

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“DETERMINAÇÃO DE FONTES DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS E ALIFÁTICOS EM SEDIMENTOS DE AMBIENTES
AQUÁTICOS”**

Thaís Mariana Yamada*

Dissertação apresentada ao Departamento de Química, da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

* Bolsista CAPES

Orientador: Prof. Dr. Antonio A. Mozeto

São Carlos,
Abril de 2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

Y19df

Yamada, Thaís Mariana.

Determinação de fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos de ambientes aquáticos / Thaís Mariana Yamada. -- São Carlos : UFSCar, 2006.

86 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Química analítica. 2. Sedimentos. 3. Hidrocarbonetos. 4. Cromatografia. I. Título.

CDD: 543 (20^a)

Dedico,

Aos meus amados pais, Mário (in memoriam) e Marilda pela compreensão, apoio e amor incondicional em todos os momentos de minha vida, saibam que apesar das saudades e da distância, estamos sempre unidos, amo vocês.

Aos meus queridos Dé e Rafa, grandes exemplos que sempre me incentivam e apóiam, mesmo de longe, e que moram em meu coração.

A uma pessoa muito especial, que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos, dos mais felizes aos mais difíceis, e a quem adoro demais, meu eterno amor Nuno.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio Mozeto pela oportunidade, orientação e confiança em meu trabalho.

Ao amigo Marcelo Del Grande pela fundamental ajuda no desenvolvimento deste trabalho e participação efetiva em todas as etapas do projeto, desde coleta das amostras até a o desenvolvimento dos métodos analíticos.

A todos do LBGqA, Érida, Fer, Camilinha, Mabel pela amizade e ajuda em todos os momentos.

Aos amigos André e Ronaldo, pelas risadas e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

A grande amiga Lurdinha que sempre me apoiou nas difíceis decisões.

Ao Julinho pela amizade, bom humor e pela ajuda nos procedimentos de bancada.

À minha melhor amiga Fer Rios que sempre esteve comigo em todos os momentos importantes de minha vida.

A REGAP- Petrobrás pela autorização da coleta de amostras.

A CAPES pela bolsa concedida.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

σ - Desvio Padrão

σ_r - Desvio Padrão Relativo

AMM – Alta Massa Molecular

Ant – Antraceno

BaA – Benzo(a)antraceno

BaP – Benzo(a)pireno

BMM – Baixa Massa Molecular

CEPE – Clube dos Empregados da Petrobrás

COPASA – Companhia de Saneamento de Minas Gerais

CPI – Carbon Preferential Index

Cri – Criseno

DCM – Diclorometano

Fen – Fenantreno

FID – Flame Ionization Detector

Fit - Fitano

Flu – Fluoranteno

GC/MS – Gas Chromatography/Mass Spectrometry

GLP – Gás Liquefeito do Petróleo

HPAs – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

IARC – International Agency for Research on Câncer

IC – Inorganic Carbon

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

K_{oc} – Coeficiente de Partição com o Carbono

K_{ow} – Coeficiente de Partição *n*-octanol/água

LC₅₀ – Median Lethal Concentration

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

nd – Não Detectado

NRC – National Research Council Canada

OD – Oxigênio Dissolvido

PEC – Probable Effect Concentration

PEL – Probable Effect Level

Petrobrás – Petróleo Brasileiro S.A.

Pir – Pireno

POPs – Persistent Organic Pollutants

Pri – Pristano

REGAP – Refinaria Gabriel Passos

RMBH – Região Metropolitana de Belo Horizonte

SCAN – Varredura do Espectro de Massas

SIM – Selected Ion Monitoring

TC – Total Carbon

TEC – Theshold Effect Concentration

TEL – Theshold Effect Level

TOC – Total Organic Carbon

UCM – Unresolved Complex Mixture

USEPA – US Environmental Protection Agency

VGQS – Valores-Guias de Qualidade de Sedimentos

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários (SILVA, 2002)	6
TABELA 2 - Coordenadas geográficas dos pontos amostrais	24
TABELA 3 - Íons característicos dos 16 HPAs prioritários, modificado de USEPA, 1998b	31
TABELA 4 - Parâmetros cromatográficos das análises de HPAs	32
TABELA 5 - Parâmetros cromatográficos das análises de hidrocarbonetos alifáticos	33
TABELA 6 - Variáveis físico-químicas da coluna d'água da Represa de Ibirité	37
TABELA 7 - Variáveis físico-químicas da coluna d'água dos tributários	38
TABELA 8 - Distribuição granulométrica das amostras dos sedimentos estudados	41
TABELA 9 - Teor de umidade e porcentagem de <i>TOC</i> das amostras de sedimento de Ibirité	42
TABELA 10 - Recuperação média dos HPAs estudados, desvio padrão e desvio padrão relativo do material de referência certificado	43
TABELA 11 - Recuperação média de HPAs, desvio padrão e desvio padrão relativo do sedimento fortificado	44
TABELA 12 - Recuperação média de alcanos, desvio padrão e desvio padrão relativo do sedimento fortificado	45
TABELA 13 - Índices de distribuição aplicados neste estudo, para determinação de fontes de hidrocarbonetos em sedimento da Represa de Ibirité	52
TABELA 14 - Índices de distribuição aplicados neste estudo, para determinação de fontes de hidrocarbonetos em amostras de sedimento dos tributários	52

TABELA 15 - Valores de <i>CPI</i> para as amostras de sedimento da Represa de Ibirité e tributários	58
TABELA 16 - Valores das razões <i>Pri/Fit</i> , <i>n-C₁₇/Pri</i> e <i>n-C₁₈/Fit</i> para as amostras de sedimento da Represa de Ibirité	60
TABELA 17 - Valores das razões <i>Pri/Fit</i> , <i>n-C₁₇/Pri</i> e <i>n-C₁₈/Fit</i> para as amostras de sedimento dos tributários	60
TABELA 18 - Valores de <i>UCM/R</i> para as amostras de sedimento da Represa de Ibirité e tributários	61
TABELA 19 - Valores-Guias de Qualidade de Sedimento (CCME, 2003) e baseados em consenso (MACDONALD <i>et al.</i> , 2000)	62
TABELA 20 - Comparação entre as concentrações de HPAs nos sedimentos da Represa de Ibirité e tributários com os VGQS citados	64
TABELA 21 - Limites de detecção e quantificação para HPAs	80
TABELA 22 - Limites de detecção e quantificação para alcanos	81
TABELA 23 - Valores de concentração de HPAs das amostras de sedimento na Represa de Ibirité, em ng g^{-1} de sedimento seco	82
TABELA 24 - Valores de concentração de HPAs das amostras de sedimento nos tributários, em ng g^{-1} de sedimento seco	83
TABELA 25 - Valores de concentração de alcanos nas amostras de sedimento da Represa de Ibirité, em ng g^{-1} de sedimento seco	84
TABELA 26 - Valores de concentração de alcanos nas amostras de sedimento dos tributários, em ng g^{-1} de sedimento seco	85

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Estruturas dos 16 HPAs prioritários classificados pela <i>USEPA</i>	4
FIGURA 2 - Estrutura dos isoprenóides Pri e Fit e do <i>n</i> -alcano <i>n</i> -C ₁₇	11
FIGURA 3 - Localização da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco, modificado de www.sfrancisco.bio.br	20
FIGURA 4- Localização da Represa de Ibirité e seus tributários (escala 1:10.000), modificado de CALLISTO <i>et al.</i> (2005)	23
FIGURA 5 - Imagem de satélite da Represa de Ibirité e seus tributários, com os sítios de coleta georeferenciados, gerado no programa Google Earth ®	25
FIGURA 6 - Draga Birge-Ekman utilizada na coleta de sedimentos superficiais em Ibirité	26
FIGURA 7 - Multi-eletrodo Horiba utilizado nas determinações físicas e químicas <i>in situ</i> em Ibirité	27
FIGURA 8 - Colunas de <i>clean-up</i> utilizadas no preparo de amostras	30
FIGURA 9 - Composição granulométrica das amostras de sedimento da Represa de Ibirité e seus tributários	40
FIGURA 10 - Concentração, em ng g ⁻¹ de sedimento seco, de HPAs individuais em sedimentos coletados na Represa de Ibirité	46
FIGURA 11 - Concentração, em ng g ⁻¹ de sedimento seco, de HPAs individuais em sedimentos coletados nos tributários	46
FIGURA 12 - Distribuição de HPAs por número de anéis aromáticos, nas amostras de sedimentos de Ibirité	49

FIGURA 13 - Concentração de HPAs totais, em ng g^{-1} nas amostras de sedimento da Represa de Ibirité e tributários	50
FIGURA 14 - Valores da razão BMM/AMM de HPAs para amostras de sedimento de Ibirité	51
FIGURA 15 - Relação fenantreno/ antraceno <i>versus</i> fluoranteno/ pireno, para amostras de sedimentos da Represa de Ibirité e tributários	53
FIGURA 16 - Correlação entre BaP e HPAs totais, nas amostras de sedimento da Represa de Ibirité e tributários	54
FIGURA 17 - Concentração, em ng g^{-1} de sedimento seco, de hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de sedimento da Represa de Ibirité	55
FIGURA 18 - Concentração, em ng g^{-1} de sedimento seco, de hidrocarbonetos alifáticos em amostras de sedimento dos tributários	55
FIGURA 19 - Distribuição de alcanos de AMM e BMM nas amostras de sedimentos de Ibirité	56
FIGURA 20 - Concentração total de alcanos nas amostras de sedimento da Represa de Ibirité e seus tributários	58
FIGURA 21 - Curvas de calibração dos compostos: (a) naftaleno, (b) fluoranteno, (c) benzo(a)antraceno e (d) indeno(1,2,3-cd)pireno	76
FIGURA 22 - Cromatogramas do padrão de HPAs de 1 ppm no modo: (a) <i>SCAN</i> e (b) <i>SIM</i>	77
FIGURA 23 - Curvas de calibração dos alcanos: (a) <i>n</i> -C ₁₀ , (b) <i>n</i> -C ₁₅ , (c) <i>n</i> -C ₂₂ e (d) <i>n</i> -C ₃₂	78
FIGURA 24 - Cromatograma do padrão de <i>n</i> -alcanos de 1 ppm obtido em modo <i>SCAN</i>	79
FIGURA 25 - Cromatogramas das amostras de sedimento de Ibirité: (a) R5, (b) P1A e (c) TAB I	86

RESUMO

Valores numéricos de índices de distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e *n*-alcanos em sedimentos são importantes ferramentas na identificação e discriminação das origens de uma mistura de hidrocarbonetos de uma dada região. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são indicadores sensíveis de fontes de hidrocarbonetos pirogênicos e petrogênicos, enquanto os *n*-alcanos são úteis na identificação de produtos biológicos e derivados de petróleo. A área estudada neste trabalho compreende a Represa de Ibirité e seus afluentes, localizados na região metropolitana de Belo Horizonte, local fortemente influenciado pela presença de uma refinaria de petróleo, de importantes áreas urbanas e de um parque industrial e de serviços. A amostragem foi realizada em novembro de 2005, em 12 estações na Represa de Ibirité, Córrego Pintados e Ribeirão Ibirité. As amostras de sedimentos foram extraídas em ultra-som, purificadas em colunas cromatográficas e analisadas em *GC/MS*. Os compostos estudados foram os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, *n*-alcanos e alcanos isoprenóides. A concentração total de hidrocarbonetos policíclicos variou entre 33,66 e 772,61 ng g⁻¹. Apesar dos, relativamente, baixos valores de concentração quando comparados a outros ambientes aquáticos, a Represa de Ibirité mostrou-se significativamente influenciada pelas várias atividades antrópicas da região, refletindo a contribuição de fontes de hidrocarbonetos petrogênicos e pirogênicos. Os hidrocarbonetos de origens biogênicas, derivados de plantas vasculares terrestres e aquáticas, também foram detectados nos sedimentos da represa, dado o alto grau de assoreamento do local e, principalmente, do florescimento excessivo de algas e macrófitas aquáticas (processo de eutrofização). Além disso, a presença de misturas complexas não resolvidas em todos os cromatogramas analisados, aponta para um significativo aporte petrogênico na região. Os níveis de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos individuais em alguns sedimentos de Ibirité sugerem que ocasionais efeitos adversos à biota daquela região poderiam ser observados devido a presença desses contaminantes. O ponto coletado no Córrego Taboões I (Serra do Rola-Moça; sítio de referência) foi o único que não apresentou características petrogênicas, porém já apresenta influência da queima de combustíveis fósseis de indústrias e automóveis da região metropolitana de Belo Horizonte.

Palavras chave: sedimentos, hidrocarbonetos, fontes, cromatografia

ABSTRACT

Numerical values of polycyclic aromatic hydrocarbons and *n*-alkanes distribution indexes of sediments are important tools to elucidate the origins of hydrocarbons mixtures. Polycyclic aromatic ratios are sensitive indicators of petrogenic and pyrogenic inputs, while *n*-alkanes distribution usually discriminates biogenic from petrogenic sources. The study area of this work includes the Ibirité Reservoir and its tributaries, located in the Belo Horizonte metropolitan area, a site strongly affected by a petroleum refinery from Petrobras, but where an important industrial park is also present. Sampling was carried out in November 2005, at 12 stations located on Ibirité Reservoir, Pintados and Ibirité streams. The sediment samples were extracted in ultrasonic bath, purified in chromatographic columns and analysed by GC/MS. The studied compounds were polycyclic aromatic hydrocarbons, normal and isoprenoids alkanes. The total concentrations varied from 33.66 to 772.61 ng g⁻¹. Despite of these low concentration values as compared to other aquatic environment, the Ibirité Reservoir showed strong influence from anthropic activities, reflected on petrogenic and pyrogenic hydrocarbons mixtures. The biogenic hydrocarbons, mainly derived from aquatic and terrestrial higher plants, also showed its contribution as a result of algal blooms and extensive aquatic macrophyte banks typically found in the reservoir. Besides, the presence of unresolved complex mixtures in all chromatograms, points out to a significant contribution of petrogenic sources. Contamination of some sediment sample detected in this study by polycyclic aromatic hydrocarbons might suggest that occasional adverse effects to the organisms in this water body may occur. The sampling station of Taboões I stream was the only one site that petrogenic contribution was not detected. However, the site that was considered as a reference site, showed that it suffers, already, influences from burned fossil fuel from industries and automobiles from the nearby Belo Horizonte metropolitan area.

Keywords: sediments, hydrocarbons, sources, chromatography

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	iv
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 - Considerações Gerais	1
1.2 - Hidrocarbonetos	2
1.2.1 - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	3
1.2.1.1 - Distribuição no Meio Ambiente	5
1.2.1.2 - Origem dos HPAs	7
1.2.1.3 - Toxicidade dos HPAs	9
1.2.2 - Hidrocarbonetos Alifáticos	10
1.3 - Valores – Guias de Qualidade de Sedimentos	11
1.3.1 - VGQS Canadense	13
1.3.2 - VGQS Baseados em Consenso	13
1.4 - Preparo de Amostras e Análise de Hidrocarbonetos	14
1.5 – Validação de Métodos Analíticos	16
1.5.1 – Exatidão	16
1.5.2 – Precisão	16
1.5.3 – Limites de Detecção e Quantificação	17

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	18
CAPÍTULO 3 – DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	19
3.1 - Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco	19
3.1.1 - Bacia Hidrográfica do Rio Paraopeba	21
3.1.2 - Reservatório de Ibirité	21
CAPÍTULO 4 – MATERIAL E MÉTODOS	24
4.1 - Amostragem e Pontos de Coleta	24
4.2 - Determinação de Variáveis Físico-Químicas	26
4.3 - Caracterização das Amostras de Sedimento	27
4.3.1 - Determinação do Teor de Umidade.....	27
4.3.2 - Determinação do Teor de Carbono Orgânico.....	27
4.3.3 - Análise Granulométrica.....	28
4.4 - Limpeza de Vidraria e Pureza de Reagentes	28
4.5 - Extração de Hidrocarbonetos e <i>Clean-up</i> dos Extratos	29
4.5.1 - Extração de Hidrocarbonetos nas Amostras de Sedimento.....	29
4.5.2 - <i>Clean-up</i> dos Extratos.....	29
4.6 - Análises Cromatográficas	30
4.6.1 - Análise de HPAs por <i>GC/MS</i>	30
4.6.2 - Análise de Alcanos por <i>GC/MS</i>	33
4.7 – Descarte dos Resíduos	34
4.8 - Validação dos Métodos de Determinação de Hidrocarbonetos	34
4.8.1 – Limites de Detecção e Quantificação	34
4.8.2 – Exatidão e Precisão	35

4.9 - Concentração Real das Amostras de Sedimento	36
---	----

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO 37

5.1 – Variáveis Físico-Químicas da Coluna d'Água	37
--	----

5.2 - Caracterização das Amostras de Sedimento	39
--	----

5.3 – Validação dos Métodos de Determinação de Hidrocarbonetos	43
--	----

5.3.1 - Material de Referência Certificado.....	43
---	----

5.3.2 - Amostras de Sedimentos Fortificados.....	44
--	----

5.4 - Determinação de HPAs em Sedimentos	45
--	----

5.5 - Determinação de Alcanos em Sedimentos	54
---	----

5.6 - Comparação dos Resultados de HPAs nos Sedimentos de Ibirité com VGQS	62
--	----

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES 65

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 73

APÊNDICES

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações Gerais

O ambiente aquático é bastante complexo e diverso, inclui vários tipos de ecossistemas dentre eles os ambientes de água doce (como rios, lagos e represas), estuários, ambientes costeiros e águas oceânicas. Esses ambientes apresentam características únicas, onde cada ecossistema aquático é um produto dinâmico das interações complexas de seus componentes bióticos e abióticos (RAND *et al.*, 1995).

Os sedimentos representam uma parte integrante e importante dos ecossistemas aquáticos e são derivados do intemperismo e da erosão de rochas, solos e barrancos de rios, sendo susceptíveis ao transporte pelas águas superficiais, não ficando restrito a uma área particular de uma bacia hidrográfica (SEDNET, 2004). São considerados como resultado da interação de todos os processos que ocorrem em um ecossistema aquático (ESTEVES, 1988), além de possuírem valores agregados: ecológico, social e econômico. Esse compartimento é um dos principais componentes de um ambiente aquático, suporta a vida, formando uma variedade de habitats e ambientes. Além disso, os sedimentos possuem grande importância no estudo da contaminação ambiental por serem reconhecidos como reservatórios, transportadores e fontes de contaminantes e nutrientes.

O desenvolvimento sem planejamento da sociedade industrial e urbana leva a entrada no meio ambiente, de grandes quantidades de diversos compostos químicos, provenientes das descargas industriais e de várias outras atividades antrópicas (ALMEIDA, 2003). Estes compostos, inadvertidamente ou propositalmente, são liberados na biosfera causando inúmeros impactos negativos, como alterações do equilíbrio dinâmico do ecossistema, bem como perda de biodiversidade em algumas situações. Alguns desses contaminantes, como hidrocarbonetos podem se associar às partículas de sedimentos, causando uma deterioração gradual ou imediata da qualidade dos ambientes aquáticos.

1.2 - Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são compostos químicos presentes na constituição da matéria orgânica de origem vegetal e animal e também na composição do petróleo. Essas substâncias têm sido utilizadas como indicadores de processos naturais, além de serem consideradas como indicadores de origem de compostos no ambiente aquático (MARTINS, 2001). Hidrocarbonetos como *n*-alcanos, alcanos isoprenóides e os policíclicos aromáticos têm sido amplamente utilizados em estudos abrangendo as mais diversas regiões do globo (COLOMBO *et al.*, 1989; VOLKMAN *et al.*, 1992; FERNANDES e SICRE, 1999; NISHIGIMA *et al.*, 2001; WU *et al.*, 2001.).

Tais compostos são formados tanto por fontes naturais quanto por fontes antropogênicas, sendo as atividades antrópicas as principais responsáveis pela introdução destas substâncias no meio ambiente (DABESTANI *et al.*, 1999). Os hidrocarbonetos biogênicos são formados por processos biológicos naturais, como síntese por bactérias, plantas e fungos, além de combustões (emissões vulcânicas e incêndios naturais) e diagênese. As fontes antrópicas incluem efluentes industriais, esgotos domésticos, derramamento de petróleo e queima de combustíveis fósseis (LI *et al.*, 2001).

A composição química de uma mistura de hidrocarbonetos encontrada nos sedimentos reflete a contribuição relativa das diferentes fontes naturais e antropogênicas, que fundamentalmente, são de natureza biogênica, petrogênica e pirogênica (COLOMBO *et al.*, 1989). As fontes pirogênicas resultam da combustão incompleta de combustíveis fósseis e entram no ambiente sorvidos ao material particulado, enquanto que as fontes petrogênicas de hidrocarbonetos representam o petróleo e todos os seus derivados (THORSEN *et al.*, 2004).

Os estudos de hidrocarbonetos em sedimentos têm recebido uma atenção especial, pois esses compostos, devido a sua baixa solubilidade em água, são adsorvidos ao material particulado e posteriormente depositados nos sedimentos (VOLKMAN *et al.*, 1992). A distribuição dos hidrocarbonetos no meio ambiente pode variar muito de um local para

outro e sua concentração em áreas urbanas e industrializadas é, geralmente, muito maior que em áreas menos desenvolvidas (DABESTANI *et al.*, 1999).

1.2.1 - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) fazem parte de uma classe de poluentes orgânicos persistentes (do inglês, '*Persistent Organic Pollutants*' - POPs), compostos orgânicos potencialmente tóxicos, que têm como principais características a alta hidrofobicidade, baixa reatividade no meio ambiente e grande tendência de se acumular nos tecidos dos organismos vivos. (SCHWARZENBACH *et al.*, 1995). No conjunto dessas substâncias estão inseridos agrotóxicos, produtos industriais e produtos secundários de origem industrial, também chamados de não intencionais (FERNÍCOLA e OLIVEIRA, 2002).

Existe um grande interesse no estudo desses hidrocarbonetos devido ao seu alto potencial carcinogênico e mutagênico (MENZIE *et al.*, 1992). Constituem uma família de compostos que se caracterizam por possuírem 2 ou mais anéis aromáticos condensados e que pode ser dividida em duas classes: compostos com baixa massa molecular, com $MM < 202$ (do naftaleno ao fenantreno) e compostos com alta massa molecular, com $MM \geq 202$ (do fluoranteno ao indeno(1,2,3-cd)pireno (SILVA, 2002).

Há mais de 100 diferentes HPAs conhecidos, mas apenas 16 deles foram classificados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês, '*US Environmental Protection Agency*' – USEPA) como poluentes prioritários (MARTINEZ *et al.*, 2004). A seleção desses compostos foi baseada em alguns fatores que incluem toxicidade, informações disponíveis sobre esses hidrocarbonetos e frequência de exposição a seres humanos (DABESTANI *et al.*, 1999). Desses compostos, 7 são identificados pela Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (do inglês, '*International Agency for Research on Cancer*' – IARC) como cancerígenos para animais e pela USEPA como potencialmente cancerígenos para seres humanos, são eles: pireno (Pir), benzo(a)antraceno (BaA), benzo(a)pireno (BaP), dibenzo(a,h)antraceno, indeno(123-cd)pireno, benzo(b)fluoranteno e

benzo(k)fluoranteno (USEPA, 1998a). A FIGURA 1 apresenta as fórmulas estruturais dos 16 HPAs prioritários.

