) Pode dizer-se que os componentes da amostra são atrasados na sua passagem pela coluna proporcionalmente à sua interação com a fase estacionária. (Pessoa, 1940)

Uma das técnicas cromatográficas mais utilizadas é a cromatografia em fase gasosa (*gas chromatography* –GC). Nesta técnica o gás atua com meio de transporte dos compostos, não tendo estes uma interação de afinidade com o gás, são no entanto arrastados por este. (“GC Basis Theory,” n.d.) (“Cromatografia Gasosa,” n.d.)

Existem dois tipos de cromatografia gasosa: gás –sólido (CGS) e gás-líquida (CGL). Na cromatografia gás-sólido, os solutos sofrem adsorção física à fase estacionária, enquanto a cromatografia gás-líquida se aplica à separação de iões ou moléculas de acordo com a sua solubilidade na fase estacionária líquida. (“Cromatografia Gasosa,” n.d.)

Existem diferentes propriedades dos compostos a separar a ter em conta aquando da escolha do meio imóvel para a sua separação na mistura. Estas podem ser polares, ou selecionar os analitos com base noutra propriedade destes, como a sua massa molecular ou estrutura molecular, ponto de ebulição ou presença de grupos funcionais. (“GC Basis Theory,” n.d.)

Após a passagem da mistura de compostos na coluna cromatográfica, estes saem separados, sendo possível a sua passagem individual por diferentes tipos de detetores e que originam os cromatogramas, através dos quais é possível identificar os compostos e a sua concentração. Estas informações são obtidas a partir do tempo de retenção do composto e da área ou altura do pico do composto no cromatograma obtido, respetivamente. (“GC Basis Theory,” n.d.)

## 2.2 - Detetores

Após processamento pela coluna cromatográfica, os diferentes analitos presentes na mistura encontram-se separados, e seguem para os detetores. Nestes, as moléculas são identificadas por diferentes técnicas, conforme as suas propriedades. Os PCB foram analisados com um detetor de captura de electrões (*Electron Capture Device* – ECD), e os PAH foram analisados com um detetor de espectroscopia de massa (*Mass-Spectroscopy* - MS). Segue-se uma breve introdução dos dois detetores utilizados.

### 2.2.1 – Detetor de captura de electrões

Um detetor de captura de electrões é o utilizado para detetar compostos orgânicos halogenados, como os PCB. (As, Halocarbon, To, & Hiq, n.d.)

O ECD contém um emissor de partículas beta, como célula revestida com níquel 63 ( $^{63}\text{Ni}$ ). Esse emissor emite partículas beta que se deslocam a alta velocidade e colidem com as moléculas do *carrier gas*, produzindo electrões de baixa energia. Estes electrões produzem uma pequena quantidade de corrente, que é constante e medida, e referida como corrente *standard* ou de referência. (Agilent, 2001) (As et al., n.d.)

Quando uma molécula da amostra em análise que contém átomos halogenados entra em contacto com um dos electrões produzidos, o electrão pode ser captado pela molécula, originando aniões. A captura dos electrões pelas moléculas implica que a corrente inicialmente produzida vai sofrer uma variação, sendo reduzida. Esta redução da corrente detetada é proporcional à quantidade de moléculas eléctrofilicas presentes na amostra inicial. (Agilent, 2001) (As et al., n.d.)

A resposta de deteção do ECD face à concentração é linear para uma gama de quatro ordens de grandeza ou maior, para uma grande gama de componentes, sendo no entanto recomendado fazer curvas de calibração para detetar os limites de linearidade. (Agilent, 2001)

### 2.2.2 – Detetor de espectroscopia de massa

Na espectrometria de massa, o movimento de iões em campos eléctricos e magnéticos é utilizado para os classificar de acordo com a relação massa/carga ( $m/z$ ). (“Cromatografia Gasosa,” n.d.)

Os espectrómetros de massa são constituídos por quatro unidades funcionais: o sistema de injeção dos componentes a analisar no sistema, uma fonte de iões, na qual é produzido o feixe de iões a partir da amostra, um analisador que separe as partículas produzidas de acordo com a sua massa, e um detetor, no qual os iões separados são recolhidos e analisados. (“Cromatografia Gasosa,” n.d.)



Este sistema requer um percurso desimpedido para a produção de iões, e para prevenir a colisão dos iões com outras moléculas gasosas antes de atingirem o detetor, funcionando sob vácuo. (Edition, n.d.) A fonte de iões tem o objetivo de originar partículas ionizadas a partir da amostra inicial. A ionização por impacto de eletrões é o método mais comum, no qual um feixe de eletrões é gerado por uma lâmpada de tungsténio ou um filamento de rênio, onde a colisão dos eletrões com as moléculas origina iões. Os iões formados são acelerados por um campo elétrico e transportados até um campo magnético. (“Cromatografia Gasosa,” n.d.) (Finnigan MAT, 1995)

A separação dos iões tem por base a razão massa/carga, sendo que existem diferentes técnicas de separação, todas se baseiam na existência de um campo elétrico e magnético. (Edition, n.d.)

Neste trabalho o analisador usado foi um quadripolo, que consiste num rolo de quatro hastes paralelas, às quais é aplicada uma corrente contínua, que gera um campo magnético que por sua vez afeta o percurso dos iões que viajam no centro do rolo. Para cada rolo, apenas as moléculas com determinadas relações massa/carga são afetadas por este campo. (“Cromatografia Gasosa,” n.d.) O analisador de massa, ou analisador quadripolo, analisa as massas dos iões. A aplicação de um campo elétrico produz um campo quadripolo tridimensional. Este campo, que varia temporalmente, induz o movimento dos iões nas direções axiais e radiais. Considera-se que os iões com trajetória estável são os iões cuja trajetória se encontra confinada dentro do quadripolo, não chocando com as paredes, apesar da oscilação do ião. Os iões rejeitados são ejetados na direção radial. (Finnigan MAT, 1995) A seleção feita por este tipo de analisador não depende na energia cinética dos iões quando estes saem da fonte de iões. (Edition, n.d.)

A presença de hélio na cavidade do analisador de massa aumenta a sensibilidade da análise, uma vez que o choque entre os iões e as moléculas do gás reduzem a energia cinética dos iões, e a amplitude da oscilação dos iões na câmara do quadripolo diminui. As moléculas do gás também facilitam a formação de iões com origem na fragmentação das moléculas de amostra ionizada, sendo o hélio um gás de colisão neste caso. (Finnigan MAT, 1995)

O sistema de deteção de iões usado consiste num *dynode* (elétrodo intermediário que emite eletrões adicionais num foto-multiplicador, ou aparelho amplificador similar) de conversão e um *dynode* multiplicador contínuo. O primeiro *dynode* (de conversão) recebe os iões provenientes do analisador de massa. Quando os iões contactam a superfície do *dynode* são emitidas uma ou mais partículas. Estas partículas são aceleradas em direção ao multiplicador. O multiplicador é constituído por um ânodo e um cátodo. É no cátodo que as partículas secundárias embatem, com energia suficiente para emitir eletrões. Estes eletrões constituem a corrente detetada no cátodo. A corrente recolhida no ânodo é proporcional ao número de partículas secundárias que atingem o cátodo. Esta corrente é convertida numa voltagem e registada pelo sistema de tratamento de dados. (Finnigan MAT, 1995)

Para a análise efetuada foi selecionado o modo de operação SIM (*Selected Ion Monitoring*). Nesta técnica um ou mais iões específicos são monitorizados. É uma técnica que permite determinar a presença de compostos específicos numa mistura complexa, conhecendo-se a massa dos compostos de interesse. Por apenas se focar em determinados iões, em modo SIM a análise é mais rápida e

sensível: mais rápida porque apenas as regiões do espectro que apresentem os íons de interesse são estudadas, e mais sensível porque estas regiões são estudadas durante mais tempo. Pode ocorrer a diminuição da especificidade. (Finnigan MAT, 1995)

### 3 – Objetivos do trabalho

O objetivo deste trabalho é a análise do conteúdo de PCB e PAH em solos recolhidos na ilha de King George.

A partir das concentrações de poluentes em cada local, é possível estudar as suas distribuições e a sua relação com outras propriedades do solo.

Pretende-se também sugerir fontes de poluição para estes dois poluentes.

Também se sugerem algumas medidas de tratamento para os solos contaminados.

Conhecendo os compostos a analisar e a tecnologia que os irá detetar, segue-se a descrição do método de obtenção de uma solução que possa ser analisada pelo equipamento a partir das amostras de solo.



## 4 – Trabalho Experimental

Os solos processados foram recolhidos em Fevereiro de 2014, tendo sido congelados de modo a evitar a volatilização dos contaminantes. Os PCB e PAH foram extraídos dos sedimentos, e concentrados antes de serem injetados nos equipamentos de deteção.

### 4.1 – Amostragem

A amostragem foi realizada com material descontaminado, e foi realizada em Fevereiro de 2014., como descrito por Ana Padeiro, 2014 (Padeiro, 2014). As amostras de solo pretendiam criar uma malha de todo o terreno da baía de Fildes. Na ilha de King George foram recolhidas 82 amostras de solos, encontrando-se representados 79 destes locais na Figura 5, a baía de Fildes, estando os locais identificados com números não consecutivos e letras. Nesta figura encontram-se ainda representadas zonas de derrame de combustível (vermelho alaranjado) e zonas de despejo de resíduos (castanho claro). Foram recolhidas três amostras de solos numa baía contígua (amostras C1, C2 e C3). Este local, no glaciar de Colins, foi selecionado por ser uma zona considerada afastada dos impactos antropogénicos, e como tal uma zona de referência. A Figura 4 mostra os locais de recolha das amostras C1, C2 e C3 em relação aos restantes.

As amostras foram recolhidas á superfície, numa profundidade máxima de 10 cm. As amostras foram rapidamente acondicionadas em sacos de plástico previamente identificados.

Existem duas grandes zonas no mapa representado: a zona chilena e a zona russa. A zona chilena corresponde á área inferior da Figura 5, e a russa à superior.

Como referido, as amostras encontram-se numeradas, não consecutivamente, de 11 a 910, e existem ainda amostras identificadas com letras: as amostras I1, I2 e I3, na periferia, que se encontram na proximidade de uma antiga igreja, as amostras TC1, TC2A, TC2B e TC3, que foram recolhidas na proximidade de tanques de combustível chilenos, e as amostras TR1, TR2 e TR3, que foram recolhidas na proximidade de tanques de combustível russos.

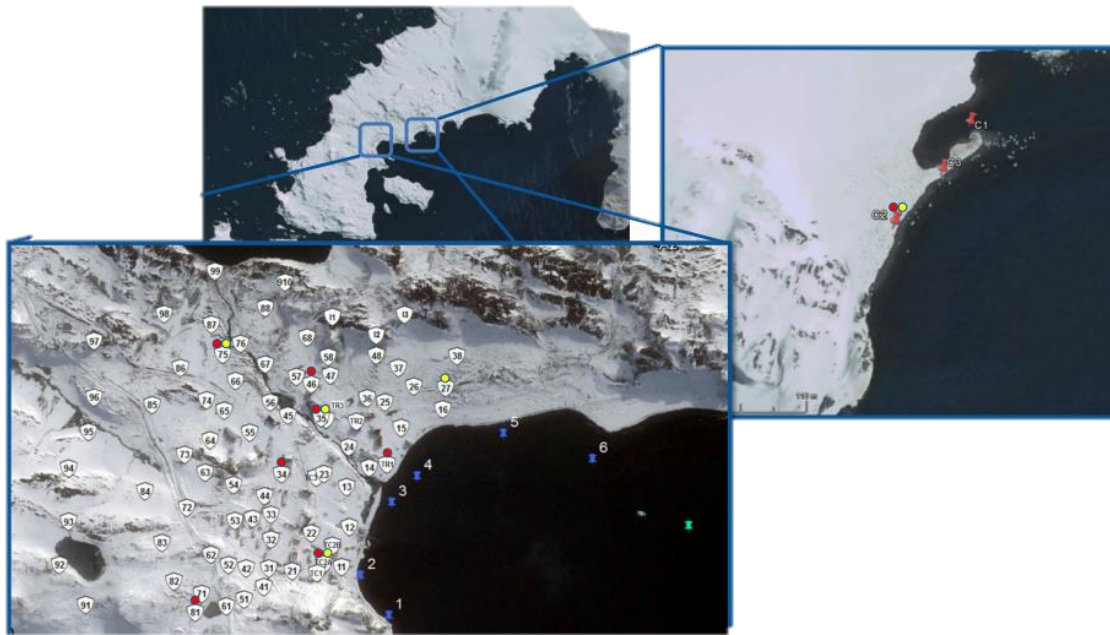


Figura 4 - Locais de recolha de amostra de solo (escudos brancos e pioneses vermelhos)(Padeiro, 2014)

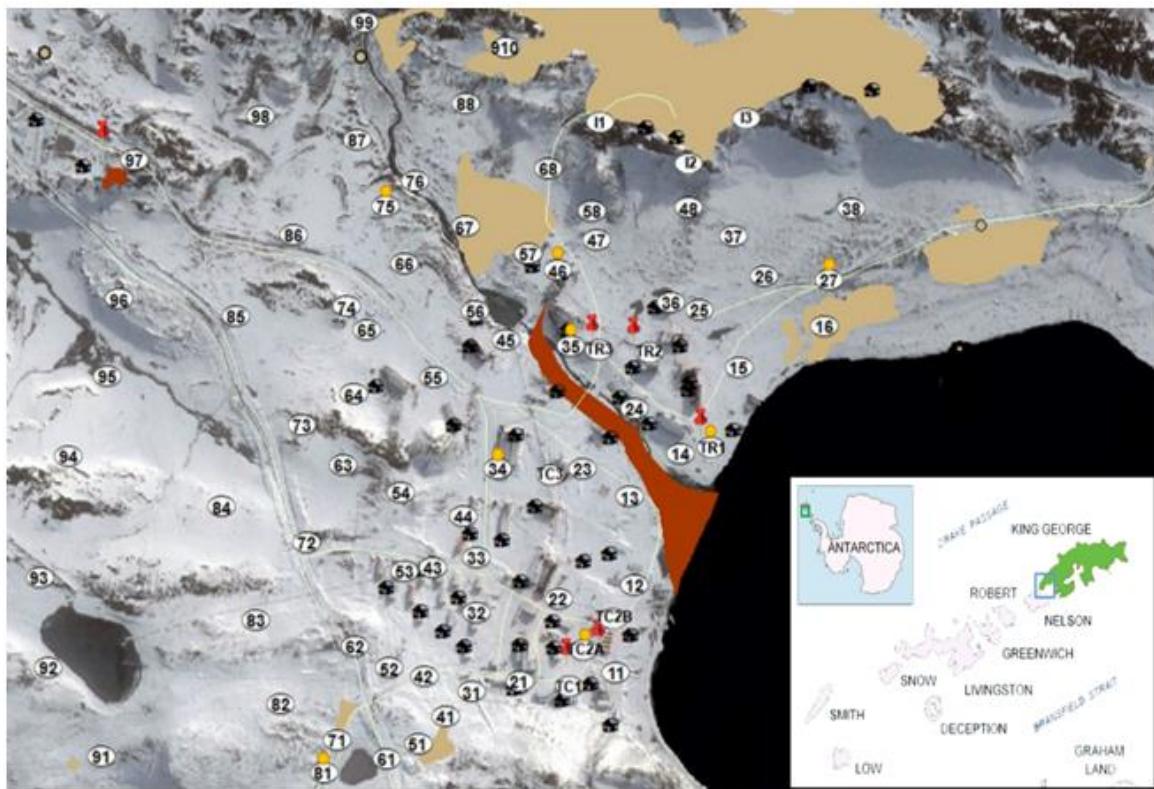


Figura 5 - Localização de 79 das amostras de solo analisadas (círculos numerados), zonas de derrame de combustível (vermelho alaranjado) e zonas de despejo de resíduos (castanho claro)

## 4.2 - Extração

### 4.2.1 - Preparação de reagentes

No processo de extração dos PCB e PAH são consumidos reagentes, como o cobre ativado e as fases estacionárias das colunas: óxido de alumina (Alumínio óxido 90 ativo neutro, marca MERCK), Florisil (Florisil®, marca MERCK), e gel de sílica (Silicagel 100, marca MERCK), cuja preparação se descreve de seguida.

O cobre (Cobre em pó fino, marca MERCK) é preparado sendo primeiramente tratado com ácido clorídrico (37%) (Ácido clorídrico fumante 37% para análise, marca MERCK). Após a redução do cobre o ácido remanescente é lavado com água, e de seguida com uma sequência de solventes. O cobre é armazenado em hexano e com refrigeração, de modo a prevenir a sua oxidação.

Os diferentes pós das colunas de purificação necessitam de ser tratados termicamente. O Florisil é aquecido a 440°C na mufla durante 16 horas, e o óxido de alumina e gel de sílica são ambos aquecidos durante 12 horas a 400°C. Depois de arrefecerem, os reagentes são hidratados. O Florisil a 1% e os restantes a 5% com água ultra-pura Milli-Q. O Florisil necessita de um período de repouso antes de poder ser utilizado, enquanto que o óxido de alumina e o gel de sílica podem ser utilizados imediatamente.

### 4.2.2 - Preparação das amostras de solos

As amostras de solos encontravam-se inicialmente congeladas a -18°C, tendo sido deixadas descongelar de um dia para o outro antes de continuar com o procedimento de preparação das amostras. Antes de serem extraídas, as amostras de solos foram secas numa estufa a 40°C sem circulação de ar, durante um período mínimo de 48 horas, findas as quais a amostra de solo é peneirada (peneiro de malha metálica de 1 mm, RETSCH) e triturada num almofariz, de modo a garantir que apenas as partículas finas serão processadas. O processo de moagem tem o propósito de desprender finos das partículas de maior dimensão.

### 4.2.3 - Extração PCB

Os PCB foram extraídos das amostras com recurso a Soxhlet. Primeiramente os Soxhlet foram acoplados a balões de 250 mL e foi colocado o cartuxo de extração nos Soxhlet, e foi lhes adicionada acetona, para lavagem do material e dos cartuxos. Os balões foram colocados em mantas de aquecimento e o conjunto é deixado em recirculação durante um mínimo de três horas.

Após secagem, é adicionado aos cartuxos uma fração da amostra de solo, geralmente 10 gramas. A amostra é acondicionada com algodão tratado no interior dos cartuxos. É adicionado hexano ao conjunto que é novamente colocado nas mantas de aquecimento, onde o solvente permanecerá em recirculação durante 17 horas.

No fim das 17 horas, o hexano no balão é concentrado num evaporador rotativo (modelo LABOROTA 4001-efficient, da marca Heidolph), com banho de aquecimento a 40°C e sob vácuo ligeiro, até ser atingido um volume de aproximadamente 5 mL. Posteriormente é adicionado cobre ativado com ácido clorídrico ao balão, para que o cobre reaja com o enxofre que possa existir dissolvido. A solução permanece em contacto com o cobre de um dia para o outro de modo a garantir que todo o enxofre reage e é eliminado.

O concentrado é transferido dos balões para tubos de ensaio, nos quais é concentrado até 2 mL num concentrador de amostras (concentrador de amostras com azoto, modelo DB-3, com tecnologia Dri-Block®, da marca TECHNE), com aquecimento a 40°C e sob um fluxo suave de azoto. O passo de limpeza seguinte consiste numa coluna de Florisil®.

A coluna de Florisil® consiste em 2,47 gramas do reagente, hidratado a 1% com água ultrapura. No topo do Florisil® são adicionadas cerca de 5 gramas de sulfato de sódio anidro (Sulfato de sódio anidro para análise, marca MERCK), de modo a absorver algum vestígio de água que possa existir dissolvida no hexano. A coluna é primeiramente lavada com hexano. Após todo o hexano ser admitido à coluna, é adicionada amostra concentrada, sendo o eluído recolhido em tubo de ensaio. Após serem recuperados 15 mL de hexano, a coluna é lavada com uma mistura 1:9 diclorometano:hexano. A coluna é lavada com 45 mL desta mistura, sendo esta eluição reduzida num evaporador rotativo e posteriormente transferida para tubos de ensaio.

O conteúdo dos tubos de ensaio é concentrado novamente no concentrador de amostras, em condições idênticas às já descritas, até atingir 1 mL. De seguida, são adicionados 4 mL de ácido sulfúrico (Ácido sulfúrico 95-95% para análise, marca MERCK) ao concentrado, de modo a oxidar moléculas orgânicas que possam interferir no espectro obtido no GC. (Erickson, 1997) O concentrado é deixado em repouso durante uma a duas horas, no mínimo, de modo a garantir a separação entre as duas fases. De seguida, a fase orgânica é recuperada e transferida para tubos de ensaio afilados. De notar que devido à existência de uma interface entre a fase orgânica recuperada, contendo os compostos de interesse, e a fase aquosa, o ácido, não é possível recuperar a totalidade do volume de 1 mL, sendo recuperado o máximo possível e anotando a quantidade recuperada, que será necessária em cálculos posteriores.

O conteúdo dos tubos de ensaios afilados é concentrado, novamente no concentrador de amostras e com as mesmas condições anteriormente descritas, até o concentrado atingir 0,1 mL de volume. O concentrado é de seguida transferido para *vials* de análise, contendo estes *inserts*, de modo a que a agulha do CG consiga atingir o nível de líquido. O conteúdo do *vial* encontra-se pronto para ser analisado.



#### 4.2.4 - Extração PAH

Foram utilizados dois métodos diferentes de extração de PAH, devido à falta de azoto necessário ao funcionamento do equipamento ASE– *Accelerated Solvent Extractor* (modelo ASE 200, da marca DIONEX) e ao facto deste ter fugas, o que diminui a eficiência do aparelho e aumenta o consumo de gás.

A extração dos PAH das amostras foi inicialmente feita com um aparelho ASE. Este extrator automatizado permite a extração de compostos orgânicos de amostras sólidas, utilizando solvente a elevadas temperaturas, e aplicando pressão de modo a manter o solvente na fase líquida. Após a fase de aquecimento, o solvente é transferido da célula para um *vial* de recolha de solvente. (Corporation, 1999)

As células de extração são preparadas acondicionando cerca de 5 gramas de amostra de solo com terra diatomácea, e adicionando 2 mL de padrão interno contendo compostos deuterados (Padrão de compostos deuterados *Semivolatile Internal Standard Mix* SUPLECO Analytical).

Os compostos e as suas concentrações na solução padrão diluída (4D) adicionada à amostra encontram-se na Tabela 3.

*Tabela 3 - Compostos do padrão deuterado (nome e abreviatura) adicionado às amostras de solos para análise dos PAH e concentração do padrão (µg/mL).*

Composto	Abreviatura	Concentração (4D) (µg/mL)
Acenaphthene-D10	ANA-D	0,102
Chrysene-D12	C-D	0,099
Perylene-D12	PER-D	0,108
Phenanthrene-D10	P-D	0,099

As extrações dos PAH foram realizadas com uma mistura de solventes 50:50 acetona:n-hexano (Acetona ROTISOLV®, marca ROTH; n-Hexano SupraSolv, marca MERCK e n-Hexano ROTISOLV®, marca ROTH), a 100°C e a 1500 PSI de pressão.

O *software* utilizado para interagir com o equipamento ASE foi o AutoASE, que permite selecionar o número de células que contêm amostra para extrair, os solventes a utilizar, e a temperatura e pressão da extração.

O extrato contido nos *vials* é concentrado em balões, num evaporador rotativo com banho de aquecimento a 40°C e sob vácuo ligeiro, até o seu volume ser reduzido a aproximadamente 5 mL. Cobre ativado é adicionado aos balões, pelas mesmas razões descritas anteriormente no procedimento de extração de PCB.

O segundo método de extração consiste na extração em Soxhlet. Neste método, o procedimento é idêntico ao dos PCB. Existem duas diferenças entre as extrações: no caso dos PAH é adicionado

padrão 4D sobre a amostra de solo quando esta é colocada no cadinho, e a extração é efetuada durante 36 horas. Após a extração o hexano contido nos balões é reduzido no evaporador rotativo, e é-lhe adicionado cobre. O restante procedimento é comum a ambos os métodos de extração.

O extrato é de seguida transferido para tubos de ensaio, nos quais é novamente concentrado num concentrador de amostras, aquecido a 40°C e sob um suave fluxo de azoto, até 2 mL. De seguida o concentrado é purificado numa coluna de gel de sílica e óxido de alumina, ambos hidratados a 5% com água ultrapura. Tal como no caso dos PCB, a coluna é composta no topo por cerca de 5 gramas de sulfato de sódio anidro.

As colunas consistem em oito gramas de sílica hidratada, seguida de oito gramas de alumina. A coluna é primeiramente lavada com hexano, só após todo este ser admitido á coluna é que lhe é adicionado a amostra concentrada. Após os 2 mL da amostra serem admitidos, o tubo de ensaio é lavado com 20 mL de hexano, que são adicionados á coluna. Esta eluição com hexano é descartada.

Após todo o hexano ser admitido na coluna, esta é eluída com 30 mL de uma solução 1:9 dicloro-metano:n-hexano (Dicloro-metano ROTISOLV®, marca ROTH), e após a admissão de todo este solvente, 40 mL de uma solução 1:4 dicloro-metano:n-hexano. Esta segunda e terceiras eluições são recolhidas num balão.

O conteúdo dos balões é concentrado, novamente no evaporador rotativo. Ao atingir cerca de 5 mL de volume, o concentrado é transferido para tubos de ensaios afilados, os quais são colocados no concentrador de amostras, com as mesmas condições anteriormente descritas. Ao atingir os 0,5 mL de volume, o concentrado é transferido para *vials* de análise e encontra-se pronto a ser injetado no CG.

## 4.3 - Métodos de análise

Os *vials* contendo os concentrados das extrações são analisados nos diferentes GC.

Um volume de 1 µL para os PCB e para os PAH é injetado nas colunas dos respetivos CG, prosseguindo para os detetores.

### 4.3.1 - PCB

#### 4.3.1.1 - Coluna, gás e programa de temperaturas

Os PCB foram analisados num ECD da marca Agilent Technologies, modelo 6890N, que se encontrava equipado com uma coluna da marca Agilent J&W Scientific, modelo Dura-Bond-5, com uma composição de 5%-Fenil-metilpolisiloxano, com diâmetro interno de 0,250 mm, espessura de filme de 0,25 µm, e comprimento de 60 metros.

O programa de temperatura consiste em três rampas. A primeira inicia-se com a temperatura de 60°C, que é mantida durante um minuto, e acaba na temperatura de 210°C, que é mantida durante 8 minutos. A taxa de aquecimento da primeira rampa é de 20°C por minuto. A segunda rampa aquece até à temperatura de 250°C, que é mantida por 17 minutos. A taxa de aquecimento da segunda rampa é de 2°C por minuto. A terceira e última rampa de aquecimento atinge a temperatura de 260°C, que é mantida por 12 minutos. A taxa de aquecimento da última rampa de aquecimento é de 4°C por minuto.

O gás de arraste é hélio, com um caudal de 1,3 mL/minuto, e o gás de *make up* é uma mistura argônio-metano (90% AR-10% Metano)

#### 4.3.1.2 - Calibração

As concentrações dos PCB nas amostras analisadas foi determinada a partir de retas de calibração.

Os valores de concentração das soluções padrão utilizadas para cálculo das retas encontram-se no anexo II, e os valores do limite de deteção encontram-se na Tabela 4. O LD, limite de deteção, é calculado a partir da reta de calibração.

Como indica a Equação 1 o limite de deteção foi calculado a partir do declive da reta de calibração e do desvio padrão residual  $S_{X/Y}$ .

$$\text{Equação 1 } LD = \frac{3 \times S_{X/Y}}{\text{declive}}$$

Tabela 4 - Limites de deteção dos diferentes congéneres (pg/µL)

Congénere	CB26	CB52	CB101	CB118	CB153	CB138	CB180
LD (µg/L)	2	1	1	4	1	1	2

#### 4.3.2 – PAH

##### 4.3.2.1 - Coluna, gás e programa de temperaturas

O cromatógrafo gasoso utilizado na análise dos PAH foi da marca Thermo Electron Corp, modelo Trace CG Ultra, equipado com uma coluna Agilent J&W Scientific, modelo Dura-Bond-5, com composição de 5%-Fenil-metilpolisiloxano, com diâmetro interno de 0,250 mm, espessura de filme de 0,25 µm, e comprimento de 30 metros.

O programa de temperaturas da coluna dos PAH é composto por duas rampas de aquecimento, sendo a primeira uma rampa de 70°C, temperatura mantida durante um minuto, até 140°C, com uma taxa de 30°C por minuto. A segunda rampa segue a primeira imediatamente, até à temperatura de 270°C, sendo a taxa de aquecimento neste caso de 3°C por minuto. Esta temperatura final é mantida durante 15 minutos, até ao final da corrida.