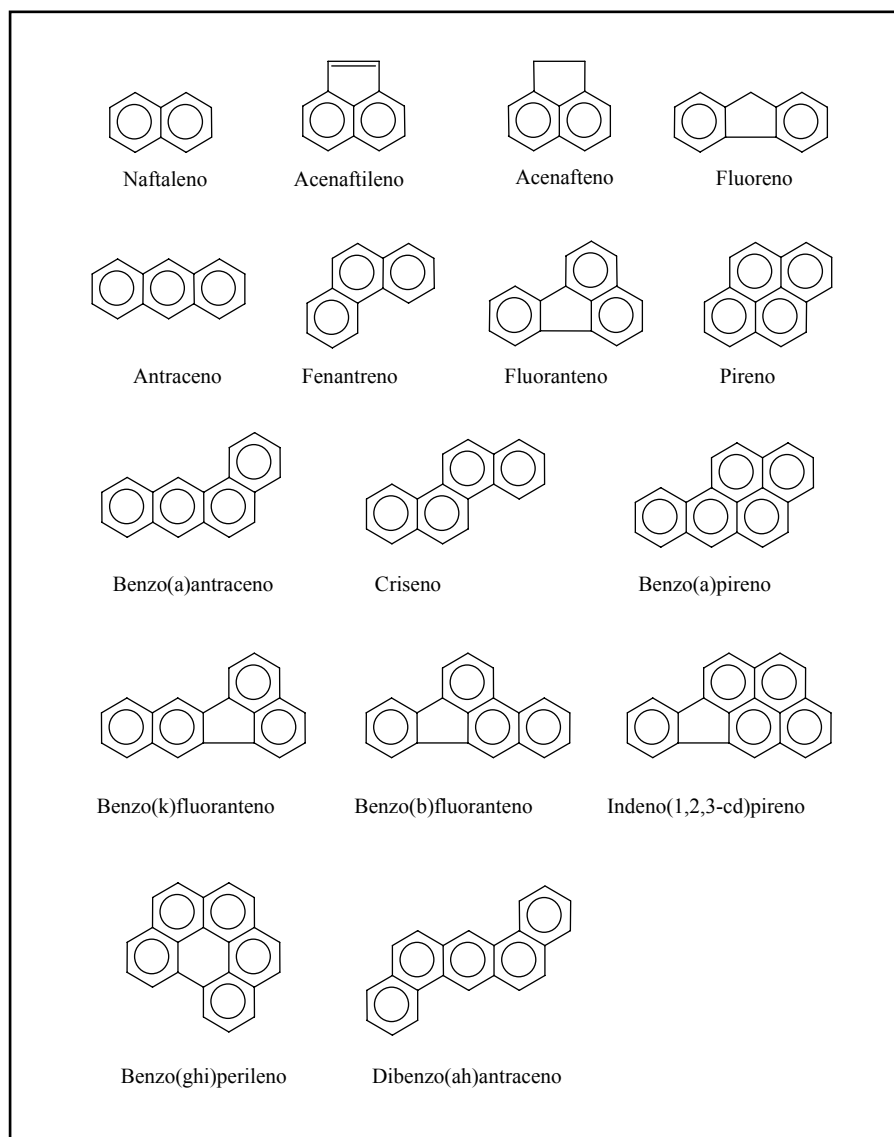


FIGURA 1 - Estruturas dos 16 HPAs prioritários classificados pela *USEPA*.

1.2.1.1 - Distribuição no Meio Ambiente

Os HPAs presentes na atmosfera podem ser transportados por longas distâncias através dos aerossóis atmosféricos, entrando no ambiente aquático através de deposição seca e úmida. As fontes estacionárias são responsáveis por 80% da emissão anual total de HPAs. A mais importante fonte móvel é a exaustão veicular de gasolina e óleo diesel (YANG *et al.*, 1991). Aproximadamente $2,3 \cdot 10^5$ ton de HPAs por ano, entram nos ambientes aquáticos, em termos globais, principalmente através de deposição atmosférica e derramamentos de óleo (KENNISH, 1992).

A persistência dos HPAs que entram no meio ambiente varia com a massa molecular. Os compostos de baixa massa molecular são degradados mais facilmente do que aqueles de alta massa molecular, como mostrado pelos tempos de meia vida do naftaleno e do antraceno, que no sedimento são de 9 e 43 horas, respectivamente, enquanto que o benzo(ghi)perileno apresenta tempo de meia vida em solos maior que 9,5 anos (NETTO *et al.*, 2000; ALMEIDA, 2003).

O transporte e a distribuição desses hidrocarbonetos policíclicos no ambiente depende muito do meio ao qual ele está exposto e de suas propriedades físicas e químicas, tais como: solubilidade em água, pressão de vapor, constante de Henry, coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e coeficiente de adsorção em sedimento ou partição com carbono (K_{oc}). A TABELA 1 mostra algumas propriedades físico-químicas importantes para se entender o comportamento ambiental e biológico dos 16 HPAs prioritários.

TABELA 1 - Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários (SILVA, 2002; PETROBRÁS, 2002 *apud* VEIGA, 2003).

PAH	Massa Molecular (g mol ⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de Vapor (Pa a 25°C)	Constante de Henry (kPa m ³ mol ⁻¹ a 25°C)	Solubilidade em água a 25°C (mg L ⁻¹)	Coefficiente de partição octanol-água (log K _{ow})	Coefficiente de partição com o carbono (log K _{oc})
Naftaleno	128	81	217	10,4	4,89.10 ⁻²	30	3,42	3,11
Acenaftileno	152	92-93	265-275	8,9.10 ⁻¹	1,14.10 ⁻³	3,93	4,07	1,40
Acenafteno	154	95	279	2,9.10 ⁻¹	1,48.10 ⁻²	3,47	3,92	3,66
Fluoreno	166	115-116	295	8,0.10 ⁻²	1,01.10 ⁻²	1,98	4,18	3,86
Antraceno	178	216,4	342	8,0.10 ⁻⁴	7,3.10 ⁻²	7.10 ⁻²	4,51	4,15
Fenantreno	178	100,5	340	1,6.10 ⁻²	3,98.10 ⁻³	1,29	4,60	4,15
Fluoranteno	202	108,8	375	1,2.10 ⁻³	6,5.10 ⁻⁴	2,6.10 ⁻¹	5,22	4,58
Pireno	202	150,4	393	6,0.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻³	1,4.10 ⁻¹	5,18	4,58
Benzo(a)antraceno	228	160,7	400	2,8.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻²	5,61	5,30
Criseno	228	253,8	448	8,4.10 ⁻⁵ (20°C)	1,1.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	5,91	5,30
Benzo(b)fluoranteno	252	168,3	481	6,7.10 ⁻⁵ (20°C)	5,1.10 ⁻⁵	1,2.10 ⁻³	6,12	5,74
Benzo(k)fluoranteno	252	215,7	480	1,3.10 ⁻⁸ (20°C)	4,4.10 ⁻⁵ (20°C)	5,5.10 ⁻⁴	6,84	5,74
Benzo(a)pireno	252	178,1	496	7,3.10 ⁻⁷ (20°C)	3,4.10 ⁻⁵	3,8.10 ⁻³	6,52	6,74
Benzo(g,h,i)perileno	276	278,3	545	1,4.10 ⁻⁸	2,7.10 ⁻⁵ (20°C)	2,6.10 ⁻⁴	7,15	6,20
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276	163,6	536	1,3.10 ⁻⁸ (20°C)	2,9.10 ⁻⁵ (20°C)	6,2.10 ⁻²	6,58	6,20
Dibenzo(a,h)antraceno	278	266,6	524	1,3.10 ⁻⁸ (20°C)	7,0.10 ⁻⁶	5,0.10 ⁻³	6,51	6,52

Os HPAs são pouco solúveis em água, e em geral, sua solubilidade diminui com o aumento do número de anéis aromáticos (NETTO *et al.*, 2000). O coeficiente de partição com o carbono (K_{oc}), que indica o potencial do composto em se ligar ao carbono orgânico do sedimento, para hidrocarbonetos com 4-6 anéis aromáticos têm valores entre 10^5 e 10^6 , indicando forte tendência a serem adsorvidos ao carbono orgânico (USDHHS, 1995). Além disso, os altos valores do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), que indica o grau de hidrofobicidade de um composto, demonstram grande afinidade lipofílica, que também aumenta com o número de anéis aromáticos da molécula. Assim, os HPAs em ecossistemas aquáticos são encontrados preferencialmente adsorvidos às partículas que estão suspensas na coluna d'água ou partículas decantadas como sedimento (USDHHS, 1995).

A biodisponibilidade dos HPAs associados a sedimentos depende de suas propriedades físicas e químicas, das características do sedimento e dos diferentes organismos. Um parâmetro determinante da bioacumulação de compostos associados ao sedimento é o caráter hidrofóbico desses compostos, mostrando-se mais disponíveis à biota aqueles com menor massa molecular. Outros parâmetros também podem influenciar a biodisponibilidade dos HPAs, como o conteúdo de carbono orgânico dos sedimentos, tamanho das partículas, idade do sedimento e a origem dos HPAs (BAUMARD *et al.*, 1999).

1.2.1.2 - Origem dos HPAs

Uma dificuldade na identificação da origem dos hidrocarbonetos é a possível coexistência de várias fontes de contaminação e de processos de transformação que podem ocorrer antes de sua deposição nos sedimentos (SOCLO *et al.*, 2000). Os HPAs são indicadores sensíveis de fontes de hidrocarbonetos pirogênicos e petrogênicos, enquanto os *n*-alcanos são úteis na identificação de produtos biológicos e derivados de petróleo (ZENG e VISTA, 1996).

Os HPAs pirogênicos, gerados em processos de combustão a alta temperatura, apresentam baixo grau de alquilação e predomínio de compostos com alta massa molecular (AMM), enquanto que em HPAs de origem petrogênica predominam os compostos com baixa massa molecular (BMM) e os homólogos alquilados (WANG *et al.*, 1999). Os policíclicos aromáticos pirogênicos mais abundantes são: fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzofluorantenos, indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(ghi)perileno. No petróleo bruto os principais hidrocarbonetos policíclicos presentes são: o naftaleno e seus derivados alquilados, podendo ainda apresentar o fenantreno e seus derivados alquilados e antraceno (LOURENÇO, 2003).

As origens ou fontes de hidrocarbonetos em sedimentos podem ser identificadas e diferenciadas utilizando os chamados índices de distribuição, que são razões entre concentrações desses hidrocarbonetos (MOSTAFA *et al.*, 2003), baseadas em relações dos compostos nas fontes e/ou a maior estabilidade de determinado composto no ambiente (ALMEIDA, 2003). As razões entre os isômeros fenantreno/antraceno (Fen/Ant), fluoranteno/pireno (Flu/Pir) e criseno/benzo(a)antraceno (Cri/BaA) têm sido utilizadas por vários autores (BUDZINSKI *et al.*, 1997; COLOMBO *et al.*, 1989; BAUMARD *et al.*, 1999; SOCLO *et al.*, 2000). No entanto, tais índices não são inequívocos quando aplicados sozinhos e muitas vezes é necessário o uso de ferramentas complementares para um diagnóstico mais preciso sobre as fontes de contaminação.

Em geral, o petróleo contém mais fenantreno do que o antraceno, já que o fenantreno é o isômero termodinamicamente mais estável (ZHENG *et al.*, 2002). Conseqüentemente, a razão Fen/Ant é comumente alta (Fen/Ant >10) em contaminação petrogênica e baixa (Fen/Ant <10) para fontes pirogênicas (BUDZINSKI *et al.*, 1997; YANG, 2000). As mesmas considerações podem ser feitas para a razão Flu/Pir, o fluoranteno é termodinamicamente mais estável que o pireno e quando predomina em uma amostra indica origem pirogênica, enquanto o contrário sugere HPAs derivados do petróleo (BUDZINSKI *et al.*, 1997). Os compostos benzo(a)antraceno e criseno são derivados de processos de combustão de matéria orgânica a altas temperaturas (ZENG e VISTA, 1997). Altos valores da razão Cr/ BaA (>1) indicam origem petrogênicas de HPAs, enquanto que valores menores que

a unidade estão relacionados à fontes pirogênicas de hidrocarbonetos (SOCLO *et al.*, 2000; QIAO *et al.*, 2006).

1.2.1.3 - Toxicidade dos HPAs

Apesar dos policíclicos mais leves terem propriedades cancerígenas/mutagênicas mais fracas, são mais abundantes na atmosfera urbana e reagem com outros poluentes podendo formar derivados mais tóxicos (TAVARES JÚNIOR *et al.*, 2004). A toxicidade dos HPAs aumenta com a massa molecular. Isso pode ser evidenciado pelo LC₅₀ do crustáceo *Daphnia pulex*, que para o naftaleno é de 1,0 mg L⁻¹ e para o benzo(a)pireno de 0,005 mg L⁻¹ (UNEP, 2000).

Em razão da sua larga disseminação no meio ambiente, estes compostos representam um risco latente, especialmente porque sua incorporação através do ar e dos alimentos é inevitável. Os compostos que contêm regiões vazias (*bay regions*) em suas estruturas, como o BaP, são os que mostram as mais altas reatividades bioquímicas (ALMEIDA 2003; DABESTANI *et al.*, 1999). Os carcinógenos mais potentes entre os HPAs são o benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno (IARC, 1983 *apud* WILD e JONES, 1995). Devido ao seu alto potencial carcinogênico e à presença abundante no meio ambiente, o BaP é freqüentemente usado como indicador da exposição humana aos HPAs. Enquanto o BaP é razoavelmente bem caracterizado toxicologicamente, apenas poucas informações são disponíveis para a maioria dos outros policíclicos aromáticos (CETESB, 2002).

1.2.2 - Hidrocarbonetos Alifáticos

Os hidrocarbonetos alifáticos são os principais componentes dos produtos do petróleo e, além disso, derivam de uma variedade de fontes alóctones, como plantas vasculares e autóctones, incluindo plâncton e bactérias (WAKEHAN, 1996). Esses hidrocarbonetos são amplamente estudados em função do aumento do consumo de combustíveis fósseis.

Além da presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, outra ferramenta utilizada na avaliação de fontes de hidrocarbonetos em sedimentos é a análise de hidrocarbonetos alifáticos, que pode ser usada na caracterização de derramamentos de petróleo, além de prover informações adicionais sobre fontes de contaminação e do estágio da degradação do petróleo (ZHU *et al.*, 2005). Os *n*-alcanos, uma classe de hidrocarbonetos alifáticos saturados de cadeia aberta não ramificada, são utilizados para diferenciar fontes biogênicas e petrogênicas. Em geral os hidrocarbonetos biogênicos possuem um forte predomínio de espécies com número ímpar de carbonos, resultando em um alto valor de Índice Preferencial de Carbono (do inglês, ‘*Carbon Preferencial Index*’ – *CPI*), utilizado na identificação de contaminação por combustíveis fósseis e definido por COLOMBO *et al.* (1989) como sendo: $2(n-C_{27}+n-C_{29})/(n-C_{26}+2n-C_{28}+n-C_{30})$. O perfil dos *n*-alcanos derivados de fontes petrogênicas mostra uma distribuição homogênea, sem o predomínio na distribuição ímpar-par (ALMEIDA, 2003). Além disso, a presença de uma mistura complexa não resolvida (do inglês, ‘*Unresolved Complex Mixture*’ – *UCM*) em uma análise cromatográfica de sedimentos é um indicador convincente da presença de fontes petrogênicas em uma amostra. A *UCM* é uma mistura de isômeros estruturais que não pode ser resolvida por colunas capilares no processo da cromatografia gasosa (WU *et al.*, 2001), impossibilitando a identificação e quantificação dos compostos presentes nesta mistura.

Outro indicador útil na determinação da origem de hidrocarbonetos são os alcanos isoprenóides, hidrocarbonetos de cadeia ramificada com estruturas moleculares derivadas do isopreno, como o pristano (Pri) e fitano (Fit), a FIGURA 2 apresenta as fórmulas estruturais desses compostos. O Pri e Fit podem ser formados por fontes naturais, porém

também estão presentes no petróleo, normalmente como principais componentes dos alcanos isoprenóides e por isso, são utilizados como indicadores de fontes petrogênicas (VOLKMAN *et al.*, 1992; READMAN *et al.*, 2002).

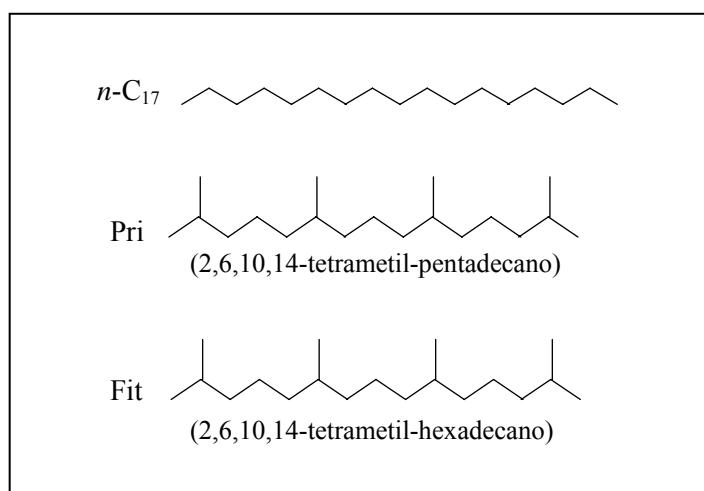


FIGURA 2 - Estrutura dos isoprenóides Pri e Fit e do n -alcano $n-C_{17}$.

1.3 - Valores-Guias de Qualidade de Sedimentos

Desde o início da revolução industrial as emissões de poluentes nas águas têm causado uma rápida deterioração da qualidade dos sedimentos, isto introduziu a necessidade de um novo tipo de monitoramento, o gerenciamento da qualidade dos sedimentos (SEDNET, 2004). Pelo fato dos sedimentos agirem como um reservatório de contaminantes para o ambiente e para uma variedade de organismos que vivem em seu interior ou interface, os sedimentos contaminados representam um grande risco para a biota. Uma avaliação eficaz desse risco requer o entendimento das relações entre concentrações de contaminantes e a ocorrência de efeitos adversos à biota (SILVÉRIO, 2003).

A avaliação da qualidade dos sedimentos de ambientes aquáticos deve envolver a integração de informações químicas, físicas, biológicas e toxicológicas. Uma

grande variedade de ferramentas são propostas por órgãos federais e estaduais de países como Canadá e EUA, para auxiliar nos processos de decisões que são requeridos na avaliação e gerenciamento de ambientes contaminados. Uma dessas ferramentas são os chamados Valores-Guias de Qualidade de Sedimentos (VGQS), utilizados na avaliação da contaminação dos sedimentos e no auxílio nas decisões dos gestores ambientais (MACDONALD *et al.*, 2000).

Os VGQS numéricos aplicam-se em uma variedade de causas, incluindo a interpretação de dados históricos, planejamento de programas de monitoramento, avaliação da necessidade de investigações mais detalhadas de qualidade de sedimentos, avaliação da qualidade do material dragado, avaliação de risco ecológico e condução de medidas remediadoras. Esses valores numéricos também têm sido utilizados por cientistas e gerentes ambientais para identificar os potenciais contaminantes causadores de problemas num ecossistema aquático e mapear as possíveis áreas de risco numa região (ALMEIDA, 2003).

Os Valores-Guias existentes estão divididos em duas categorias distintas: mecanísticos, derivados do entendimento teórico de fatores que governam a biodisponibilidade de contaminantes e do conhecimento das relações entre exposição a contaminantes, assimilação da biota e toxicidade e os probabilísticos, derivados a partir de uma base de dados químicos e biológicos, trabalhando com associação da concentração de contaminantes específicos e a observação de efeitos adversos à biota por meio de testes de toxicidade e avaliação da estrutura da comunidade bentônica (WENNING e INGERSOLL, 2002).

A seleção do VGQS mais apropriado para aplicação específica pode ser uma tarefa difícil, pois os VGQS numéricos podem variar em até algumas ordens de magnitude para uma mesma substância, dependendo do banco de dados e abordagens utilizadas na sua derivação (MACDONALD *et al.*, 2000). Portanto, os VGQS devem ser usados como ferramentas de auxílio na interpretação das concentrações de contaminantes nos sedimentos, pois não são definitivos nem apropriados se aplicados sozinhos para fins de regulamentação (SILVÉRIO, 2003).

1.3.1 - VGQS Canadense

Os valores-guias canadense foram gerados a partir de informações químicas e toxicológicas disponíveis na América do Norte, de acordo com o Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME, 1999). O método usado para gerar esses valores-guias foi baseado em bancos de dados de efeitos e não efeitos. Foram derivados dois valores, *TEL* (do inglês, 'Threshold Effect Level') e *PEL* (do inglês, 'Probable Effect Level'), para definir três faixas de concentração química, aquelas que são raramente, ocasionalmente e freqüentemente associadas a efeitos biológicos adversos (SILVÉRIO, 2003).

Os valores de *TEL* representam o limite superior da faixa de concentração de contaminantes em sedimentos dominado por entradas de não efeito, e foram calculados como a média geométrica da fração inferior a 15% da concentração dos dados de efeito e 50% dos dados de não efeito.

Os valores de *PEL* representam o limite inferior da faixa de concentração de contaminantes que é usualmente associada com efeitos adversos à biota, e foram calculados como a média geométrica de 50 % da concentração dos dados de efeito e 85% dos dados de não efeito.

1.3.2 - VGQS Baseados em Consenso

MACDONALD *et al.* (2000) derivaram os VGQS baseado num consenso para 28 contaminantes de água doce, através de VGQS já publicados, inclusive *TEL* e *PEL*, com o intuito de analisar a concordância entre as diferentes abordagens existentes na literatura. Os dados dos VGQS foram agrupados em duas categorias: *TEC* (do inglês, 'Threshold Effect Concentration') e *PEC* (do inglês, 'Probable Effect Concentration'). Esses valores foram calculados apenas se os dados para uma dada substância eram disponíveis em três ou mais VGQS publicados. Ao contrário da abordagem canadense, os valores de *TEC* e *PEC* foram baseados unicamente nos resultados de efeito.

Os valores de *TEC* representam o limite inferior abaixo do qual os sedimentos avaliados não apresentam potencial tóxico aos organismos expostos a estes sedimentos. Os valores de *PEC* representam um limite superior acima do qual a grande maioria dos sedimentos avaliados apresenta potencial tóxico aos organismos a eles expostos.

1.4 - Preparo de Amostras e Análise de Hidrocarbonetos

A análise de compostos orgânicos em sedimentos geralmente inclui as etapas de extração com diferentes solventes orgânicos, *clean-up*, detecção e quantificação por cromatografia gasosa (BERSET *et al.*, 1999). Existem vários métodos que podem ser aplicados para cada uma das etapas, apresentando vantagens e limitações. A escolha do método mais adequado depende não somente do tempo e da eficiência de extração, mas também da facilidade em realizá-lo e da disponibilidade do material necessário (ALMEIDA, 2003).