O gás de arraste foi o hélio, com um caudal de 1 mL/minuto.

#### 4.3.2.2 - Calibração

Foi utilizado um padrão interno para determinação da concentração dos componentes de interesse. O padrão interno é constituído por uma mistura de diferentes PAH deuterados, de modo a serem identificados separadamente daqueles presentes na amostra que foram indicados na Tabela 3.

Foram determinadas retas de calibração para os compostos em estudo. As concentrações e as retas encontram-se no anexo III.

A Tabela 5 refere que compostos deuterados são utilizados para determinar a concentração dos diferentes compostos analisados e os tempos de retenção ( $t_r$ (min)) de cada composto.

*Tabela 5 - Compostos considerados nas amostras analisadas, tempos de retenção ( $t_r$ (min)) dos compostos analisados e deuterados na coluna cromatográfica, relação entre compostos a analisar e deuterados utilizados na sua calibração e massa moléculas dos diferentes compostos (MM).*

Compostos	Deuterado	$t_r$ (min)	MM
ANY	ANA-d	8,72	152
ANA-D		9,24	164
ANA		9,48	152
F		11,55	166
P-d	P-D	16,55	188
P		16,71	178
A		17,03	178
FL		24,69	202
PY		26,2	202
BA	C-D	35,41	228
C-d		35,43	240
C		35,62	228
BBF	Per-D	43,15	252
BKF		43,33	252
BEP		44,84	252
BAP		45,17	252
Per		45,71	252
Per-d		45,75	264
IN		53,41	276
DBA		54,28	278
BPE		55,96	276

A concentração de cada composto é determinada como a relação entre as áreas dos cromatogramas entre o composto e o deuterado associado. Caso a área do composto seja inferior a 7000 u.a. a área é considerada demasiado pequena para quantificar o composto. Os valores identificados com NQ (não quantificados) foram os que não apresentavam sinal representativo para quantificar o PAH.

Os limites de detecção foram calculados para as retas de calibração dos PAH do mesmo modo que foram calculados para as retas de calibração do PCB, e os seus valores encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Limite de detecção dos diferentes PAH analisados ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

Compostos	LD ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )
ANY	14
ANA	115
F	370
P	103
A	57
FL	71
PY	51
BA	23
C	43
BBF	89
BKF	37
BEP	38
BAP	53
Per	28
IN	71
DBA	71
BPE	75

#### 4.4 - Controlo de qualidade

Foram analisados brancos de extração, um branco para cada nove extrações no caso dos PCB, bem como na análise dos PAH usando o Soxhlet. Nas extrações de PAH usando o equipamento ASE foram realizados um branco por cada 11 extrações. Em todas as situações os valores estavam de acordo com os critérios de aceitação do laboratório.

A precisão do procedimento analítico é diferente para as duas famílias de compostos. No caso dos PCB em regra têm-se precisões na gama de 10-20%. Os valores são mais elevados para os PAH, diminuído a precisão com a diminuição das massas molares, e considerando-se aceitável valores que podem ser de 40%.

O efeito da quantidade de amostra inicialmente pesada (1 e 10 g) na reprodutibilidade das determinações foi analisada para a determinação dos PCB nas amostras mais concentradas (Anexo IV). Verificou-se que aquela diminui consideravelmente com a diminuição da quantidade de amostra pesada, e para os congéneres mais leves, o que certamente se deve à não homogeneidade da amostra, pelo que a quantidade mais conveniente de solo a pesar é 10 g.

Por razões de ordem técnica, a avaliação de efeitos de matriz através de ensaios de recuperação, não conduzi a resultados com significado. Pelas mesmas razões não foi também possível o uso de material de referência certificados (MRC) .



## 5 – Resultados e discussão

### 5.1 – Concentrações de compostos bifenilicos policlorados - PCB e gama de variação das concentrações totais e de cada congénere

A Tabela 7 apresenta as concentrações dos diferentes congéneres de PCB nas amostras bem com a soma das suas concentrações (denominado PCB<sub>total</sub>). As concentrações estão expressas em ng de PCB por grama de solo seco.

*Tabela 7 - Concentrações dos diferentes congéneres e soma destas (PCB<sub>total</sub>), em ng de PCB por grama de solo seco. Limites de deteção em pg/ $\mu$ L.*

	CB26	CB52	CB101	CB118	CB153	CB138	CB180	PCBtotal
	(ng/g)							
11	0,04	0,07	< 1*	< 4*	< 1*	0,04	< 2*	0,15
12	< 2*	0,09	0,13	0,33	0,25	0,54	0,19	1,53
13	0,08	0,10	0,04	0,07	0,05	0,09	0,05	0,48
14	0,06	0,21	0,69	3,10	2,57	4,07	3,46	14,17
15	0,09	0,77	2,52	5,83	9,84	12,77	14,40	46,22
16	0,07	0,10	0,09	0,17	0,31	0,36	0,46	1,55
21	0,08	< 1*	0,57	0,66	1,44	2,00	1,92	6,68
22	< 2*	< 1*	< 1*	0,40	0,11	0,35	0,10	0,96
23	0,05	0,07	0,03	< 4*	0,16	0,19	0,21	0,71
24	0,08	0,11	0,04	0,07	0,07	0,10	0,06	0,53
25	< 2*	0,12	0,24	0,51	0,38	0,58	0,31	2,14
26	1,06	1,15	0,24	< 4*	< 1*	< 1*	< *	2,45
27	0,08	0,11	0,17	0,30	1,29	1,40	1,85	5,20
31	< 2*	0,06	< 1*	< 4*	0,04	0,04	< 2*	0,15
32	7,58	0,16	0,73	< 4*	< 1*	< 1*	< 2*	8,47
33	0,06	0,19	0,41	0,87	0,73	1,26	0,39	3,90
34	< 2*	0,03	0,14	0,95	0,16	0,34	0,13	1,75
35	< 2*	< 1*	< 1*	< 4*	0,10	0,10	0,05	0,25
36	0,06	0,15	0,27	0,65	0,66	0,89	0,69	3,37
37	< 2*	0,04	< 1*	< 4*	0,06	0,06	0,03	0,20
38	< 2*	0,03	< 1*	< 4*	< 1*	0,02	< 2*	0,05
41	< 2*	< 1*	< 1*	< 4*	< 1*	< 1*	< 2*	< LD
42	0,07	0,10	0,09	0,15	0,14	0,21	0,05	0,81
43	0,07	0,20	0,36	1,02	0,45	0,82	0,16	3,08
44	0,06	< 1*	4,38	41,67	34,23	42,23	65,18	187,74
45	0,09	0,10	0,06	0,06	0,20	0,24	0,19	0,93
46	0,12	0,19	0,31	1,16	1,47	1,84	1,18	6,28
47	0,09	0,11	0,06	0,13	0,09	0,13	0,03	0,65
48	0,07	0,08	0,03	< 4*	< 1*	0,02	< 2*	0,19
51	0,09	0,12	< 1*	< 4*	0,15	0,07	< 2*	0,43
52	0,10	0,15	< 1*	< 4*	< 1*	0,04	< 2*	0,29
53	0,08	0,12	0,16	0,56	0,59	1,36	0,28	3,15
54	0,05	0,08	0,14	0,58	0,32	0,67	0,15	2,00
55	0,22	0,34	0,39	1,06	1,13	1,40	1,44	5,99
56	0,15	0,18	0,06	0,09	0,04	0,06	< 2*	0,58
57	0,31	0,38	0,29	0,82	0,66	1,00	0,65	4,11
58	0,37	0,40	0,18	0,27	0,13	0,21	< 2*	1,55

	CB26	CB52	CB101	CB118	CB153	CB138	CB180	PCBtotal
	(ng/g)							
61	0,36	0,40	0,16	0,28	0,13	0,19	0,02	1,54
62	0,06	0,07	0,03	< 4*	0,03	0,04	< 2*	0,23
63	0,04	0,15	0,35	1,70	0,59	1,08	0,26	4,17
64	< 2*	< 1*	< 1*	0,28	< 1*	< 1*	< 2*	0,28
65	0,32	0,37	0,15	0,27	0,10	0,14	< 2*	1,35
66	0,31	0,37	0,15	0,25	0,19	0,25	0,13	1,65
67	0,22	0,24	0,10	0,12	0,05	0,08	< 2*	0,82
68	0,24	0,27	0,12	< 4*	0,14	0,14	0,03	0,93
71	0,05	0,34	1,67	2,51	2,73	5,49	1,62	14,41
72	< 2*	0,04	0,03	< 4*	0,05	0,07	< 2*	0,19
73	< 2*	< 1*	< 1*	< 4*	0,03	0,03	< 2*	0,06
74	< 2*	0,02	0,02	< 4*	0,13	0,14	0,09	0,41
75	< 2*	< 1*	< 1*	< 4*	0,03	0,03	< 2*	0,06
76	0,63	0,77	0,11	0,31	< 1*	0,06	< 2*	1,88
81	0,19	0,03	0,17	0,20	0,42	0,73	0,28	2,01
82	< 2*	< 1*	< 1*	< 4*	0,02	0,02	< 2*	0,05
83	< 2*	0,04	0,03	< 4*	0,06	0,05	< 2*	0,18
84	2,88	3,49	1,52	2,66	1,04	2,17	0,43	14,19
85	1,81	2,13	0,98	1,84	0,71	1,37	0,28	9,14
86	0,49	0,55	0,26	0,60	0,26	0,41	0,10	2,67
87	0,36	0,39	0,18	0,49	0,18	0,31	0,12	2,03
88	0,29	0,33	0,17	0,35	0,16	0,27	0,04	1,59
91	0,18	0,24	0,12	0,26	0,10	0,16	0,03	1,09
92	0,21	0,31	0,14	0,33	0,11	0,21	0,02	1,33
93	0,25	0,30	0,14	0,36	0,13	0,26	0,04	1,48
94	0,35	0,41	0,21	0,46	0,19	0,29	0,05	1,95
95	0,26	0,35	0,20	0,41	0,19	0,33	0,07	1,81
96	0,09	0,14	0,09	0,15	0,08	0,16	0,03	0,73
97	1,38	0,62	< 1*	1,29	< 1*	< 1*	< 2*	3,29
98	0,11	0,17	0,10	0,17	0,11	0,17	0,04	0,88
99	0,09	0,15	0,08	0,11	0,09	0,14	< 2*	0,66
910	0,22	0,29	0,13	0,28	0,11	0,18	0,04	1,26
C1	0,15	0,20	0,12	0,23	0,13	0,19	0,04	1,06
C2	0,17	0,23	0,13	0,27	0,13	0,22	0,04	1,19
C3	0,13	0,19	0,11	0,22	0,13	0,20	0,03	1,00
I1	0,23	0,47	0,67	2,56	1,12	1,74	0,88	7,66
I2	0,13	0,20	0,11	0,22	0,14	0,20	0,09	1,08
I3	0,17	0,23	0,12	0,26	0,13	0,21	0,08	1,20
TC1	0,17	0,23	0,11	0,23	0,13	0,23	0,05	1,16
TC2A	0,29	0,43	0,24	0,39	0,24	0,37	0,14	2,10
TC2B	1,93	< 1*	0,12	< 4*	< 1*	< 1*	< 2*	2,05
TC3	0,18	0,25	0,11	0,23	0,11	0,20	0,03	1,11
TR1	0,13	6,70	17,69	77,55	21,92	44,20	10,11	178,30
TR2	0,24	0,37	0,33	0,95	0,71	1,06	0,71	4,36
TR3	< 2*	0,07	< 1*	< 4*	< 1*	< 1*	< 2*	0,07

\*LD em pg/μL

Das amostras analisadas, 12 apresentavam valores de PCB<sub>total</sub> superiores a 5 ng/g (amostras #27, #32, #46, #55, #85 e I1), sendo seis com concentrações superiores a 10 ng/g (amostras #14, #15, #71 e #84) e duas com PCB<sub>total</sub> superiores a 150 ng/g (amostras #44 e TR1). Por oposição, 32 amostras apresentaram valores de PCB<sub>total</sub> inferiores a 1 ng/g de solo seco.



Apenas um dos locais de amostragem apresentou quantidades de todos os congêneres de PCB analisados inferiores aos limites de detecção (local de amostragem #41). O teor de PCB<sub>total</sub> mais elevado nos locais de referência (C1, C2 e C3, amostras recolhidas no glaciér de Colins) foi 1,19 ng/g. Cerca de 50 % das amostras de solo apresentaram concentrações superiores às de referência.

A concentração dos congêneres de PCB individuais mostraram valores máximos em diferentes amostras: 7,53 ng/g para o congénere CB 26 (amostra #32), 6,70 ng/g para o CB 52 (amostra TR1), 17,39 ng/g para o CB 101 (amostra TR1), 77,55 ng/g para o CB 118 (amostra TR1), 34,32 ng/g para o CB 153 (amostra #44), 44,20 ng/g para o CB 138 (amostra TR1) e 65,18 ng/g para o CB 180 (amostra #44). Os locais #44 e TR1 que apresentam concentrações mais elevadas para diferentes congêneres, são dois dos locais mais contaminados na área em estudo.

A Figura 6, Figura 7, Figura 8 e Figura 9 apresentam as concentrações de PCB<sub>total</sub> das diferentes amostras.

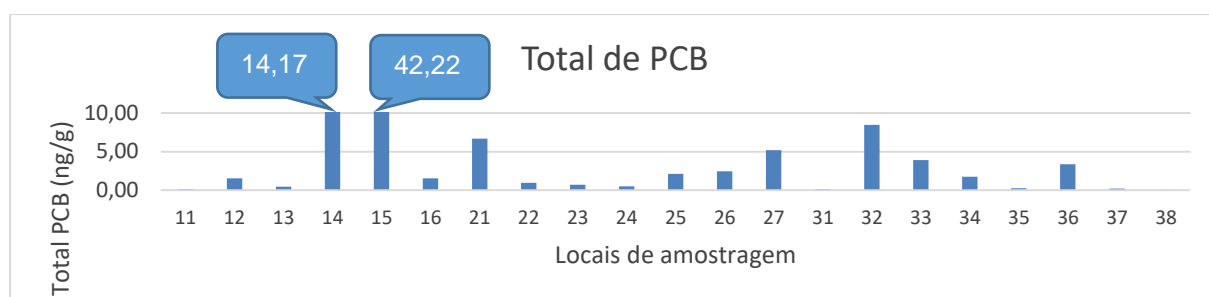


Figura 6 - Concentrações de PCB<sub>total</sub> dos locais de amostragem #11 ao #38

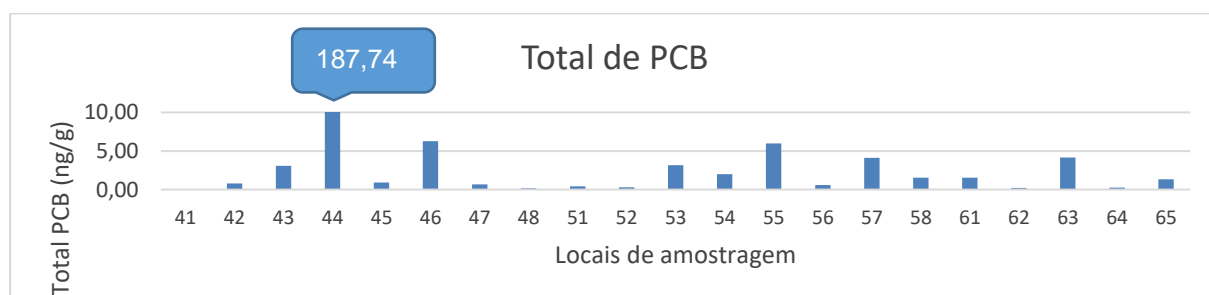


Figura 7 - Concentrações de PCB<sub>total</sub> dos locais de amostragem #41 ao #65

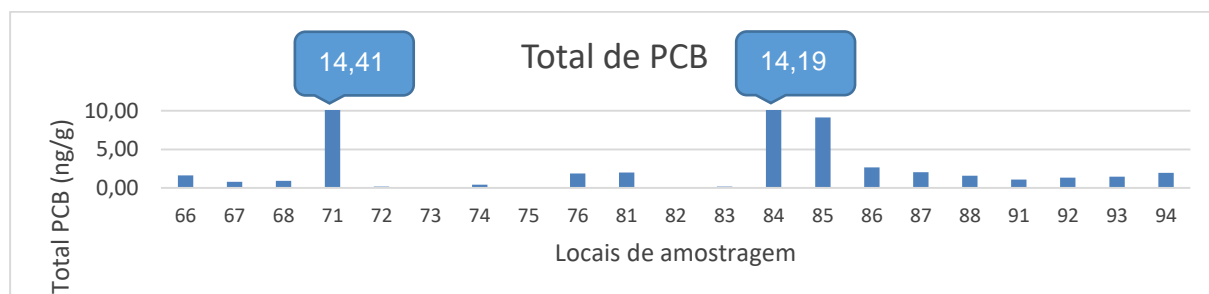


Figura 8 - Concentrações de PCB<sub>total</sub> dos locais de amostragem #66 ao #94

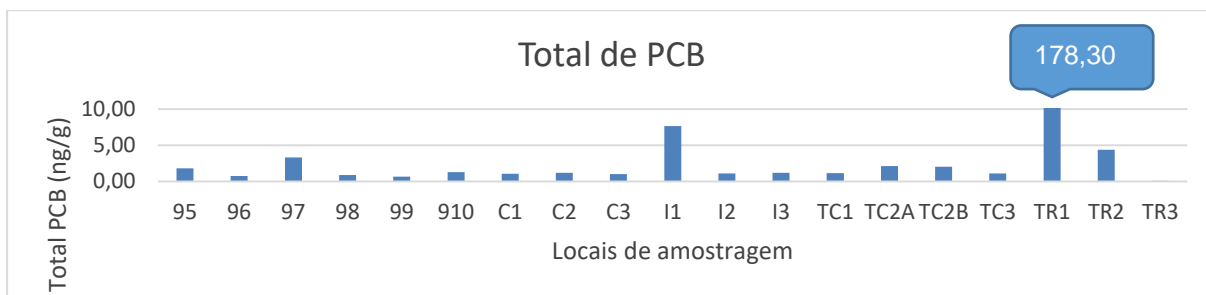


Figura 9 - Concentrações de PCB<sub>total</sub> dos locais de amostragem #95 ao TR3

Os locais onde as concentrações de PCB foram mais elevadas são locais centrais ao aglomerado de estações (bases) científicas. Quatro das amostras que apresentaram concentrações superiores a 10 ng/g de PCB<sub>total</sub> encontravam-se nesta zona mais central. O local de amostragem 71 também apresentaram valores de concentração elevados, e encontra-se junto a um local de rejeição de efluentes. Os locais de amostragem que apresentaram concentrações mais baixas de PCB<sub>total</sub> foram na periferia do aglomerado de estações científicas.

A Figura 10, Figura 11, Figura 12 e Figura 13 representam a distribuição percentual dos diferentes congêneres analisados em todas as amostras de solo processadas.

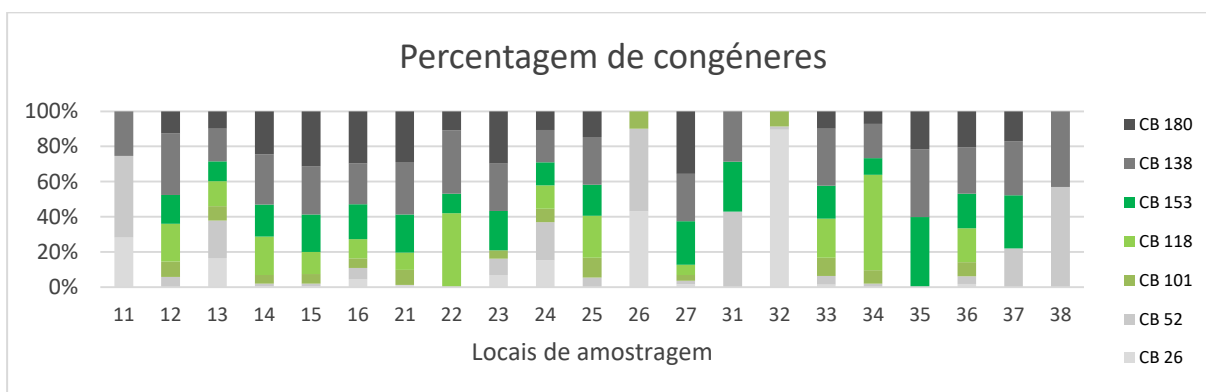


Figura 10 - Percentagens dos diferentes congêneres presentes nos locais de amostragem #11 ao #38

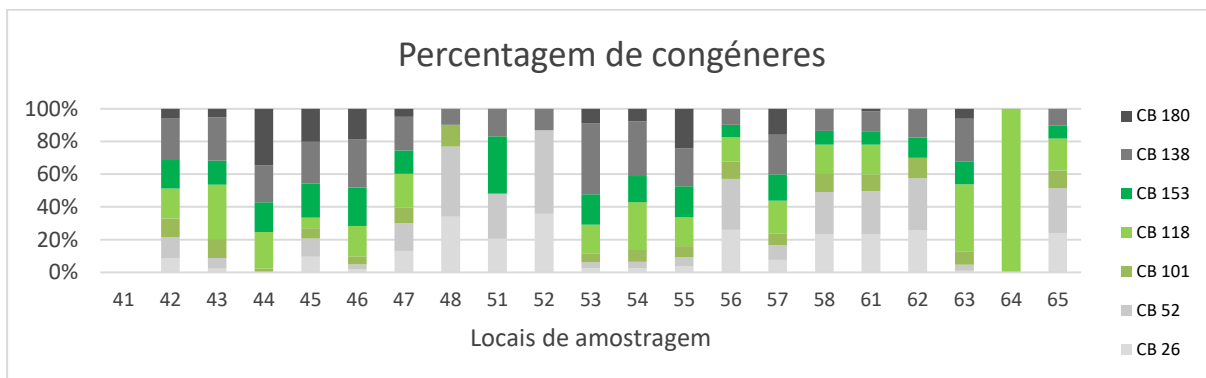


Figura 11 - Percentagens dos diferentes congêneres presentes nos locais de amostragem #41 ao #65

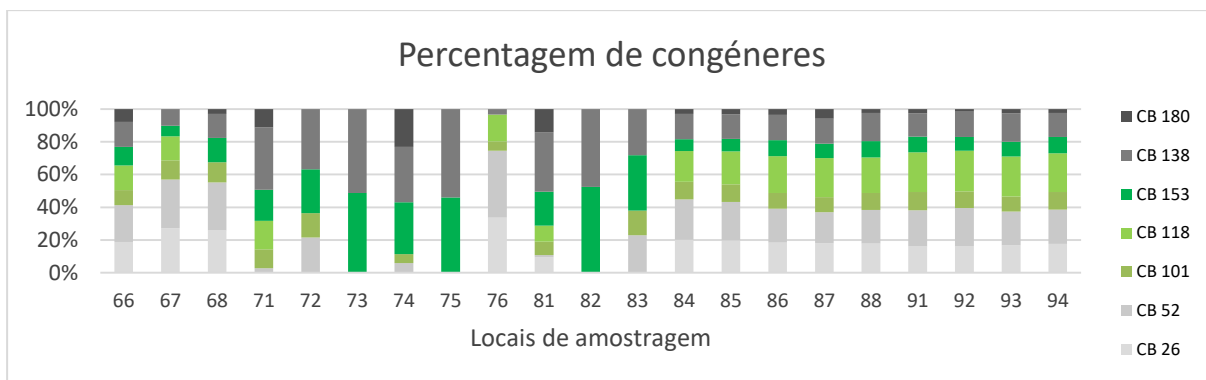


Figura 12 - Percentagens dos diferentes congêneres presentes nos locais de amostragem #66 ao #94

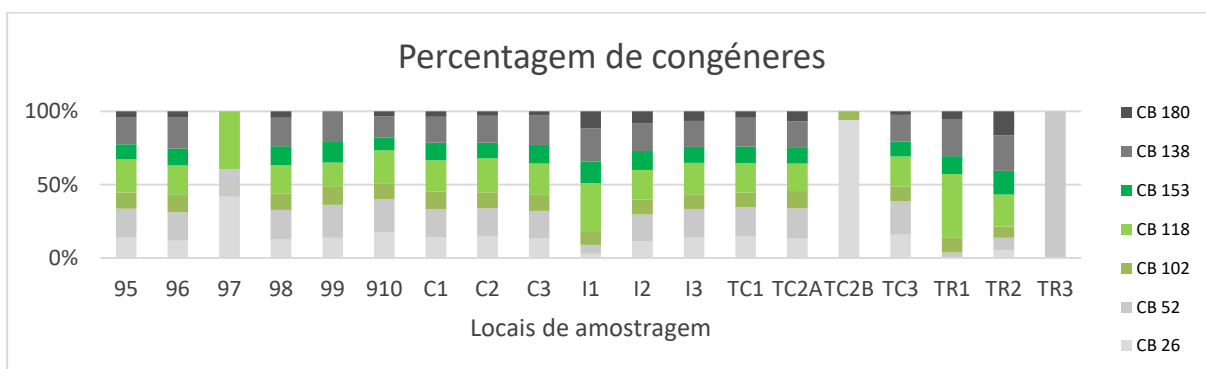


Figura 13 - Percentagens dos diferentes congêneres presentes nos locais de amostragem #95 ao TR3

Verifica-se que a distribuição de congêneres nas amostras varia em dois padrões distintos: (i) existem locais que apresentam uma predominância dos congêneres mais pesados, enquanto que (ii) noutros locais os congêneres menos clorados são dominantes.

A concentração do CB 26 foi inferior a 0,5 ng/g para mais de 90% dos locais e a concentração de CB 52 foi inferior a 0,5 ng/g para 90% dos locais. Estes dois congêneres apresentam concentrações baixas nas amostras com PCB<sub>total</sub> mais elevado.

De um modo geral, as amostras mais contaminadas apresentam concentrações mais elevadas dos congêneres mais clorados, sendo que as concentrações dos dois congêneres mais leves se mantêm na gama 0,5 – 0,04 ng/g para a maioria dos locais.

## 5.2 – Comparação com dados bibliográficos

A Tabela 8 resume valores de concentrações de PCB<sub>total</sub> detetadas em solos e sedimentos de outros locais da Antártida.

Tabela 8 - Concentrações de PCB<sub>total</sub> para diferentes locais da Antártida

PCB <sub>total</sub>	Local (data de amostragem)	Referência
0,006 ng/g	Solos de Victoria Land (1988-1992)	(Fuoco, Colombini, Ceccarini, & Abete, 1996)
0,046 – 0,163 ng/g em solos distantes de atividades humanas 0,112 - 0,561 ng/g em solos perto de estações científicas (Soma de 127 congêneres)	Solos de Victoria Land (2011-2012)	(Vecchiato et al., 2015)
0,51 – 1,82 ng/g (soma de sete congêneres)	Solos da Ilha de James Ross (2005)	(Klánová et al., 2008)
250 – 4200 ng/g	Sedimentos de Winter Quarters Bay (1989-1993)	(Kennicutt et al., 1995)
0,85 a 2,47 ng/g	Sedimentos de Admiralty Bay (1994/1995)	(R C Montone et al., 2001)
0,003 a 0,35 ng/g	Sedimentos recolhidos na costa ocidental da península Antártida ocidental (2008)	(Zhang et al., 2013)

Um dos problemas com a comparação de concentrações de PCB<sub>total</sub> é a incerteza associada ao número de congêneres considerados. (Bengtson Nash, 2011) No entanto, amostras da ilha de James Ross apresentaram concentrações comparáveis com as concentrações obtidas neste trabalho para os solos de referência e para a maioria das localizações periféricas, e para uma soma de congêneres quase idêntica à deste trabalho (Klánová et al., 2008 considerou o CB 28 ao invés do CB 26). As amostras de solos de Victoria Land apresentam concentrações de PCB inferiores às determinadas neste trabalho, mesmo considerando um somatório de PCB de 127 congêneres. Apenas um local de amostragem, em Winter Quarters Bay apresenta concentrações de PCB superiores às determinadas neste trabalho. Esta zona era conhecida por nela existirem fugas de contaminantes. (Kennicutt et al., 1995)

As fontes possíveis dos PCB detetados, por se tratar de uma área com forte presença humana, podem ser fugas de fluidos térmicos de equipamentos que utilizem compostos Aroclor. Estes fluidos são uma mistura complexa composta por vários congêneres de PCB em diferentes proporções. (Mayes et al., 1998). Diferentes misturas são caracterizadas por diferentes percentagens mássicas de cloro na mistura de PCB: o Aroclor 1242 é caracterizado por 42% de cloro mássico, o Aroclor 1254 por 54% de cloro mássico, e o Aroclor 1260 é caracterizado por 60% de cloro mássico. Existem misturas que eram obtidas por destilação de outras: o Aroclor 1016 era preparado por destilação fracionada do Aroclor 1242, sendo composto por congêneres mais leves que a mistura inicial. (Mayes et al., 1998).