A maioria dos métodos de extração é baseado na liberação dos compostos devido à interação com o solvente selecionado (SILVA, 2002). Três fatores determinam o rendimento de um processo de extração: a solubilidade dos compostos no solvente orgânico, acessibilidade do solvente à superfície do sedimento e a matriz orgânica, e o tempo de extração. Um solvente mais apolar, como o hexano, pode apresentar alta solubilidade para compostos orgânicos hidrofóbicos, mas não tem fácil acesso à parte mais interna da matéria orgânica do sedimento, pois esse material contém muitos grupos polares como aminas, fenóis e ácidos carboxílicos, que impedem o hexano de interagir mais fortemente com o material. Portanto, para interagir adequadamente com a matéria orgânica é necessária a adição de um solvente polar (como a acetona) ao hexano, ou utilizar um único solvente de média polaridade (SMEDS e BOER, 1997).

Existe uma variedade de técnicas comumente usadas para extração de hidrocarbonetos em sedimentos, dentre elas as mais comuns são a extração Soxhlet e a extração utilizando um sistema de ultra-som. A extração com Soxhlet é um processo lento,

requer grandes quantidades de solvente e pode degradar termicamente os compostos mais lábeis, enquanto que a extração ultrassônica apresenta uma alta eficiência de extração, baixo custo operacional e temperaturas menores (BANJOO e NELSON, 2005). Na extração além dos hidrocarbonetos, diversos compostos (como triglicerídios, ácidos graxos, esteróis, etc) são coextraídos, por isso há a necessidade de uma limpeza do extrato, através de colunas cromatográficas (*clean-up*). A principal dificuldade associada com a determinação de HPAs em amostras ambientais é a extrema complexidade das matrizes. Mesmo após a purificação, a fração que contém os hidrocarbonetos ainda pode conter centenas de outros compostos. Por isso, é fundamental que o método escolhido ofereça boa eficiência de extração e *clean-up*.

Dentre os modernos métodos de análise química, a cromatografia ocupa um lugar de merecido destaque no que concerne à separação, identificação e quantificação de espécies químicas (SKOOG *et al.*, 2002). A cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase fixa de grande área superficial denominada fase estacionária, e a outra um fluido que percola através dela sendo, por isso, denominada fase móvel (LANÇAS, 1993; LUNA, 2003).

Em cromatografia gasosa a amostra é introduzida por um sistema de injeção em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas adequadas no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização das espécies químicas que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas diferentemente, chegando à saída da coluna em tempos distintos. Existem vários detectores que podem ser utilizados, o uso do detector adequado possibilita a detecção e quantificação das substâncias (DEL GRANDE, 2001). No estudo de hidrocarbonetos alifáticos e HPAs os detectores mais utilizados são o detector por ionização de chama (do inglês, '*Flame Ionization Detector*' – *FID*) e o detector de massas.

Nos detectores de massa, cada composto eluído da coluna de cromatografia gasosa é bombardeado com uma fonte ionizante, conseguindo fragmentar o composto em uma grande diversidade de íons, que são separados em um analisador (no caso, quatro barras denominadas quadrupolo, submetidas a um campo elétrico). Variando-se o campo elétrico, torna-se possível efetuar uma varredura através de ampla faixa do espectro de massas de

interesse. A vantagem do uso deste tipo de detector é a grande seletividade e sensibilidade, além do fato de poder fornecer informações estruturais a respeito dos compostos eluídos na coluna, o que possibilita a identificação inequívoca da grande maioria dos compostos de interesse em cromatografia gasosa (LANÇAS, 1993).

1.5 - Validação de Métodos Analíticos

Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve ser submetido a uma avaliação denominada de validação. Os parâmetros analíticos normalmente encontrados para validação de métodos de separação são conhecidos como parâmetros de desempenho analítico ou figuras analíticas de mérito (FARIA, 2004).

1.5.1 - Exatidão

A exatidão de um método analítico é o grau de concordância entre o valor médio obtido de uma série de medidas e o valor de referência aceito, e pode ser expressa como o percentual de resposta obtido através do ensaio de uma quantidade conhecida da substância de interesse incorporada em um meio de composição definida, geralmente padrões certificados (BARROS, 2002). Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são: materiais de referência certificados, ensaios de recuperação e comparação de métodos.

1.5.2 - Precisão

A precisão é a medida da concordância entre os valores experimentais de ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra sob condições definidas, e deve ser a primeira etapa no estabelecimento de um método quantitativo de análise (LANÇAS, 1993) e

pode ser expressa através do desvio padrão (σ) e da estimativa do desvio padrão relativo (σ_r) (RIBANI *et al.*, 2004; LEITE, 2002).

1.5.3 - Limites de Detecção e Quantificação

O limite de detecção (LD) é definido como a menor concentração de um analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento analítico (RIBANI *et al.*, 2004). Já o limite de quantificação (LQ) é o menor valor quantificado, em confiabilidade de precisão e exatidão, para uma determinada condição analítica (LEITE, 1998). Os limites podem ser determinados de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído e métodos baseados em parâmetros da curva analítica.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

Tendo com premissa que a degradação da Represa de Ibirité se dá primariamente pela contaminação com esgotos domésticos através da descarga do Ribeirão Ibirité, e pelo aporte de efluentes industriais através do Córrego Pintados que corta a Refinaria Gabriel Passos (REGAP) e uma região densamente povoada e industrializada, este projeto tem como objetivo principal a aplicação de diferentes índices moleculares de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos baseados nas razões das concentrações desses compostos em sedimentos superficiais de diferentes ecossistemas aquáticos (límpnicos e fluviais), na Represa de Ibirité e seus tributários, com a finalidade de identificar e discriminar diferentes fontes de contaminação (biogênicas, petrogênicas e pirogênicas) por esses compostos.

Decorrente do objetivo central acima descrito é também objetivo deste trabalho avaliar o estado de qualidade dos sedimentos estudados através da comparação de dados de concentração levantados na Represa de Ibirité e seus tributários, com os valores numéricos de concentração dos VGQS descritos na literatura.

CAPÍTULO 3 – DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

3.1 - Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco

A bacia do Rio São Francisco é a terceira maior bacia hidrográfica do Brasil e a única totalmente brasileira. Drena uma área de 640.000 km² e ocupa aproximadamente 7,5% do território nacional, sendo que 83% dessa bacia encontra-se nos estados de Minas Gerais e Bahia. Desde as cabeceiras, na Serra da Canastra, até sua foz no Oceano Atlântico, o Rio São Francisco percorre cerca de 2.700 km (THÉ, 2003). As barragens hidrelétricas e para irrigação transformaram o Rio São Francisco; atualmente possui apenas dois trechos de águas correntes: 1.100 km entre as barragens de Três Marias e Sobradinho e 280 km da barragem de Sobradinho até a entrada do reservatório de Itaparica. Essa bacia é dividida em quatro regiões: Alto São Francisco, das nascentes até Pirapora - MG; Médio São Francisco, entre Pirapora e Remanso - BA; Submédio São Francisco, de Remanso até a Cachoeira de Paulo Afonso e Baixo São Francisco, de Paulo Afonso até a foz no Oceano Atlântico. O Rio São Francisco tem 36 tributários de porte significativo, dos quais apenas 19 são perenes. Os principais contribuintes de sua margem esquerda são os rios Paracatu, Urucuia, Carinhanha, Corrente e Grande. Já na margem direita, os principais tributários são os rios Paraopeba, das Velhas, Jequitá e Verde Grande (www.integracao.gov.br/saofrancisco). A FIGURA 3 ilustra a localização da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco no Brasil.

3.1.1 - Bacia Hidrográfica do Rio Paraopeba

A bacia hidrográfica do Rio Paraopeba situa-se à sudeste do Estado de Minas Gerais, entre os paralelos 18^o 45' e 21^o 00' S e os meridianos 43^o 30' e 45^o 15' W e é integrante da bacia do Rio São Francisco. Tem uma área de aproximadamente 13.643 km², que corresponde a 2,5% da área total do Estado de Minas Gerais, sendo distribuída em 48 municípios. O Rio Paraopeba nasce a 1.140 m de altitude entre as Serras das Vertentes e do Espinhaço, no município de Cristiano Ottoni - MG e percorre aproximadamente 510 km até sua foz no reservatório de Três Marias. Seus principais afluentes pela margem direita são: Rio Maranhão, Ribeirão Sarzedo e Rio Betim; e pela margem esquerda, Rio Camapuã, Ribeirão das Águas Claras, Rio Manso, Rio Juatuba e Ribeirão Florestal (PEREIRA, 1999). Os principais problemas dos recursos hídricos da bacia do Rio Paraopeba estão relacionados com a contaminação e degradação de suas águas, como consequência da falta de tratamento dos esgotos domésticos e industriais.

3.1.2 - Reservatório de Ibitaré

O reservatório de Ibitaré situa-se na região metropolitana de Belo Horizonte (RMBH), entre os municípios de Ibitaré e Betim (19^o 07' 00" – 20^o 02' 30" S; 44^o 07' 30" – 44^o 05' 00" W) e pertence a bacia hidrográfica do Rio Paraopeba. Sua área é de aproximadamente 2,7 km², com uma profundidade máxima de 17 m (COELHO *et al.*, 1998) e é composto pelas sub-bacias dos rios Pintados, Retiro e do Onça. A represa foi construída nos anos 60 para captação de água para uso industrial da Refinaria Gabriel Passos – Petrobrás (REGAP), que devolve a água utilizada, após tratamento, através do Córrego Pintados.

O Ribeirão Ibitaré nasce na cota 980 m no município de Ibitaré e após um percurso de 3,7 km é barrado, formando a Represa de Ibitaré. Tem um comprimento de aproximadamente 18,3 km e deságua na margem esquerda do Ribeirão Sarzedo. Nesse

tributário é despejado esgoto doméstico *in natura* da região de Ibirité, uma área densamente habitada, com uma população de aproximadamente 135.000 habitantes.

As nascentes do Ribeirão Ibirité estão localizadas no Parque Estadual da Serra do Rola Moça, um exemplo é o Córrego Taboões I, que nasce na cota 1.110 m no município de Ibirité e após um percurso de 6,1 km deságua na margem esquerda do Ribeirão Ibirité, na cota 820 m (www.hidricos.mg.gov.br). Esse manancial faz parte do sistema Ibirité, um dos 5 grandes sistemas utilizados pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais – COPASA, para abastecimento de água na RMBH.

Outro afluente da Represa de Ibirité é o Córrego Pintados, localizado a leste do município de Betim. Antes de desaguar no reservatório esse tributário cruza a rodovia Fernão Dias, recebe os efluentes tratados pela refinaria e também efluentes de um grande distrito industrial de Ibirité, onde estão localizadas, dentre outras indústrias, a maior montadora de FIAT da América Latina e várias distribuidoras de derivados de petróleo.

A região em estudo é bastante montanhosa, formada por morros com inclinação elevada, resultando em depósitos aluviais que preenchem as planícies dos vales. A altitude média é de 950 m, com fendas fluviais variando entre 800 e 850 m. O clima é considerado sub-tropical úmido, com chuvas de verão (de outubro a março) e inverno seco (de abril a setembro). A temperatura média anual é de 20 °C, com média do mês mais frio abaixo de 18 °C e do mais quente acima de 22 °C. A vegetação típica da região é o cerrado com fragmentos esparsos de vegetação riparia (CALLISTO *et al.*, 2005). A temperatura da água varia entre 21 a 26 °C para os tributários e entre 26 a 27 °C para a represa. A profundidade dos rios é pequena de 0,1 a 0,8 m, enquanto que para a represa esses valores são bem maiores, chegando até 17 m. Os sedimentos apresentam composição granulométrica tipicamente arenosa para os rios e siltosa para o reservatório.

A Represa de Ibirité foi um importante pólo de lazer para os belo-horizontinos, porém esse ecossistema, embora jovem, sofre um acelerado processo de eutrofização. Todos os anos as condições limnológicas do reservatório se deterioram de modo agudo, não sendo raro o florescimento de Cyanobactérias, principalmente *Microcystis aeruginosa*, e de

macrófitas aquáticas, que atingem extensas porções do lago (COELHO *et al.*, 1998). A FIGURA 4 ilustra a localização da Represa de Ibirité e seus tributários.

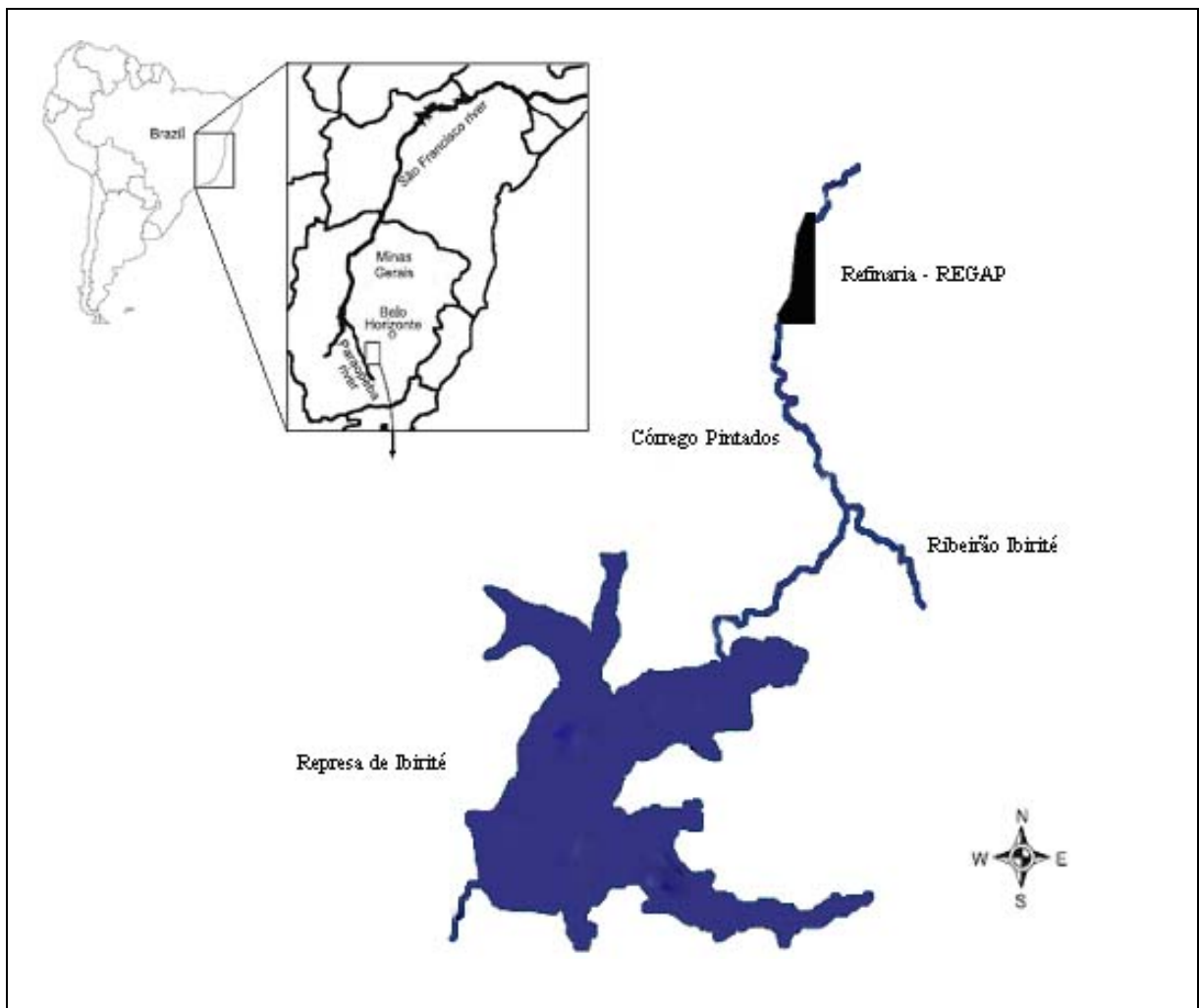


FIGURA 4 - Localização da Represa de Ibirité e seus tributários (escala 1:10.000), modificado de CALLISTO *et al.* (2005).

CAPÍTULO 4 – MATERIAL E MÉTODOS

4.1 - Amostragem e Pontos de Coleta

A amostragem dos sedimentos superficiais foi realizada em 5 pontos dentro da Represa de Ibitité, 6 pontos nos tributários (Córrego Pintados e Ribeirão Ibitité) e 1 ponto no Córrego Taboões I, utilizado neste estudo como sítio de referência. A coleta ocorreu entre os dias 21 e 24 de novembro de 2005. As coordenadas geográficas e identificações de cada um dos pontos coletados encontram-se na TABELA 2. A localização georeferenciada dos pontos amostrais coletados na Represa de Ibitité e seus tributários, é mostrada na FIGURA 5.

TABELA 2 - Coordenadas geográficas dos pontos amostrais.

Ponto Amostral	Coordenadas Geográficas		Altura (m)	Identificação
<i>TABI</i>	20° 03' 36,3" S	44° 03' 01,5" W	1070	Nascente do Córrego Taboões I ~100m a montante da barragem.
<i>P0</i>	19° 57' 28,5" S	44° 05' 16,7" W	841	Córrego Pintados a montante da Refinaria.
<i>P1</i>	19° 59' 16,2" S	44° 05' 957,5" W	828	Córrego Pintados a jusante da Refinaria.
<i>PIA</i>	20° 00' 12,5" S	44° 05' 47,2" W	818	Córrego Pintados antes da confluência com Ribeirão Ibitité.
<i>PIB</i>	20° 00' 25,7" S	44° 05' 30,6" W	823	Ribeirão Ibitité a montante da confluência com Córrego Pintados.
<i>PIC</i>	20° 00' 47,5" S	44° 06' 19,0" W	807	Ribeirão Ibitité a jusante da confluência com Córrego Pintados.
<i>R1</i>	20° 01' 28,4" S	44° 06' 59,7" W	805	Represa de Ibitité, ~200m a montante da barragem.
<i>R2</i>	20° 01' 28,6" S	44° 06' 41,2" W	804	Represa de Ibitité, ~400m a montante da barragem.
<i>R3</i>	20° 01' 37,2" S	44° 06' 20,1" W	803	Represa de Ibitité, próximo ao CEPE, braço do Córrego do Onça.
<i>R4</i>	20° 01' 12,3" S	44° 06' 51,1" W	805	Represa de Ibitité, ~400m a jusante barreira de contenção de macrófitas.
<i>R5</i>	20° 00' 59,3" S	44° 06' 32,2" W	804	Represa de Ibitité, ~100m a jusante barreira de contenção de macrófitas.
<i>PID</i>	20° 01' 22,8" S	44° 07' 18,2" W	791	Ribeirão Ibitité a jusante da barragem da represa.

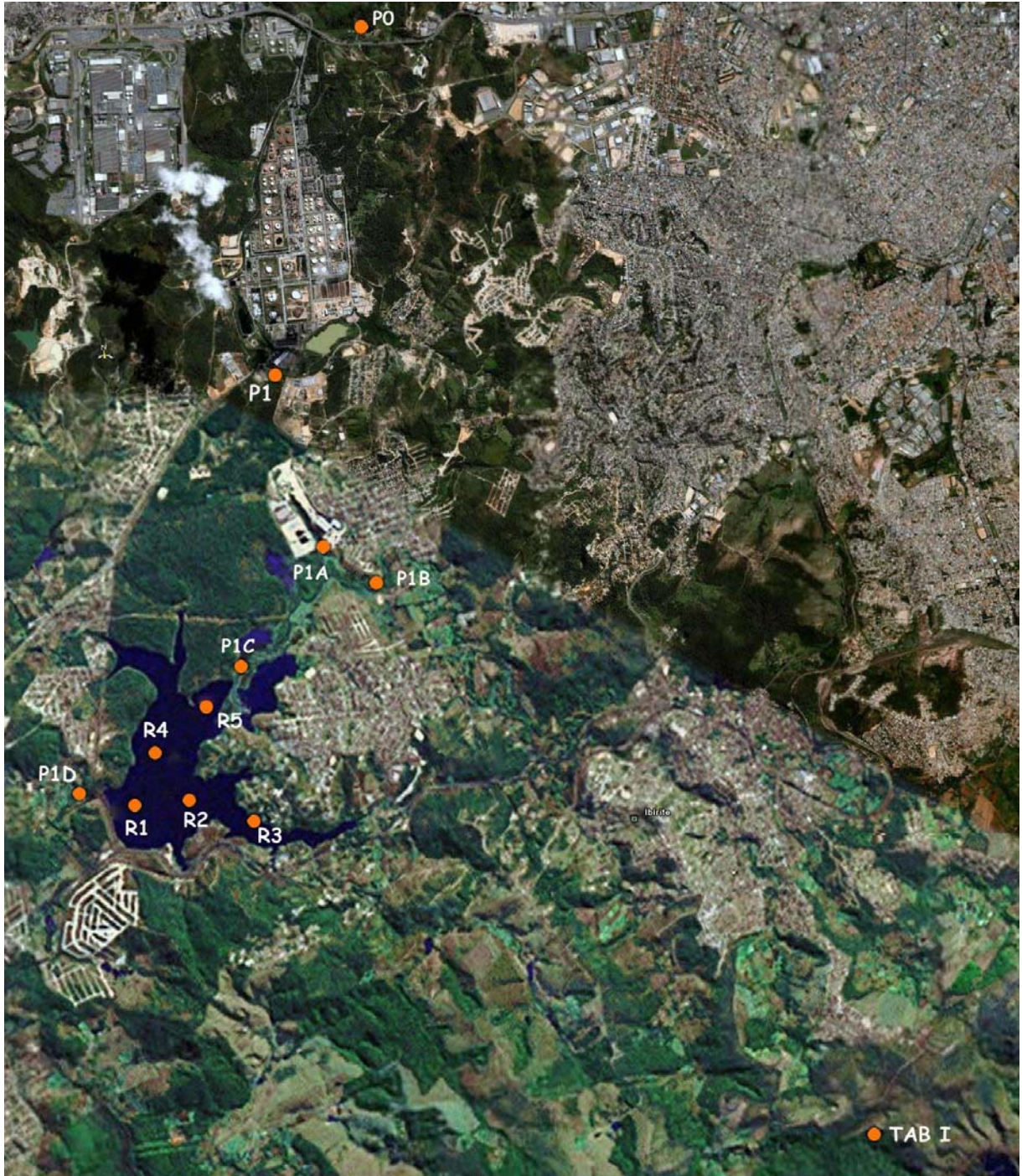


FIGURA 5 - Imagem de satélite da Represa de Ibitaré e seus tributários, com os sítios de coleta georeferenciados, gerado no programa Google Earth ®.

As amostras de sedimentos superficiais foram coletadas com auxílio de uma draga tipo Birge-Ekman de aço-inox 316 com peso de aproximadamente 3,2 kg e uma área de amostragem de 15 x 15 cm e 20 cm de altura, como mostrado na FIGURA 6. Esta draga é apropriada para coleta de sedimentos não muito consolidados e recomendada para ambientes com pequena correnteza (MUDROCH e MACKNIGHT, 1994). As amostras de sedimento foram armazenadas em frascos de vidro âmbar (previamente limpos e descontaminados, conforme descrito no item 4.4) com capacidade de aproximadamente 500g e refrigeradas a 4°C até a análise.



FIGURA 6 - Draga Birge-Ekman utilizada na coleta de sedimentos superficiais em Ibirité.

4.2 – Determinação de Variáveis Físico-Químicas

A concentração de oxigênio dissolvido (OD), temperatura, pH e condutividade foram determinadas *in situ* na coluna d'água da Represa de Ibirité e tributários, utilizando um multi-eletrodo da marca/modelo Horiba Water Checker U-10, como mostrado na FIGURA 7. Para a Represa de Ibirité as medidas foram realizadas em três profundidades: superfície, meio e fundo.



FIGURA 7 - Multi-eletrodo utilizado nas determinações físico-químicas *in situ* na coluna d'água da Represa de Ibirité e tributários.

4.3 - Caracterização das Amostras de Sedimento

As amostras de sedimento coletadas foram caracterizadas quanto ao teor de umidade, teor de carbono orgânico e granulometria.

4.3.1 - Determinação do Teor de Umidade

A determinação do teor de umidade foi realizada em alíquotas independentes das amostras de sedimento utilizadas nas análises. Aproximadamente 5g destas alíquotas foram pesadas e em seguida secas em estufa a 65 °C, até massa constante. Após a secagem, as amostras foram novamente pesadas. O teor de umidade é dado pela diferença entre a massa inicial e final.

4.3.2 - Determinação do Teor de Carbono Orgânico

A determinação do teor de carbono orgânico total foi feita utilizando um Analisador de Carbono Total SSM (*Solid Sample Module*) 5000A da marca *Shimadzu*.

Na determinação do carbono total (do inglês, '*Total Carbon*' – *TC*) a amostra é queimada a 900 °C em um tubo de combustão contendo catalisador de platina, sendo que o teor de carbono total passa a CO₂, o qual é detectado em um analisador infravermelho. O carbono inorgânico (do inglês, '*Inorganic Carbon*' – *IC*) é determinado pela adição H₃PO₄ à amostra que, em seguida, é injetada em um tubo de reação e queimada a 200 °C. O teor de carbono inorgânico é decomposto e detectado na forma de CO₂ no analisador. A quantidade de carbono orgânico total (do inglês, '*Total Organic Carbon*' – *TOC*) é dada pela diferença entre *TC* e o *IC*.

4.3.3 - Análise Granulométrica

Os ensaios granulométricos seguiram os padrões estabelecidos pela NBR 7181 – ABNT (1982), que combina análise por sedimentação e por peneiramento, e foram realizados no Laboratório de Mecânica dos Solos, Departamento de Engenharia Civil da UFSCar.

4.4 - Limpeza de Vidraria e Pureza de Reagentes

A análise de hidrocarbonetos exige diversos cuidados, visando evitar possíveis contaminações que podem superestimar os resultados obtidos. Para tanto, foram utilizados solventes com alto grau de pureza (grau HPLC), todos da marca Mallinckrodt. Materiais como a sílica gel e o sulfato de sódio foram tratados para evitar contaminação, os procedimentos estão descritos no APÊNDICE I. Além disso, toda vidraria utilizada foi imersa por 24 horas em uma solução de detergente neutro 2% (Extran®, Merck), enxaguada em água corrente, água destilada, água desionizada (Milli-Q®, Millipore) seguido de metanol. A secagem do material foi realizada em estufa a 150 °C, por aproximadamente 2 horas. O material descontaminado foi, então, acondicionado em recipiente fechado, coberto com papel alumínio. Antes do uso todo material foi lavado com hexano.

4.5 - Extração de Hidrocarbonetos e *Clean-up* dos Extratos

4.5.1 - Extração de Hidrocarbonetos nas Amostras de Sedimentos

A otimização da etapa de extração de hidrocarbonetos foi baseada no método 3550B – USEPA (1996a) e no trabalho de BANJOO e NELSON, 2005. De cada amostra foi pesado cerca de 10 g de sedimento *in natura*, extraídos com 50 mL de hexano/acetona 1:1 (v/v) em banho de ultra-som, da marca/modelo Bransonic® 2210, por 15 minutos e em seguida filtrados. Este procedimento foi, então, repetido mais uma vez. Aos extratos combinados foi adicionado Na₂SO₄, utilizado para eliminar traços de umidade, seguido de nova filtragem. Finalmente, os extratos foram concentrados em evaporador rotativo até o volume aproximado de 2 mL, e aferidos ao volume de 1mL em fluxo de nitrogênio.

4.5.2 - *Clean-up* dos Extratos

O procedimento utilizado nesta etapa do trabalho foi baseado no método 3630C – USEPA (1996b). Foram usadas colunas de vidro (diâmetro interno de 1 cm, altura de 40 cm e contendo um reservatório para solvente), empacotadas com 4g de sílica gel ativada e cerca de 1 cm de Na₂SO₄, como mostrado na FIGURA 8. Antes de aplicar o extrato, 40 mL de hexano foram pré-eluídos. Após a lavagem os extratos foram aplicados nas colunas e eluídos com 50 mL da mistura diclorometano (DCM)/hexano 2:3 (v/v). Os extratos foram, então, concentrados até 2 mL em evaporador rotativo, aferidos ao volume de 1mL em fluxo de nitrogênio, acondicionados em frascos de vidro âmbar e congelados até análise cromatográfica.

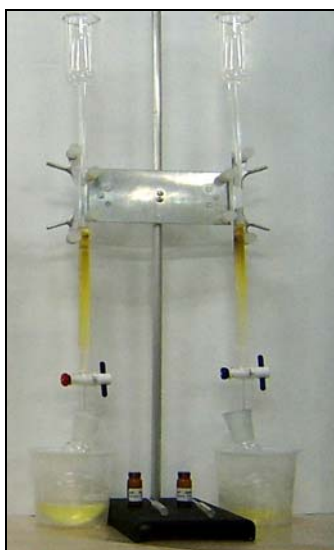


FIGURA 8 - Colunas de *clean-up* utilizadas no preparo de amostras.

4.6 - Análises Cromatográficas

4.6.1 - Análise de HPAs por GC/MS

As análises de HPAs foram feitas através da injeção de 1 μ L do extrato em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (do inglês, ‘*Gas Chromatography/Mass Spectrometry*’ – GC/MS), modelo QP-2010 da marca Shimadzu, utilizando a técnica de monitoramento do íon seletivo (do inglês, ‘*Selected Ion Monitoring*’ – SIM), selecionando os fragmentos de massa característicos dos compostos alvo. Os fragmentos característicos de cada um dos hidrocarbonetos policíclicos estudados estão listados na TABELA 3.

TABELA 3 - Íons característicos dos 16 HPAs prioritários, modificado de USEPA (1998b).

Composto	Íon Principal	Íons Secundários
Naftaleno	128	129, 127
Aceanftaleno	152	151, 153
Acenafteno	154	153, 152
Fluoreno	166	165, 167
Fenantreno	178	179, 176
Antraceno	178	176, 179
Fluoranteno	202	101, 203
Pireno	202	200, 203
Benzo(a)antraceno	228	229, 226
Criseno	228	226, 229
Benzo(b)fluoranteno	252	253, 125
Benzo(k)fluoranteno	252	253, 125
Benzo(a)pireno	252	253, 125
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276	138, 227
Dibenzo(a,h)antraceno	278	139, 279
Benzo(g,h,i)perileno	278	138, 277

As curvas analíticas foram construídas a partir de uma ampola contendo uma mistura de 15 HPAs (Supelco *QTM PAH Mix*®). Partindo de uma solução estoque de 5 mg L⁻¹ a curva foi preparada com 7 pontos nas concentrações de 1, 0,5, 0,1, 0,05, 0,025, 0,0125 e 0,001 mg L⁻¹, injetadas nas mesmas condições cromatográficas, como mostrado na TABELA 4. A cada uma dessas concentrações foi adicionado 100 µL de padrão interno *d14-terfenil* (Ultra Scientific *ATS-160*®) em uma concentração de 0,5 mg L⁻¹. Idealmente o padrão interno nunca deve ser encontrado na amostra, ser disponível em alto grau de pureza, ser similar ao composto analisado e ser bem resolvido dos demais picos. No método do padrão interno a calibração é feita em termos de uma razão de resposta e é extremamente útil

especialmente pelo fato de que independe de pequenas mudanças em variáveis como temperatura da coluna, fluxo de gás de arraste, tamanho de amostra e volume injeção (LANÇAS, 1993). A FIGURA 21 (APÊNDICE II) apresenta curvas de calibração para alguns dos HPAs estudados.

TABELA 4 - Parâmetros cromatográficos das análises de HPAs.

Método para HPAs	
Coluna	Rtx-1, 30m x 0,25mm x 0,25µm
Programação Rampa	45 – 240°C
Modo de injeção	Splitless por 1 min, seguido de split 1:30
Volume de injeção	1 µL
Modo de detecção	<i>SIM</i>
Energia de ionização	70 eV
Gás de arraste	Hélio
Temp. Interface e injetor	250°C
Temp. Fonte de Íons	200°C

Operando em modo *SIM* o *GC/MS* apresenta algumas vantagens como o aumento da sensibilidade, uma vez que há redução do número de íons por *SCAN* em uma análise, baixo ruído e o aumento da faixa linear do instrumento para baixas concentrações de analito (WANG e FINGAS, 1995). Na FIGURA 22 (APÊNDICE III) são mostradas as diferenças entre um cromatograma obtido no modo *SCAN* e outro no modo *SIM* para os HPAs em estudo.

4.6.2 - Análise de Alcanos por GC/MS

As análises de hidrocarbonetos alifáticos foram realizadas paralelamente aos HPAs, através da injeção de 1µL do extrato em um GC/MS, modelo QP-2010 da marca *Shimadzu*. No entanto, o método de quantificação utilizado foi de varredura do espectro de massas (*SCAN*), na FIGURA 23 (APÊNDICE III) é mostrado um cromatograma obtido em modo *SCAN* para os *n*-alcanos.

Os *n*-alcanos estudados neste trabalho continham entre 10 e 40 átomos de carbono em sua cadeia alifática, sendo denominados *n*-C₁₀ até *n*-C₄₀. Além desses compostos os alcanos isoprenóides pristano (Pris) e fitano (Fit) também foram analisados. A TABELA 5 mostra os parâmetros cromatográficos utilizados para as análises de *n*-alcanos e alcanos isoprenóides.

TABELA 5 - Parâmetros cromatográficos das análises de hidrocarbonetos alifáticos.

Método para Alcanos	
Coluna	Rtx-1, 30m x 0,25mm x 0,25µm
Programação Rampa	50-320 ⁰ C
Modo de injeção	Splitless por 1 min, seguido de split 1:30
Volume de injeção	1 µL
Modo de detecção	<i>SCAN</i>
Faixa de varredura	40 – 600 u
Energia de ionização	70 eV
Gás de arraste	Hélio
Temp. Interface e injetor	300 ⁰ C
Temp. Fonte de Íons	230 ⁰ C

As curvas analíticas foram construídas a partir de uma mistura de 4 padrões de compostos individuais da Aldrich® (*n*-C₁₅, *n*-C₁₆, *n*-C₁₇ e *n*-C₁₈) e uma ampola contendo uma mistura de alcanos pares da Fluka® (*n*-C₁₀ – *n*-C₄₀), além do pristano e fitano. Partindo de uma solução estoque de 5 mg L⁻¹ a curva foi preparada com 6 pontos nas concentrações de 5, 2, 1, 0,5, 0,1, 0,05 µg mL⁻¹. As curvas de calibração de alguns alcanos analisados são mostradas na FIGURA 24 (APÊNDICE IV). Os hidrocarbonetos não presentes no padrão foram quantificados com base na curva de calibração do padrão mais próximo em ordem de eluição.

4.7 - Descarte dos Resíduos

Os resíduos gerados nos procedimentos experimentais foram transferidos para frascos de vidro âmbar, devidamente identificados e enviados para a Unidade de Gestão de Resíduos - UGR, Coordenadoria Especial para o meio Ambiente da UFSCar, para posterior tratamento.

4.8 – Validação dos Métodos de Determinação de Hidrocarbonetos

4.8.1 - Limites de Detecção e Quantificação

Os LD e LQ para HPAs foram determinados pelo método visual (RIBANI *et al.*, 2004), enquanto que para os alcanos as determinações foram feitas com base na definição da IUPAC (do inglês, ‘*International Union of Pure and Applied Chemistry*’) (KRULL e SWARTZ, 1998; LONG e WINEFORDNER, 1983), utilizando parâmetros da curva de calibração de cada composto, como mostrado nas EQUAÇÕES I e II. Os valores de LD e LQ dos compostos estudados no presente trabalho, estão descritos nas TABELAS 21 e 22 (APÊNDICES V e VI).

$$(I) \quad LD = 3,3. (\sigma/S)$$

$$(II) \quad LQ = 10. (\sigma/S)$$

Sendo,

σ : desvio padrão da resposta

S: coeficiente angular da curva analítica

4.8.2 – Exatidão e Precisão

A análise do material de referência, utilizado na avaliação da exatidão do método, foi feita em triplicata, de maneira idêntica à aplicada as amostras estudadas. O material utilizado no presente estudo é um sedimento certificado para 16 HPAs (HS-6), adquirido do Conselho Nacional de Pesquisa do Canadá (do inglês, '*National Research Council Canada*' – NRC).

Para avaliar a recuperação do método, foram utilizados sedimentos do Córrego Taboões I, escolhido como sítio de referência, fortificados com 1 mL de padrão, contendo 15 HPAs, nas concentrações de 1, 0,5 e 0,1 mg L⁻¹, e submetidos aos mesmos procedimentos das amostras estudadas. Os valores de recuperação obtidos foram, então, utilizados na EQUAÇÃO (V), para cálculo da concentração real de hidrocarbonetos presentes nas amostras da Represa Ibirité e seus tributários. Os mesmos procedimentos foram realizados para obtenção dos valores de recuperação dos alcanos, utilizando um padrão contendo 16 *n*-alcanos, além de pristano e fitano.

A precisão do método utilizado foi avaliada através do cálculo do desvio padrão (σ) e da estimativa do desvio padrão relativo (σ_r), utilizando as equações:

$$(III) \quad \sigma = \Sigma[(x - x_m)^2 / (n - 1)]^{1/2}$$

$$(IV) \quad \sigma_r = (\sigma / x_m) \cdot 100$$

Sendo,

x = valor de cada medida

x_m = média dos valores obtidos

n = número de medições

4.9 - Concentração Real das Amostras de Sedimento

Para determinar a concentração real de hidrocarbonetos existentes nas amostras de sedimento da Represa de Ibitité e tributários, foi utilizada a seguinte equação (DEL GRANDE, 2005):

$$(V) \quad R = \frac{C \cdot vf \cdot 100}{m \cdot r (\%)}$$

Sendo,

R: Concentração real de hidrocarboneto ($\mu\text{g kg}^{-1}$ de sedimento seco)

C: concentração encontrada através da curva analítica por interpolação ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

vf: volume final de diluição (L)

m: massa da amostra (kg de sedimento seco)

r(%): recuperação do método

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Variáveis Físico-Químicas da Coluna d'Água

Os valores das variáveis físico-químicas da coluna d'água da Represa de Ibirité e seus tributários, determinadas em campo, estão dispostos nas TABELAS 6 e 7 respectivamente.

TABELA 6 - Variáveis físico-químicas da coluna d'água da Represa de Ibirité.

Ponto de Coleta		T (°C)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Condutividade Elétrica (mS cm ⁻¹)	Profundidade (m)
R1	Superfície	26,5	6,95	5,36	0,30	7
	Meio	25,8	6,72	1,87	0,27	
	Fundo	25,1	6,78	0,75	0,28	
R2	Superfície	26,3	7,20	5,51	0,29	13,7
	Meio	25,5	6,44	1,95	0,28	
	Fundo	25,3	6,46	0,27	0,28	
R3	Superfície	26,8	7,31	5,46	0,28	3,7
	Meio	25,8	6,55	3,07	0,28	
	Fundo	25,2	6,45	1,68	0,27	
R4	Superfície	26,7	7,26	5,65	0,28	6,7
	Meio	25,6	6,89	1,81	0,26	
	Fundo	25,1	6,91	0,95	0,28	
R5	Superfície	26,9	7,39	5,45	0,28	5,8
	Meio	25,5	6,84	1,96	0,27	
	Fundo	25,3	6,81	0,89	0,27	

TABELA 7 - Variáveis físico-químicas da coluna d'água dos tributários.

Ponto de Coleta		T (°C)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Condutividade Elétrica (mS cm ⁻¹)
<i>PO</i>	Superfície	25,2	7,52	7,45	0,20
<i>PI</i>	Superfície	26,2	7,84	7,81	0,36
<i>PIA</i>	Superfície	26,1	7,01	7,76	0,57
<i>PIB</i>	Superfície	24,8	7,79	4,25	0,29
<i>PIC</i>	Superfície	25,5	7,15	2,64	0,27
<i>PID</i>	Superfície	24,5	7,98	7,11	0,31
<i>TABI</i>	Superfície	21,1	7,11	8,02	0,02

A temperatura média das águas superficiais da Represa de Ibirité e seus tributários foi de 25,7 °C. Esse parâmetro pode ser influenciado por uma série de fatores como latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade, e desempenha um importante papel no meio aquático, condicionando as influências de uma série de parâmetros físicos e químicos.

Através da medição do teor de oxigênio dissolvido, podem ser avaliados os efeitos dos resíduos oxidáveis sobre as águas receptoras e sobre a eficiência do tratamento dos esgotos, durante o processo de oxidação bioquímica. Os pontos PIB e PIC apresentaram os menores valores de oxigênio dissolvido, 4,25 e 2,64 mg L⁻¹, devido ao aporte de esgotos domésticos lançados *in natura* no Ribeirão Ibirité. Os valores de OD na represa sofrem decréscimo da superfície para o fundo, isso porque à medida que se aprofunda na coluna d'água, a mesma se torna significativamente anaeróbica, em função da decomposição da matéria orgânica que consome grande parte ou a totalidade do oxigênio dissolvido no hipolímnio, liberando assim, gases como o metano, CO₂ e H₂S (ácidos) que diminuem o pH nessa região.

O pH das águas da Represa de Ibirité e tributários manteve-se entre 6,24 e 7,98. Os organismos aquáticos estão geralmente adaptados às condições de neutralidade e

alterações bruscas do pH de uma água podem acarretar no desaparecimento dos seres nela presentes (STUMM e MORGAN, 1996).

A condutividade é uma expressão numérica da capacidade de uma água conduzir a corrente elétrica, e depende das concentrações iônicas e da temperatura da água. Quanto maior a quantidade sólidos dissolvidos introduzidos, maior a condutividade específica da água. Para a represa estudada todos os pontos apresentaram valores próximos de $0,3 \text{ mS cm}^{-1}$, enquanto que para os tributários, o ponto P1A foi o que apresentou o maior valor de condutividade, $0,56 \text{ mS cm}^{-1}$. Dados levantados anteriormente pelo Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC, 1995), apresentaram altas concentrações dos íons cloreto e sulfato a jusante do lançamento do efluente final da REGAP, o que pode explicar o elevado valor de condutividade elétrica no referido ponto amostral.

5.2 - Caracterização das Amostras de Sedimento

A classificação granulométrica das amostras de sedimento de Ibirité é apresentada na TABELA 8. As diferenças entre as composições granulométricas da represa e dos tributários foram bastante visíveis, como mostrado na FIGURA 9, isso porque em ambientes lóticos, como rios, é encontrada uma maior porcentagem das frações mais grossas, enquanto que em ambientes límnicos, como represas, as frações mais abundantes são as mais finas. A única exceção é o ponto P1A, que por se localizar em uma área de remanso do Córrego Pintados, apresenta um predomínio de frações mais finas, como o silte.

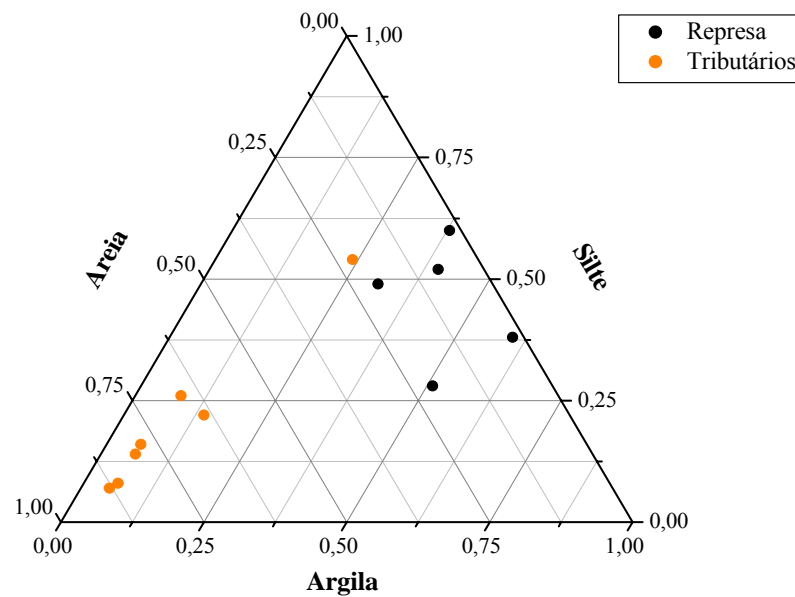


FIGURA 9 - Composição granulométrica das amostras de sedimento da Represa de Ibitité e seus tributários.

Segundo a norma da ABNT (1982) não há diferença na classificação granulométrica entre os sedimentos da Represa de Ibitité, uma vez que a soma das frações argila e silte resultam em porcentagens semelhantes. Estudos como de BAUMARD *et al.* (1999) e BENLAHCEN *et al.* (1997), mostram que os hidrocarbonetos tendem a se acumular em sedimentos de granulométrica mais fina, e que sedimentos constituídos predominantemente por areia grossa são fracos adsorventes de compostos aromáticos.

TABELA 8 - Distribuição granulométrica das amostras dos sedimentos estudados.

Amostra	Classificação
<i>R1</i>	Argila silto arenosa
<i>R2</i>	Argila silto arenosa
<i>R3</i>	Silte argilo arenoso
<i>R4</i>	Silte argilo arenoso
<i>R5</i>	Silte argilo arenoso
<i>P0</i>	Areia silto argilosa
<i>P1</i>	Areia silto argilosa
<i>PIA</i>	Silte argilo arenoso
<i>PIB</i>	Areia silto argilosa
<i>PIC</i>	Areia silto argilosa
<i>PID</i>	Areia silto argilosa
<i>TAB I</i>	Areia silto argilosa

Como pode ser observado na TABELA 9, o teor de umidade para as amostras de sedimento da Represa de Ibirité variou de 62,54 a 84,22%, enquanto que para as amostras dos tributários a variação foi de 25,30 a 60,63%. O baixo teor de umidade nas amostras dos tributários é consistente com o fato de que esses sedimentos têm granulometria mais grossa, apresentando assim, pequena capacidade de retenção de água.

TABELA 9 - Teor de umidade e porcentagem de *TOC* das amostras de sedimento de Ibirité.

Amostra	Teor de Umidade (%)	<i>TOC</i> (%)
<i>R1</i>	84,22	2,64
<i>R2</i>	78,09	1,81
<i>R3</i>	62,54	1,91
<i>R4</i>	63,00	1,63
<i>R5</i>	74,93	1,90
<i>P0</i>	30,87	<i>nd</i>
<i>P1</i>	34,63	< <i>LQ</i> *
<i>P1A</i>	43,85	1,27
<i>P1B</i>	45,35	0,87
<i>P1C</i>	60,63	2,59
<i>P1D</i>	32,64	0,13
<i>TAB I</i>	25,30	2,44

nd: não detectado

* *LD* e *LQ* para o *TOC* são de 0,062 e 0,205 %, respectivamente.

O teor de carbono orgânico é dado em termos de porcentagem em massa de sedimento analisado e representa a quantidade de carbono associada à matéria orgânica presente nas amostras estudadas (MARTINS, 2001). Os sedimentos da Represa de Ibirité e seus afluentes contêm teor de carbono orgânico com valores variando de não detectado a 2,64%, como mostrado na TABELA 9.