A Figura 14 (Machemer & Wang, 2007) compara dois perfis distintos: o de Aroclor 1242 e Aroclor 1260. Estes perfis são a “impressão digital” da mistura de PCB, e permite identificar a fonte de contaminação quando entidades responsáveis suspeitam de uma fuga. Em caso de sobreposição de perfis são utilizados modelos matemáticos que permitem identificar diferentes fluidos. (Machemer & Wang, 2007)

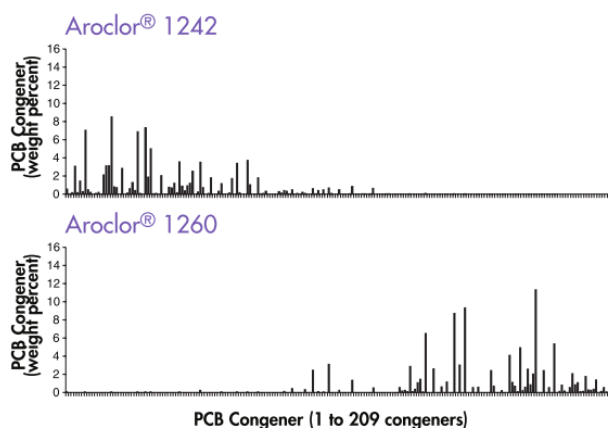


Figura 14 - Percentagem de peso de cada congénere em dois fluidos Aroclor (Machemer & Wang, 2007)

A Tabela 9 representa os compostos analisados que coincidem com os compostos mais predominantes nos fluidos Aroclor (“POLYCHLORINATED BIPHENYLS: HUMAN HEALTH ASPECTS,” n.d.).

Tabela 9 - Presença dos congéneres de PCB estudados em diferentes fluidos Aroclor (“POLYCHLORINATED BIPHENYLS: HUMAN HEALTH ASPECTS,” n.d.).

PCB	A. 1016	A. 1242	A. 1248	A. 1254	A. 1260
26					
52	X	X	X		
101				X	X
118				X	
153					X
138					X
180					X

Verifica-se que o CB 26 não é um composto comum nos fluidos Aroclor, no entanto os congéneres mais pesados são todos compostos com forte presença no fluido Aroclor 1260, e o CB 101 e CB 118 são predominantes no fluido Aroclor 1254. No entanto, como referido, estes dois últimos congéneres (CB 101 e CB 118) podem ser obtidos a partir do processo de degradação dos restantes congéneres do fluido Aroclor 1260, assim como o congénere CB 52. (Demirtepe et al., 2015). Estes resultados sugerem que os fluídos térmicos usados nas estações (bases) científicas da zona de estudo poderão ter uma forte componente de Aroclor 1260. Estudos realizados por (Zhang et al., 2013) referem a

possível utilização deste Aroclor noutras bases da Antártida bem como num naufrágio que ocorreu na proximidade do local em estudo.

### 5.3 – Fontes de contaminação

Os locais com concentrações superiores a 10 ng/g de total de PCB foram considerados *hotspots* de contaminação. Esta concentração foi estabelecida como mais elevada que qualquer valor de PCB publicado em solos (Fuoco et al., 1996); (Vecchiato et al., 2015); (Klánová et al., 2008). Nos solos estudados os congéneres mais clorados tiveram maior abundancia relativa. Salienta-se que esta distribuição da proporção dos congéneres é o oposto da verificada nas amostras de controlo.

As percentagens dos diferentes congéneres nas seis amostras mais contaminadas encontra-se na Figura 15. A Figura 16 ilustra as percentagens de congéneres nas amostras do glaciar de Collins (controlo).

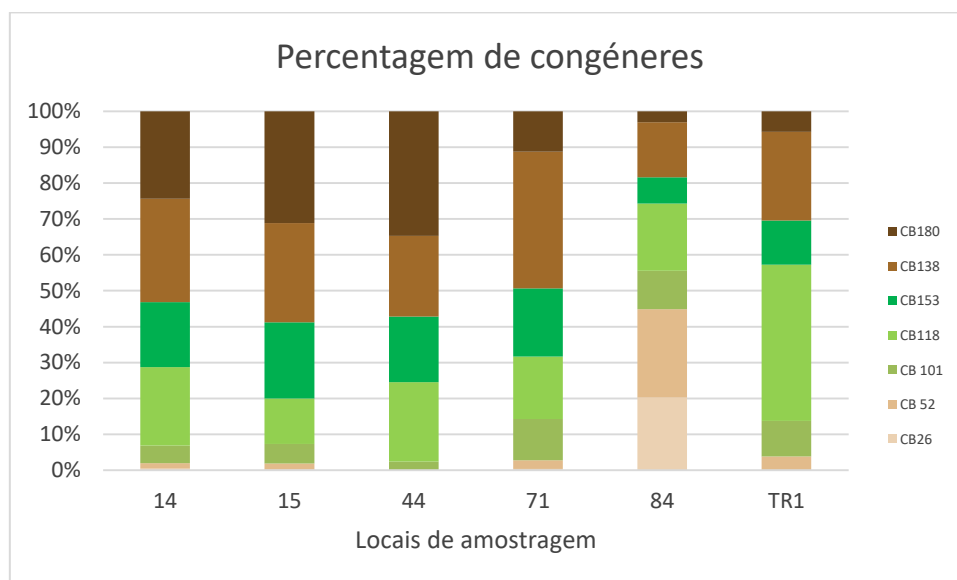


Figura 15 - Percentagens dos congéneres nas seis amostras mais contaminadas

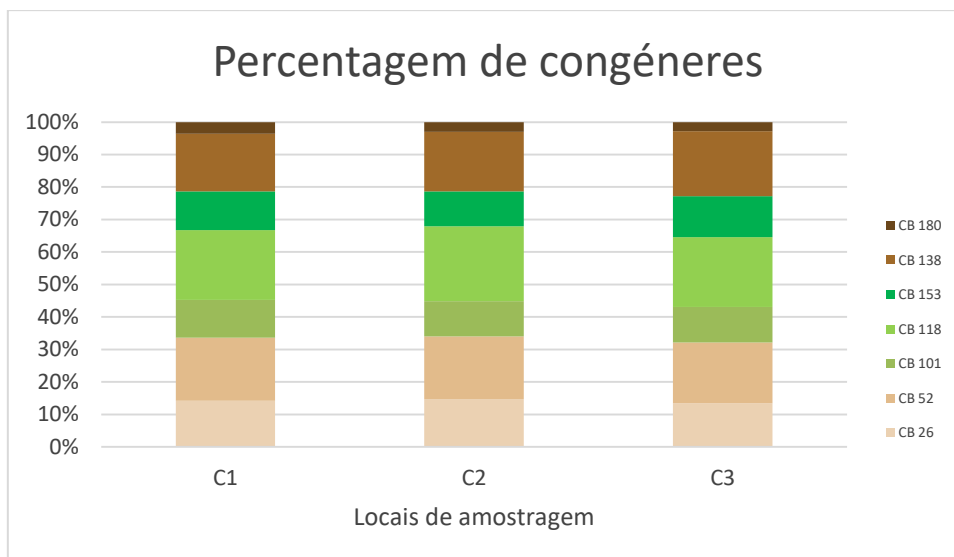


Figura 16 - Percentagens dos congéneres nas amostras de referência (Glaciar de Collins)

A proporção de congéneres de PCB nas duas amostras de solos mais contaminadas foi distinta: a amostra #44 apresentou uma fração de CB 180 superior à amostra TR1, e não apresenta concentrações detetáveis de CB 26 nem CB 52. A amostra TR1, por sua vez, apresenta uma predominância de CB 118, e muito pouco do congénere CB 180. Esta amostra encontra-se perto das amostras #14 e #15, no entanto, estas duas apresentam concentrações PCB<sub>total</sub> muito inferior à de TR1. Estas duas amostras (#14 e #15) apresentam perfis de concentrações de PCB semelhantes, sugerindo que terão sido sujeitas à mesma fonte de contaminação. A provável existência de duas fontes de contaminação poderá dificultar a identificação dos hotspots devido à alteração da proporção de congéneres. Assim, considerou-se que a fonte de contaminação que originou as concentrações elevadas em #14 e #15 também contaminou os solos de TR1 mascarado as proporções entre congéneres.

As amostras mais contaminadas apresentavam níveis de PCB mais clorados (penta- a hepta-clorados) como predominantes sendo as quantidades de compostos tri-clorados e tetra-clorados usualmente pequenas nestas amostras. Uma vez que se verifica a predominância dos congéneres mais pesados que também ocorrem no fluido Aroclor 1260, uma fuga de um equipamento que utilize este fluido terá sido uma potencial fonte de poluentes.

Na amostra #84 embora se registe PCB<sub>total</sub> elevada, apresenta um perfil de distribuição de congéneres semelhante ao observado pela maioria das amostras da periferia (amostras #84 a #88, #91 a #96 e #98 a #910). De notar que apesar de corresponder a um local periférico, esta amostra apresenta uma concentração de PCB<sub>total</sub> elevada. No entanto, as percentagens dos diferentes congéneres foram semelhantes às percentagens de congéneres nos restantes locais periféricos, que apresentam concentrações dez vezes mais baixas. Esta semelhança pode indicar que uma fonte de contaminação teve uma grande dispersão afetando zonas mais remotas. Resultados semelhantes foram reportados por Zhang et al (2013) em que embora se detetassem concentrações de PCB elevadas na vizinhança

de estações de pesquisa, estas decresciam abruptamente numa distância relativamente pequena, mas o padrão mantinha-se nas zonas mais distantes.

A Figura 17 compara o valor de PCB<sub>total</sub> dos locais de amostragem de referência e de alguns dos locais da periferia, nomeadamente os locais 81 a 910, e a Figura 18 representa as percentagens dos diferentes congêneres nestas amostras.

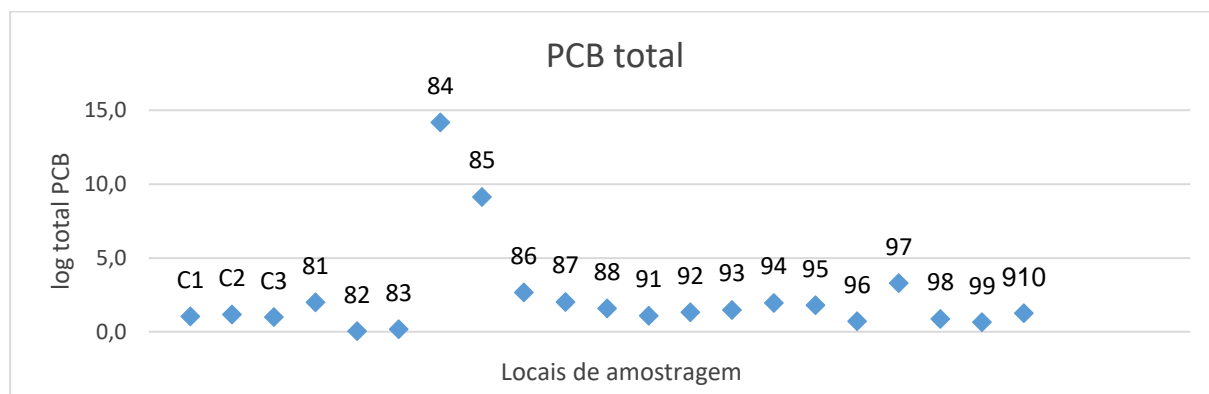


Figura 17 - Concentrações de PCB<sub>total</sub> nos locais de amostragem periféricos e nos três locais de amostragem de referência.

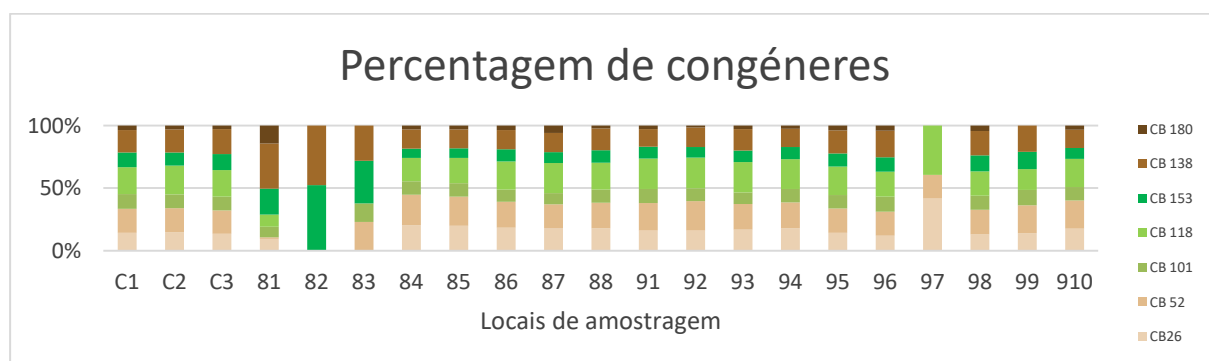


Figura 18 - Percentagens de congêneres de PCB nos locais de amostragem periféricos e nos três locais de amostragem de referência.

Salienta-se, que as amostras 84 e 85 apresentam PCB<sub>total</sub> superior a 5 ng/g, no entanto a distribuição de congêneres é a mesma que nas amostras muito menos contaminadas. Surpreendentemente, as percentagens de congêneres nos locais da periferia são semelhantes aos perfis de congêneres nos locais de referência. Esta semelhança nas proporções dos congêneres sugere que a fonte de poluição nos locais de referência pode ser a mesma ou que exista outra fonte de contaminação mas como uma distribuição de congêneres semelhante.

Na Figura 18 observa-se que algumas amostras da periferia não apresentaram o mesmo perfil das restantes (#82 e #97). No entanto, salienta-se que estas amostras apresentam uma concentração de PCB muito pequena, sendo mesmo para alguns congêneres abaixo do limite de deteção. Deste modo, a distribuição de PCB será mascarada por limitação analítica. A amostra #81 também apresenta uma distribuição de congêneres diferente das restantes, mas de notar que esta amostra foi recolhida perto de um local de descarga de resíduos.



Foram comparadas as percentagens dos congêneres dos locais de amostragem circundantes aos locais mais contaminados. Foram consideradas sete áreas, quatro delas contendo os *hotspots* duas áreas que abrangem áreas com tanques de combustível e uma última área na periferia perto de um local de despejo de resíduos. As percentagens de congêneres dos *hotspots* foram comparadas com as percentagens de congêneres dos locais de amostragem circundantes, de modo a avaliar se teriam a mesma origem.

A Figura 19 apresenta o mapa da área, que indica a contaminação dos pontos de amostragem numa escala de cores. Encontram-se também identificadas com letras as áreas cujas concentrações de congêneres foram comparadas (área A a área G).

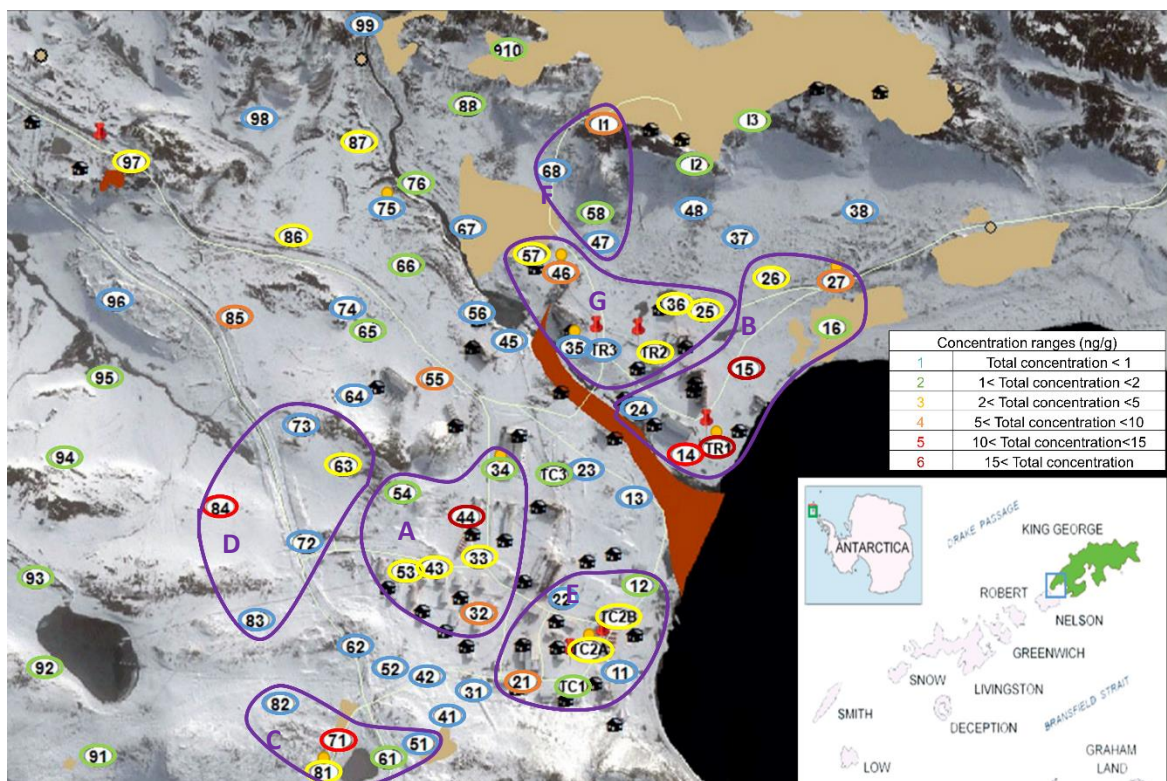


Figura 19 - Concentrações de PCB<sub>total</sub> nos diferentes locais de amostragem e conjuntos de locais cujas proporções de congêneres foram analisadas

A Figura 20 compara as diferentes concentrações de totais PCB no local de amostragem #44 e circundantes (área A), e a Figura 21 compara as percentagens dos diferentes congêneres nos diferentes locais.

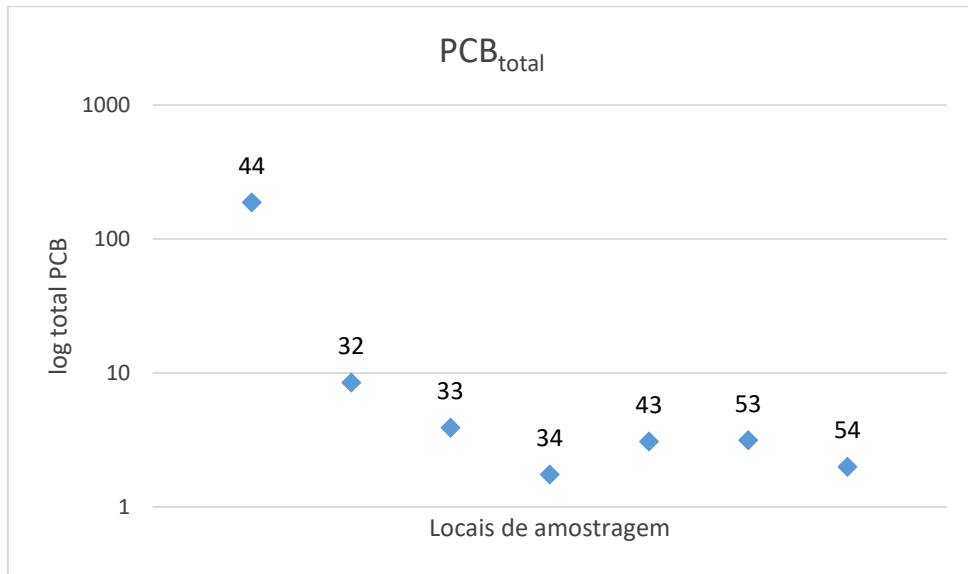


Figura 20 - PCB<sub>total</sub> para o local de amostragem #44 e circundantes

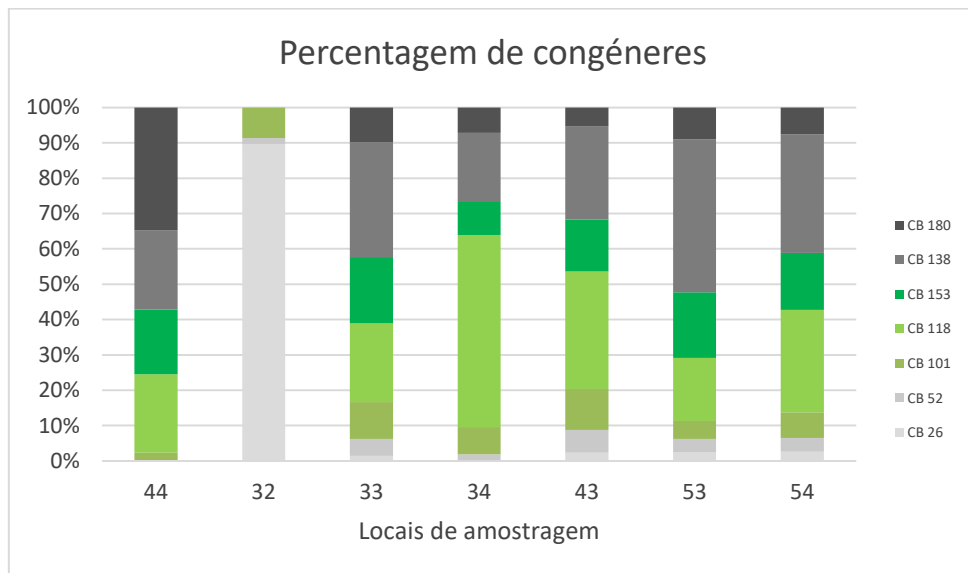


Figura 21 - Percentagens de congéneres para o local de amostragem #44 e circundantes

O ponto de amostragem com concentração mais elevada é o local #44. Apesar da concentração de PCB<sub>total</sub> ser elevada (188 ng/g) os locais circundantes têm concentrações inferiores a 10 ng/g. Verifica-se que o local #44 apresenta uma proporção mais elevada de congéneres mais pesados, em particular CB 180. Os restantes pontos não apresentam uma concentração tão elevada neste congénere em particular, mas a predominância dos congéneres mais pesados está presente. Os compostos com mais de cinco átomos de cloro representam pelo menos 90% nas amostras consideradas. Pelo contrário, nas amostras provenientes do local de controlo estes compostos mais clorados não chegam a atingir 70%. A forte presença de congéneres pesados no local #44, e a menor quantidade destes nos locais circundantes sugere que a fonte original de poluente, perto de #44, ainda esteja circunscrita a uma pequena área. O local de amostragem #32 apresenta percentagens de congéneres diferentes das restantes amostras.

A Figura 22 ilustra as concentrações dos locais de amostragem #14, #15, #16, #24, #26, #27 e TR1, e a Figura 23 ilustra as percentagens dos congêneres destes mesmos locais (área B).

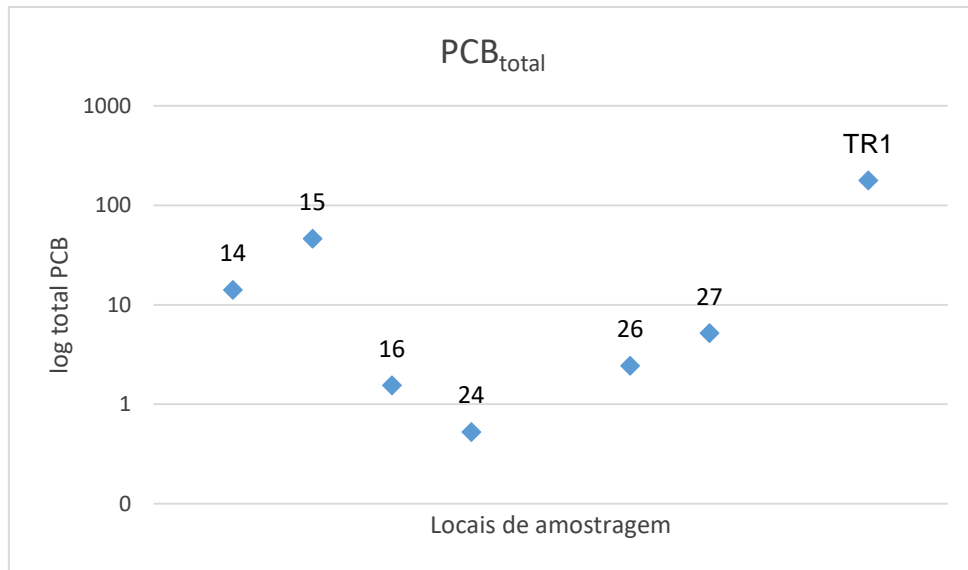


Figura 22 -  $PCB_{total}$  dos locais de amostragem #14, #15 e TR1, e circundantes

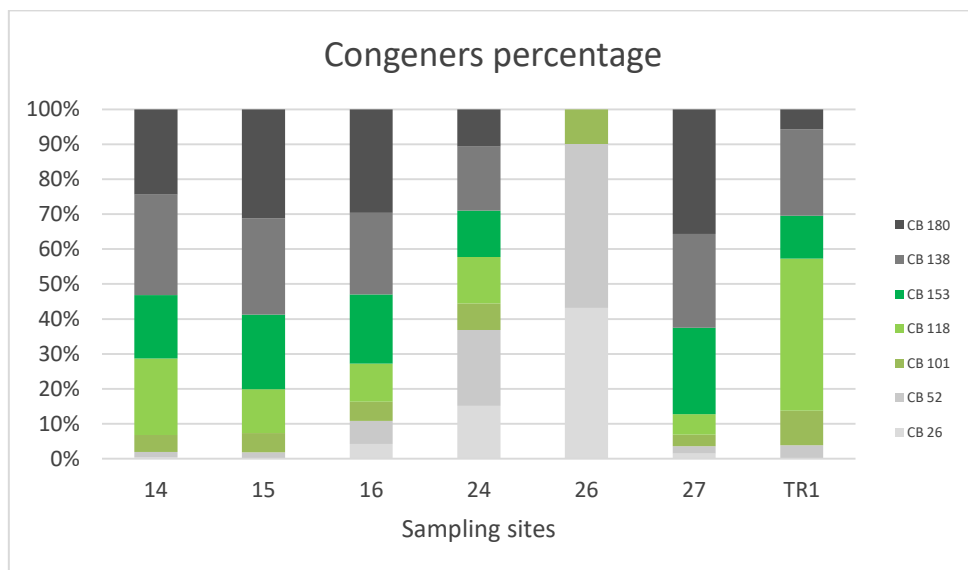


Figura 23 - Percentagens de congêneres nos locais de amostragem #14, #15 e TR1, e circundantes

A segunda amostra mais contaminada deste estudo está na proximidade de outras amostras também contaminadas ( $PCB_{total}$  superior a 10 ng/g). Estas amostras são TR1, #14 e #15. No entanto, apesar das percentagens de congêneres serem semelhantes para as amostras #14 e #15 a proporção de PCB pentaclorados na amostra TR1 é mais elevada. Apesar desta diferença, a maioria dos perfis apresentam percentagens de congêneres semelhantes, exceto as amostras #24 e #26. A primeira apresenta concentrações inferiores às restantes e uma distribuição semelhante à dos locais de controlo. Este local terá sido menos afetado por contaminações. A amostra #26, apesar de concentrações mais elevadas, apresenta percentagens de congêneres dispares da maioria das amostras da mesma área e das amostras de controlo.

A Figura 24 ilustra as concentrações  $PCB_{total}$  do local de amostragem #71 e circundantes e a Figura 25 ilustra a distribuição percentual de congêneres (área C).