Quando se comparam os valores de *TOC* a granulometria é possível notar que quanto maior o tamanho das partículas constituinte dos sedimentos, menor a porcentagem de carbono orgânico. Em geral, a concentração de compostos orgânicos de origem antrópica será maior em sedimentos mais finos, exceto nos casos onde haja uma fonte introduzindo grandes quantidades de matéria orgânica diretamente no sedimento, como em *P1C* que embora tenha granulometria grossa o valor de *TOC* encontrado é relativamente alto, quando comparado com os demais locais de estudo. Outra exceção é o ponto *TAB I*, que é composto principalmente por areia e apresenta um valor de *TOC* de 2,44%. Esse local se encontra em uma área de

proteção ambiental que conserva sua mata nativa, sendo de grande importância o aporte de materiais orgânicos de origem biogênica nos sedimentos.

5.3 – Validação dos Métodos de Determinação de Hidrocarbonetos

5.3.1 - Material de Referência Certificado

Os resultados obtidos na análise do material de referência certificado (HS-6), desvio padrão e desvio padrão relativo para os HPAs, estão listados na TABELA 10.

TABELA 10 - Recuperação média dos HPAs estudados, desvio padrão e desvio padrão relativo do material de referência certificado.

Composto	Recuperação (%)	σ	σ_r
Naftaleno	77,781	0,009	1,334
Aceanftaleno	100,021	0,001	1,886
Acenafteno	80,335	0,002	3,938
Fluoreno	84,180	0,002	2,669
Fenantreno	89,342	0,021	3,116
Antraceno	81,164	0,007	3,164
Fluoranteno	91,376	0,014	1,846
Pireno	80,791	0,009	1,474
Benzo(a)antraceno	87,623	0,013	3,912
Criseno	95,425	0,010	1,999
Benzo(b)fluoranteno	92,811	0,015	2,213
Benzo(a)pireno	76,225	0,011	2,845
Indeno(1,2,3-cd)pireno	83,063	0,005	1,689
Dibenzo(a,h)antraceno	79,465	0,002	2,577
Benzo(g,h,i)perileno	84,297	0,009	2,892

Os intervalos de recuperação sugeridos pela literatura e aceitos internacionalmente, geralmente estão entre 70 e 120% (RIBANI *et al.*, 2004). Como mostrado na TABELA 10, o método utilizado apresenta valores de recuperação dentro do intervalo que torna a metodologia válida.

5.3.2 - Amostras de Sedimentos Fortificados

Os resultados de recuperação média das amostras de sedimento fortificadas com padrões de HPAs e alcanos estão descritos nas TABELAS 11 e 12, respectivamente.

TABELA 11 - Recuperação média de HPAs, desvio padrão e desvio padrão relativo do sedimento fortificado.

Composto	Recuperação (%)	σ	σ_r
Naftaleno	74,091	0,006	2,104
Aceanftaleno	87,252	0,004	1,215
Acenafteno	78,274	0,011	4,338
Fluoreno	83,195	0,012	3,761
Fenantreno	86,432	0,011	3,167
Antraceno	84,811	0,010	4,750
Fluoranteno	89,483	0,006	1,578
Pireno	83,043	0,012	4,279
Benzo(a)antraceno	96,327	0,012	5,366
Criseno	91,681	0,012	4,022
Benzo(b)fluoranteno	91,905	0,008	5,996
Benzo(a)pireno	70,849	0,009	2,314
Indeno(1,2,3-cd)pireno	104,831	0,004	2,172
Dibenzo(a,h)antraceno	88,944	0,006	2,641
Benzo(g,h,i)perileno	79,662	0,006	2,036

TABELA 12 - Recuperação média de alcanos, desvio padrão e desvio padrão relativo do sedimento fortificado.

Composto	Recuperação (%)	σ	σ_r
<i>n</i> -C ₁₀	74,742	0,006	3,831
<i>n</i> -C ₁₅	88,761	0,011	9,029
<i>n</i> -C ₁₆	85,863	0,010	7,856
<i>n</i> -C ₁₇	87,076	0,010	7,464
Pristano	79,555	0,007	1,690
<i>n</i> -C ₁₈	87,251	0,008	5,503
Fitano	82,975	0,011	2,181
<i>n</i> -C ₂₀	93,845	0,009	4,360
<i>n</i> -C ₂₂	89,028	0,011	3,929
<i>n</i> -C ₂₄	95,362	0,009	3,749
<i>n</i> -C ₂₆	88,972	0,003	1,018
<i>n</i> -C ₂₈	95,174	0,004	1,372
<i>n</i> -C ₃₀	105,797	0,006	2,237
<i>n</i> -C ₃₂	103,081	0,003	0,962
<i>n</i> -C ₃₄	97,502	0,009	3,225
<i>n</i> -C ₃₆	89,673	0,003	1,534
<i>n</i> -C ₃₈	87,833	0,008	5,403
<i>n</i> -C ₄₀	79,749	0,003	2,262

5.4 - HPAs em Sedimentos

Nas FIGURAS 10 e 11 são mostrados os perfis de distribuição dos 15 HPAs estudados nas amostras de sedimento da Represa de Ibirité e seus tributários, respectivamente. Os valores de concentração estão descritos nas TABELAS 23 e 24 (APÊNDICE VII).

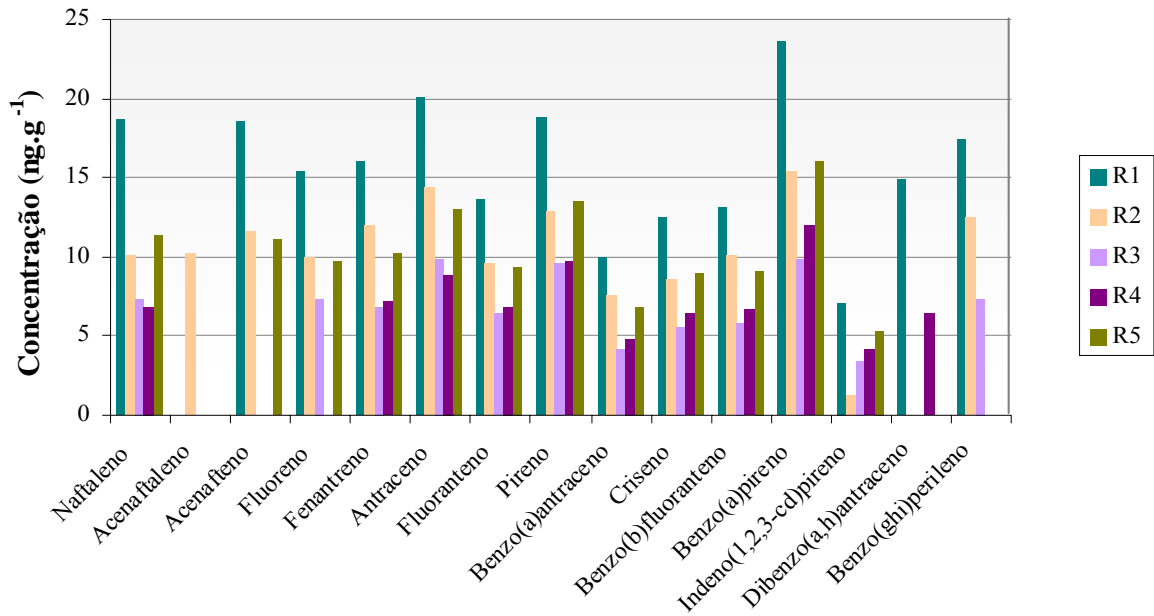


FIGURA 10 - Concentração, em ng g⁻¹ de sedimento seco, de HPAs individuais em sedimentos coletados na Represa de Ibitiré.

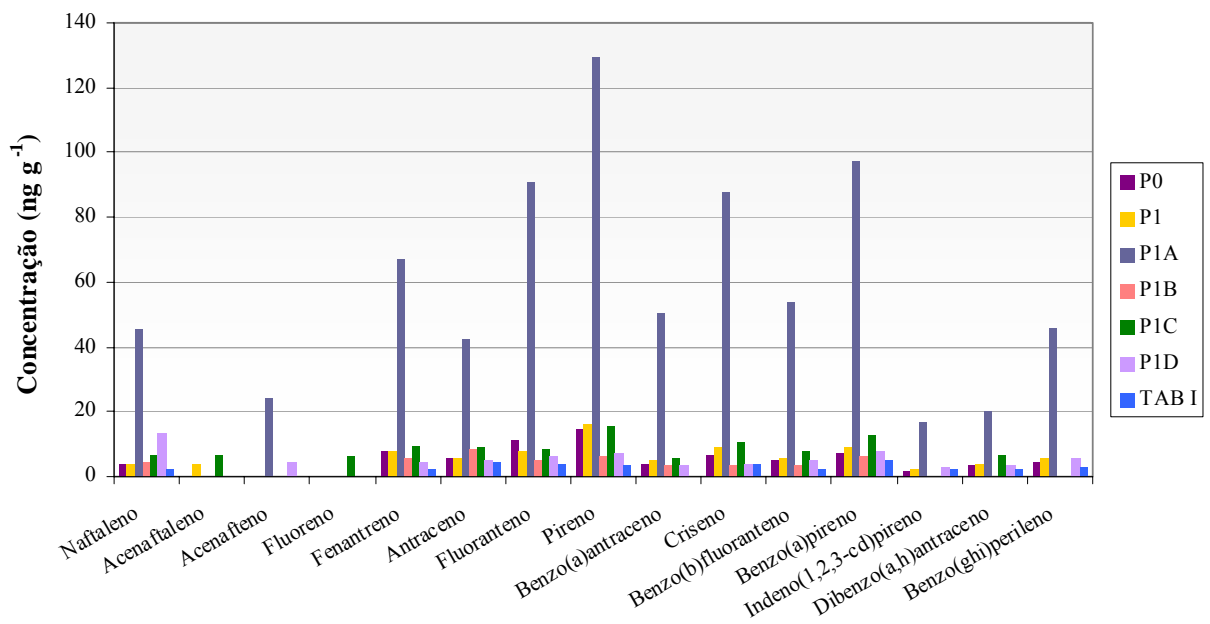


FIGURA 11 - Concentração, em ng g⁻¹ de sedimento seco, de HPAs individuais em sedimentos coletados nos tributários.

Os perfis de distribuição de HPAs ao longo dos cinco pontos amostrais na Represa de Ibirité são bastante semelhantes e esta homogeneidade sugere uma provável fonte comum de emissão de hidrocarbonetos. Os compostos que apresentam maior porcentagem com relação à concentração total nos sedimentos da represa são: benzo(a)pireno (15,03 – 10,62 %), antraceno (11,31 – 9,14 %), pireno (12,15 – 8,56 %) e o naftaleno (8,78 – 8,38 %).

Existe uma diferença significativa entre os perfis de distribuição de hidrocarbonetos nos tributários e na Represa de Ibirité. Como pode ser observado na FIGURA 11 os pontos P0, P1 e P1A, pertencentes ao Córrego Pintados, apresentam distribuições de HPAs semelhantes entre si, com o predomínio dos compostos: pireno (19,19 – 16,77%), fluoranteno (15,12 – 9,39 %), benzo(a)pireno (12,61 – 9,32 %) e o criseno (11,40 – 8,66 %). Já o ponto P1B, pertencente ao Ribeirão Ibirité, apresenta um perfil diferente dos pontos anteriormente citados, com maior porcentagem dos compostos antraceno (18,53 %), benzo(a)pireno (14,04%), pireno (13,01 %) e o fenantreno (11,65 %). A distribuição de HPAs no ponto P1C aparece como uma mistura de hidrocarbonetos do Córrego Pintados e Ribeirão Ibirité, com o predomínio de: pireno (14,69%), benzo(a)pireno (12,34%), criseno (10,25 %) e o fenantreno (9,21 %).

O ponto P1D, após a barragem da Represa de Ibirité, apresentou uma distribuição próxima as encontradas nos diferentes pontos dentro da represa, com maior porcentagem dos compostos naftaleno (18,45%), benzo(a)pireno (10,97%), pireno (9,77%) e fluoranteno (8,47%). Uma distribuição bastante diferenciada é observada para o ponto TAB I, pertencente ao Córrego Taboões I e considerado como referência no presente estudo, com maior porcentagem dos compostos: antraceno (15,51%), benzo(a)pireno (14,98%), acenaftaleno (9,74 %) e fenantreno (9,72 %).

Contudo, os padrões de composição de hidrocarbonetos são freqüentemente usados para investigar a origem desses compostos no ambiente aquático. Vários compostos do grupo de HPAs podem ser associados com uma fonte de emissão específica. O fluoranteno, por exemplo, é um constituinte do xisto betuminoso e asfalto derivado de petróleo, além de ser um produto de combustão de matéria orgânica e de combustíveis fósseis. O fenantreno freqüentemente resulta da combustão incompleta de uma variedade de compostos orgânicos,

incluindo madeira e combustíveis fósseis. Já o acenaftaleno é um componente do xisto betuminoso e óleo cru, além de produto de combustão que pode ser produzido e liberado ao meio ambiente através de incêndios naturais (CRANE, 1999). Segundo QIAO *et al.* (2006), os HPAs pireno, criseno e o benzo(a)pireno são típicos de origem pirogênica, derivados de qualquer tipo de combustão incompleta .

As altas concentrações de HPAs no ponto R1 pertencente a Represa de Ibirité, como mostrado na FIGURA 10, podem ser explicadas pela proximidade à barragem da represa. Neste local a taxa de sedimentação de partículas finas, como silte e argila, é bastante alta, assim, como os hidrocarbonetos aromáticos tendem a se acumular em sedimentos de granulometria mais fina, são observados altos valores de concentrações de HPAs individuais. Com relação aos tributários, o ponto P1A aparece em destaque, como mostrado na FIGURA 11, devido as mais altas concentrações de HPAs encontradas. Postula-se que isto possa ser explicado pelo fato deste ponto estar localizado após o grande distrito industrial da cidade de Ibirité, onde se localiza a REGAP, várias metal-mecânicas que suprem com auto-peças e acessórios a maior montadora da Fiat na América Latina, distribuidoras de derivados líquidos de petróleo e gás liquefeito do petróleo – GLP, entre outros. Além disso, ao lado do ponto P1A há uma grande transportadora, com fluxo intenso de caminhões, onde devem ocorrer derrames e/ou descartes de óleos e outros produtos.

De acordo com o número de anéis aromáticos, os HPAs podem ser divididos em três grupos: o primeiro representando os compostos de 2-3 anéis, o segundo os compostos de 4 anéis e o terceiro os compostos de 5-6 anéis aromáticos. A FIGURA 12 apresenta as porcentagens dos grupos acima mencionados para as amostras de sedimento da represa e seus afluentes. A porcentagem de hidrocarbonetos de 2-3 anéis aromáticos na Represa de Ibirité variou entre 28,45 e 46,72%, enquanto que menores proporções destes compostos foram detectadas nas amostras dos tributários, variando de 23,20 a 39,91%. Os hidrocarbonetos de 4-6 anéis aromáticos apresentaram porcentagem de 53,29 a 71,25% para a represa, e de 60,09 a 77,55% para os tributários. O predomínio dos hidrocarbonetos de 4-6 anéis aromáticos deve-se provavelmente a alta persistência desses compostos, sendo comuns em particulados

atmosféricos, os quais podem ser introduzidos em ambientes aquáticos através de deposição atmosférica ou drenagem do solo.

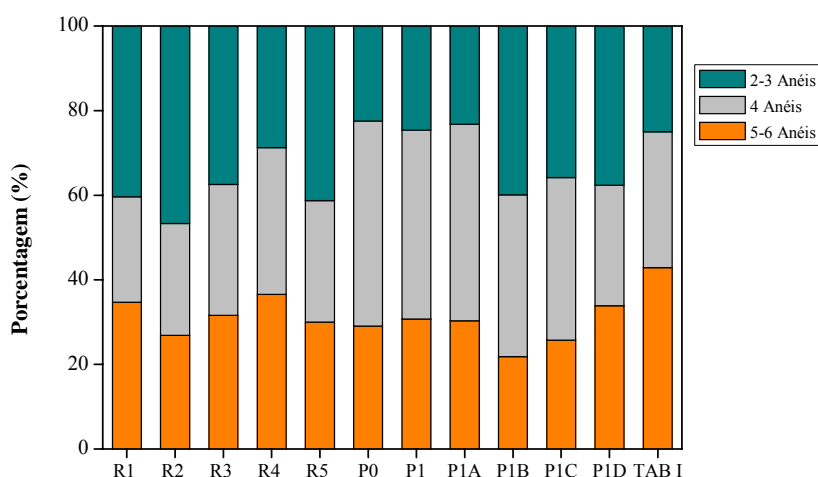


FIGURA 12 - Distribuição de HPA's, por número de anéis aromáticos, nas amostras de sedimentos de Ibirité.

A concentração total de HPA's, ou seja, somatório das concentrações dos 15 hidrocarbonetos analisados, nas amostras de sedimento da Represa de Ibirité variou entre 79,76 e 219,94 ng g⁻¹ de sedimento seco, enquanto que para os tributários esses valores foram de 33,66 a 772,61 ng g⁻¹ de sedimento seco, como mostrado na FIGURA 13. O valor máximo de HPA's totais encontrado foi de 772,61 ng g⁻¹ no ponto P1A, que como já mencionado, drena uma área altamente urbanizada e industrializada. Comparando as concentrações de HPA's nos sedimentos de Ibirité com as encontradas no Reservatório Billings, pertencente ao Sistema Tietê e considerado o reservatório mais impactado (7815 ng g⁻¹ de sedimento seco) (MOZETO *et al.*, 2003a), é possível notar que todos os pontos estudados possuem valores de concentração total de HPA's bem menores do o reservatório acima mencionado. O ponto TAB I teve o menor valor de concentração total, 33,66 ng g⁻¹ de sedimento seco, segundo BAUMARD *et al.* (1998), concentrações menores que 50 ng g⁻¹ são típicas de locais distantes de atividades antrópicas extensivas.

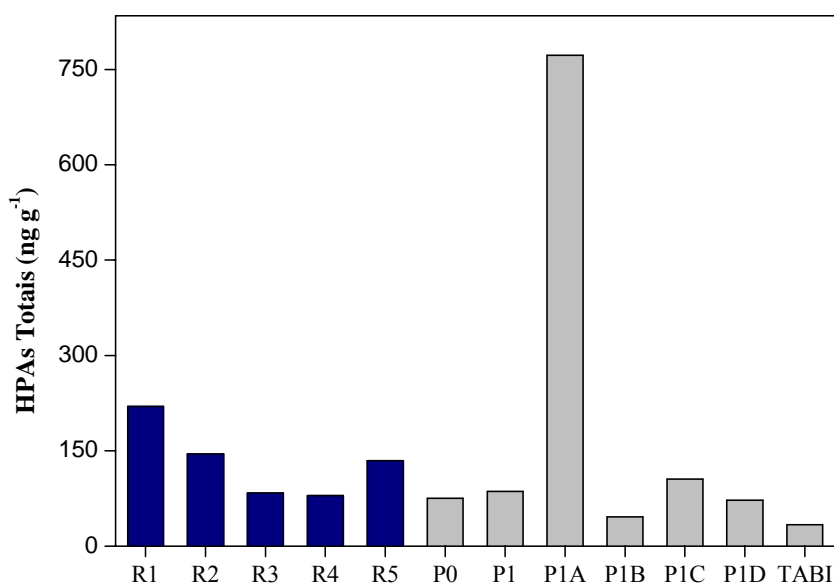


FIGURA 13 - Concentração de HPAs totais, em ng g^{-1} de sedimento seco, nas amostras de sedimento da Represa de Ibirité e tributários.

Uma possível explicação para o alto valor de concentração de hidrocarbonetos totais no ponto P1A é o lançamento dos efluentes industriais da REGAP no Córrego Pintados, porém, também seria esperado um alto valor de HPAs totais no ponto P1, o que não ocorreu. Esse fato pode ser explicado pela diferença granulométrica entre os pontos acima citados, sendo que o ponto P1 apresenta uma maior porcentagem de areia, enquanto que no ponto P1A predominam as frações silte e argila, onde é maior a tendência de acúmulo de hidrocarbonetos. Assim, são necessários novos estudos, utilizando a separação granulométrica, para uma correta determinação das fontes de hidrocarbonetos nesses sítios.

Um parâmetro bastante utilizado na determinação de fontes de hidrocarbonetos é a razão entre HPAs de baixa massa molecular e alta massa molecular (MOSTAFA *et al.*, 2003). A utilização deste índice fundamenta-se no fato de que a contaminação petrogênica é caracterizada pela predominância de compostos de BMM, enquanto que HPAs de massas mais altas predominam na contaminação pirogênica. Segundo SOCLO *et al.* (2000), valores da razão BMM/AMM menores que 1 indicam hidrocarbonetos de origem pirogênica, e

valores maiores que 1, origem petrogênica. Na FIGURA 14 são apresentados os valores desta razão para as amostras de sedimentos em estudo.

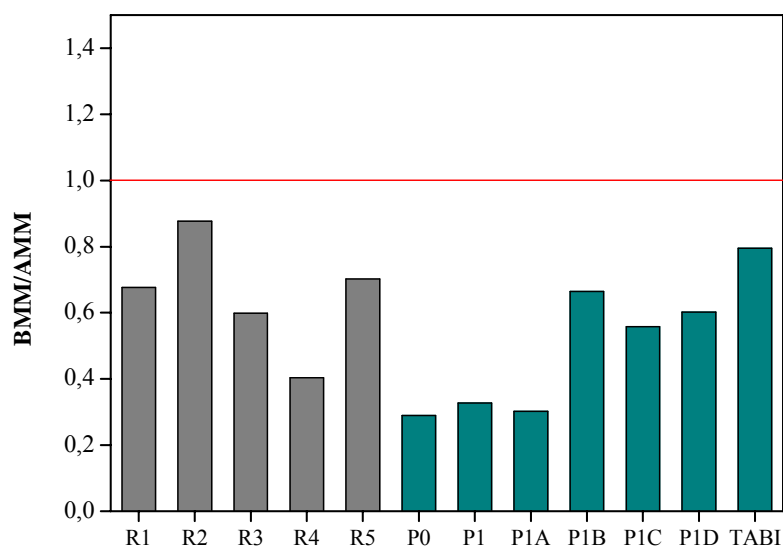


FIGURA 14 - Valores da razão BMM/AMM de HPAs para amostras de sedimento de Ibirité.

Como mostrado na FIGURA 14, todas as amostras de Ibirité têm uma distribuição semelhante, com o predomínio dos compostos de AMM responsáveis por uma média de 65 % da concentração total de HPAs, confirmando a existência de importantes fontes pirogênicas de hidrocarbonetos nas amostras da represa, bem como nas amostras do Ribeirão Ibirité, Córrego Pintados e Taboões I. Resultados similares foram encontrados em estudos preliminares na Represa de Ibirité, onde a predominância de HPAs de AMM em todos os 8 pontos estudados dentro da represa, indicaram a presença hidrocarbonetos pirogênicos (MOZETO *et al.*, 2003b).