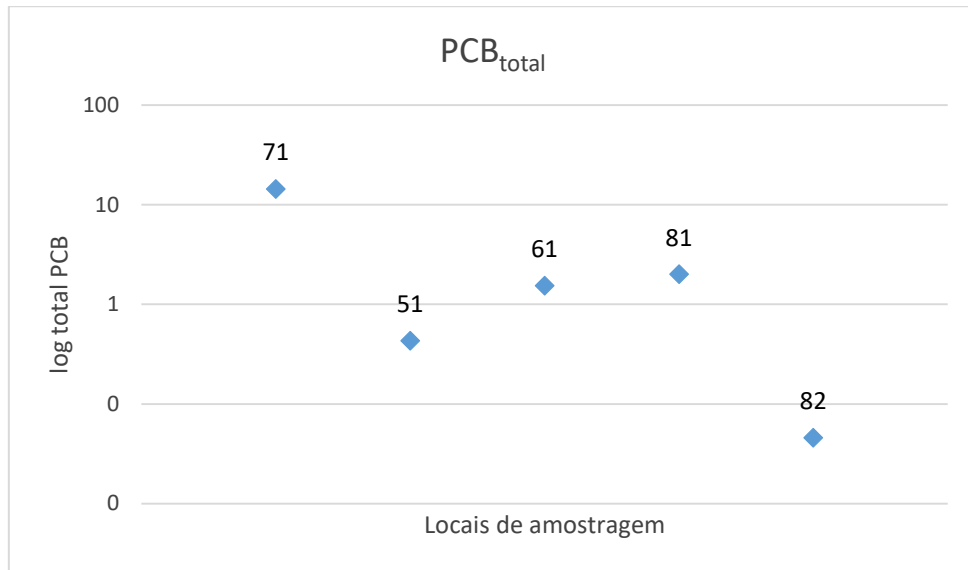


Figura 24 -  $PCB_{total}$  do local de amostragem #71 e circundantes

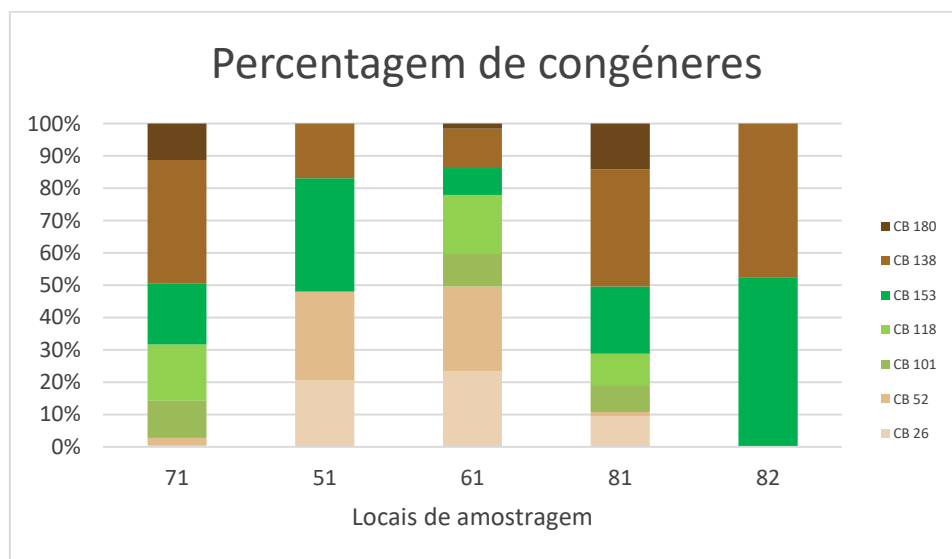


Figura 25 - Percentagens de congêneres do local de amostragem #71 e circundantes

Esta área apresenta um local com concentrações de  $PCB_{total}$  elevadas e encontra-se próxima de um local de despejo de resíduos (local #71). Verifica-se que o perfil do local #81 é semelhante ao do #71, sugerindo origem comum. Apesar de se encontrar próxima das anteriores o local #61 apresenta um perfil de distribuição de congêneres mais semelhante ao verificado nas amostras periféricas e nas amostras do local de controlo. Os locais #51 e #82 apresentam perfis diferentes dos casos anteriores, no entanto, a sua baixa concentração em total de PCB poderá mascarar a distribuição dos congêneres individuais.

A Figura 26 compara as concentrações de PCB<sub>total</sub> dos locais de amostragem #84 e #83 e circundantes e a Figura 27 compara as proporções de congêneres nestes locais (área D).

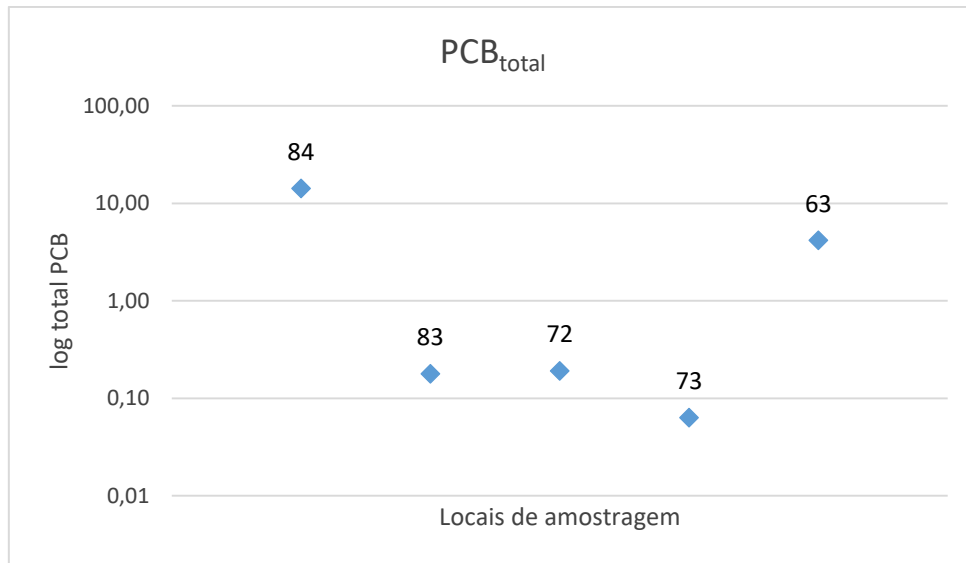


Figura 26 - PCB<sub>total</sub> nos locais de amostragem #84 e #83 e circundantes

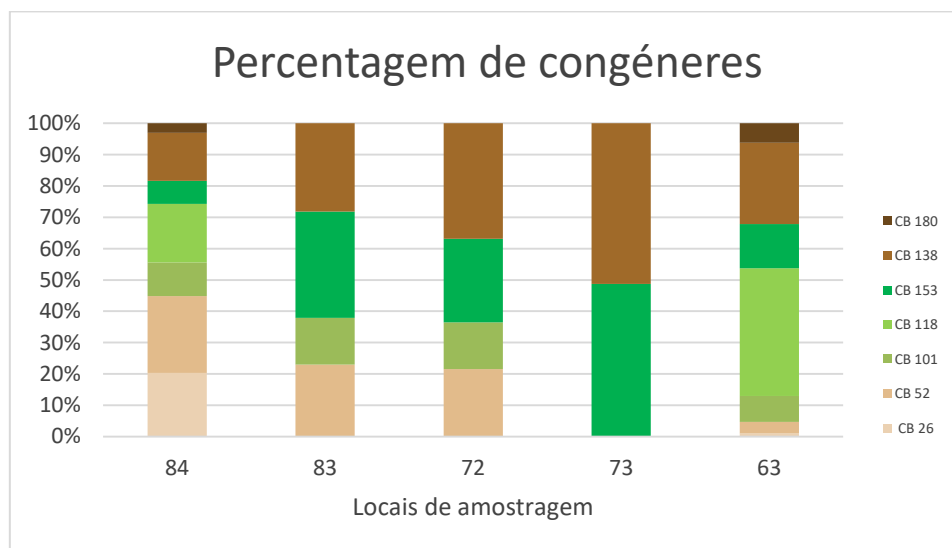


Figura 27 - Percentagens dos congêneres nos locais de amostragem #84 e #83 e circundantes

Nesta área as duas amostras com concentração de PCB<sub>total</sub> (#63 e #84) apresentaram diferente distribuição da proporção dos seus congêneres, sugerindo fontes de contaminação diferentes para os dois locais. Apesar de os congêneres CB 26 e CB 180 não terem sido detetados nos locais #83 e #72, as percentagens dos restantes congêneres são comparáveis e semelhantes ao apresentado no local #84. A baixa quantidade de congêneres detetados no local #73 não permite comparáveis com outros locais.

As concentrações de PCB<sub>total</sub> nos solos da zona dos tanques chilenos foram comparadas na Figura 28 e as porcentagens dos diferentes congêneres neste local foram comparados na Figura 29 (área E).

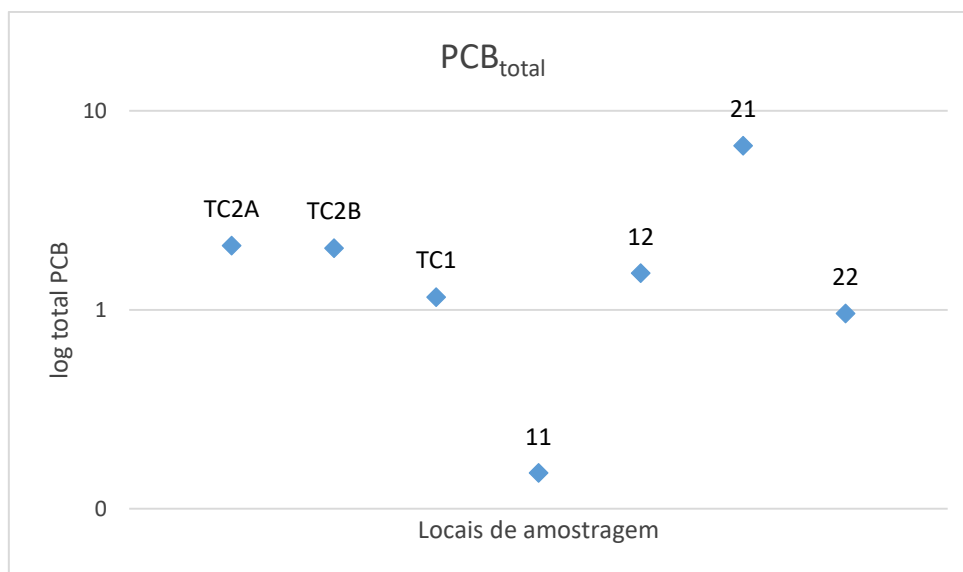


Figura 28 - PCB<sub>total</sub> na zona dos tanques chilenos

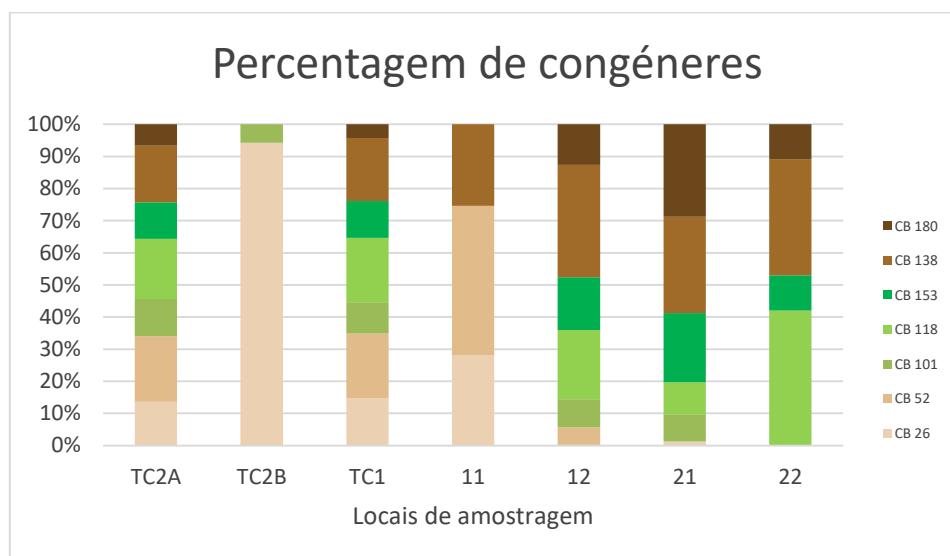


Figura 29 - Porcentagens de congêneres na zona dos tanques chilenos

As porcentagens de congêneres das amostras TC2A e TC1 são muito semelhantes, apresentando predominância de compostos com cinco ou mais átomos de cloro (acima de 60%). Curiosamente, apesar de perto do local TC1, o local #21 apresenta uma distribuição de congêneres de PCB mais rica nos compostos mais pesados. Esta distribuição assim como a concentração mais elevada de PCB sugere que uma fonte de poluição se encontrará mais perto deste local de amostragem, e que os congêneres ainda não se propagaram até ao local dos tanques de combustível. O local que apresenta concentrações de PCB mais baixas, local #11, não permite a comparação com os restantes devido à sua concentração inferior ao limite de deteção para a maioria dos congêneres. Apesar de apresentar

uma concentração de PCB elevada, o local TC2B apresenta apenas dois congêneres. A amostra 12 apresenta uma distribuição de congêneres mais rica em congêneres pesados que os tanques de combustível.

A Figura 30 compara as concentrações de PCB<sub>total</sub> do local I1 e locais perto deste, e a Figura 31 compara as percentagens dos diferentes congêneres nestes locais (área F).

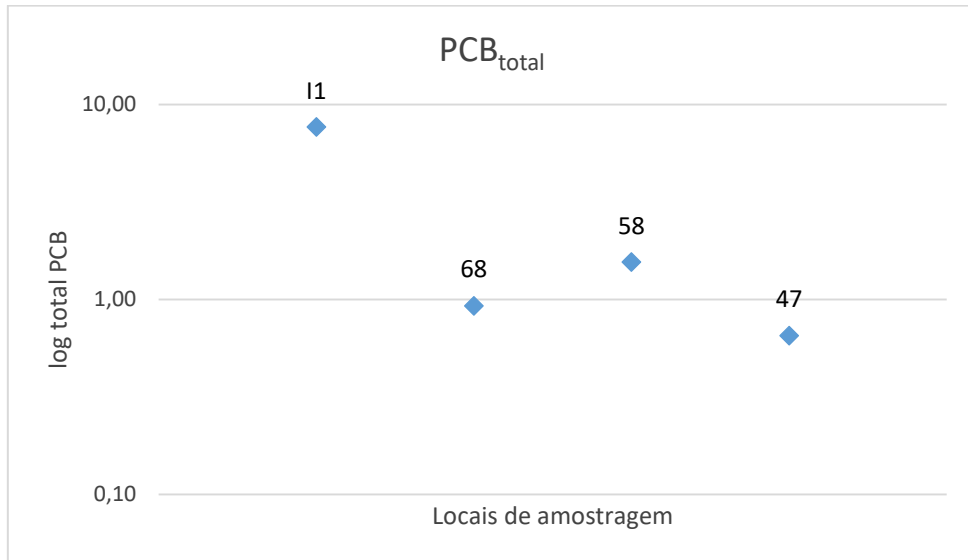


Figura 30 - PCB<sub>total</sub> no local de amostragem I1 e perto deste

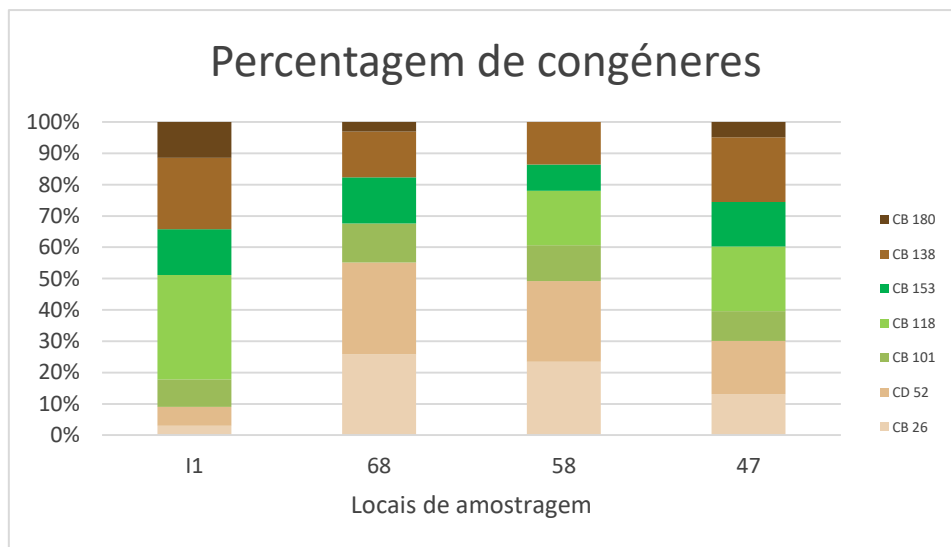


Figura 31 - Percentagens de congêneres no local de amostragem I1 e perto deste

Verifica-se que as concentrações mais elevadas do local I1 se devem provavelmente a uma fonte local de poluente, devido à presença de compostos mais pesados (mais de 90% de compostos com cinco ou mais átomos de cloro). Apesar da baixa concentração apresentada no local de amostragem #47, é este o segundo local com mais compostos pesados, seguido do local 58, que apresenta a segunda maior concentração de PCB<sub>total</sub> nesta área em análise, apesar de não se encontrar tão enriquecida em compostos pesados quanto a amostra do local 47.

A Figura 32 ilustra o PCB<sub>total</sub> do local dos tanques de combustíveis russos, e a Figura 33 representa a distribuição de congêneres nestes locais (áreaG).

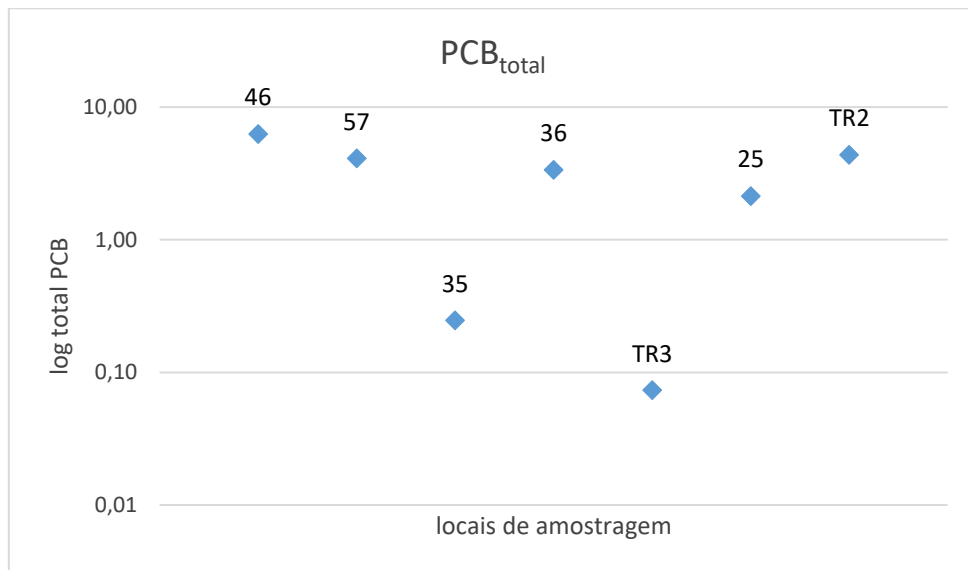


Figura 32 - PCB<sub>total</sub> nas amostras da zona dos tanques de combustíveis russos

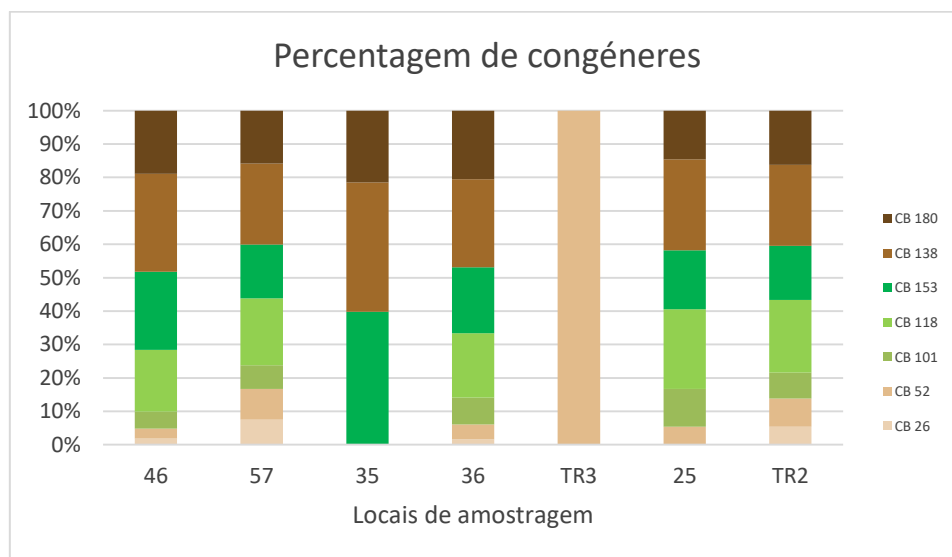


Figura 33 - Percentagem de congêneres nas amostras da zona dos tanques de combustíveis russos

O local TR2 apresenta um perfil de concentração de congêneres semelhante aos locais #25 e #36, 57 e 46 sugerindo uma fonte de contaminação comum. Os locais de amostragem #35 e TR3 apresentam concentrações totais de PCB muito baixas, não sendo detetadas concentrações de todos os congêneres de modo a estudar a composição destas amostras.



#### 5.4 – Processos de retenção de PCB

Devido à baixa solubilidade destas moléculas, a cinética da sua migração é lenta. A migração dos PCB no solo resulta do movimento das próprias partículas de solo, e não do movimento dos compostos na matriz que é o solo. (Larry W. Robertson, 2001). A adsorção dos PCB no solo é favorecida em ambientes enriquecidos em carbono orgânico, aluminossilicatos (argilas), e óxidos-hidróxidos de ferro e manganês. No caso deste trabalho a comparação foi feita com a percentagem de carbono orgânico no solo, resultados obtidos a partir do trabalho de Ana Padeiro, 2014 (Padeiro, 2014). Foram elaborados gráficos de dispersão para verificar se existiriam relações estatísticas entre o conteúdo em carbono orgânico dos solos e as concentrações de PCB<sub>total</sub> ou de cada congénere. Não se observou uma correlação significativa ( $p > 0,01$ ) (anexo V) entre a percentagem de carbono orgânico no solo e o conteúdo destes em PCB, quer para o total de PCB analisados, quer para os congéneres individuais. Estes resultados são opostos aos verificados por Larry W. Robertson (Larry W. Robertson, 2001) que conclui que os compostos de PCB tendem-se a associar a fases apolares, preferindo sólidos à água, e sendo a fase orgânica um sítio de retenção. A ausência de relação pode dever-se ao baixo conteúdo em carbono dos solos analisados.

#### 5.5 – Remediação dos solos contaminados com PCB

A melhor solução para os locais com contaminações mais elevadas de PCB será a remoção do solo contaminado para posterior deposição em aterros próprios.

Os restantes métodos de remediação ainda se encontram em fases laboratoriais e é necessário mais estudo antes de se verificar a aplicabilidade destas tecnologias (tratamento químico, electro-cinético e bio-remediação) em locais de natureza sensível.

#### 5.6 - Concentração de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos - PAH

Foram analisados compostos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) em 58 amostras de solo.

A Tabela 10 resume as concentrações de diferentes compostos detetados nas diferentes amostras e o somatório destas concentrações - PAH<sub>total</sub>.

Tabela 10 - Concentrações dos PAH individuais e de PAH<sub>total</sub> nas amostras analisadas (ng/g de solo seco)

Amostr a	ANY	ANA	F	P	A	FL	PY	BA	C	BBF	BKF	BEP	BAP	Per	IN	DBA	BPE	Total
	(ng/g)																	
11	NQ	9,03	4,96	13,06	2,24	2,14	4,20	1,61	0,35	0,67	NQ	NQ	0,87	NQ	NQ	NQ	NQ	39,12
12	0,49	3,35	3,16	15,76	1,85	3,30	9,86	4,63	1,08	1,37	0,34	0,34	4,00	0,33	0,56	NQ	0,96	51,37
13	0,23	0,59	0,65	3,36	NQ	1,16	1,26	0,88	0,29	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	8,43
14	0,37	1,45	0,70	6,12	0,56	2,15	3,59	5,92	NQ	0,86	NQ	0,71	3,42	NQ	NQ	NQ	NQ	25,85
15	0,41	0,84	1,20	6,35	0,55	3,96	4,68	6,31	NQ	2,51	0,72	0,72	9,25	0,80	0,88	0,58	3,49	43,25
16	0,35	0,90	0,62	3,08	NQ	2,29	2,21	1,11	0,43	0,82	0,27	0,28	1,77	NQ	NQ	NQ	NQ	14,12
21	1,81	15,11	13,79	50,50	4,17	15,76	54,55	5,14	0,80	26,07	7,36	3,45	34,84	1,94	21,10	1,17	28,56	286,11
22	0,51	22,84	9,50	24,84	NQ	2,01	3,51	1,27	0,40	0,63	0,12	NQ	1,29	0,31	NQ	NQ	NQ	67,25
23	0,19	1,27	0,90	4,22	0,38	1,31	1,38	0,73	0,31	0,51	0,16	NQ	0,78	NQ	NQ	NQ	NQ	12,14
24	0,19	1,91	1,09	7,53	NQ	2,46	2,49	0,77	0,38	0,48	NQ	NQ	0,94	NQ	NQ	NQ	NQ	18,23
25	0,27	0,91	0,90	4,79	0,31	2,66	2,61	1,54	0,69	1,15	0,33	0,19	2,13	0,23	NQ	NQ	0,54	19,26
26	0,21	0,62	0,61	2,19	NQ	0,81	0,77	0,29	0,18	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	5,69
27	0,15	0,94	0,72	2,79	NQ	0,80	1,19	1,35	0,30	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	8,25
31	0,24	1,84	0,98	4,90	NQ	1,55	1,73	1,25	0,44	1,61	0,97	NQ	2,50	NQ	NQ	NQ	NQ	18,00
32	0,47	118,64	27,32	52,12	NQ	12,56	46,93	41,15	5,74	NQ	4,49	0,35	5,26	0,32	0,58	NQ	0,58	316,50
33	0,37	7,01	2,47	6,73	NQ	1,27	3,06	1,99	0,40	0,67	1,11	0,27	1,32	NQ	NQ	2,42	NQ	29,08
34	14,49	58,56	86,48	379,22	NQ	63,85	108,25	48,61	21,98	30,57	12,29	4,33	43,80	6,29	26,63	3,44	27,72	936,51
35	NQ	1,23	1,75	8,97	NQ	1,77	4,58	3,10	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	21,41
36	NQ	0,62	0,85	4,20	NQ	0,64	0,78	1,11	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	8,21
44	NQ	8,14	14,00	30,76	NQ	5,04	14,08	37,11	6,18	3,02	6,66	NQ	15,88	NQ	NQ	NQ	NQ	140,86
45	NQ	0,59	0,40	4,81	NQ	0,90	1,26	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	7,96
46	0,30	2,40	3,50	16,64	NQ	3,73	12,14	5,15	1,44	2,63	0,57	1,10	6,69	0,90	1,12	NQ	2,78	61,09
47	0,16	0,39	0,30	2,01	0,24	0,89	0,85	0,67	0,24	0,55	0,16	NQ	0,48	NQ	NQ	NQ	0,29	7,22
48	0,21	1,23	1,04	4,93	NQ	0,69	0,70	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	8,80
51	0,19	0,15	0,19	1,94	NQ	0,86	0,77	0,57	0,17	NQ	NQ	NQ	0,78	NQ	NQ	NQ	NQ	5,63
52	0,20	0,22	0,50	2,37	NQ	0,96	0,79	0,35	0,18	NQ	NQ	NQ	0,86	NQ	NQ	NQ	NQ	6,42
53	0,42	0,69	1,03	5,54	1,26	3,31	6,86	5,44	0,98	1,89	0,55	0,30	4,54	0,42	1,57	NQ	3,86	38,66
54	1,21	2,56	8,90	18,95	2,59	3,21	4,24	1,85	1,99	3,50	1,40	0,98	9,68	1,00	3,13	0,93	3,69	69,83
55	0,25	1,66	0,94	3,98	0,69	1,41	2,11	1,78	0,51	0,97	0,27	0,31	2,48	0,42	NQ	NQ	0,96	18,73
56	0,18	0,30	0,21	1,59	0,32	0,91	0,82	0,35	0,20	0,52	0,24	NQ	0,73	0,37	NQ	NQ	NQ	6,72
57	0,38	0,48	0,58	4,47	0,81	4,54	5,57	3,55	1,37	4,12	2,60	1,10	7,32	0,52	2,12	NQ	2,51	42,04
58	0,17	0,36	0,28	1,17	NQ	0,56	0,55	0,28	0,13	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	3,49
61	0,23	0,48	0,42	1,72	NQ	0,85	1,03	0,79	0,29	NQ	0,91	NQ	2,31	NQ	NQ	NQ	NQ	9,02
62	0,16	0,29	0,11	1,68	NQ	0,72	0,92	0,35	0,13	NQ	NQ	NQ	1,19	NQ	NQ	NQ	NQ	5,55
63	0,34	0,69	0,84	4,78	0,56	2,63	2,28	0,88	0,57	1,39	0,69	0,44	2,76	NQ	NQ	NQ	NQ	18,86
64	0,18	0,33	0,23	2,60	NQ	0,47	0,65	0,40	0,15	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	5,00
65	0,15	0,31	0,37	2,85	0,32	0,78	0,70	0,78	0,26	0,68	0,22	NQ	2,47	NQ	NQ	NQ	NQ	9,91
66	0,28	0,60	0,41	2,69	0,33	1,56	1,61	0,54	0,32	NQ	NQ	NQ	0,82	NQ	NQ	NQ	NQ	9,15
67	0,23	0,40	0,36	2,01	0,35	0,95	0,95	0,55	0,21	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	6,02
68	0,16	0,30	0,41	1,70	NQ	0,79	0,81	0,48	0,16	NQ	NQ	NQ	0,54	NQ	NQ	NQ	NQ	5,34
71	0,24	0,84	1,18	2,29	NQ	1,29	1,20	0,55	0,15	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	7,73
72	0,82	6,62	11,91	2,02	NQ	0,83	0,77	0,43	0,19	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	23,58
73	0,20	0,37	0,54	2,75	NQ	0,83	0,67	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	5,36
74	0,16	0,30	0,52	2,45	0,23	0,69	0,61	0,26	0,09	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	5,32
75	0,36	0,55	NQ	2,25	NQ	1,18	1,95	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	6,29
76	0,67	0,84	0,32	3,50	NQ	2,36	5,27	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	12,96
81	1,18	1,28	2,24	7,38	NQ	2,04	5,10	10,57	1,38	6,78	NQ	NQ	13,32	NQ	NQ	NQ	NQ	51,25
82	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	0,00
83	0,41	1,46	0,57	2,55	NQ	1,38	1,69	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	8,06
84	0,35	1,76	0,50	1,88	NQ	0,81	1,66	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	6,95
85	0,31	0,82	0,16	1,71	NQ	1,07	1,37	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	5,44

Amostr a	ANY	ANA	F	P	A	FL	PY	BA	C	BBF	BKF	BEP	BAP	Per	IN	DBA	BPE	Total
(ng/g)																		
86	0,36	1,30	0,26	1,98	NQ	1,15	1,37	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	6,41
87	NQ	0,48	0,20	1,34	NQ	0,95	1,08	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	4,05
88	0,36	1,25	0,34	2,28	NQ	1,76	1,86	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	7,86
91	0,36	0,65	0,47	2,24	NQ	1,13	1,32	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	6,17
92	0,35	2,63	0,40	1,85	NQ	1,08	1,24	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	7,55
93	0,32	1,37	0,12	1,80	NQ	1,23	1,41	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	6,25
94	0,35	1,16	0,12	1,81	NQ	1,08	1,23	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	NQ	5,76

Nas amostras de solo analisadas, nove apresentaram teores de PAH<sub>total</sub> superiores a 50 ng/g (amostras #12, #22, #46, #54 e #81), e entre estas, quatro apresentaram valores superiores a 100 ng/g (amostras #21, #32 e #44). O conteúdo máximo de PAH<sub>total</sub> nas amostras foi de 937 ng/g (amostra #34). As concentrações de PAH<sub>total</sub> foram inferiores a 10 ng/g de solo seco em 33 das amostras analisadas.

Nos locais periféricos a concentração de compostos de PAH é menor, no entanto verificou-se que existe uma predominância de compostos com 3 anéis nas amostras analisadas. Verificou-se na maioria das amostras analisadas que a frequência de compostos com seis anéis é pequena. A grande maioria das amostras analisadas apresentou uma predominância de compostos com dois e três anéis benzênicos. Apenas três amostras apresentaram uma percentagem de compostos com cinco e seis anéis superior a trinta por cento. Estas amostras apresentaram valores muito baixos de PAH<sub>total</sub>, inferiores a 10 ng/g, com algumas exceções: o local #81, que apesar de periférico apresenta uma concentração de PAH<sub>total</sub> superior a 50 ng/g. De notar que este local se encontra na proximidade de uma zona de descarga de efluentes.

A Figura 34, Figura 35 e Figura 36 ilustram as percentagens dos compostos com diferentes números de anéis benzênicos em cada amostra analisada.

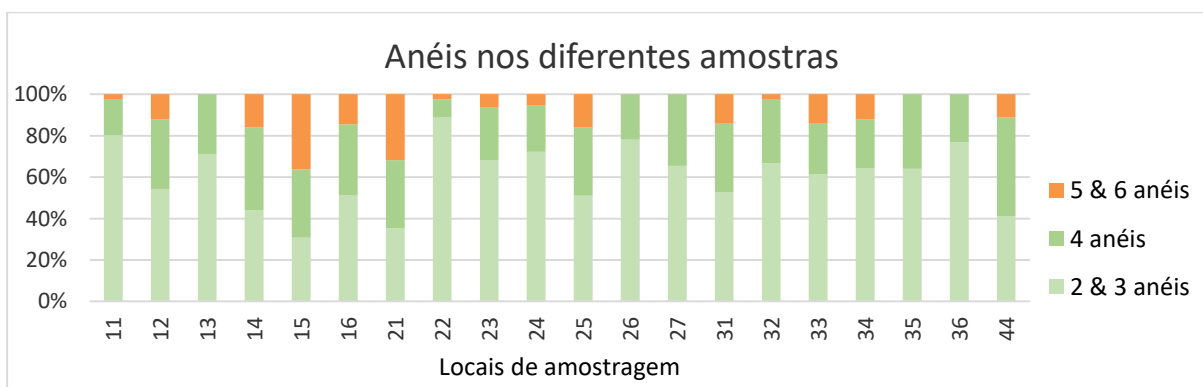


Figura 34 - Percentagem dos compostos com diferente número de anéis (2&3, 4 e 5&6) nos locais #11 a #44

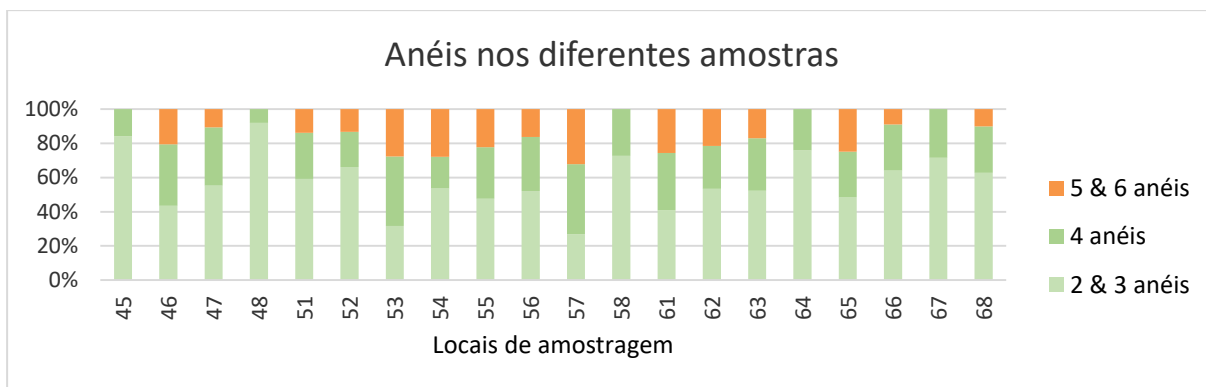


Figura 35 - Percentagem dos compostos com diferente número de anéis (2&3, 4 e 5&6) nos locais #45 a #68

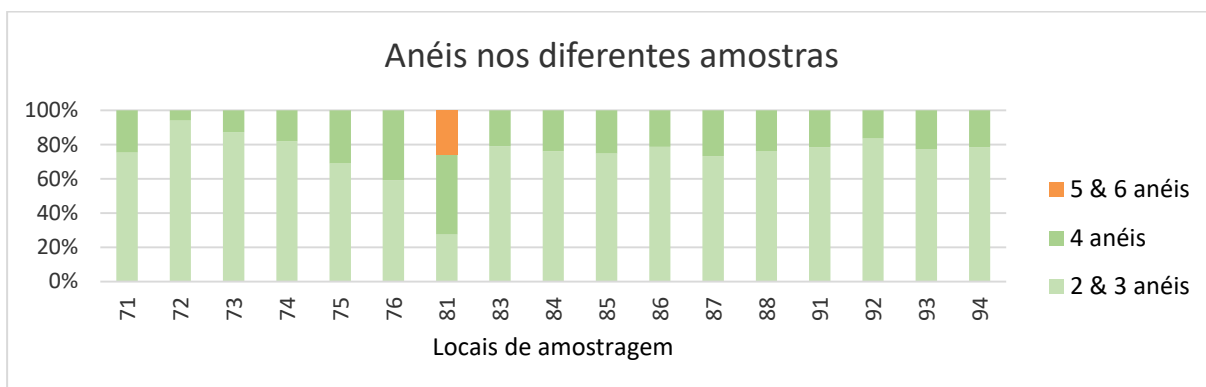


Figura 36 - Percentagem dos compostos com diferente número de anéis (2&3, 4 e 5&6) nos locais #71 a #94

As concentrações mais elevadas de PAH<sub>total</sub> encontram-se nos locais perto das estações científicas. Apesar de se ter verificado um derrame de combustível recente, os locais de amostragem perto do derrame, sinalizado como uma mancha laranja-avermelhada, não apresentam as concentrações mais elevadas detetadas. A Figura 37 ilustra esta variação com uma gradação de cores correspondente aos valores de PAH<sub>total</sub> detetados nos diferentes locais de amostragem.

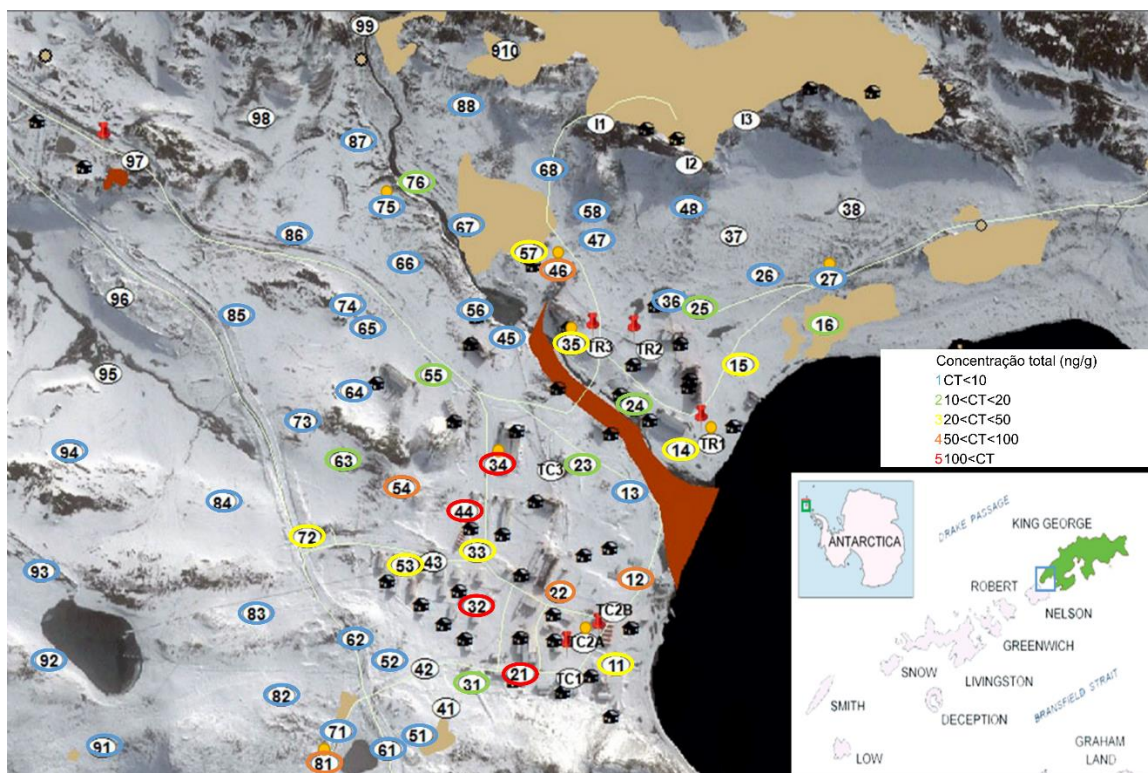


Figura 37 - PAH<sub>total</sub> nas amostras analisadas

## 5.7 – Comparação com dados bibliográficos

A Tabela 11 resume valores de concentrações de PAH<sub>total</sub> detetadas em solos e sedimentos de outros locais da Antártida.

Tabela 11 - Concentrações de PAH<sub>total</sub> para diferentes locais da Antártida

PAH <sub>total</sub>	Local (data de amostragem)	Referência
Superiores a 400 ng/g	Solos na proximidade do lago Vanda, em Victoria Land (1997)	(Webster et al., 2003)
4 – 99 ng/g	Solos das ilhas do arquipélago de South Shetland (2009 e 2011)	(Cabrerizo et al., 2016)
12 – 1189 ng/g	Solos na península de Potter Cove (2004-2005)	(Curtosi et al., 2007)
12,05 – 210,02 ng/g	Sedimentos marinhos da baía de Potter Cove (2010-2011)	(Dauner et al., 2015)
Máximo de 454,9 ng/g	Sedimentos de Admiralty Bay (2005-2006)	(Martins et al., 2010)

Foram reportadas solos com concentrações com valores semelhantes aos detetados neste trabalho. Existem locais onde as concentrações foram superiores à concentração máxima detetada – Potter Cove, em 2004-2005, um outro local da ilha de King George.

### 5.8 – Fontes de contaminação - Razões de isómeros

As razões entre compostos de PAH podem ser usadas para identificar as possíveis fontes de contaminação. (Stortini et al., 2009)(Yunker et al., 2002)(Tobiszewski & Namieśnik, 2012). Dado que a presença de PAH de fontes naturais e antropogénicas se pode sobrepor, a presença de PAH de origem antropogénica deve ser avaliada tendo em conta o valor destes compostos que existe naturalmente no ambiente. (Yunker et al., 2002). Salienta-se que a componente microbioana que poderia originar contribuições naturais foi considerada de baixo significado para os teores observados.

Os compostos de PAH são sempre emitidos como uma mistura, e as concentrações relativas são consideradas como características de uma certa fonte de poluentes. A maioria dos índices de identificação utiliza pares de PAH com a mesma massa molar e propriedades físico-químicas semelhantes, numa tentativa de garantir que os seus processos de degradação sejam semelhantes. (Tobiszewski & Namieśnik, 2012). PAH com e sem substituintes alquilados podem ambos ser originários de fontes naturais (infiltrações petrolíferas, betumes, carvão, vegetais, incêndios) e fontes antropogénicas (combustões e combustíveis fósseis). O modo com mais potencial para distinguir fontes naturais e antropogénicas de PAH é por razões de compostos de PAH, de massas moleculares 178, 202, 228 e 276 (Yunker et al., 2002). As emissões de PAH dependem da fonte. Um processo que

decorra a baixa temperatura (queima de madeira) origina PAH de baixo peso molecular, enquanto que processos que decorrem a temperaturas mais elevadas (combustão em motores) emitem PAH com massas moleculares mais elevadas. (Tobiszewski & Namieśnik, 2012)

As razões devem ser interpretados tendo em atenção a área de estudo, por exemplo, numa área remota, como o Ártico (ou a Antártida) um aumento dos quocientes pode indicar a contribuição de PAH de origem pirolítica que tenham sofrido transporte de longa distância (Yunker et al., 1999).

O uso de razões de PAH baseia-se também nas estabilidades termodinâmicas relativas entre os dois compostos comparados, as características de diferentes fontes de PAH e a estabilidade de diferentes isómeros de diferentes fontes. (Yunker et al., 2002)

As interpretações dos quocientes para os PAH de massas 202 e 276 são mais definitivas, pois são os que apresentam maiores diferenças na estabilidade termodinâmica entre os isómeros. Os PAH com massas moleculares 178 e 228 apresentam menores diferenças nas suas energias e as suas razões apresentam-se como menos indicadores em diferentes origens para os PAH, como petrolífera ou de combustão.(Yunker et al., 2002)

A razão BA/(BA+C) tende a sofrer alterações devido a reações de decaimento na atmosfera. (Tobiszewski & Namieśnik, 2012) Este quociente não foi estudado por se tratar do rácio que considera os isómeros que mais facilmente sofrem degradação.

As razões de PAH na atmosfera diferem das obtidas nas fontes originais, uma vez que existem PAH que reagem com maior rapidez que outros em processos químicos na atmosfera. O antraceno degrada-se mais rapidamente por meio de uma reação fotoquímica do que o fenantreno. No entanto, o par fluoranteno e pireno e o par indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(g,h,i)perileno degradam-se fotoliticamente a taxas semelhantes, o que sugere que a informação sobre a composição obtida por estes dois pares de PAH é retida durante transporte atmosférico.(Yunker et al., 2002)

PAH com origem em emissões de veículos apresentam um decréscimo linear na sua concentração com a exposição à luz solar, em que os componentes mais fotossensíveis (antraceno e benzoantraceno) desaparecem mais rapidamente. Devido às maiores dimensões das partículas, PAH originados em fogos florestais não serão transportados a grandes distâncias, mas a razão de PAH característico será melhor preservado e é esperado que se mantenha durante o transporte. (Yunker et al., 2002)

A Tabela 12 resume as equações para calcular as diferentes razões de diagnóstico, as massas moleculares (MM) dos isómeros utilizados nos cálculos e os intervalos de valores para os quais se consideram as diferentes fontes dos PAH. (Yunker et al., 2002) (Martins et al., 2010)

Tabela 12 - Valores de razões de PAH e diferentes origens sugeridas conforme o intervalo de valores (Yunker et al., 2002) (Martins et al., 2010)

Razão	M.M.	Intervalo de valores	Origem dos PAH
$\frac{FL}{FL + PY}$	202	< 0,40	Petróleo
		0,40–0,50	Combustão de petróleo
		>0,50	Combustão de carvão, erva e madeira
$\frac{IN}{IN + BPE}$	276	< 0,20	Petróleo
		0,20–0,50	Combustão de petróleo
		>0,50	Combustão de carvão, ervas e madeira
$\frac{A}{A + P}$	178	< 0,10	Petróleo
		>0,10	Pirrogénica

PAH com grande estabilidade termodinâmica entre isómeros, particularmente os de massas moleculares 202 e 276, permitem não só distinguir as origens dos PAH como petrolíferas e de combustão, mas ainda distinguir entre as diferentes combustões. (Yunker et al., 2002). As razões de PAH facilmente identificam amostras “ideais”, dominadas por apenas uma fonte de PAH. No entanto, a maioria das amostras contém PAH oriundos de diferentes fontes, onde nem sempre existe uma dominante sobre as restantes. As razões de PAH devem ser utilizados com precaução, uma vez que os seus valores podem ser alterados devido a efeitos ambientais que degradem os compostos utilizados nos cálculos. Será preferível utilizar as razões de diagnóstico para confirmar uma fonte, deste modo a interpretação das razões será menos dada a erro de interpretação. Deve ser utilizado mais do que uma razão de diagnóstico para confirmar os resultados. (Tobiszewski & Namieśnik, 2012) (Yunker et al., 2002)

Uma razão que decai a taxas semelhantes é o  $FL/(FL+PY)$ , sendo que a informação sobre a fonte dos compostos é preservada. (Tobiszewski & Namieśnik, 2012). BPE degrada fotoliticamente mais depressa do que o IN, pelo que a razão  $IN/(IN+ BPE)$  tende a dar valores maiores com o envelhecer da amostra. (Tobiszewski & Namieśnik, 2012). O PY e FL são compostos relativamente estáveis quando adsorvidos a partículas de solo, no entanto em condições experimentais o PY degradou fotoliticamente mais depressa do que o seu isómero. No entanto, a degradação de PAH adsorvidos em partículas de solos é esperado que seja muito lenta. (Tobiszewski & Namieśnik, 2012)

Apesar das razões de diagnóstico serem usualmente utilizados em amostras de solos, não se conhece muito sobre a estabilidade destes cocientes nesta matriz. Os compostos podem sofrer desadsorção: o FL e PY desadsorvem à mesma velocidade. Os compostos de PAH no solo podem ser degradados devido á presença de bactérias e fungos. Esta ação pode resultar num decréscimo (possivelmente seletivo) de concentração de compostos ao longo do tempo. As taxas de degradação são dependentes de vários fatores: tipo de solo, conteúdo em carbono orgânico e nutrientes, humidade e penetração de oxigénio. (Tobiszewski & Namieśnik, 2012)



As razões  $FL/(FL+PY)$  e  $IN/(IN+BPE)$  são mais conservativos do que a  $A/(A+P)$ , sendo estes últimos particularmente sensíveis à fotodegradação. O quociente  $A/(A+P)$  é sensível a alterações ambientais e os valores para identificação de um processo particular encontram-se dentro de uma gama estreita, dificultando o seu uso. (Tobiszewski & Namieśnik, 2012)

Resultados contraditórios obtidos em diferentes razões não significa que os resultados estejam errados: PAH leves são emitidos por fontes diferentes dos pesados, podendo existir diversas fontes numa só amostra. (Tobiszewski & Namieśnik, 2012)

Neste trabalho foram calculadas as razões para os isómeros de massa molecular 202, 276 e 178.

O quociente dos compostos de massa molecular 202 (FL e PY) permite distinguir três origens diferentes para os poluentes detetados: contribuições petrogénicas, contribuições de combustão de combustíveis fósseis líquidos, e combustão de carvão ou madeira. A Figura 38 representa os valores da razão obtidos para as amostras analisadas.

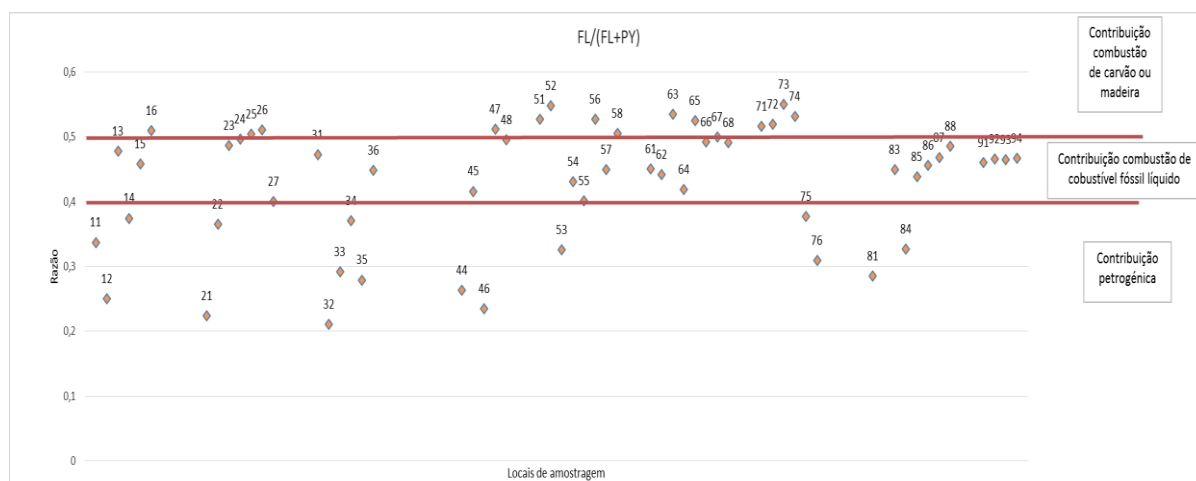


Figura 38 – Razão MM 202 -  $FL/(FL+PY)$

A maioria do resultado dos quocientes é compatível com a combustão de carvão ou madeira, e alguns indicam origem petrogénica. No entanto, os valores do quociente para as diferentes amostras encontram-se espalhados por uma grande área, sendo que alguns apresentam o valor transitório, o que poderá apoiar a hipótese de que os PAH detetados terão origens em diferentes fontes de poluição.

De notar que este é um dos quocientes mais confiáveis, em termos de resistência dos compostos à degradação.

A Figura 39 mostra as possíveis origens para os PAH detetados nas diferentes amostras de solo. Existe uma coroa no exterior do aglomerado de estações científicas que indicam origem na combustão de carvão ou madeira, e a zona chilena (zona inferior da imagem) apresenta maior indicação de uma fonte petrogénica para os PAH. A zona russa (zona superior da imagem) e a periferia indicam combustão de combustíveis líquidos como origem dos PAH.

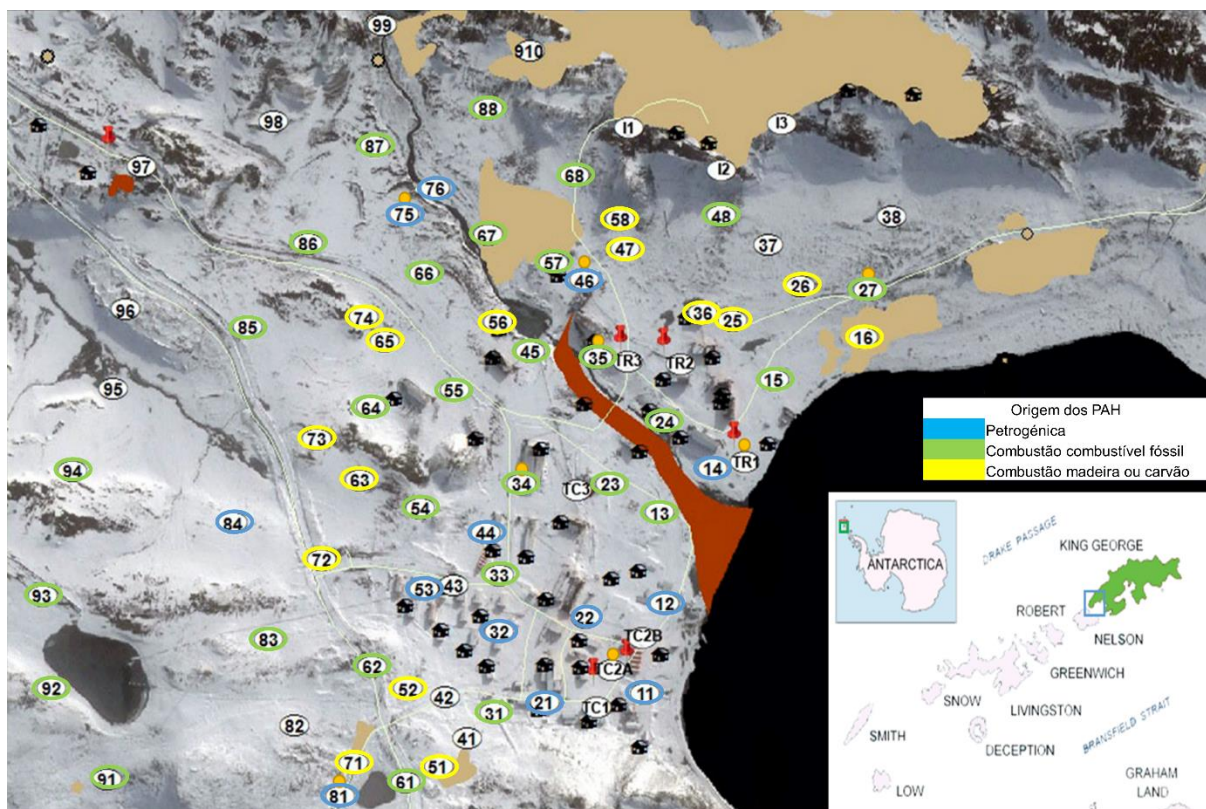


Figura 39 - Origem dos PAH segundo o quociente  $FL/(FL+PY)$

Este quociente não indica origem petrogênica para os PAH detetados na maioria dos locais de amostragem na vizinhança da zona de derrame de combustível.

O combustível utilizado (DAB) contém um maior teor de aromáticos na sua composição (Lima et al., 2016), o que pode não só originar derrames de combustível que apresentem quocientes diferentes de derrames de combustíveis mais leves, como, por exemplo, a sua queima pode originar compostos em quantidades diferentes das originadas pela queima de outros combustíveis líquidos, e mais semelhantes às originadas na queima de madeira e carvão.

O quociente obtido a partir das concentrações de compostos de massa molecular 276 (IN e BPE) também permite distinguir entre três origens diferentes para os compostos poluentes: contribuições petrogênicas, contribuições de combustão de combustíveis fósseis líquidos, e combustão de carvão ou madeira. A Figura 40 representa os valores da razão obtidos para as amostras analisadas.