Outra ferramenta bastante útil na determinação de fontes de hidrocarbonetos são os chamados índices de distribuição. As TABELAS 13 e 14 apresentam os valores das razões Fen/Ant, Flu/Pir e Cri/BaA para as amostras de sedimento da Represa de Ibirité e seus tributários, respectivamente. Os resultados da razão Fen/Ant indicam uma evidente presença de fontes pirogênicas, uma vez que todos os valores encontrados, tanto na represa quanto nos

tributários, foram bem menores que 10. Quando a razão Flu/Pir é maior que 1 indica origens pirogênicas (NOTAR *et al.*, 2001). De acordo com as TABELAS 13 e 14, a maioria dos valores foi bem menor que 1, indicando a presença de fontes petrogênicas nos ambientes em estudo. O ponto TAB I foi o único que apresentou valor da razão Flu/Pir > 1, indicando HPAs de origem pirogênica.

TABELA 13 - Índices de distribuição aplicados neste estudo, para determinação de fontes de hidrocarbonetos em amostras de sedimento da Represa de Ibirité.

	R1	R2	R3	R4	R5
<i>Fen/Antr</i>	0,79	0,83	0,69	0,81	0,79
<i>Flu/ Pir</i>	0,72	0,75	0,67	0,70	0,69
<i>Cri/BaA</i>	1,24	1,12	1,32	1,35	1,32

TABELA 14 - Índices de distribuição aplicados neste estudo, para determinação de fontes de hidrocarbonetos em amostras de sedimento dos tributários.

	P0	P1	P1A	P1B	P1C	P1D	TAB I
<i>Fen/Antr</i>	1,34	1,31	1,59	0,63	1,09	0,96	0,53
<i>Flu/ Pir</i>	0,79	0,49	0,70	0,81	0,55	0,89	1,18
<i>Cr/ BaA</i>	1,56	1,83	1,74	0,91	1,87	1,17	<i>nc</i>

nc: não calculado

Todas as amostras da Represa de Ibirité e seus tributários apresentaram valores da razão Cri/BaA maiores que a unidade, indicando a presença de fontes petrogênicas, exceto o ponto P1B, o qual apresentou valor para a razão Cr/BaA de 0,91, indicando hidrocarbonetos de origem pirogênica.

As razões Fen/Ant e Flu/Pir podem ser estudadas simultaneamente para fornecer uma melhor estimativa das fontes de HPAs (RAOUX, 1991 *apud* BUDZINSKI *et al.*, 1997; BAUMARD *et al.*, 1999; MOSTAFA *et al.*, 2003). Quando se constrói um gráfico de Fen/Ant *versus* Flu/Pir duas zonas são definidas: uma característica de origem petrogênica e outra de origem pirogênica de HPAs. A FIGURA 15 apresenta o gráfico de Fen/Ant *versus* Flu/Pir para as amostras de sedimento da Represa de Ibitaré e seus tributários. Observa-se no referido gráfico que a maioria dos pontos se encontram entre as duas zonas, sugerindo a presença de fontes petrogênicas aliadas a uma forte influência de fontes pirogênicas. Apenas o ponto TAB I apresentou-se na zona pirogênica, resultado esperado uma vez que o Córrego Taboões se localiza no alto da Serra do Rola Moça, e está livre de contaminação petrogênica, porém sofre grande influência da queima de combustíveis fósseis de indústrias e automóveis da região metropolitana de Belo Horizonte.

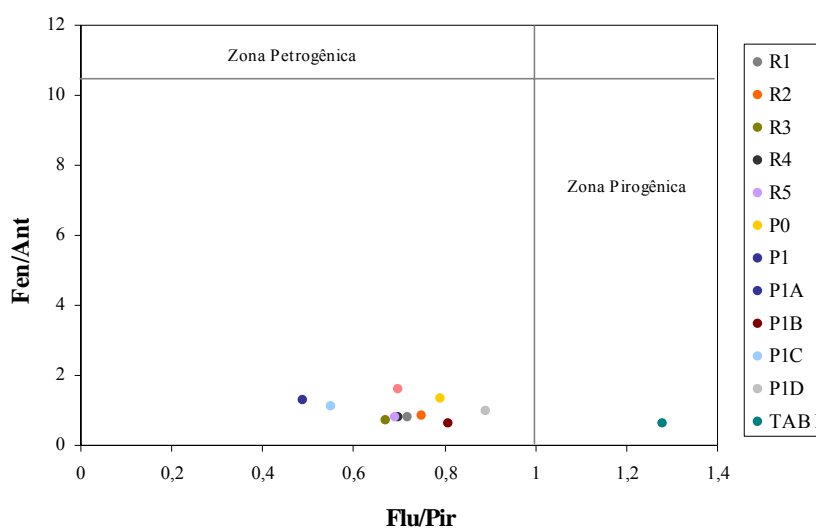


FIGURA 15 - Relação fenantreno/antraceno *versus* fluoranteno/ pireno, para amostras de sedimentos da Represa de Ibitaré e tributários.

Alguns autores consideram o benzo(a)pireno (BaP) um marcador em potencial no estudo de HPAs (KOWALEWSKA e KONAT, 1997 *apud* MAGI *et al.*, 2002; QIAO *et al.*, 2006), podendo ser usado como indicador de HPAs derivados de fontes de combustão,

uma vez que geralmente é formado durante os processos de pirólise e sua concentração no petróleo é usualmente desprezível. Na FIGURA 16 é apresentada a correlação entre as concentrações de BaP e HPAs totais para as amostras de sedimento da Represa de Ibirité e seus tributários. A regressão linear apresenta coeficiente de correlação bastante significativo ($r=0,9970$, $p < 0,0001$) indicando, mais uma vez, hidrocarbonetos de origem pirogênica.

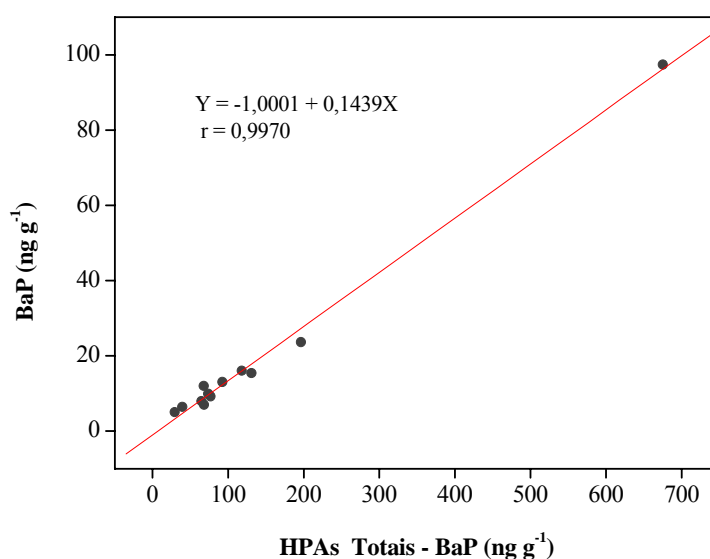


FIGURA 16 - Correlação entre BaP e HPAs totais, nas amostras de sedimentos da Represa de Ibirité e tributários.

5 - Alcanos em Sedimentos

Nas FIGURAS 17 e 18 são mostrados os perfis de distribuição dos *n*-alcanos ao longo da Represa de Ibirité e seus tributários, respectivamente. Os valores de concentração estão descritos nas TABELAS 25 e 26 (APÊNDICE VIII). Observando as figuras abaixo, é possível notar a similaridade na distribuição dos *n*-alcanos nos diferentes pontos amostrais da represa e seus tributários, indicando uma fonte comum de hidrocarbonetos alifáticos, com o predomínio de alcanos de alta massa molecular, além disso nos pontos pertencentes ao reservatório, nota-se picos intensos do alcano *n*-C₁₇.

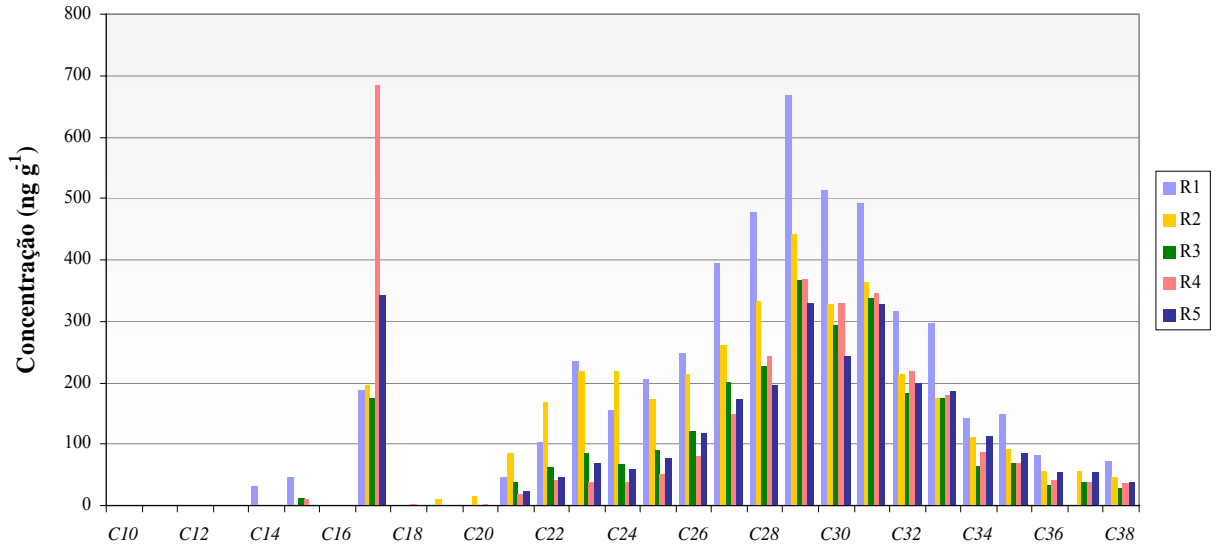


FIGURA 17 – Concentração, em ng g^{-1} de sedimento seco, dos hidrocarbonetos alifáticos em amostras de sedimento da Represa de Ibitaré.

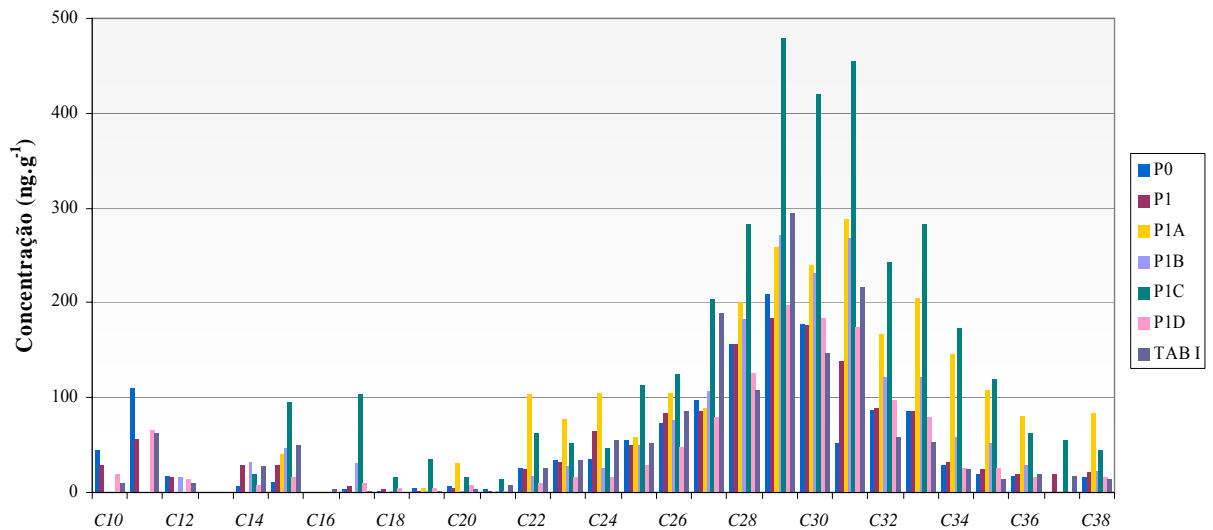


FIGURA 18 – Concentração, em ng g^{-1} de sedimento seco, dos hidrocarbonetos alifáticos em amostras de sedimento dos tributários.

Os *n*-alcanos presentes no petróleo normalmente apresentam uma distribuição homogênea, não havendo predominância de compostos com número par ou ímpar de carbonos. Por outro lado existem alguns *n*-alcanos de origem biogênica, que apresentam predomínio de cadeias com número ímpar de átomos de carbono. No fitoplâncton e algas bentônicas, os *n*-alcanos mais abundantes são os ímpares de cadeia pequena, predominando o *n*-C₁₅ e o *n*-C₁₇. Os compostos de origem terrestre estão associados, principalmente, às plantas vasculares, cujas ceras cuticulares são caracterizadas por *n*-alcanos com massa molecular mais alta, onde predominam os compostos de cadeias ímpares entre *n*-C₂₃ e *n*-C₃₃ (COLOMBO *et al.*, 1989; VOLKMAN *et al.*, 1992). No entanto, um perfil de distribuição diferente pode ocorrer, como mostrado por VOLKMAN *et al.* (1998), onde há o predomínio de *n*-alcanos de cadeias longas, sem a predominância de compostos com números ímpares de carbono, muitas vezes devido à contaminação por produtos de petróleo. O mesmo ocorre para a maioria das amostras de Ibirité. Na FIGURA 19 nota-se o predomínio de hidrocarbonetos de AMM em todos os pontos estudados, indicando um significativo aporte de alcanos de origem biogênica derivados de plantas vasculares nesses sítios.

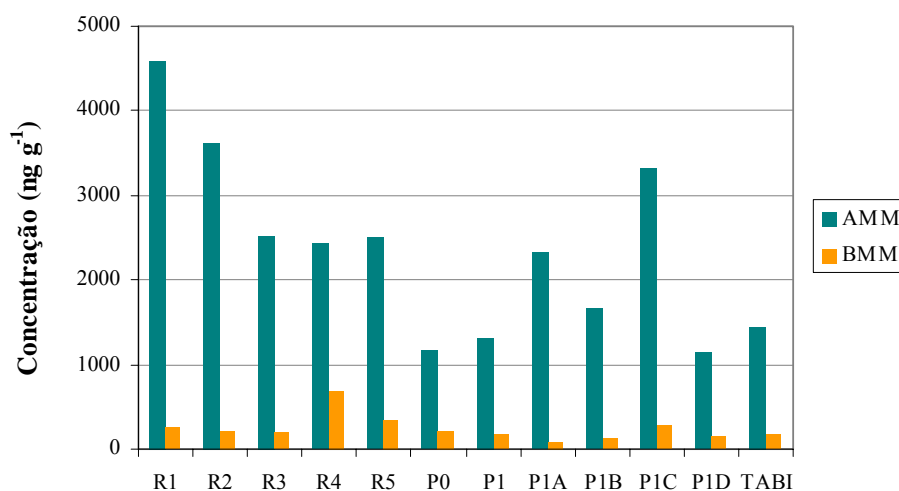


FIGURA 19 - Distribuição de alcanos de AMM e BMM nas amostras de sedimentos de Ibirité.

Observa-se na FIGURA 17 picos intensos no início do gráfico, referentes ao alcano $n\text{-C}_{17}$, que é característico de fontes biogênicas de hidrocarbonetos derivados de algas (CLARK JUNIOR e BLUMER, 1967; MADONADO *et al.*, 1999). Resultados semelhantes foram encontrados por MEDEIROS *et al.* (2005) em sedimentos da Lagoa dos Patos; em alguns pontos amostrais (como a Ilha das Pombas e Marina), onde existe uma restrita circulação de água, é comum a eutrofização devido ao excesso de nutrientes e matéria orgânica. O mesmo ocorre na Represa de Ibirité, onde dados levantados pelo Laboratório de Biogeoquímica Ambiental/UFSCar no Projeto Ibirité/REGAP-Petrobrás, atestam o significativo estado de eutrofização da represa, devido ao aporte excessivo de nutrientes, advindos de seus tributários. Segundo MOZETO *et al.* (2003b), a represa apresenta altas concentrações de C, N e P dissolvidos, sendo o Ribeirão Ibirité é o principal responsável pela introdução desses elementos na represa. A contribuição da carga total de nutrientes do Ribeirão Ibirité para a represa é de 87,5%, isto porque, esse tributário recebe esgotos domésticos e industriais não tratados, de toda a cidade de Ibirité e distrito industrial.

A concentração total de alcanos nos sedimentos da Represa de Ibirité variou entre 2839,32 e 4868,55 ng g^{-1} de sedimento seco, enquanto que para os tributários os valores foram de 1296,33 e 3596,29 ng g^{-1} de sedimento seco, como mostrado na FIGURA 20. O valor médio de concentração total na Represa de Ibirité foi de 3477,09 ng g^{-1} , enquanto que para os tributários o valor médio foi de 1935,46 ng g^{-1} . O alto valor de concentração encontrado na represa pode ser explicado pelo aporte significativo de hidrocarbonetos biogênicos derivados de plantas vasculares terrestres e aquáticas. A presença de hidrocarbonetos biogênicos terrestres é resultado do assoreamento do local, como mostrado pelos dados geocronológicos dos sedimentos da represa, levantados no Projeto Ibirité, uma vez que a região é densamente urbanizada e industrializada, com significativas alterações do uso e ocupações do solo, e que sofre influências de processos de erosão e transporte de solos (MOZETO *et al.*, 2003b). Já os hidrocarbonetos biogênicos aquáticos resultam da presença de grandes quantidades de macrófitas aquáticas, devido ao aporte excessivo de nutrientes na represa.

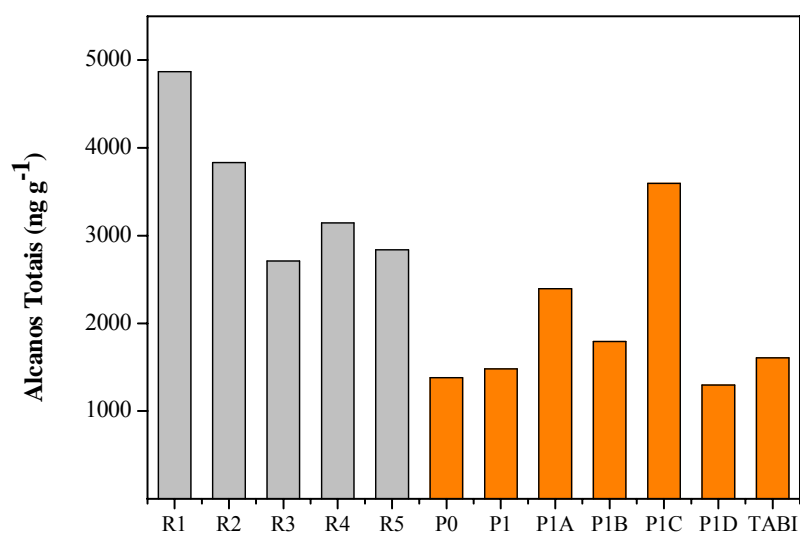


FIGURA 20- Concentração total de alcanos, em ng g^{-1} de sedimento seco, nas amostras de sedimento da Represa de Ibirité e seus tributários.

Outro parâmetro utilizado neste estudo para determinação da origem de hidrocarbonetos foi o *CPI*. Segundo COLOMBO *et al.* (1989), hidrocarbonetos derivados de petróleo apresentam valores de *CPI* próximos de 1, enquanto sedimentos não contaminados apresentam valores que variam mais altos, geralmente entre 3 e 6. Na TABELA 15 estão apresentados os valores de *CPI* para as amostras de sedimento da Represa de Ibirité e seus tributários.

TABELA 15 - Valores de *CPI* para as amostras de sedimento da Represa de Ibirité e tributários.

	R1	R2	R3	R4	R5	P0	P1	P1A	P1B	P1C	P1D	TABI
<i>CPI</i>	1,24	1,17	1,31	1,16	1,34	1,08	0,94	0,93	1,12	1,23	1,14	2,15

É possível notar que todos os pontos da represa possuem valores de *CPI* similares e próximos de 1, ou seja, sem o predomínio dos hidrocarbonetos ímpares sobre pares, sugerindo contaminação por fontes petrogênicas. A mesma interpretação pode ser feita para os tributários, salvo o ponto TAB I, cujo predomínio de hidrocarbonetos ímpares de cadeias longas, derivados de plantas vasculares, são responsáveis por um alto valor de *CPI*, característico de ambientes livres de contaminação petrogênica.

Os alcanos isoprenóides também foram objetos de estudo nas amostras de sedimento de Ibirité. Esses isoprenóides podem ser produzidos a partir da degradação do fitol, um constituinte da clorofila-a. A razão pristano/fitano (Pri/Fit) tem sido utilizada na determinação das fontes de hidrocarbonetos (COLOMBO *et al.*, 1989; WU *et al.*, 2001). Em sedimentos não contaminados os valores desta razão são superiores a 1 (STEINHAUER e BOEHM, 1992 *apud* LOURENÇO, 2003), enquanto valores próximos ou inferiores à unidade indicam contaminação por petróleo.

Em todos os pontos da Represa de Ibirité e tributários os valores da razão Pris/Fit foram menores ou próximos a unidade (variando entre 0,28 e 1,05), indicando a presença de fontes petrogênicas na região. Mais uma vez a exceção foi o ponto TAB I que apresentou valor de 2,98, típico de sedimentos não contaminados, fato esse reforçado pela baixa concentração do isoprenóide fitano (3,52 ng g⁻¹), que segundo SEAGARDS e GARLICH-MILLER (2001), ocorre em somente em sedimentos livre de contaminação por petróleo. As TABELAS 16 e 17 apresentam os valores obtidos para os sedimentos da Represa de Ibirité e seus tributários

TABELA 16- Valores das razões Pri/Fit, $n\text{-C}_{17}/\text{Pri}$ e $n\text{-C}_{18}/\text{Fit}$ para as amostras de sedimento da Represa de Ibirité.

	R1	R2	R3	R4	R5
$n\text{-C}_{17}/\text{Pri}$	1,17	4,27	1,16	12,59	10,60
$n\text{-C}_{18}/\text{Fit}$	<i>nc</i>	<i>nc</i>	<i>nc</i>	0,02	<i>nc</i>
Pri/Fit	0,61	0,28	0,86	0,60	0,36

nc: não calculado

TABELA 17 - Valores das razões Pri/Fit, $n\text{-C}_{17}/\text{Pri}$ e $n\text{-C}_{18}/\text{Fit}$ para as amostras de sedimento dos tributários.

	P0	P1	P1A	P1B	P1C	P1D	TAB I
$n\text{-C}_{17}/\text{Pri}$	0,07	0,19	0,001	1,42	0,46	0,68	0,11
$n\text{-C}_{18}/\text{Fit}$	0,02	0,04	<i>nc</i>	0,04	0,08	0,08	0,19
Pri/Fit	0,82	0,44	1,05	0,52	1,04	0,30	2,98

nc: não calculado

As razões $n\text{-C}_{17}/\text{Pri}$ e $n\text{-C}_{18}/\text{Fit}$ são usadas para avaliar a degradação microbiana dos n -alcanos. Segundo COMMENDATORE e ESTEVES (2004) sedimentos contaminados apresentam baixos valores destas razões (entre 0,3 e 0,6), sugerindo a presença de óleo degradado. De acordo com COLOMBO *et al.* (2005), a contribuição biogênica de algas também pode ser evidenciada pelos altos valores da relação $n\text{-C}_{17}/\text{Pri}$, como os obtidos na Represa de Ibirité e no ponto P1B, pertencente ao Ribeirão Ibirité.