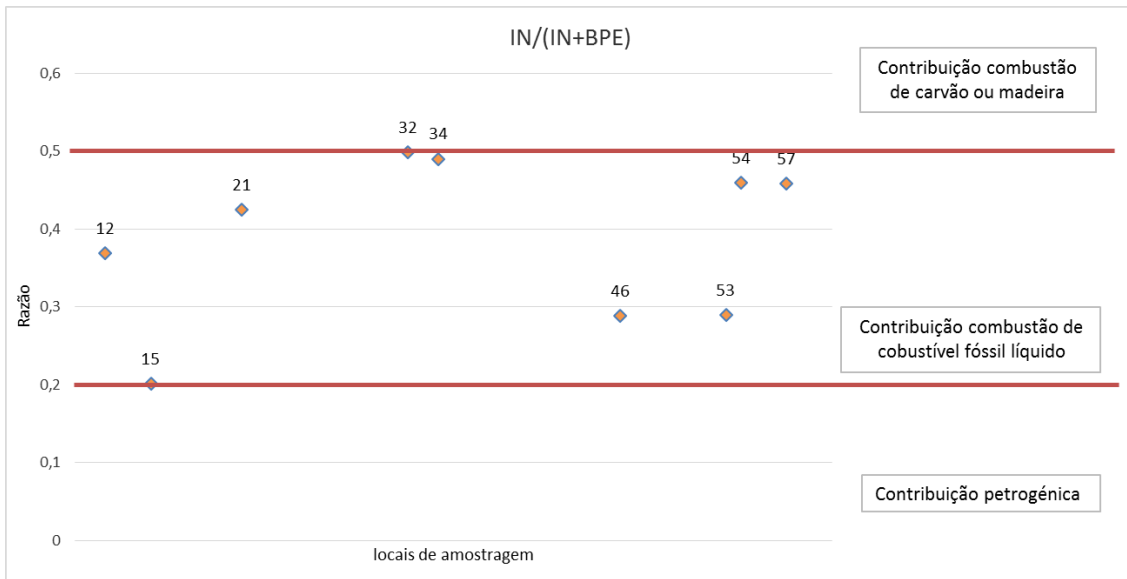


Figura 40 – Razão MM 276 - IN/(IN+BPE)

Estes cocientes tiveram pouca representatividade porque as concentrações dos dois compostos utilizados neste quociente foram quase sempre inferiores ao limite de deteção. Os locais que apresentam resultados indicam uma predominância de contribuições da combustão de combustíveis fósseis líquidos. No entanto o BPE é um isómero que sofre degradação mais depressa que o IN, provocando o aumento do valor da razão com o passar do tempo. Esta razão tende a aumentar de valor com o tempo, pelo que foi considerado que as fontes de PAH no local #15 seriam petrogénicas.

A Figura 41 representa as possíveis origens para os PAH detetados nas diferentes amostras de solo. Estes sugerem que as amostras da zona chilena se encontravam contaminadas com PAH com origem na combustão de combustíveis fósseis, não estando de acordo com os resultados do quociente anterior.

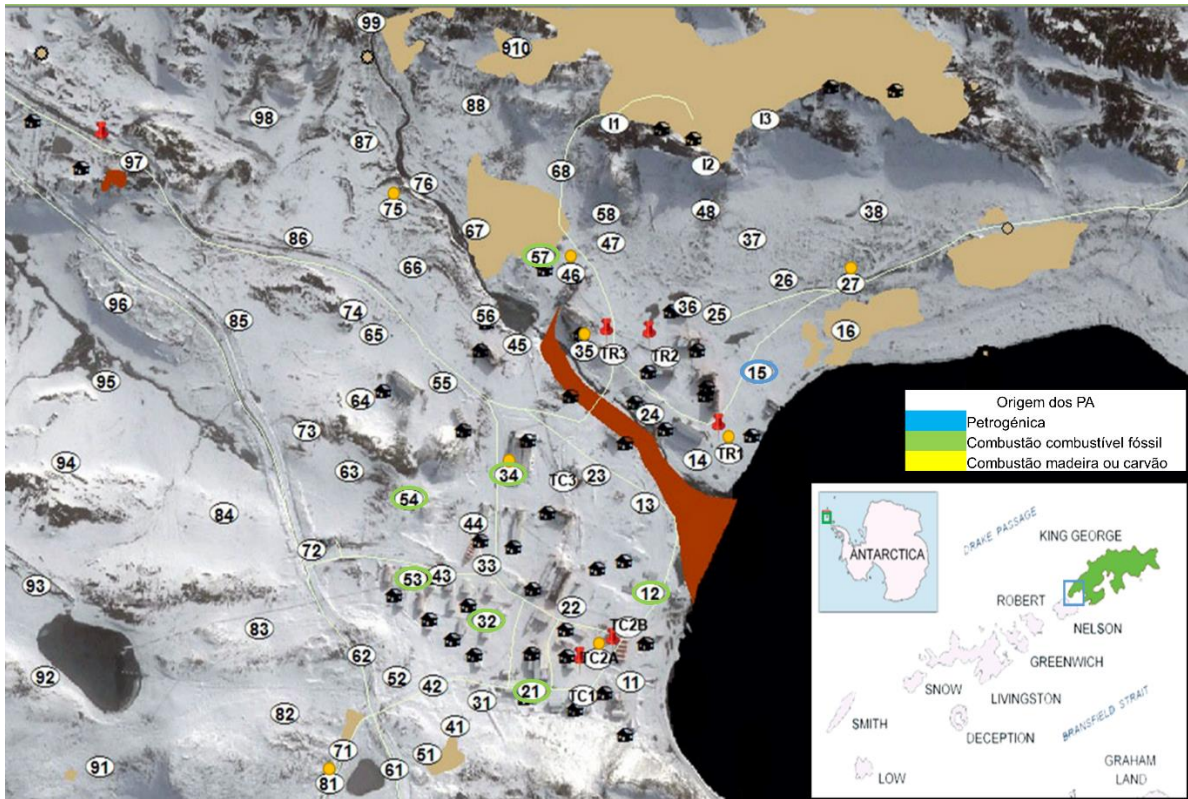


Figura 41 - Origem dos PAH segundo o quociente  $IN/(IN+BPE)$

Apenas o local de amostragem #15 indica fonte petrogênica para os PAH detetados. Esta conclusão também não é apoiada pelo quociente  $FL/(FL+PY)$ .

O quociente dos compostos de massa molecular 178 (A e P) permite determinar a origem destes, distinguindo entre contribuições pirogénicas e contribuições petrogénicas. A Figura 42 ilustra o gráfico contendo os valores desta razão nas amostras de solo onde o foi possível determinar.

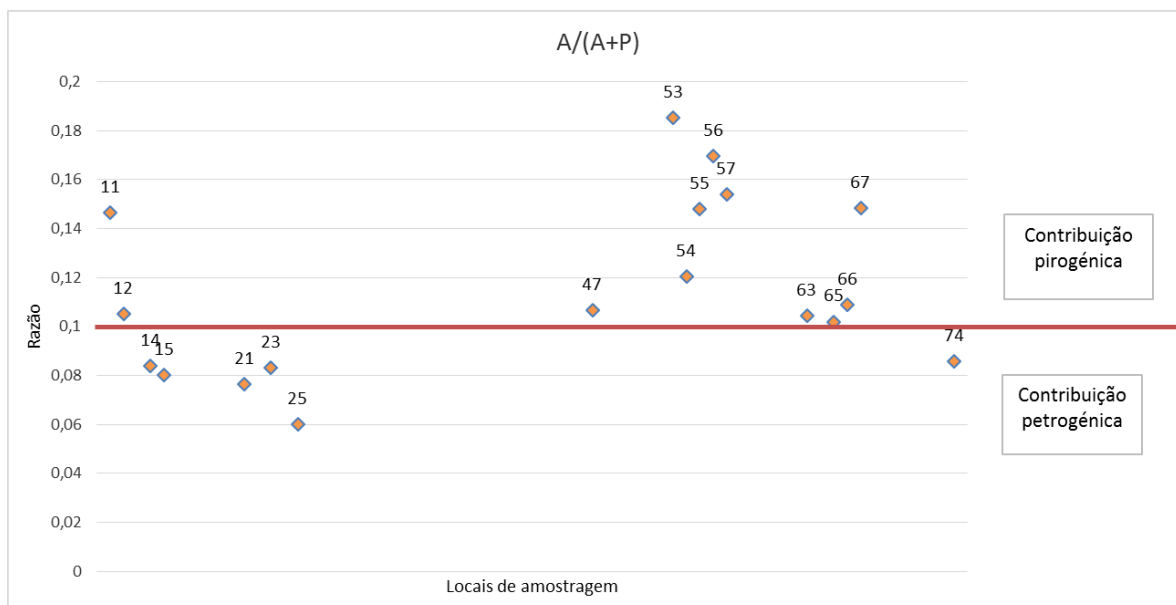


Figura 42 – Razão MM 178 - A/(A+P)

A maioria das amostras que apresentam ambos os compostos sugerem uma fonte pirogénica para origem dos PAH.

Estes é o quociente que utiliza os compostos mais leves, pelo que a presença destes no solo pode ser inferior devido á maior facilidade que estes compostos têm em volatilizar, ser biologicamente degradados e sofrer fotólise quando comparados com as restantes moléculas. De notar que esta sensibilidade dos compostos à degradação afeta as conclusões que se podem tirar das razões de diagnóstico.

A Figura 43 representa as origens possíveis dos PAH de acordo com o quociente A/(A+P). Existe uma coroa exterior ao aglomerado de estações que indica fonte pirogénica, e alguns pontos indicando fonte petrogénica nas áreas chilenas e russas. A coroa de PAH pirogénicos está de acordo com o quociente FL/(FL+PY), que sugere a combustão de madeira ou carvão como fonte dos PAH.

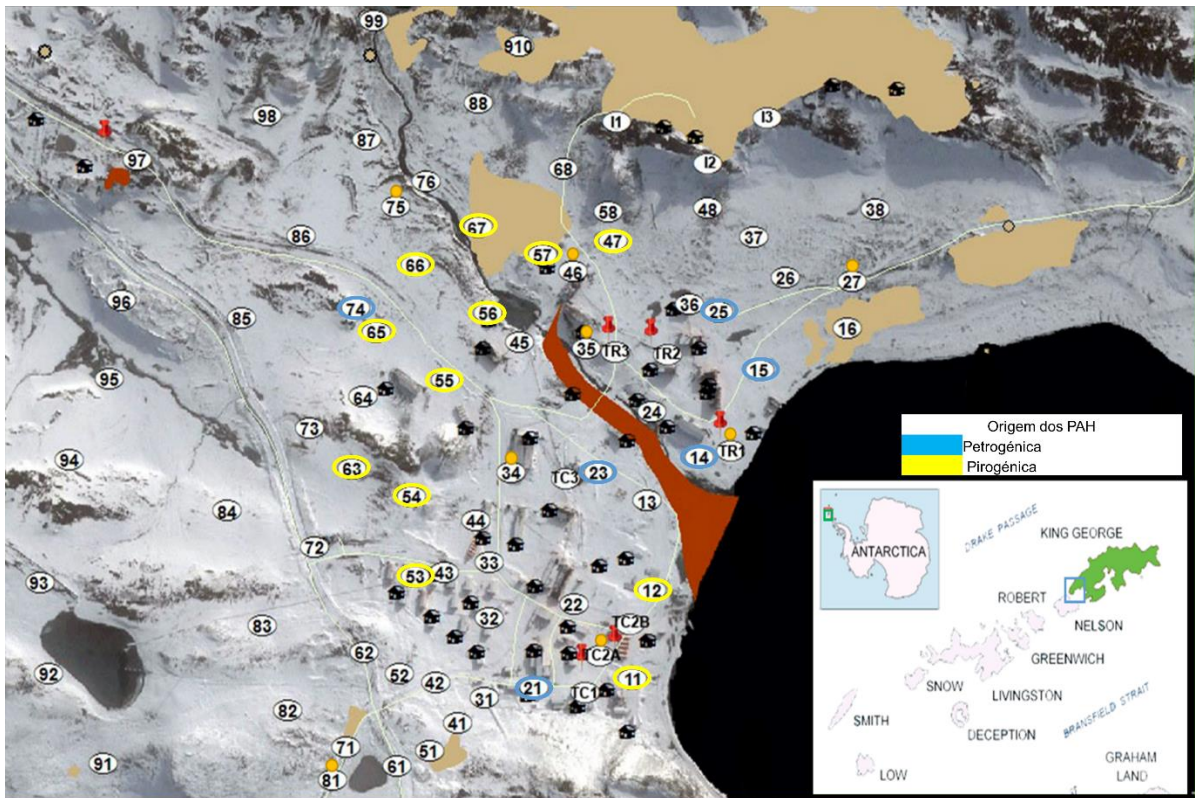


Figura 43 - Origem dos PAH segundo o quociente  $A/(A+P)$

Este rácio aponta para a origem petrogénica dos PAH detetados nos locais de amostragem na vizinhança da zona de derrame de combustível. A conclusão para o local #15 é apoiada pelo quociente  $IN/(IN+BPE)$ . A origem dos PAH no local #14 é apoiada pelo quociente  $FL/(FL+PY)$ , no entanto as origens dos PAH nos locais #23 e #25 têm origens diferentes segundo este quociente.

Os valores de quocientes que apontam para a origem petrogénica dos PAH nos diferentes locais na proximidade do derrame encontram-se bem definidos na área correspondente a esta origem. De notar que estes são os compostos mais voláteis e o seu uso será mais correto para avaliar um incidente recente, como é o caso.

### 5.9 – $FL/PY$ vs $P/A$

A determinação da origem dos poluentes, petrogénica ou pirogénica, pode ser obtida a partir de um *scatter plot* dos quocientes  $FL/PY$  e  $P/A$ . (Mário Mil-Homens, Carlos Vale, 2013) A Figura 44 representa este gráfico.

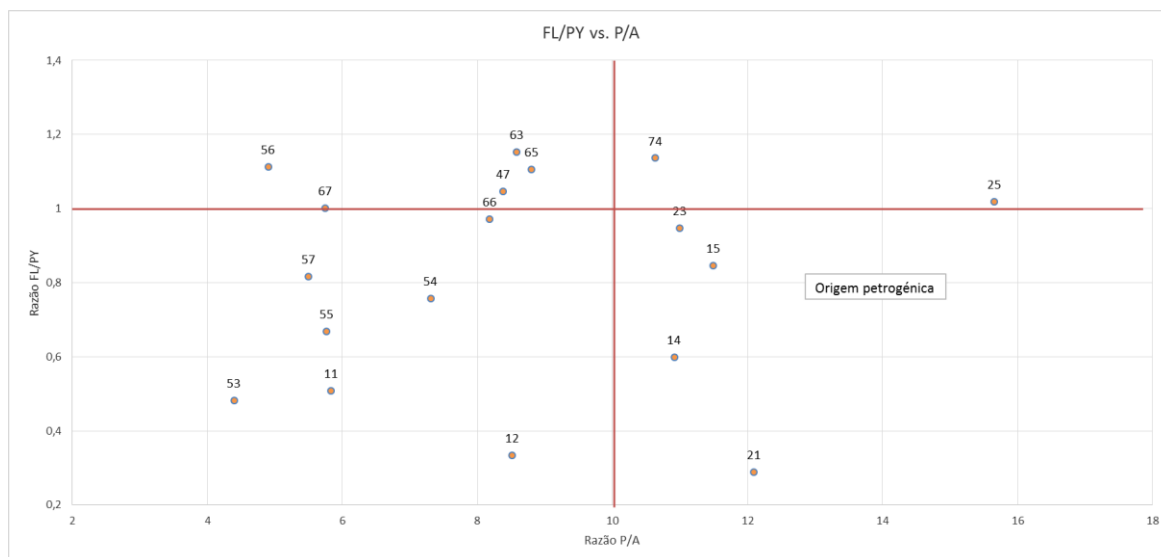


Figura 44 - Scatter plot FL/PY vs. P/A

São poucas as amostras de solos em que este quociente pode ser calculado. No entanto, nas amostras em que é possível o cálculo, é fácil verificar que estas se encontram dispersas no gráfico, o que apoia a hipótese de que os PAH são originários de várias fontes.

Dois dos locais na proximidade do derrame encontram-se representados neste *scatter plot* (#12 e #57). Estas duas amostras apresentam-se fora dos quadrantes que permitem a identificação da fonte de PAH. Estes valores podem indicar que estes locais são contaminados por mais do que uma fonte de PAH. Outra explicação pode ser dada pela natureza dos isómeros: os isómeros P e A são os mais leves e que mais facilmente volatilizam e alteram as conclusões que se podem obter. Por outro lado, os outros dois isómeros utilizados neste *scatter plot* são o FL e PY, dois dos considerados mais resistentes a degradação. Tendo em conta estes dois fatores, não é excluída a possibilidade de que, por exemplo, o local 12, tenha apresentado valores compatíveis com origem petrogénica dos compostos, e a perda de compostos leves deslocou o valor para a direita do limite desse quadrante.

#### 5.10 – Amostras mais contaminadas

Como já foi referido, os locais com maiores concentrações de PAH detetadas não se encontram na vizinhança do derrame reportado. Segue-se a comparação dos resultados da aplicação dos quocientes de diagnóstico a estes locais, cujos resultados se encontram resumidos na Tabela 13. Os resultados em falta devem-se a valores abaixo do limite de deteção para os compostos de PAH utilizados no cálculo do quociente na amostra de solo.

Tabela 13 - Origens para as contaminações de PAH das amostras mais contaminadas de acordo com as diferentes razões

Local	MM 202 (FL/(FL+PY))	MM 276 (IN/(IN+BPE))	MM 178 (A/(A+P))	FL/PY vs P/A
21	Petrogénica	C. fóssil líquido	Petrogénica	Petrogénica
32	Petrogénica	C. fóssil líquido	---	---
34	Petrogénica	C. fóssil líquido	---	---
44	Petrogénica	---	---	---

A razão de compostos de MM 276 indica contribuições de combustíveis fósseis líquidos, no entanto a maior presença de compostos aromáticos no combustível utilizado na Antártida pode induzir a erro quando estes compostos são detetados em amostras e interpretados com quocientes determinados a partir da análise da combustão de combustíveis com diferentes propriedades.

Apenas o local #21 apresenta uma forte indicação de que a origem dos compostos poluentes será petrogénica, em que três das quatro razões de diagnóstico apontam para tal. No entanto não se pode confirmar a origem petrogénica das restantes amostras devido à ausência da presença dos compostos necessários para calcular os quocientes.

Por motivos técnicos não foi possível analisar as amostras de solo adjacentes aos locais dos tanques de combustível. Estes locais seriam fáceis de analisar, uma vez que a possível fonte de PAH seria bem conhecida, com recomendado para análise das razões de PAH. Deste modo seria fácil confirmar se existiria uma fuga de combustível, ou até se existissem PAH de uma fonte diferente da considerada.

### 5.11 – Remediação dos solos contaminados com PAH

Devido à fraca mobilização dos PAH nos solos, às quantidades baixas de PAH detetadas e à adaptabilidade da fauna microbiana para a degradação destes compostos, é possível que a degradação natural dos PAH pela fauna seja uma solução plausível para a contaminação. (Jurelevicius et al., 2012) (Cabrerizo et al., 2016) (Lima et al., 2016)

A injeção de nutrientes no solo, que além de aumentar a atividade de descontaminação biológica de PAH, poderia também estimular a desclorização dos PCB é uma hipótese a considerar. (Webster et al., 2003) (Demirtepe et al., 2015)



## 6 - Conclusões

- De um modo geral, as concentrações de PCB obtidas neste trabalho são superiores às determinadas em outros trabalhos, no entanto as concentrações de PAH são semelhantes a concentrações determinadas noutros trabalhos.
- Na maioria dos locais analisados, em particular na periferia do centro das estações de pesquisa, a presença de PCB de baixo peso molecular é predominante, e as proporções de congêneres são semelhantes entre estes locais e os locais de referência obtidos no glaciar de Colins. Esta semelhança sugere que os PCB nestes locais terão a mesma origem.
- Os resultados da análise dos solos mostram concentrações de PCB muito elevadas em locais pontuais. Esta contaminação está provavelmente relacionada fugas pontuais. Estas fugas terão sido de fluidos de equipamentos como baterias e condensadores, em particular equipamento antigo anterior à década de 1970. Um fluido que contém os congêneres detetados é o Aroclor 1260. A contaminação por PCB em valores tão elevados nunca tinha sido reportada para esta zona remota do planeta.
- As concentrações de PAH apresenta um máximo de 937 ng/g de solo seco. No entanto os valores mais elevados detetados não se encontravam na proximidade de um reportado derrame de combustível.
- Os PAH têm origem em fontes petrogénicas e pirogénicas, sendo que as petrogénicas se encontram predominantemente no centro do aglomerado de estações científicas.
- O estudo das razões de isómeros dos PAH apoia a hipótese de que a origem destes será a queima de combustível, sendo a fonte mais provável destes os gases de escape dos diferentes motores, quer de barcos, viaturas ou geradores, que necessitam de funcionar para apoiar as bases científicas. No entanto, dever-se-á considerar também contribuições de origem petrogénica perto dos locais de amostragem onde se sabe que ocorreu um derrame de combustível.
- O derrame do tanque de combustível detetado parece não ter contaminado com compostos de PAH a área circundante, os compostos podem não ter tido suficiente para migrar e contaminar a área circundante. Uma vez que este foi um incidente recente os compostos podem ainda não ter tido tempo para migrarem no solo.



## 7 - Bibliografia

- Agilent. (2001). Agilent 680N Gas chromatograph, (May).
- Alexander, J., Benford, D., Cockburn, A., Cravedi, J., Dogliotti, E., Domenico, A. Di, ... Verger, P. (2008). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food 1 Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain Adopted on 9 June 2008, (June), 1–114.
- As, D., Halocarbon, D., To, D., & Hiq, T. (n.d.). Electron capture detector . Gas chromatography with HiQ ® specialty gases .
- Bengtson Nash, S. (2011). Persistent organic pollutants in Antarctica: current and future research priorities. *Journal of Environmental Monitoring : JEM*, 13(3), 497–504.  
<http://doi.org/10.1039/c0em00230e>
- BiCEGO, M. C., WEBER, R. R., & ITO, R. G. (1996). Aromatic hydrocarbons on surface waters of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, 32(7), 549–553.  
[http://doi.org/10.1016/0025-326X\(96\)84574-7](http://doi.org/10.1016/0025-326X(96)84574-7)
- Cabrerizo, A., Tejedó, P., Dachs, J., & Benayas, J. (2016). Science of the Total Environment Anthropogenic and biogenic hydrocarbons in soils and vegetation from the South Shetland Islands ( Antarctica ). *Science of the Total Environment*, 1–10.  
<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.240>
- Colabuono, F. I., Vander, S. S., Huncik, K. M., Taniguchi, S., Petry, M. V, Kucklick, J. R., & Montone, R. C. (2016). Persistent organic pollutants in blood samples of Southern Giant Petrels ( *Macronectes giganteus* ) from the South Shetland Islands ., *Environmental Pollution*, 216, 38–45.  
<http://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.041>
- Corporation, D. (1999). ASE ® 200 ACCELERATED SOLVENT EXTRACTOR OPERATOR ' S MANUAL, (31149).
- Cromatografia Gasosa. (n.d.). Retrieved September 15, 2016, from [http://hiq.linde-gas.com.br/international/web/lg/br/like35lgspgbr.nsf/docbyalias/anal\\_gaschrom](http://hiq.linde-gas.com.br/international/web/lg/br/like35lgspgbr.nsf/docbyalias/anal_gaschrom)
- Curtosi, A., Pelletier, E., Vodopivec, C. L., & Mac, W. P. (2007). Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and surface marine sediment near Jubany Station ( Antarctica ). Role of permafrost as a low-permeability barrier, 383, 193–204. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.025>
- Dauner, A. L. L., Hernández, E. A., Mac Cormack, W. P., & Martins, C. C. (2015). Molecular characterisation of anthropogenic sources of sedimentary organic matter from Potter Cove, King George Island, Antarctica. *The Science of the Total Environment*, 502, 408–416.  
<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.043>
- Demirtepe, H., Kjellerup, B., Sowers, K. R., & Imamoglu, I. (2015). Evaluation of PCB dechlorination pathways in anaerobic sediment microcosms using an anaerobic dechlorination model. *Journal*

- of *Hazardous Materials*, 296, 120–127. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.033>
- Edition, T. (n.d.). *Mass Spectrometry*.
- Erickson, M. D. (1997). *Analytical Chemistry of PCBs*. (C. Press, Ed.) (second).
- EURL - PAHs. (n.d.). Retrieved September 20, 2016, from <https://ec.europa.eu/jrc/en/eurl/pahs>
- Fan, G., Wang, Y., Fang, G., Zhu, X., & Zhou, D.-M. (2016). Review of chemical and electrokinetic remediation of PCBs contaminated soils and sediments. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 18, 1140–1156. <http://doi.org/10.1039/C6EM00320F>
- Finnigan MAT. (1995). *GCQ MS Detector Operator's and Service Manual*.
- Fuoco, R., Colombini, M. P., Ceccarini, A., & Abete, C. (1996). Polychlorobiphenyls in Antarctica. *Microchemical Journal*, 54(54), 384–390. <http://doi.org/papers://E3BD4C0C-74F5-41EB-A364-4F15648D10A8/Paper/p61>
- Galbán-Malagón, C., Cabrerizo, A., Caballero, G., & Dachs, J. (2013). Atmospheric occurrence and deposition of hexachlorobenzene and hexachlorocyclohexanes in the Southern Ocean and Antarctic Peninsula. *Atmospheric Environment*, 80, 41–49. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.061>
- GC Basis Theory. (n.d.). Retrieved September 15, 2016, from <http://www.chromedia.org/chromedia?waxtrapp=xqegzCsHonOvmOIIcCzB&subNav=tlpbfDsHonOvmOIIcCzBsB>
- Geochemistry of soils of King George Island , South Shetland Islands , West Antarctica : Implications for pedogenesis in cold polar regions. (2004), 68(21), 4319–4333. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2004.01.020>
- li, G. (1998). The past and present of King George Island ( South Shetland Islands , Antarctica ), (January 1906), 249–252.
- Island, G., Cipro, C. V. Z., Bustamante, P., Taniguchi, S., & Carmela, R. (2012). Persistent organic pollutants and stable isotopes in pinnipeds from King. *Marine Pollution Bulletin*, 64(12), 2650–2655. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.10.012>
- Jurelevicius, D., Alvarez, V. M., Peixoto, R., Rosado, A. S., & Seldin, L. (2012). Bacterial polycyclic aromatic hydrocarbon ring-hydroxylating dioxygenases (PAH-RHD) encoding genes in different soils from King George Bay, Antarctic Peninsula. *Applied Soil Ecology*, 55, 1–9. <http://doi.org/10.1016/j.apsoil.2011.12.008>
- Kennicutt, M. C., McDonald, S. J., Sericano, J. L., Boothe, P., Oliver, J., Safe, S., ... Kennicutt, M. (1995). Human Contamination of the Marine Environment-Arthur Harbor and McMurdo Sound, Antarctica. *Environmental Science & Technology*, 29(5), 1279–1287. <http://doi.org/papers://E3BD4C0C-74F5-41EB-A364-4F15648D10A8/Paper/p4>

- Khairy, M. A., Luek, J. L., Dickhut, R., & Lohmann, R. (2016). Levels, sources and chemical fate of persistent organic pollutants in the atmosphere and snow along the western Antarctic Peninsula. *Environmental Pollution*, 216, 304–313. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.092>
- Kjellerup, B. V., Naff, C., Edwards, S. J., Ghosh, U., Baker, J. E., & Sowers, K. R. (2014). Effects of activated carbon on reductive dechlorination of PCBs by organohalide respiring bacteria indigenous to sediments. *Water Research*, 52, 1–10. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2013.12.030>
- Klánová, J., Matykiewiczová, N., Máčka, Z., Prošek, P., Láska, K., & Klán, P. (2008). Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica. *Environmental Pollution*, 152(2), 416–423. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.026>
- Larry W. Robertson, L. G. H. (2001). *PCB's: Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects*. (T. U. P. of Kentucky, Ed.).
- Li, Y., Geng, D., Liu, F., Wang, T., Wang, P., Zhang, Q., & Jiang, G. (2012). Study of PCBs and PBDEs in King George Island, Antarctica, using PUF passive air sampling. *Atmospheric Environment*, 51, 140–145. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.01.034>
- Lima, A. L. C., Farrington, J. W., Reddy, C. M., Lúcia, A., Farrington, J. W., Reddy, C. M., ... Reddy, C. M. (2016). Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment — A Review. *Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment — A Review*, 5922(July). <http://doi.org/10.1080/15275920590952739>
- Machemer, S., & Wang, Z. (2007). PCBs - When you need to know: Whose contamination is it? What is my share? When did it happen? *Environmental Forensics Notes*, 2(Ci), 75–76. <http://doi.org/10.1080/15275920601180594>
- Map of antarctica. (n.d.). Retrieved December 3, 2016, from <http://www.map-of-antarctica.us/>
- Mário Mil-Homens, Carlos Vale, M. C. (2013). *CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS SEDIMENTOS DA ZONA DO EMISSÁRIO SUBMARINO E ETAR DA GUIA Relatório Técnico 2013*.
- Martins, C. C., Bicego, M. C., Rose, N. L., Taniguchi, S., Lourenço, R. A., Figueira, R. C. L., ... Montone, R. C. (2010). Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and spheroidal carbonaceous particles (SCPs) in marine sediment cores from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Environmental Pollution*, 158(1), 192–200. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.07.025>
- Mayes, B. a, McConnell, E. E., Neal, B. H., Brunner, M. J., Hamilton, S. B., Sullivan, T. M., ... Moore, J. a. (1998). Comparative carcinogenicity in Sprague-Dawley rats of the polychlorinated biphenyl mixtures Aroclors 1016, 1242, 1254, and 1260. *Toxicological Sciences: An Official Journal of the Society of Toxicology*, 41, 62–76. <http://doi.org/10.1006/toxs.1997.2397>
- Montone, R. C., Taniguchi, S., Colabuono, F. I., Martins, C. C., Vinícius, C., Cipro, Z., ... Weber, R. R. (2016). Persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons in penguins of the

- genus *Pygoscelis* in Admiralty Bay — An Antarctic specially managed area. *MPB*, 106(1–2), 377–382. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.02.047>
- Montone, R. C., Taniguchi, S., & Weber, R. R. (2001). Polychlorinated biphenyls in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, 42, 611–614.
- Montone, R. C., Taniguchi, S., & Weber, R. R. (2003). PCBs in the atmosphere of King George Island, Antarctica. *The Science of the Total Environment*, 308(1–3), 167–73. [http://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00649-6](http://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00649-6)
- Namies, J. (n.d.). How Important Is Research on Pollution Levels in Antarctica ? Historical Approach , Difficulties and Current Trends. <http://doi.org/10.1007/398>
- Negri, A., Burns, K., Boyle, S., Brinkman, D., & Webster, N. (2006). Contamination in sediments, bivalves and sponges of McMurdo Sound, Antarctica. *Environmental Pollution*, 143(3), 456–467. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.005>
- Padeiro, A. C. G. (2014). *Contaminação de Solos na Península de Fildes (Ilha de King George, Antártida)*.
- Persistent Organic Pollutants: A global Issue, A Global Response. (n.d.). Retrieved September 20, 2016, from <https://www.epa.gov/international-cooperation/persistent-organic-pollutants-global-issue-global-response#pops>
- Pessoa, J. C. (1940). Cromatografia.
- POLYCHLORINATED BIPHENYLS: HUMAN HEALTH ASPECTS. (n.d.). Retrieved November 25, 2016, from <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad55.htm#2.0>
- Polychlorinated Biphenyls (PCBs) - Chemistry and Behavior. (n.d.). Retrieved December 2, 2016, from [https://clu-in.org/contaminantfocus/default.focus/sec/Polychlorinated\\_Biphenyls\\_\(PCBs\)/cat/Chemistry\\_and\\_Behavior/](https://clu-in.org/contaminantfocus/default.focus/sec/Polychlorinated_Biphenyls_(PCBs)/cat/Chemistry_and_Behavior/)
- Prus, W., Fabiańska, M. J., & Łabno, R. (2015). Geochemical markers of soil anthropogenic contaminants in polar scientific stations nearby (Antarctica, King George Island). *Science of the Total Environment*, 518–519, 266–279. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.096>
- Reddy, A. L. C. L. T. I. E. C. M. (n.d.). High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century. Retrieved December 2, 2016, from [https://www.researchgate.net/publication/10938594\\_High-resolution\\_record\\_of\\_pyrogenic\\_polycyclic\\_aromatic\\_hydrocarbon\\_deposition\\_during\\_the\\_20th\\_century/figures?lo=1](https://www.researchgate.net/publication/10938594_High-resolution_record_of_pyrogenic_polycyclic_aromatic_hydrocarbon_deposition_during_the_20th_century/figures?lo=1)
- Stortini, A. M., Martellini, T., Del Bubba, M., Lepri, L., Capodaglio, G., & Cincinelli, A. (2009). n-Alkanes, PAHs and surfactants in the sea surface microlayer and sea water samples of the Gerlache Inlet sea (Antarctica). *Microchemical Journal*, 92(1), 37–43.