A presença da UCM tem sido amplamente empregada como critério conclusivo na determinação de contaminação de sedimentos por petróleo. Todas as amostras de

sedimento da Represa de Ibirité, Córrego Pintados e Ribeirão Ibirité apresentaram um desvio nas linhas de base dos cromatogramas, evidenciando a presença de hidrocarbonetos de origem petrogênica. A mais intensa *UCM* detectada foi no ponto P1A, enquanto que os pontos P1B e P1D apresentaram valores menores. A exceção, mais uma vez, foi o ponto TAB I que não apresentou *UCM*, sendo considerado livre de contaminações petrogênicas. A FIGURA 25 (APÊNDICE IX), apresenta exemplos de cromatogramas, em modo *SCAN*, das amostras de sedimentos de Ibirité.

A razão entre a *UCM* e os hidrocarbonetos alifáticos resolvidos totais também é usada como critério para avaliar contaminação. De acordo com esse critério quando $UCM/R \geq 2$ confirma a presença de resíduos de petróleo ou derivados (SIMONEIT, 1986; WU *et al.*, 2001). Com exceção dos pontos P1B, P1D e TAB I, todas as amostras de sedimento analisadas apresentaram valores de desta razão maiores que 2, como mostrado na TABELA 18, indicando a presença de hidrocarbonetos de origem petrogênica.

TABELA 18 - Valores de *UCM/R* para as amostras de sedimento da Represa de Ibirité e tributários.

	R1	R2	R3	R4	R5	P0	P1	P1A	P1B	P1C	P1D	TAB I
<i>UCM/R</i>	3,61	3,05	3,28	3,01	3,19	2,21	2,68	7,59	1,31	2,73	1,18	1,29

6. Comparação dos Resultados de HPAs nos Sedimentos de Ibirité com VGQS

A TABELA 19 apresenta os valores numéricos dos Valores-Guias de Qualidade de Sedimentos (*TEL e PEL*) e dos baseados em consenso (*TEC e PEC*), referentes aos HPAs.

Apesar da reconhecida importância do sedimento para o ecossistema como um todo, não há normas no Brasil que especifiquem as concentrações permissíveis de contaminantes no sedimento para garantir sua qualidade e por isso, os resultados das concentrações de HPAs nas amostras de sedimento de Ibirité foram comparadas com os Valores-Guias de Qualidade de Sedimento do órgão ambiental canadense e daqueles estabelecidos no trabalho de MACDONALD *et al* (2000), como mostrado na TABELA 20.

TABELA 19 - Valores-Guias de Qualidade de Sedimento (CCME, 2003) e baseados em consenso (MACDONALD *et al.*, 2000).

HPAs	TEL (ng g ⁻¹)	PEL (ng g ⁻¹)	TEC (ng g ⁻¹)	PEC (ng g ⁻¹)
Naftaleno	34,6	391	176	561
Acenaftaleno	5,87	128	--	--
Acenafteno	6,71	88,9	--	--
Fluoreno	21,2	144	77,4	536
Fenantreno	41,9	515	204	1170
Antraceno	46,9	245	57,2	845
Fluoranteno	111	2355	423	2230
Pireno	53	875	195	1520
Benzo(a)antraceno	31,7	385	108	1050
Criseno	57,1	862	166	1290
Benzo(a)pireno	31,9	782	150	1450
Total	--	--	1610	22800

--: valor não disponível.

Com relação aos valores-guias *PEL*, *PEC* e *TEC* nenhum dos sedimentos analisados apresentaram concentrações que ultrapassassem esses valores. Observando a TABELA 20 é possível notar que os sedimentos dos pontos R1, R2, R5, P1A e P1C apresentaram valores de concentração de HPAs individuais acima dos valores de *TEL* sendo que o ponto P1A, no Córrego Pintados, apresentou maior número de compostos que ultrapassaram os valores de *TEL*. Portanto de acordo com os critérios utilizados, esses sedimentos podem apresentar ocasionais efeitos adversos à biota, sendo necessário um monitoramento periódico dessas áreas.

Quando os valores numéricos desses VGQS são ultrapassados para certos sedimentos, novas avaliações devem ser feitas, pois esses VGQS servem como ferramentas iniciais para nortear os estudos (são do tipo ‘*screening*’ e não valores definitivos que indicam inequivocamente a toxicidade), e não devem ser usadas como critério decisivo da qualidade dos sedimentos estudados (SILVÉRIO, 2003; WENNING e INGERSOLL, 2002).

TABELA 20 - Comparação entre as concentrações de HPAs nos sedimentos da Represa de Ibirité e tributários com os VGQS citados.

COMPOSTOS (ng g ⁻¹)	R1	R2	R3	R4	R5	P0	P1	P1A	P1B	P1C	P1D	TAB I
Naftaleno	18,688	10,149	7,333	6,785	11,392	3,680	3,833	45,303	4,452	6,692	13,373	2,140
Aceanftaleno	<i>nd</i>	10,250	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	3,984	<i>nd</i>	<i>nd</i>	6,447	<i>nd</i>	<i>nd</i>
Acenafteno	18,542	11,580	<i>nd</i>	<i>nd</i>	11,148	<i>nd</i>	<i>nd</i>	24,295	<i>nd</i>	<i>nd</i>	4,332	<i>nd</i>
Fluoreno	15,454	9,922	7,269	<i>nd</i>	9,660	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	6,011	<i>nd</i>	<i>nd</i>
Fenantreno	15,979	12,009	6,819	7,245	10,187	7,570	7,578	67,338	5,331	9,719	4,678	2,271
Antraceno	20,101	14,416	9,864	8,900	12,960	5,657	5,770	42,342	8,475	8,930	4,864	4,218
Fluoranteno	13,607	9,629	6,454	6,794	9,306	11,383	8,064	90,861	4,791	8,462	6,330	3,979
Pireno	18,821	12,853	9,621	9,687	13,483	14,434	16,477	129,593	5,952	15,509	7,079	3,336
Benzo(a)antraceno	10,033	7,622	4,211	4,757	6,771	4,176	4,863	50,650	3,533	5,773	3,353	<i>nd</i>
Criseno	12,452	8,547	5,579	6,441	8,930	6,520	8,901	88,083	3,232	10,823	3,922	3,780
Benzo(b)fluoranteno	13,184	10,123	5,773	6,639	9,133	5,290	5,401	53,652	3,559	7,614	4,947	2,264
Benzo(a)pireno	23,626	15,399	9,904	11,985	16,073	7,015	9,211	97,401	6,423	13,028	7,947	5,043
Indeno(1,2,3-cd)pireno	7,104	1,320	3,388	4,111	5,356	1,649	2,169	16,896	<i>nd</i>	<i>nd</i>	2,558	2,280
Dibenzo(a,h)antraceno	14,886	<i>nd</i>	<i>nd</i>	6,413	<i>nd</i>	3,558	3,890	20,288	<i>nd</i>	6,551	3,601	2,150
Benzo(g,h,i)perileno	17,465	12,439	7,337	<i>nd</i>	9,733	4,374	5,728	45,908	<i>nd</i>	<i>nd</i>	5,481	3,067
TOTAL	219,943	146,257	83,553	79,759	134,131	75,305	85,870	772,609	45,749	105,559	72,465	34,529

Vermelho: valores acima do *TEL*

nd: não detectado

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

Os resultados levantados neste estudo apresentaram evidências de que a Represa de Ibitaré é fortemente influenciada pelas extensivas atividades antrópicas da região, incluindo as atividades da REGAP, e também pelo lançamento de esgotos domésticos não tratados da cidade de Ibitaré, despejados no Ribeirão Ibitaré, e responsáveis pela eutrofização da represa.

Apesar da coexistência de diferentes fontes de contaminação de hidrocarbonetos nos sedimentos da Represa de Ibitaré e em seus tributários, os índices de distribuição utilizados neste estudo, foram bastante eficientes na discriminação e identificação da origem desses compostos, como mostraram os resultados obtidos. O predomínio dos HPAs de AMM e alguns dos índices aplicados, apontam para uma significativa presença de hidrocarbonetos de origem pirogênica, derivados da queima incompleta de combustíveis fósseis. Porém, a presença de fontes petrogênicas, também aparece nas amostras de sedimentos da Represa de Ibitaré, fato esse confirmado pelas intensas *UCMs*, presentes em todos os pontos da represa, e também pelos valores de *CPI* próximos da unidade.

As altas concentrações de alcanos totais na Represa de Ibitaré indicam a contribuição de hidrocarbonetos biogênicos derivados de ceras cuticulares de plantas vasculares terrestres e aquáticas, resultado do aporte excessivo de alcanos naturais, causado por ações antrópicas como a ocupação desordenada e irregular das terras da bacia de drenagem da represa e pelo excesso de nutrientes, causando um florescimento de macrófitas aquáticas.

O ponto R1, próximo à barragem da represa, foi o que apresentou maior concentração de alcanos e HPAs totais. Tal fato pode ser explicado pela proximidade desse ponto com a barragem da represa onde a taxa de sedimentação de partículas finas é reconhecidamente bastante alta, e como os hidrocarbonetos tendem a se acumular em

sedimentos de granulometria mais fina, são observados altos valores de concentrações desses compostos neste sítio.

Com relação aos tributários, o ponto P1A aparece como o local mais impactado, com maior *UCM* e a mais alta concentração total de HPAs. Este ponto é bastante problemático por se localizar após o distrito industrial da cidade de Ibirité, onde se encontram indústrias como a REGAP, metal-mecânicas que suprem com auto-peças e acessórios a maior montadora da Fiat na América Latina, distribuidoras de derivados líquidos de petróleo e GLP e ao lado de uma grande transportadora, com trânsito intenso de caminhões, além de trocas de óleo e abastecimento próprio de diesel. O ponto P1D localizado após a barragem, aparece como o local menos impactado, isso porque, em geral, ambientes límnicos e lênticos agem como barreiras ou filtros físicos, químicos e biológicos de nutrientes e contaminantes, ou seja, toda carga orgânica que aporta na Represa de Ibirité é sedimentada na própria represa.

O ponto localizado no Córrego Taboões I, utilizado como sítio de referência, foi o único que não apresentou características de contaminação petrogênica, porém sofre influência, muito provavelmente, da queima de combustíveis fósseis de indústrias e automóveis da Região Metropolitana de Belo Horizonte.

O nível de contaminação por HPAs individuais em alguns sedimentos de Ibirité sugere que ocasionais efeitos adversos à biota daquela região podem ser observados, deste modo tornam-se necessárias medidas de prevenção e um monitoramento periódico das áreas afetadas.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7181: Análise granulométrica de solos/ Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro, 1982.
- ALMEIDA, F.V. *Base Técnico-Científica para Desenvolvimento de Critérios de Qualidade de Sedimentos Referentes a Compostos Orgânicos Persistentes*. Campinas, Instituto de Química – UNICAMP, 2003. Tese de doutorado, 114 p.
- BANJOO, D.R. & NELSON, P.K. “Improved ultrasonic extraction procedure for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments”. *Journal of Chromatography A*, **1066**: 9, 2005.
- BARROS, C.B. “Validação de Métodos Analíticos”. *Biológico*, 46(2): 175, 2002.
- BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MCHIN, Q.; GARRIGUES, P.; BURGEOT, T. & BELLOCQ, J. “Origin and bioavailability of PAHs in Mediterranean Sea from mussel and sediment records”. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **47**: 77, 1998.
- BAUMARD, P.; BUDZINSKY, H; GARRIGUES, P.; DIZER, H. & HANSEN, P.D. “Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations”. *Marine Environmental Research*, **47**: 17, 1999.
- BENLAHCEN, K.T.; CHAOUI, A.; BUDZINSKI, H.; BELLOCQ, J.& GARRIGUES, P.H. “Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean Coastal sediments”. *Marine pollution Bulletin*, 34(5): 298, 1997.
- BERSET, J.D.; EJEM M.; HOLZER, R. & LISCHER, P. “Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples”. *Analytica Acta*, **383**: 263, 1999.
- BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, C. & GARRIGUES P.”Evaluation of sediment conamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in Gironde estuary”. *Marine Chemistry*, **58**: 85, 1997.
- CALLISTO, M.; MORENO, P.; GONÇALVES, J.F.; FERREIRA, W.R. & GOMES, C.L. “Malacological assessment and natual infestation of *Biomphalaria straminea* (Dinker, 1848) by *Schistosoma mansoni* (Sambon, 1907) and *Chaetogaster limnaei* (K. vonBaer, 1827) in na urban eutrophic watershed”. *Braz. J. Biol.*, 65(2): 217, 2005.

- CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian sediment guidelines for protection of aquatic life: Summary table, 2003. Disponível em <http://www.ec.gc.ca>. Acessado em 12 de setembro de 2005.
- CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment. Protocol for derivation of canadian sediment quality guidelines for protections of aquatic life, 1999.
- CETEC – Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. Monitoramento da qualidade das águas superficiais e do sedimento na área de influência da REGAP/Petrobrás. Relatório Técnico Parcial, 1995.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Avaliação de compostos orgânicos provenientes da queima da palha de cana de açúcar na região de Araraquara e comparação com medições efetuadas em São Paulo e Cubatão. Relatório Interno, 2002.
- CLARK, R.C. & BLUMER, M. “Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment”. *Limnol. Oceanogr.*, **12**: 79, 1967.
- COELHO, R.M.P.; NUNES, C.S.; BARBEITOS, M., MORAIS, C.A. & GUERRA, S.T. “O impacto da Refinaria Gabriel Passos na estruturação da comunidade zooplânctônica no reservatório de Ibité, Betim, Minas Gerais”. *BIOS*, 6(6): 11, 1998.
- COLOMBO, J.C.; BARREDA, A.; BILOS, C.; CAPPELLETTI, N.; DEMICHELI, S.; LOMBARD, P.; MIGOYA, M.C.; SKORUPKA, C. & SUÁREZ, G. “Oil spill in the Rio de la Plata estuary, Argentina: 1. Biogeochemical assessment of water, sediments, soil and biota”. *Environmental Pollution*, **134**: 277, 2005.
- COLOMBO, J.C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M. & COTAGIO, J.A. “Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polycyclic aromatic hydrocarbon distribution indexes. Case Study: Rio de La Plata, Argentina”. *Environ. Sci. Technol.*, 23(7): 888, 1989.
- COMMENDATORE, M.G. & ESTEVES, J.L. “Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina)”. *Marine Pollution Bulletin*, **48**: 910, 2004.
- CRANE, J.L. Assessment of contaminated sediments in slip C Duluth Harbor, Minnesota (EPA 905-R-99-007), 1999.
- DABESTANI, R. & IAVANOV, I.N. “A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons”. *Photochemistry and Photobiology*, 70(1): 10, 1999.

- DEL GRANDE, M. *Determinação de Compostos Organoclorados, Pentaclorofenol, Hexaclorobenzeno e Bifenilas Policloradas em Água, Sedimentos e Peixes da Bacia do Rio Piracicaba/SP*. São Carlos, Instituto de Química – USP, 2001. Dissertação de mestrado, 107 p.
- DEL GRANDE, M. *Diagnóstico e Distribuição de Compostos Organoclorados e Metais em Ambientes Aquáticos Tropicais*. São Carlos, Instituto de Química – USP, 2005. Tese de doutorado, 175 p.
- DEL GRANDE, M.; REZENDE, M.O.O. & ROCHA, O. “Determinação de compostos organoclorados nas águas e sedimentos da Bacia do Rio Piracicaba/SP, Brasil”. *Quim. Nova*, 26(5): 678, 2003.
- ESTEVES, F.A. *Fundamentos de Limnologia*. Rio de Janeiro, Interciência, 1988. p. 575.
- FARIA, L.J.S. *Avaliação de Diferentes Solventes na Extração em Fase Sólida de Pesticidas em Água. Desenvolvimento e Validação de Metodologia*. Campinas, Instituto de Química – UNICAMP, 2004. Dissertação de mestrado, 61 p.
- FERNADES, M.B. & SICRE, M.A. “Polycyclic aromatic hydrocarbons in Arctic: Ob and Yenisei estuaries and Kara Sea shelf”. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **48**: 725, 1999.
- FERNÍCOLA, N.A.G.G. de & OLIVEIRA, S.S. “Poluentes orgânicos persistentes”. IN: *Série de Cadernos de Referência Ambiental*, v.13. FERNÍCOLA, N.A.G.G. de & OLIVEIRA, S.S (Eds). Salvador, CRA, 2002. p. 500.
- KENNISH, M.J. *Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects*. Boca Raton, CRC Press, 1992. p. 512.
- KRULL I. & SWARTZ M. “Determining limits of detection and quantitation”. *LC-GC Magazine*, 16(10): 922, 1998.
- LANÇAS, F.M. *Cromatografia em Fase Gasosa*. São Carlos, Acta, 1993. p.254.
- LEITE, F. *Validação em Análise Química*. 4ª ed. Campinas, Editora Átomo, 2002. p. 278.
- LI, K.; CHRISTENSEN, E.R.; VAN CAMP, R.P. & IMAMOGLU I. “PAHs in dated sediments of Ashtabula river, Ohio, USA”. *Environ. Sci. Technol.*, **35**: 2896, 2001.
- LONG, G.L. & WINEFORDNER, J.D. “Limit of detection: A closer look at the IUPAC definition”. *Analytical Chemistry*, 55(7): 712, 1983
- LOURENÇO, R.A. *Metodologia para Determinação de Biomarcadores Geoquímicos Orgânicos em Sedimentos – Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos, Esteróis e Alquenonas*. São Paulo, Instituto Oceanográfico – USP, 2003. Dissertação de mestrado, 101 p.

- LUNA, A.S. *Química Analítica Ambiental*. Rio de Janeiro, EdUERJ, 2003. p. 164.
- MACDONALD, D.D., IGERSELL, C.G. & BERGER, T.A. "Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems". *Arch. Environm. Contam. Toxicol.*, **39**: 20, 2000.
- MAGI, E.; BIANCO, R.; IANNI, C. & DI CARRO, M. "Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea". *Environmental Pollution*, **119**: 91, 2002.
- MALDONADO, C.; BAYONA, J.M. & BODINEAU, L. "Sources, distribution and water column processes of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the northwestern Black Sea water". *Environ. Sci. Technol.*, 33(16): 2693, 1999.
- MARTINEZ, E.; GROS, M.; LACORTE, S. & BARCELÓ, D. "Simplified procedures for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussel". *Journal of Chromatography A*, **1047**: 181, 2004.
- MARTINS, C.C. *Avaliação da Introdução de Esteróis Fecais e Hidrocarbonetos Marcadores Geoquímicos em Sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica*. São Paulo, Instituto Oceanográfico – USP, 2001. Dissertação de mestrado, 116 p.
- MEDEIROS, P.M.; BÍCEGO, M.C.; CASTELAO, R.M.; DEL ROSSO, C.; FILLMANN, G. & ZAMBONI, A.J. "Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon estuary, Brazil". *Environmental International*, **31**: 77, 2005.
- MENZIE, C.A.; POTOCKI, B.B. & SANTODONATO, J. "Exposure to carcinogenic PAHs in the environment". *Environ. Sci. Technol.*, 26(7): 1728, 1992.
- MOSTAFA, A.R.; BARAKAT, A.O.; QIAN, Y. & WADE, T.L. "Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment of the Western Harbour of Alexandria, Egypt". *J. Soil & Sediment*, 3(3): 173, 2003.
- MOZETO, A.A. *et al.* Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos (CQS): experimentos de campo e laboratório. Relatório Final do Projeto Qualised, 2003a.
- MOZETO, A.A. *et al.* Biodisponibilidade & toxicidade de contaminantes e origem & geocronologia de sedimentos da Represa de Ibirité (MG). Relatório Final do Projeto Ibirité, 2003b.
- MUDROCH, A. & MACKNIGHT, S.D. "Bottom sediment sampling". *IN: Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling*. MUDROCH, A. & MACKNIGHT, S.D. (Eds). 2^a ed. Boca Raton, CRC Press, 1994.

- NETTO, A.D.P.; MOREIRA, J.C.; DIAS, A.E.; ARBILLS, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A.S. & BAREK J. “Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitrados (NHPAS): uma revisão metodológica”. *Química Nova*, 23(6): 765, 2000.
- NISHIGIMA, F.M.; WEBER, R.R. & BÍCEGO, M.C. “Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos e Cananéia, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 42(11): 1064, 2001.
- NOTAR, M.; LESKOVSEK, H. & FAGANELI J. “Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea”. *Marine pollution Bulletin*, 42(1): 36, 2001.
- PEREIRA, J.S. *A Problemática dos Recursos Hídricos em Algumas Bacias Hidrográficas Brasileiras*. Porto Alegre, Instituto de Pesquisas Hidráulicas – UFRGS, 1999. Monografia de qualificação, 26 p.
- QIAO, M.; WANG, C.; HUANG, S.; WANG, D. & WANG, Z. “Composition, sources and potential toxicological significance of PAHs in surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China”. *Environmental International*, **32**: 28, 2006.
- RAND, G.M.; WELLS, P.G. & MCCARRY, L.S. *Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental fate and risk assessment*. 2^a ed., Washington DC., Taylor & Francis, 1995. p. 1125.
- READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J-P.; CATINNI, C. & MEE, L.D. “Petroleum and PAH contaminations of Black Sea”. *Marine pollution Bulletin*, **44**: 48, 2002.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.F. & MELO, L.F.C. “Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos”. *Quim. Nova*, 27(5): 771, 2004.
- SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEN, D.M. *Environmental Organic Chemistry*. Nova Iorque, Wiley, 1991. p. 681.
- SEAGARS, D.J. & GARLICH-MILLER, J. “Organochlorine compounds and aliphatic hydrocarbons in Pacific Walrus Blubber”. *Marine pollution Bulletin*, **43**: 122, 2001.
- SEDNET - European Sediment Research Network. The Sednet Strategy Paper. The opinion of Sednet on environmentally, socially and economically viable sediment management, 2004. Disponível em: <http://www.SedNet.org> . Acessado em 05 de outubro de 2004.
- SILVA, S.M.T. *Avaliação da Contaminação por HPAs Individuais e Totais em Sedimentos do Mesolitoral na Baía de Todos os Santos*. Salvador, Instituto de Química – UFBA, 2002. Dissertação de mestrado, 105 p.