- <http://doi.org/10.1016/j.microc.2008.11.005>
- Swoop Patagonia's Blog - Map of Antarctica. (n.d.). Retrieved December 3, 2016, from <http://www.swoop-patagonia.com/blog/158727-map-of-antarctica/>
- Taniguchi, S., Montone, R. C., Bicego, M. C., Colabuono, F. I., Weber, R. R., & Sericano, J. L. (2009). Chlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the fat tissue of seabirds from King George Island, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, 58(1), 129–133. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.09.026>
- The 12 Initial POPs under the Stockholm Convention. (2008). Retrieved December 2, 2016, from <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/The12InitialPOPs/tabid/296/Default.aspx>
- The 12 initial POPs under the Stockholm Convention. (n.d.). Retrieved September 20, 2016, from <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/The12InitialPOPs/tabid/296/Default.aspx>
- Tobiszewski, M., & Namieśnik, J. (2012). PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162, 110–119. <http://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>
- Vecchiato, M., Zambon, S., Argiriadis, E., Barbante, C., Gambaro, A., & Piazza, R. (2015). Polychlorinated biphenyls ( PCBs ) and polybrominated diphenyl ethers ( PBDEs ) in Antarctic ice-free areas : In fl uence of local sources on lakes and soils. *Microchemical Journal*, 120, 26–33. <http://doi.org/10.1016/j.microc.2014.12.008>
- Villeneuve, J. P. (1997). PCBs in the western Mediterranean . Temporal trends and mass balance assessment, 44(34), 907–928.
- Wania, F., & Mackay, D. (1995). A global distribution model for persistent organic chemicals, 161, 211–232.
- Webster, J., Webster, K., Nelson, P., & Waterhouse, E. (2003). The behaviour of residual contaminants at a former station site, Antarctica. *Environmental Pollution*, 123(2), 163–179. [http://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00403-7](http://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00403-7)
- What are POPs? (n.d.). Retrieved September 20, 2016, from <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>
- Wolschke, H., Meng, X. Z., Xie, Z., Ebinghaus, R., & Cai, M. (2015). Novel flame retardants (N-FRs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) in fish, penguin, and skua from King George Island, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, 96(1–2), 513–518. <http://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.04.012>
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Goyette, D., Paton, D. W., Fowler, B. R., Sullivan, D., & Boyd, J. (1999). Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia, 181–209.
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, H., Goyette, D., & Sylvestre, S. (2002).

PAHs in the Fraser River basin : a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, 33, 489–515.

Zhang, L., Dickhut, R., Demaster, D., Pohl, K., & Lohmann, R. (2013). Organochlorine Pollutants in Western Antarctic Peninsula Sediments and Benthic Deposit Feeders.



## Anexos

### Anexo I

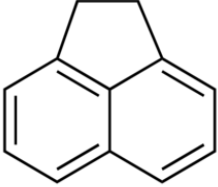
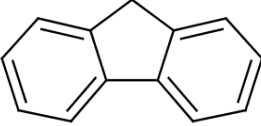
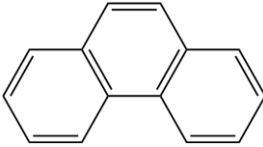
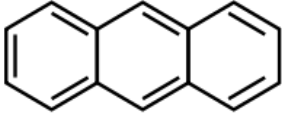
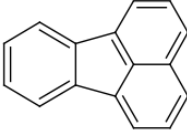
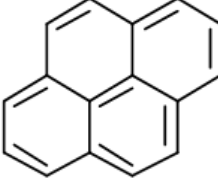
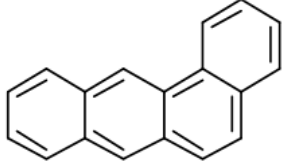
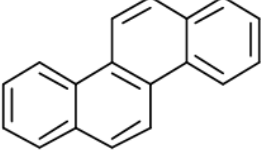
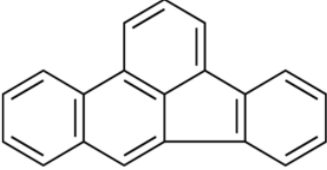
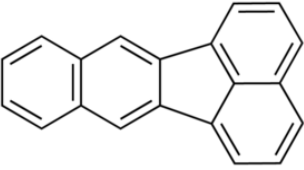
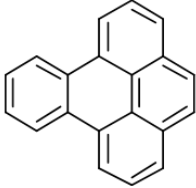
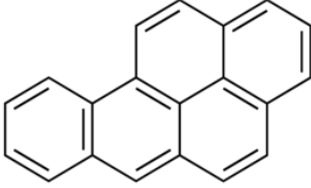
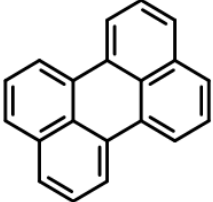
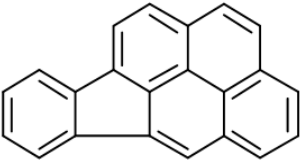
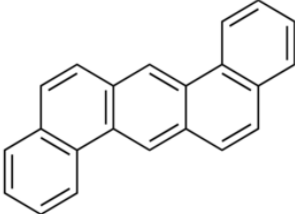
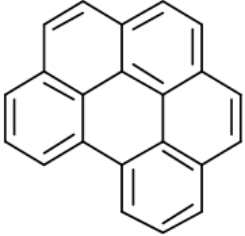
		
Acenafteno	Fluoreno	Fenantreno
		
antraceno	Fluoranteno	Pireno
		
Benzo(a)antraceno	Criseno	Benzo(b)fluoranteno
		
Benzo(k)fluoranteno	Benzo(e)pireno	Benzo(a)pireno
		
Perileno	Indeno(1,2,3-cd)pireno	Dibenzo(a,h)antraceno
		
Benzo(g,h,i)perileno		

Figura 45 - Estrutura dos PAH analisados neste trabalho (Reddy, n.d.)

## Anexo II

A Tabela 14 resume os valores de concentração dos diferentes compostos na solução padrão, e o valor da altura considerada no espectro obtido utilizados para calcular a reta de calibração.

*Tabela 14 - Valores das concentrações de congéneres e alturas do espectro utilizadas para cálculo das retas de calibração do equipamento mais sensível*

	Concentração (ng/μl)	Altura (u.a.)
CB 26	0,0016	45,68566
	0,00405	61,33573
	0,0081	117,7565
	0,0121	151,3293
	0,0202	232,8982
CB 52	0,0008	38,82666
	0,0016	50,1961
	0,004	77,34717
	0,008	136,7041
	0,012	179,0268
	0,02	273,6678
CB 101	0,0008	36,9065
	0,0016	47,76601
	0,004	74,73141
	0,008	131,3561
	0,012	172,6397
	0,02	274,9243
CB 118	0,0016	32,85499
	0,00405	35,32802
	0,0081	60,07383
	0,0121	68,80988
	0,0202	97,6125
CB 153	0,0016	40,10929
	0,004	54,87029
	0,008	95,9105
	0,012	121,6822
	0,02	186,5815
CB 138	0,00085	34,89122
	0,0017	40,30925
	0,0043	53,90894

	Concentração (ng/μl)	Altura (u.a.)
	0,00855	91,10764
	0,01285	119,6627
	0,0214	181,2811
CB 180	0,00088	32,20584
	0,00176	35,06248
	0,0044	44,39519
	0,0088	73,6827
	0,0132	92,87537
	0,022	140,8288

A Figura 46, Figura 47, Figura 48, Figura 49, Figura 50, Figura 51 e Figura 52 ilustram as retas de calibração dos diferentes congêneres.

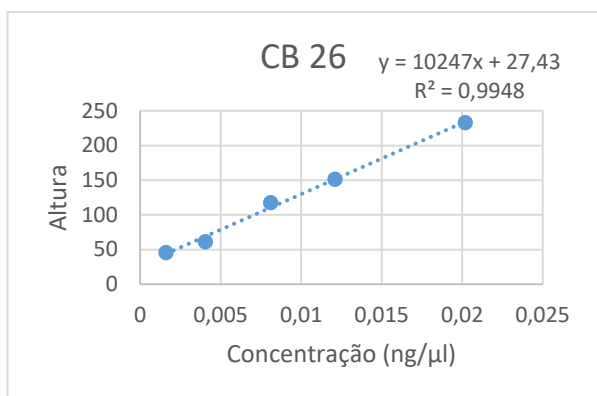


Figura 46 - Retas de calibração do CB 26 para o equipamento mais sensível

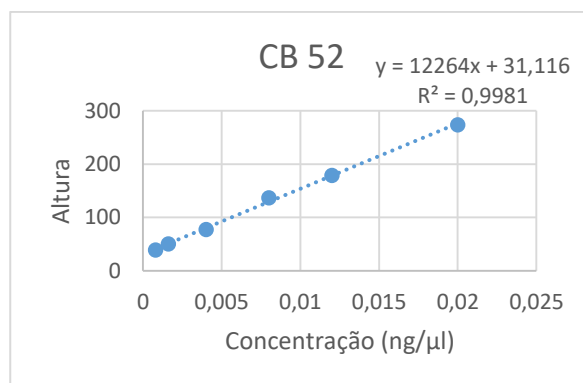


Figura 47 - Retas de calibração do CB 52 para o equipamento mais sensível

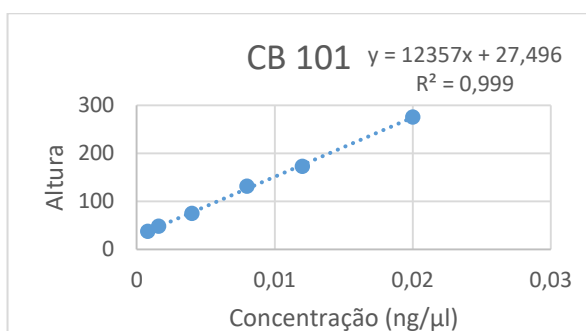


Figura 48 - Retas de calibração do CB 101 para o equipamento mais sensível

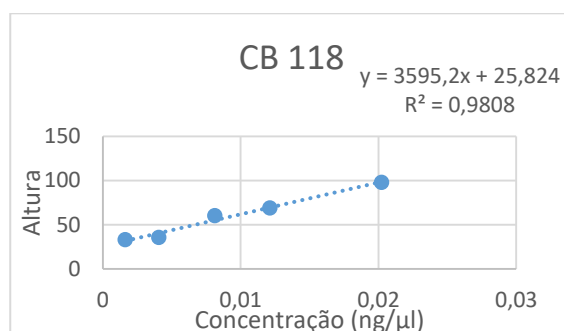


Figura 49 - Retas de calibração do CB 118 para o equipamento mais sensível

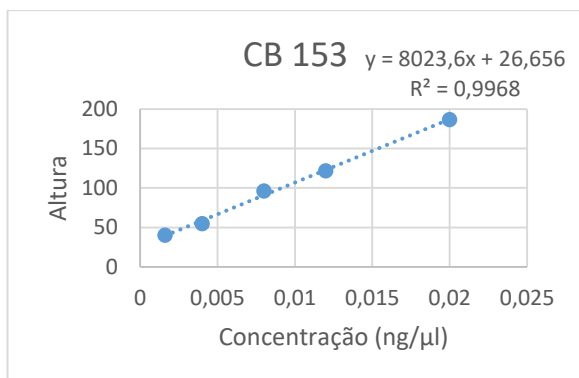


Figura 50 - Reta de calibração do CB 153 para o equipamento mais sensível

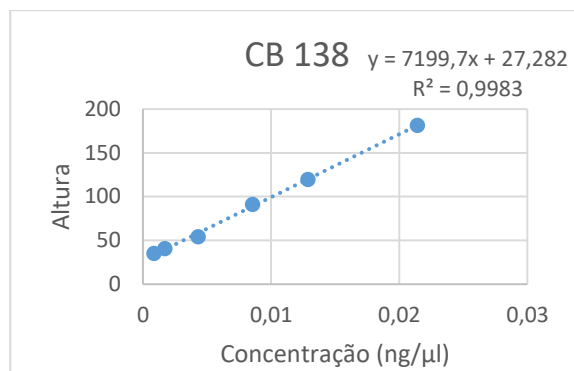


Figura 51 - Reta de calibração do CB 138 para o equipamento mais sensível

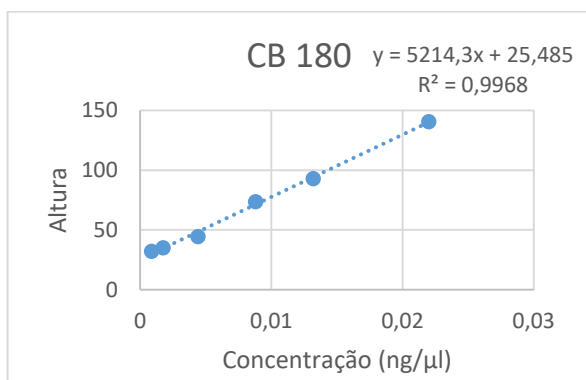


Figura 52 - Reta de calibração do CB 180 para o equipamento mais sensível

### Anexo III

A Tabela 15 resume as diferentes concentrações dos compostos analisados para determinação das retas de calibração, P indica a concentração do padrão, e S indica a concentração da solução de padrão interno deuterado, que se manteve igual para todas as amostras. A tabela contém ainda as áreas correspondentes para as diferentes concentrações de cada composto.

Tabela 15 - Concentrações dos diferentes compostos em soluções padrão e áreas obtidas, utilizadas para cálculo das retas de calibração dos PAH

Composto	P300+S		P200+S		P150+S		P100+S		P10+S	
	Conc. (ug/mL)	Area (u.a.)	Conc. (ug/mL)	Area (u.a.)	Conc. (ug/mL)	Area (u.a.)	Conc. (ug/mL)	Area (u.a.)	Conc. (ug/mL)	Area (u.a.)
ANY	0,01803	342340	0,02705	729198	0,03607	20999	0,0541	1590603	0,541	16031529
ANA	0,016	249586	0,024	505572	0,032	20228	0,048	942794	0,48	9492572
F	0,01357	193856	0,02035	430362	0,02713	36479	0,0407	871605	0,407	9295754
P	0,03337	736177	0,05005	1569036	0,06673	140307	0,1001	3272375	1,001	38860199
A	0,01077	165064	0,016155	325522	0,02154	32120	0,03231	685282	0,3231	10035444

Composto	P300+S		P200+S		P150+S		P100+S		P10+S	
	Conc. (ug/mL)	Área (u.a.)	Conc. (ug/mL)	Área (u.a.)	Conc. (ug/mL)	Área (u.a.)	Conc. (ug/mL)	Área (u.a.)	Conc. (ug/mL)	Área (u.a.)
FL	0,024	431647	0,036	868095	0,048	633332	0,072	2325714	0,72	28807550
PY	0,0258	488803	0,038705	988651	0,05161	921760	0,07741	2741351	0,7741	31236786
BA	0,01273	129301	0,019095	229693	0,02546	436255	0,03819	799246	0,3819	9013674
C	0,01333	414164	0,02	771734	0,02667	5021695	0,04	2131023	0,4	24990427
BBF	0,02267	224134	0,034	399157	0,04533	785095	0,068	1000616	0,68	16291703
BKF	0,00993	103226	0,014895	148318	0,01986	342807	0,02979	420484	0,2979	5765745
BEP	0,01315	108015	0,0195	165187	0,0263	313698	0,039	405291	0,3945	5551914
BAP	0,01357	60916	0,02035	105750	0,02713	194629	0,0407	270031	0,407	4502222
Per	0,01277	60857	0,01915	120896	0,02553	202946	0,0383	302565	0,383	4314149
IN	0,01276	27309	0,01914	46727	0,02552	85405	0,03828	108612	0,3828	2141691
DBA	0,01313	44780	0,0197	87544	0,02627	140298	0,0394	187285	0,394	3594875
BPE	0,01635	40428	0,02452	84431	0,03269	129419	0,04904	177467	0,4904	3035737
ANA-d	0,204	2522556	0,204	3669008	0,204	73635	0,204	3489253	0,204	3368713
P-d	0,1987	3639422	0,1987	5262215	0,1987	318554	0,1987	5556967	0,1987	5261134
C-d	0,1985	2052456	0,1985	2732675	0,1985	3730860	0,1985	4007267	0,1985	4056856
PER-d	0,2164	934261	0,2164	1085295	0,2164	1284683	0,2164	1285987	0,2164	1411957

As rectas de calibração com padrão interno relacionam os quocientes da concentração do composto em estudo com a concentração do composto deuterado, com o quociente das áreas do composto em estudo com a área do composto deuterado. Estes valores encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 - Valores de quocientes entre as concentrações e as áreas dos compostos utilizados no cálculo das retas de calibração

	conc.(composto/deuterado)	Área (composto/deuterado)
Acenaftileno	0,088382	0,135712
	0,132598	0,198745
	0,176814	0,285177
	0,265	0,455858
	2,651961	4,758948
Acenafteno	0,078431	0,098942

	conc.(composto/deuterado)	Área (composto/deuterado)
	0,117647	0,137795
	0,156863	0,274706
	0,235	0,270199
	2,352941	2,817863
fluoreno	0,06652	0,076849
	0,099755	0,117297
	0,13299	0,495403
	0,2	0,249797
	1,995098	2,759438
fenantreno	0,167942	0,202279
	0,251887	0,29817
	0,335833	0,44045
	0,504	0,588878
	5,037745	7,386278
antraceno	0,054202	0,045354
	0,081303	0,06186
	0,108405	0,100831
	0,163	0,123319
	1,626069	1,907468
fluoranteno	0,120785	0,118603
	0,181178	0,164968
	0,362	0,418522
	3,624	5,47554
pireno	0,129844	0,134308
	0,194791	0,187877
	0,39	0,493318
	3,896	5,937272
benzo(a)antraceno	0,064131	0,062998
	0,096196	0,084054
	0,128262	0,116931
	0,192	0,199449
	1,923929	2,221837
criseno	0,067154	0,201789
	0,100756	0,28241
	0,202	0,53179
	2,015113	6,160048
benzo(b)fluorantreno	0,10476	0,239905
	0,157116	0,367787

	conc.(composto/deuterado)	Área (composto/deuterado)
	0,209473	0,61112
	0,314	0,778092
	3,142329	11,53838
benzo(k)fluorantreno	0,045887	0,110489
	0,068831	0,136661
	0,091774	0,266842
	0,138	0,326974
	1,376617	4,083513
benzo(e)pireno	0,060767	0,115615
	0,090111	0,152205
	0,121534	0,244183
	0,18	0,315159
	1,823013	3,93207
benzo(a)pireno	0,062708	0,065202
	0,094039	0,097439
	0,12537	0,1515
	0,188	0,20998
	1,880776	3,18864
perileno	0,059011	0,065139
	0,088494	0,111395
	0,117976	0,157974
	0,177	0,235278
	1,769871	3,055439
indeno(1,2,3-cd)pireno	0,058965	0,029231
	0,088447	0,043055
	0,11793	0,066479
	0,177	0,084458
	1,768946	1,516825
dibenzo(a,h)antraceno	0,060675	0,047931
	0,091035	0,080664
	0,121396	0,109208
	0,182	0,145635
	1,821	2,546023
benzo(g,h,l)perileno	0,075555	0,043273
	0,113309	0,077795
	0,151063	0,10074
	0,227	0,138001
	2,266174	2,150021

A Figura 53, Figura 54, Figura 55, Figura 56, Figura 57, Figura 58, Figura 59, Figura 60, Figura 61, Figura 62, Figura 63, Figura 64, Figura 65, Figura 66, Figura 67, Figura 68 e Figura 69 representam as retas de calibração para os diferentes compostos de PAH em estudo.

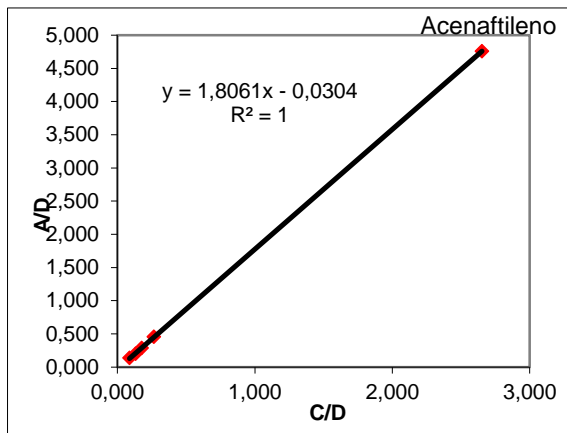


Figura 53 - Retas de calibração do acetanaftileno

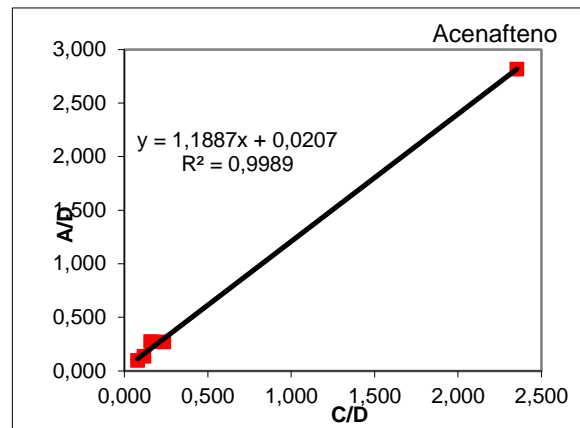


Figura 54 - Retas de calibração do acenafteno

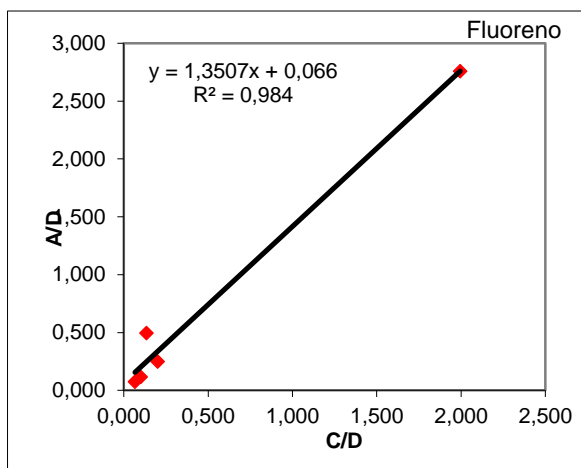


Figura 55 - Retas de calibração do fluoreno

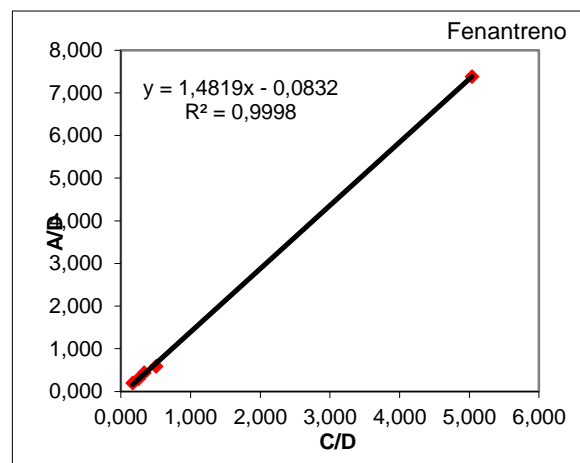


Figura 56 - Retas de calibração do fenantreno

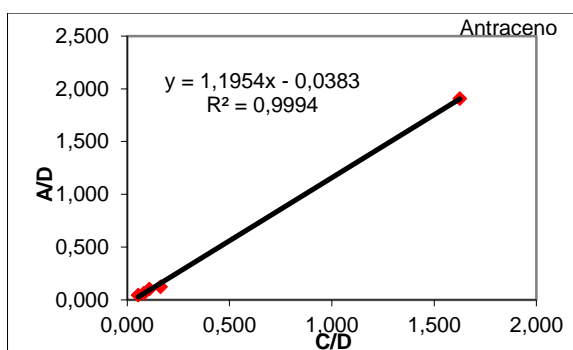


Figura 57 - Retas de calibração do antraceno

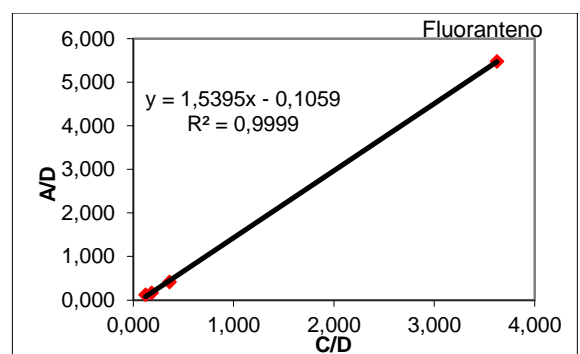


Figura 58 - Retas de calibração do fluoranteno



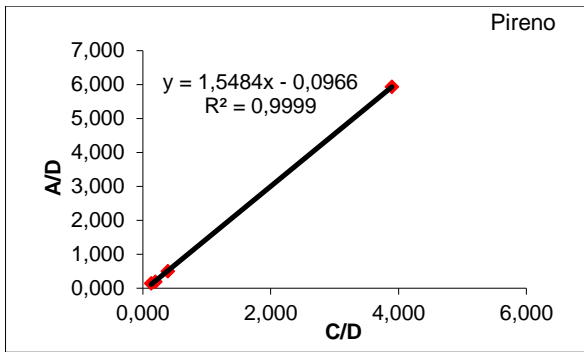


Figura 59 - Reta de calibração do pireno

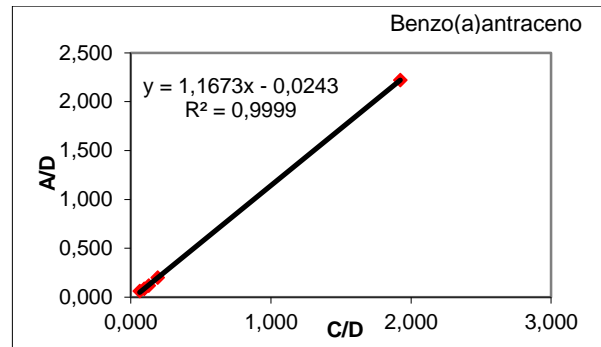


Figura 60 - Reta de calibração do benzo(a)antraceno

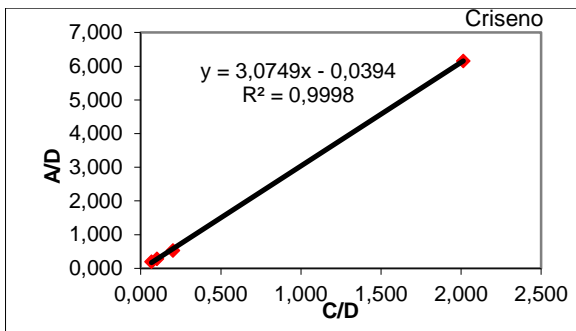


Figura 61 - Reta de calibração do criseno

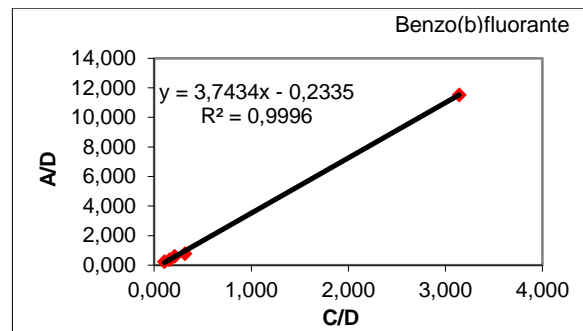


Figura 62 - Reta de calibração do benzo(b)fluorante

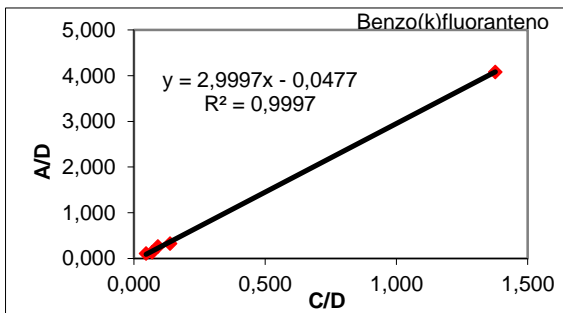


Figura 63 - Reta de calibração do benzo(k)fluorante

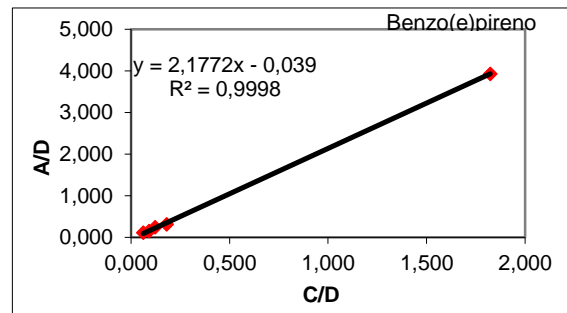


Figura 64 - Reta de calibração do benzo(e)pireno

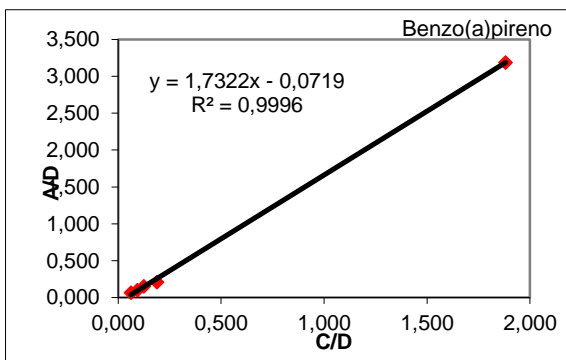


Figura 65 - Reta de calibração do benzo(a)pireno

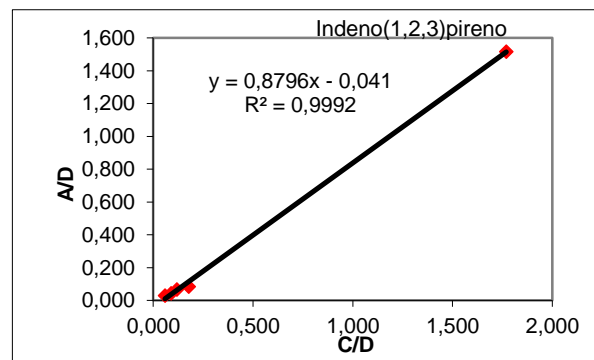


Figura 66 - Reta de calibração do indeno(1,2,3)pireno

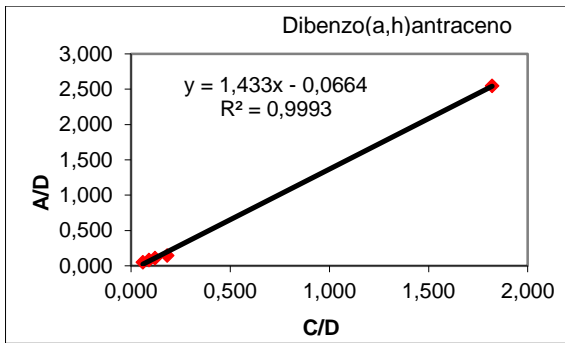


Figura 67 - Retas de calibração do dibenzo(a,h)antraceno

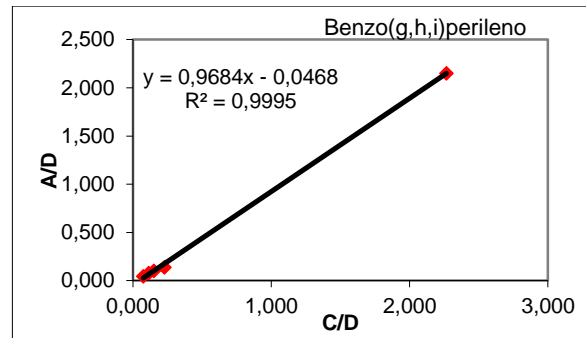


Figura 68 - Retas de calibração do benzo(g,h,i)perileno

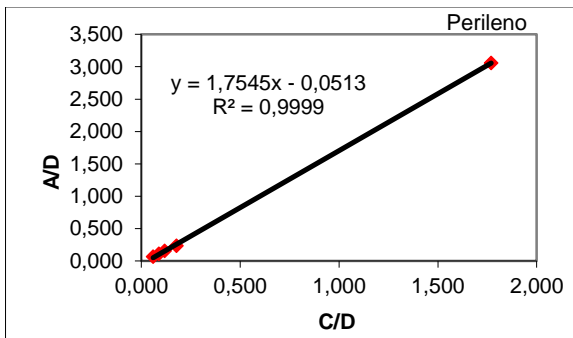


Figura 69 - Retas de calibração do perileno

## Anexo IV

As amostras que apresentaram uma concentração muito elevada foram novamente analisadas, de modo a confirmar os valores de concentrações obtidos. Foram realizadas novas extrações, desta vez com menos massa, apenas cerca de um grama por amostra, de modo a diminuir a concentração de analitos na amostra a analisar. A concentração final a analisar foi ainda concentrada a um volume superior ao usual, de modo a que os analitos se encontrem menos concentrados.

As diferentes diluições consideraram as concentrações de PCB<sub>total</sub> obtidas a partir da primeira extração das amostras de solos. As amostras de solo #55, #85 e I1 apresentaram concentrações de PCB<sub>total</sub> inferior a 10 ng/g, pelo que foram as menos diluídas. As amostras #14, #15, #71 e #84 apresentaram concentrações superiores a 10 ng/g, e foram mais diluídas que as anteriores. As amostras #44 e TR1 apresentaram concentrações de PCB<sub>total</sub> superiores a 170 ng/g, e foram as amostras mais diluídas.

As amostras foram diluídas de duas maneiras diferentes: a massa inicialmente extraída foi cerca de dez vezes menor que a massa de solo inicialmente extraída, e a extração final foi concentrada a diferentes volumes nos *vials*. A amostra do local #44 e TR1 foi concentrada a 1 mL, sendo que a diluição destas duas amostras é de cerca de 100, quando comparada com a extração inicial. As amostras dos locais #14, #15, #71 e #84 foram concentradas a 0,5 mL, estando cerca de 50 vezes mais diluídas que na primeira extração. As amostras dos locais #55, #85 e I1 foram concentradas a 0,1 mL, estando apenas cerca de 10 vezes mais diluídas. Na Tabela 17 as amostras com diluição de cerca de 100 vezes

estão identificadas a azul claro, as com diluição de cerca de 50 vezes estão identificadas com um tom mais escuro, e as com diluição de cerca de dez vezes estão identificadas a azul-escuro.

A Tabela 17 resume os valores dos diferentes congêneres nas amostras mais concentradas, representando lado a lado os valores de concentrações obtidos originalmente e os valores obtidos nas extrações com menor massa.

*Tabela 17 - Comparação dos valores de concentrações determinados na primeira extração de cada amostra de solo e numa repetição da extração, com menor quantidade de solo*

ng/g	Extração	CB26	CB52	CB101	CB118	CB153	CB138	CB180
14	1ª	0,06	0,21	0,69	3,10	2,57	4,07	3,46
	2ª	9,59	12,71	3,91	2,69	3,82	4,36	3,55
15	1ª	--	--	2,52	--	--	12,77	--
	2ª	--	--	6,45	--	--	4,54	--
44	1ª	0,06	--	4,38	--	34,23	42,23	65,18
	2ª	7,28	--	6,99	--	38,07	38,33	61,30
55	1ª	0,22	0,34	0,39	1,06	1,13	1,40	1,44
	2ª	4,61	5,66	2,10	3,42	1,81	2,56	1,82
71	1ª	0,05	0,34	1,67	2,51	2,73	5,49	--
	2ª	8,53	11,39	4,68	1,58	3,08	5,22	--
84	1ª	2,88	3,49	1,52	--	--	--	--
	2ª	7,68	9,83	2,69	--	--	--	--
85	1ª	1,81	2,13	0,98	1,84	0,71	1,37	--
	2ª	5,14	6,53	2,11	1,99	0,57	1,00	--
11	1ª	0,23	0,47	0,67	2,56	1,12	1,74	--
	2ª	5,15	6,30	2,02	2,31	0,74	1,28	--
TR1	1ª	0,13	6,70	17,69	77,55	21,92	44,20	10,11
	2ª	9,23	14,02	7,79	8,53	9,12	14,06	6,09

Os resultados das duas análises encontram-se coloridos: as concentrações a verde são as que se considerou comparável entre as duas análises e as vermelhas são valores de concentrações muito diferentes entre as duas extrações. Os valores não apresentados são as concentrações cujo valor ficou baixo do limite de detecção porque devido à pequena quantidade de contaminante na amostra inicial.

A Tabela 18 resume a variação percentual das concentrações dos diferentes congêneres.

*Tabela 18 - Variação percentual das concentrações dos diferentes congêneres obtidos a partir da primeira e segunda extração.*

Amostra	CB 26	CB 52	CB 101	CB 118	CB 153	CB 138	CB 180
14	14919%	5883%	466%	13%	48%	7%	3%
15	--	--	156%	--	--	64%	--
44	11730%	--	60%	--	12%	9%	6%
55	1963%	1558%	438%	221%	60%	83%	26%

71	17418%	3229%	181%	37%	13%	5%	--
84	167%	182%	77%	--	--	--	--
85	184%	206%	115%	8%	19%	27%	--
11	2179%	1244%	200%	10%	34%	27%	--
TR1	6961%	109%	56%	89%	58%	68%	40%

Observa-se uma variação muito elevada para os congéneres mais leves (CB 26, CB 52 e CB 101), que apresentam maiores concentrações nas extrações com menor massa. As concentrações dos congéneres mais pesados (CB 118, CB 153, CB 138 e CB 180) apresenta menores variações entre os valores determinados nas duas extrações. Apesar da disparidade de alguns valores (células vermelhas na Tabela 17 e valores vermelhos na Tabela 18) a variação percentual média é 30. As discrepâncias nas concentrações podem ser explicadas pela menor quantidade de solo que foi utilizada para a segunda extração para amostras de composição bastante heterogénea.

Foi considerado mais correto considerar os valores de concentrações obtidos na primeira extração.

## Anexo V

A Figura 70, Figura 71, Figura 72, Figura 73, Figura 74, Figura 75, Figura 76 e Figura 77 representam os gráficos de relação entre PCB<sub>total</sub> e de cada congénere de PCB e a percentagem de carbono total (%C.O.) detetada nas amostras de solo.

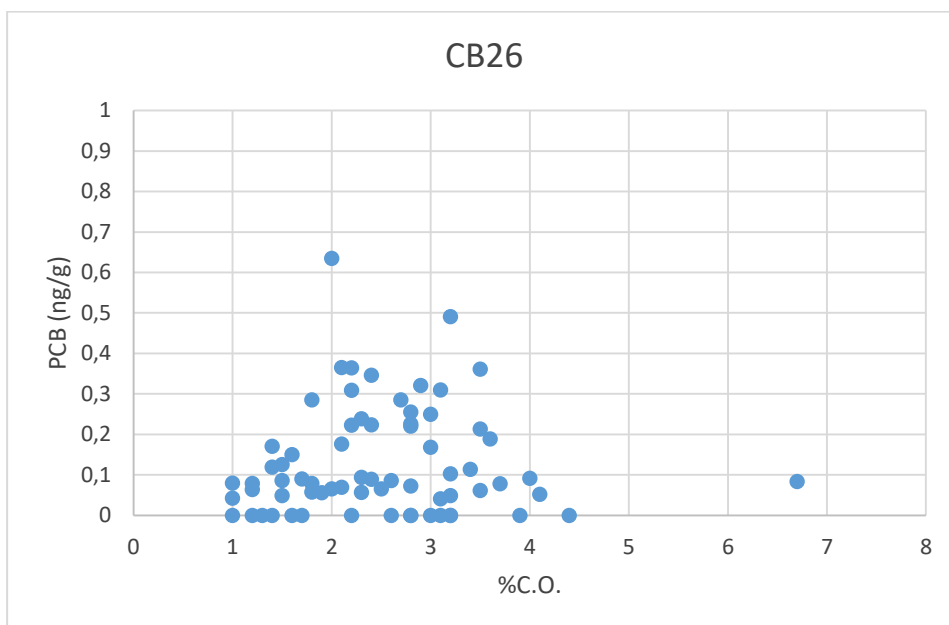


Figura 70 - Gráfico scatter plot %C.O. vs. CB 26

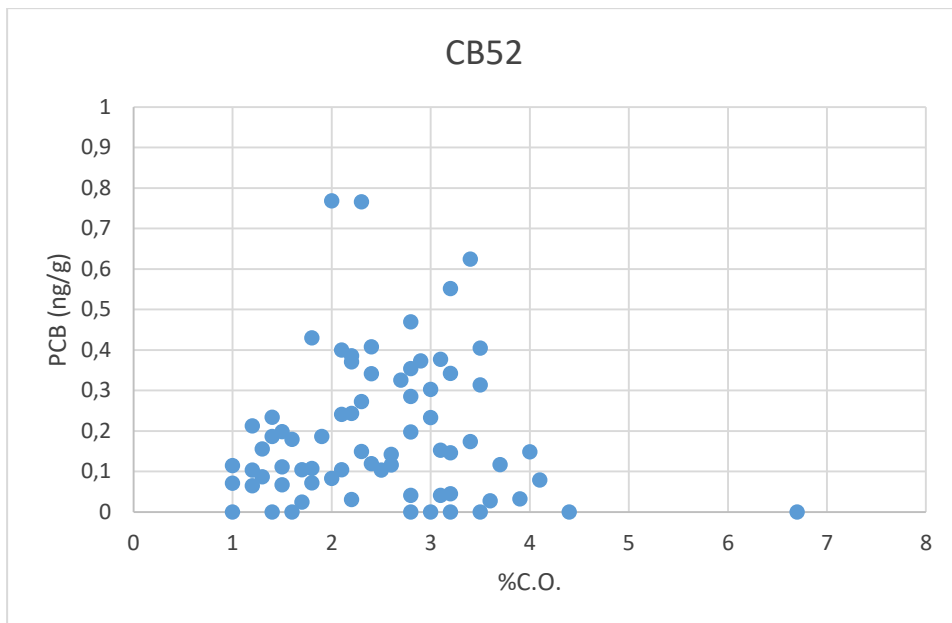


Figura 71 - Gráfico scater plot %C.O. vs. CB 52

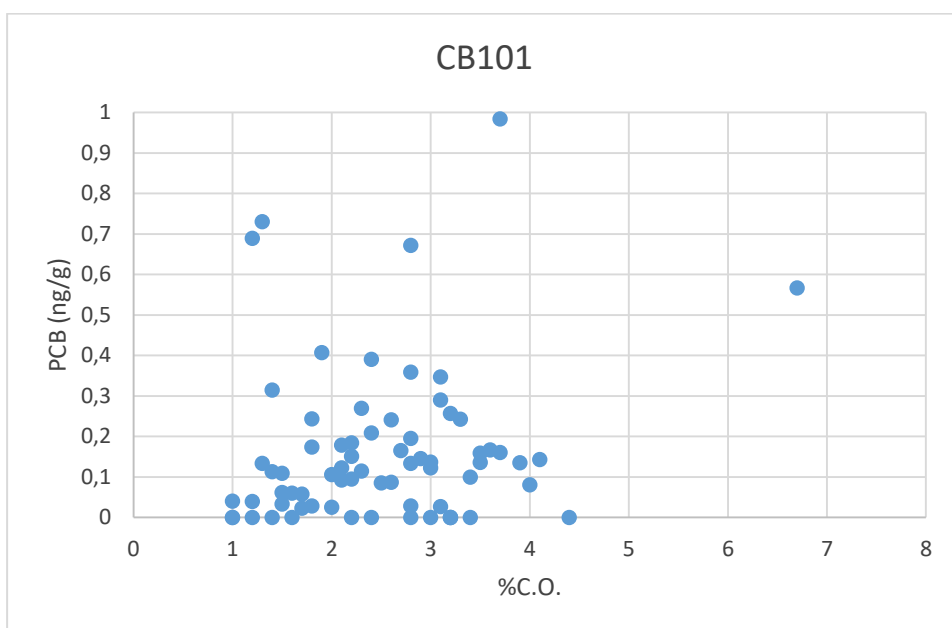


Figura 72 - Gráfico scater plot %C.O. vs. CB 101

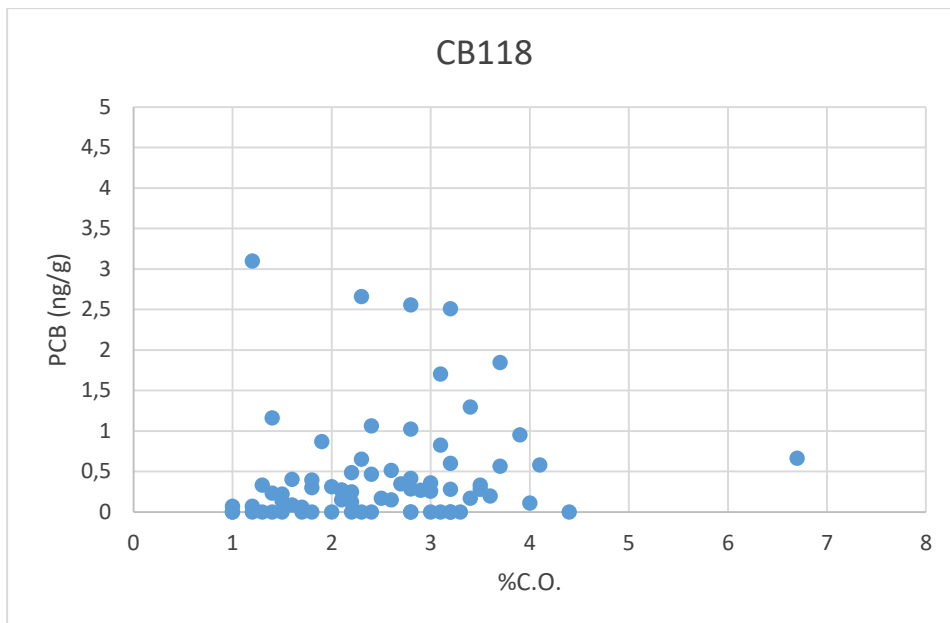


Figura 73 - Gráfico scater plot %C.O. vs. CB 118

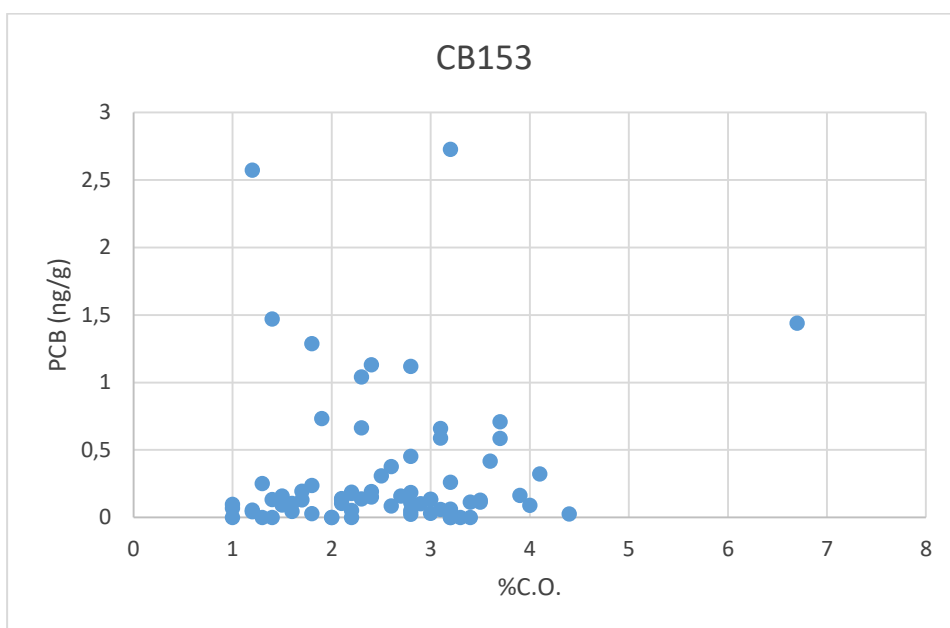


Figura 74 - Gráfico scater plot %C.O. vs. CB 153

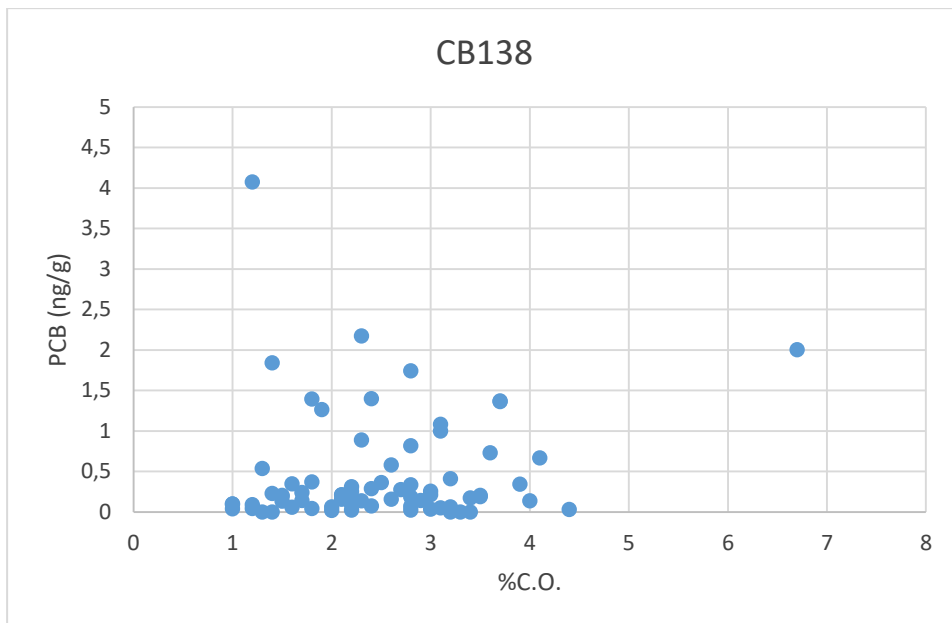


Figura 75 - Gráfico scater plot %C.O. vs. CB 138

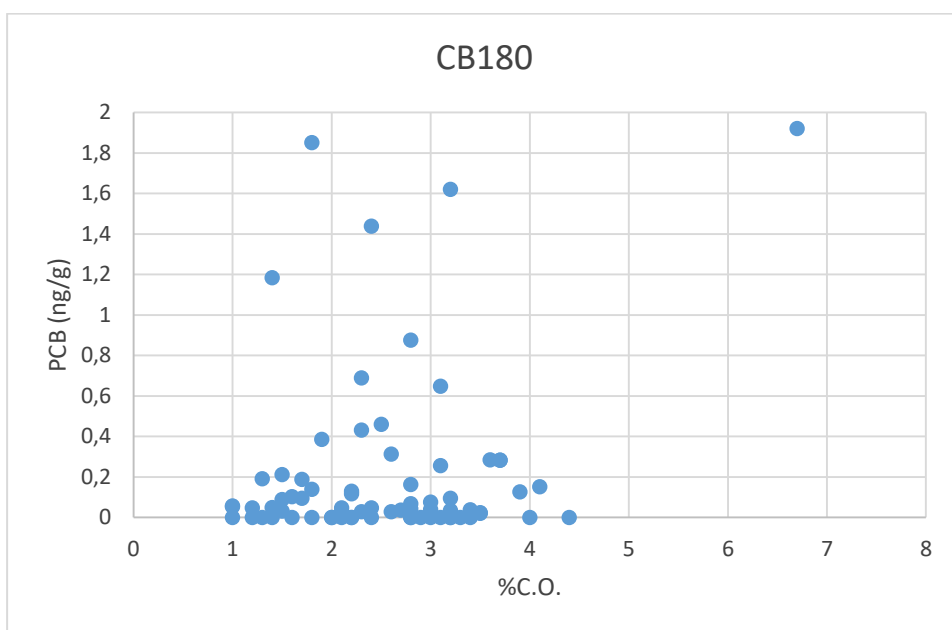


Figura 76 - Gráfico scater plot %C.O. vs. CB 180

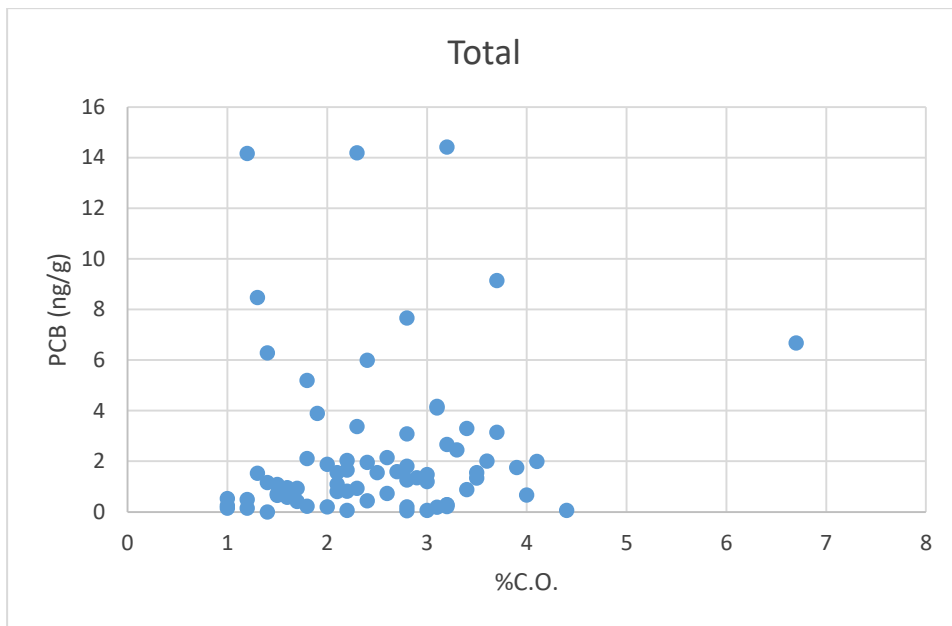


Figura 77 - Gráfico scatter plot %C.O. vs.  $PCB_{total}$