- SILVÉRIO, P.F. *Bases Técnico-Científicas para a Derivação de Valores-Guias de Qualidade de Sedimentos para Metais: Experimentos de Campo e Laboratório*. São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos – USP, 2003. Tese de doutorado, 132 p.
- SIMONEIT, B.R.T. “Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: a review”. *Int. J. Anal. Chem*, **23**: 207, 1986.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J. & NIEMAN, T.A. *Princípios da Análise Instrumental*. 5ª ed. Porto Alegre, Bookman, 2002. p. 836.
- SMEDES, F. & BOER, J. de. “Determination of chlorobiphenyls in sediments – analytical methods”. *Trends in Analytical Chemistry*, 16(9): 503, 1997.
- SOCLO, H.H.; GARRIGUES, P.H. & EWALD, M. “Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas”. *Marine pollution Bulletin*, 40(5): 387, 2000.
- STUMM W. & MORGAN J.J. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3ª ed., New York, Wiley & Sons, 1996. p.1024.
- TAVARES JÚNIOR, M.; PINTO, J.P.; SOUZA, A.L.; SCARMÍNIO, I.S. & SOLCI, M.C. “Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil”. *Atmospheric Environment*, **38**: 5093, 2004.
- THÉ, A.P.G. *Conhecimento Ecológico, Regras de Uso e Manejo Local dos Recursos Naturais na Pesca do Alto-Médio São Francisco, MG*. São Carlos, Centro de Ciências Biológicas e da Saúde – UFSCar, 2003. Tese de doutorado, 194 p.
- THOMPSON, M.; ELLISON, S.L.R.; FAJGELJ, A.; WILLWITTS, P. & ROGER, W. “Harmonised guidelines for use of recovery information in analytical measurement”. *Pure & Appl. Chem.*, 71(2): 337, 1999.
- THORSEN, W.A.; COPE, W.G. & SHEAN, D. “Bioavailability of PAHs: Effects of soot and PAH source”. *Environ. Sci. Technol.*, **38**: 2029, 2004.
- UNEP – United Nations Environment Programme. Regionally based assessment of persistent toxic substances, 2000. Disponível em: <http://www.chem.unep.ch>. Acessado em 15 de março de 2005.
- USDHHS – United States Department of Health and Human Services. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons, 1995. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles>. Acessado em 15 de março de 2005.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. Locating and estimating air emissions from sources of polycyclic organic matter (EPA-454/R-98/014), 1998a. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acessado em 23 de março de 2005.

- USEPA – United States Environmental Protection Agency. Semivolatiles organic compounds by gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS) – Method 8270D, 1998b. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acessado em 07 de junho de 2004.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. Sílica Gel Cleanup – Method 3630C, 1996b. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acessado em 07 de junho de 2004.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. Ultrasonic extraction – Method 3550B, 1996a. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acessado em 07 de junho de 2004.
- VEIGA, I.G. *Avaliação da Origem dos Hidrocarbonetos em Sedimentos Superficiais de Manguezais da Região Norte da Baía de Todos os Santos/ Bahia*. Macaé, Centro de Ciência e Tecnologia – UENF, 2003. Dissertação de mestrado, 205 p.
- VOLKMAN, J.K.; BARRETT, S.M.; BLACKBURN, S.I.; MANSOUR, M.P.; SIKES, E.L. & GELIN, F. “Microalgal biomarkers: a review of recent research development”. *Organic Geochemistry*, **29**: 1163, 1998.
- VOLKMAN, J.K.; HOLDSWORTH, D.G.; NEILL, G.P. & BAVOR JUNIOR, H.J. “Identification of natural, antropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments”. *Sc.Total Environ.*, **112**: 203, 1992
- WAKEHAM, S.G. “Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments”. *Marine Chemistry*, **53**: 187, 1996.
- WANG, Z. & FINGAS, M. “Differentiation of the sources of spilled oil and monitoring of the oil weathering process using gas chromatography-mass spectrometry”. *Journal of Chromatography A*, **712**: 321, 1995.
- WANG, Z.; FINGAS, M. & PAGE, D.S. “Oil spill identification”. *Journal of Chromatography A*, **843**: 369, 1999.
- WENNIG, R.J & INGERSOLL, C.G. Executive summary booklet of a SETAC Pellston workshop: Use of sediment quality guidelines and related tools for the assessment of contaminated sediments, 2002.
- WILD, S.R. & JONES, K.C. “Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget”. *Environmental Pollution*, **88**: 91, 1995.
- WU, Y.; ZHANG, J.; MI, T-Z. & LI, B. “Occurrence of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in core sediments of the Yellow Sea”. *Marine Chemistry*, **76**: 1, 2001.
- YANG, G-P. “Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the south China Sea.” *Environmental Pollution*, **108**: 163, 2000.

- YANG, S.Y.N.; CONNELL, D.W.; HAWKER, D.W. & KAYAL, S.I. “ Polycyclic aromatic hydrocarbons in air, soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway”. *Sci. Total Environ.*, **102**: 229, 1991.
- ZENG, E.Y. & VISTA, C.L. “Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California. 1.Source identification and assessment by composition indices of polycyclic aromatic hydrocarbons”. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16(2): 179, 1997.
- ZHENG, G.J.; MAN, B.K.W.; LAM, J.C.W; LAM, M.H.W. & LAM, P.K.S. “Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of a subtropical coastal wetland”. *Water Research*, **36**: 1457, 2002.
- ZHU, Y.; LIU, H.; CHENG, H.; XI, Z.; LIU, X.. & XU, X. “The distribution and source apportionment of aliphatic hydrocarbons in soils from the outskirts of Beijing”. *Organic Geochemistry*, **36**: 475, 2005.

Citações da Internet:

www.integracao.gov.br/saofrancisco

www.sfrancisco.bio.br

www.hidricos.mg.gov.br

APÊNDICE I – Tratamento das Fases Sólidas

Uma vez que se deseja analisar traços de compostos, todos reagentes empregados necessitam ter alto grau de pureza para que não interfiram nas análises. Para tanto, os reagentes sólidos utilizados foram tratados com a finalidade de eliminar possíveis interferentes orgânicos.

O sulfato de sódio utilizado foi aquecido à temperatura de 400°C por 4 horas, enquanto que a sílica gel (100-200 mesh) foi inicialmente lavada com 50 mL de metanol, seguida de calcinação em mufla por 6 horas à 600°C ⁽¹⁾. Ambos foram guardados em dissecador até o uso, a sílica gel permanece ativada por 3 dias, passado esse tempo era novamente ativa a 130°C por 8 horas em estufa.

¹ TEIXEIRA, S.C.G.; MATHIAS, L. & CANELA, M.C. “Recuperação de sílica gel utilizando processos oxidativos avançados: uma alternativa simples e de baixo custo”. *Quim. Nova*, **26**(6): 931- 933, 2003.

APÊNDICE II – Curvas de Calibração de HPAs

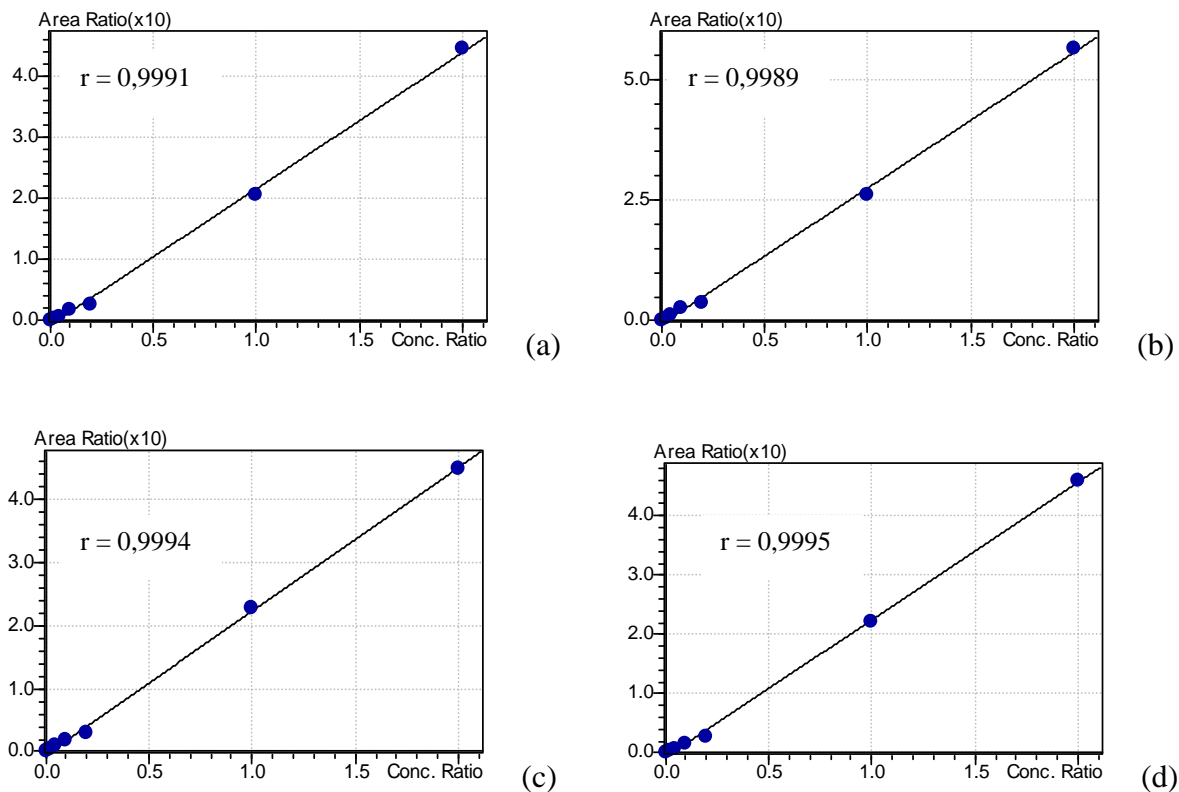


FIGURA 21 - Curvas de calibração dos compostos: (a) naftaleno, (b) fluoranteno, (c) benzo(a)antraceno e (d) indeno(1,2,3-cd)pireno.

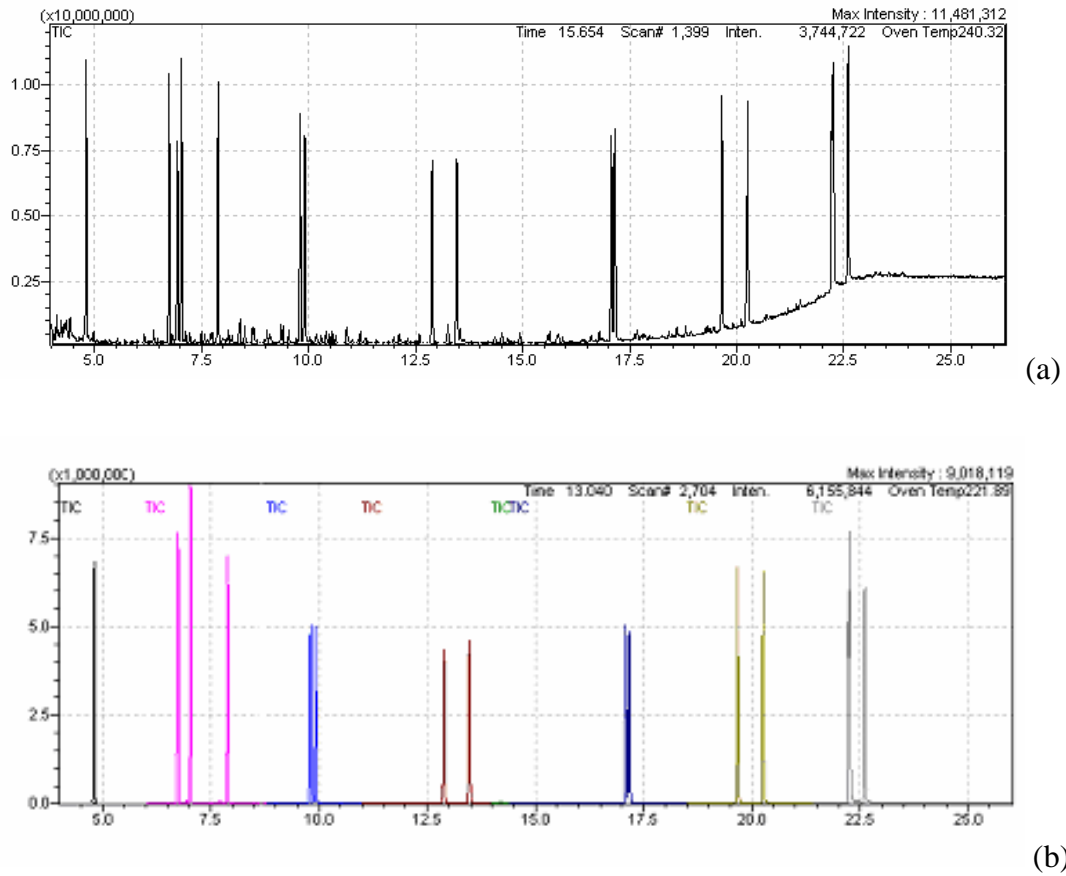
APÊNDICE III – Cromatogramas de Padrões de HPAs

FIGURA 22 - Cromatogramas do padrão de HPAs de 1 ppm no modo: (a) *SCAN* e (b) *SIM*.

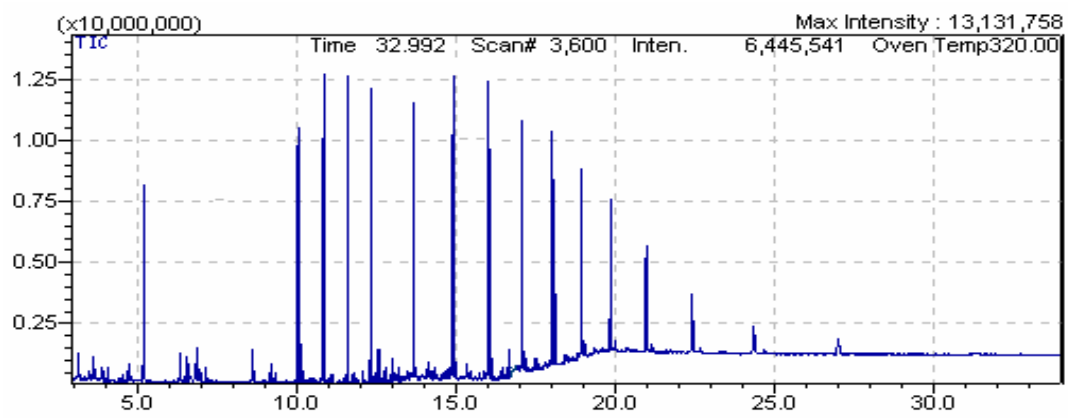
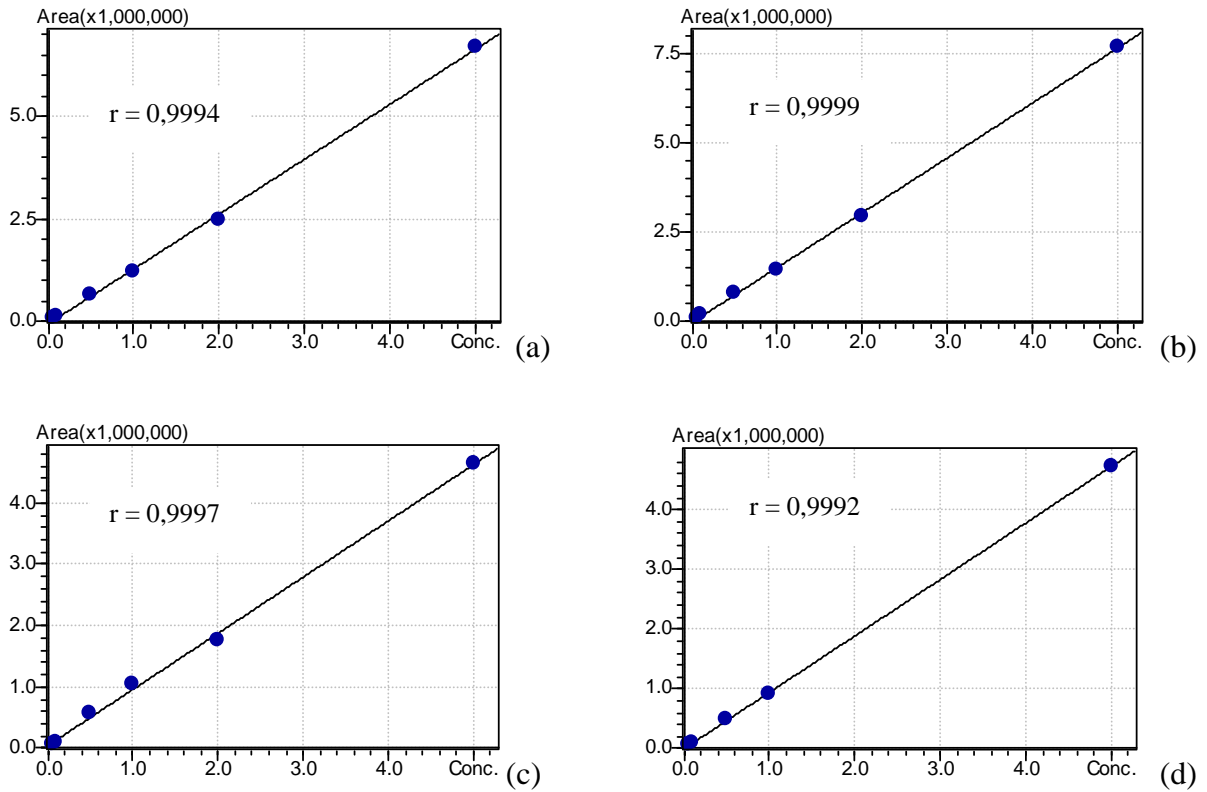


FIGURA 23 - Cromatograma do padrão de *n*-alcanos de 1 ppm obtido em modo *SCAN*.

APÊNDICE IV – Curvas de Calibração de Alcanos

FIGURA 24 - Curvas de calibração dos alcanos: (a) $n\text{-C}_{10}$, (b) $n\text{-C}_{15}$, (c) $n\text{-C}_{22}$ e (d) $n\text{-C}_{32}$.

APÊNDICE V – Limites de Detecção e Quantificação para HPAs

TABELA 21 - Limites de detecção e quantificação para HPAs.

Composto	LD (ng g⁻¹)	LQ (ng g⁻¹)
Naftaleno	0,100	0,300
Aceanftaleno	0,100	0,300
Acenafteno	0,100	0,300
Fluoreno	0,100	0,300
Fenantreno	0,100	0,300
Antraceno	0,100	0,300
Fluoranteno	0,100	0,300
Pireno	0,100	0,300
Benzo(a)antraceno	0,100	0,300
Criseno	0,100	0,300
Benzo(b)fluoranteno	0,100	0,300
Benzo(a)pireno	0,100	0,300
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,100	0,300
Dibenzo(a,h)antraceno	0,100	0,300
Benzo(g,h,i)perileno	0,100	0,300

APÊNDICE VI – Limites de Detecção e Quantificação para Alcanos

TABELA 22 - Limites de detecção e quantificação para alcanos.

Composto	LD (ng g⁻¹)	LQ(ng g⁻¹)
<i>n</i> -C ₁₀	0,008	0,024
<i>n</i> -C ₁₅	0,004	0,014
<i>n</i> -C ₁₆	0,004	0,013
<i>n</i> -C ₁₇	0,004	0,014
Pristano	0,004	0,013
<i>n</i> -C ₁₈	0,002	0,007
Fitano	0,006	0,018
<i>n</i> -C ₂₀	0,004	0,014
<i>n</i> -C ₂₂	0,009	0,029
<i>n</i> -C ₂₄	0,005	0,017
<i>n</i> -C ₂₆	0,004	0,013
<i>n</i> -C ₂₈	0,003	0,008
<i>n</i> -C ₃₀	0,006	0,019
<i>n</i> -C ₃₂	0,006	0,018
<i>n</i> -C ₃₄	0,007	0,021
<i>n</i> -C ₃₆	0,006	0,018
<i>n</i> -C ₃₈	0,007	0,022
<i>n</i> -C ₄₀	0,010	0,031

APÊNDICE VII – Tabelas de Resultados de HPAs

TABELA 23 - Valores de concentração de HPAs nas amostras de sedimento na Represa de Ibirité, em ng g^{-1} de sedimento seco.

COMPOSTO	R1	R2	R3	R4	R5
Naftaleno	18,688	10,149	7,333	6,785	11,392
Aceanftaleno	<i>nd</i>	10,250	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>
Acenafteno	18,542	11,580	<i>nd</i>	<i>nd</i>	11,148
Fluoreno	15,454	9,922	7,269	<i>nd</i>	9,660
Fenantreno	15,979	12,009	6,819	7,245	10,187
Antraceno	20,101	14,416	9,864	8,900	12,960
Fluoranteno	13,607	9,629	6,454	6,794	9,306
Pireno	18,821	12,853	9,621	9,687	13,483
Benzo(a)antraceno	10,033	7,622	4,211	4,757	6,771
Criseno	12,452	8,547	5,579	6,441	8,930
Benzo(b)fluoranteno	13,184	10,123	5,773	6,639	9,133
Benzo(a)pireno	23,626	15,399	9,904	11,985	16,073
Indeno(1,2,3-cd)pireno	7,104	1,320	3,388	4,111	5,356
Dibenzo(a,h)antraceno	14,886	<i>nd</i>	<i>nd</i>	6,413	<i>nd</i>
Benzo(g,h,i)perileno	17,465	12,439	7,337	<i>nd</i>	9,733
TOTAL	219,943	146,257	83,553	79,759	134,131

nd: não detectado

TABELA 24- Valores de concentração de HPAs nas amostras de sedimento nos tributários, em ng g⁻¹ de sedimento seco.

COMPOSTO	P0	P1	P1A	P1B	P1C	P1D	TAB I
Naftaleno	3,680	3,833	45,303	4,452	6,692	13,373	2,140
Aceanftaleno	<i>nd</i>	3,984	<i>nd</i>	<i>nd</i>	6,447	<i>nd</i>	<i>nd</i>
Acenafteno	<i>nd</i>	<i>nd</i>	24,295	<i>nd</i>	<i>nd</i>	4,332	<i>nd</i>
Fluoreno	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	6,011	<i>nd</i>	<i>nd</i>
Fenantreno	7,570	7,578	67,338	5,331	9,719	4,678	2,271
Antraceno	5,657	5,770	42,342	8,475	8,930	4,864	4,218
Fluoranteno	11,383	8,064	90,861	4,791	8,462	6,330	3,979
Pireno	14,434	16,477	129,593	5,952	15,509	7,079	3,336
Benzo(a)antraceno	4,176	4,863	50,650	3,533	5,773	3,353	<i>nd</i>
Criseno	6,520	8,901	88,083	3,232	10,823	3,922	3,780
Benzo(b)fluoranteno	5,290	5,401	53,652	3,559	7,614	4,947	2,264
Benzo(a)pireno	7,015	9,211	97,401	6,423	13,028	7,947	5,043
Indeno(1,2,3-cd)pireno	1,649	2,169	16,896	<i>nd</i>	<i>nd</i>	2,558	2,280
Dibenzo(a,h)antraceno	3,558	3,890	20,288	<i>nd</i>	6,551	3,601	2,150
Benzo(g,h,i)perileno	4,374	5,728	45,908	<i>nd</i>	<i>nd</i>	5,481	3,067
TOTAL	75,305	85,870	772,609	45,749	105,559	72,465	34,529

nd: não detectado

APÊNDICE VIII – Tabelas de Resultados de Alcanos

TABELA 25 - Valores de concentração de alcanos nas amostras de sedimento na Represa de Ibirité, em ng g⁻¹ de sedimento seco.

COMPOSTOS	R1	R2	R3	R4	R5
<i>n</i> -C ₁₀	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>
<i>n</i> -C ₁₁	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>
<i>n</i> -C ₁₂	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>
<i>n</i> -C ₁₃	<LQ	<LQ	<LQ	<i>nd</i>	<i>nd</i>
<i>n</i> -C ₁₄	31,723	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<i>n</i> -C ₁₅	46,470	<LQ	11,942	9,720	<LQ
<i>n</i> -C ₁₆	<i>nd</i>	<LQ	<i>nd</i>	<LQ	<i>nd</i>
<i>n</i> -C ₁₇	189,107	196,563	175,670	684,196	342,402
Pristano	162,298	46,064	151,899	54,349	32,311
<i>n</i> -C ₁₈	<LQ	<LQ	<LQ	2,112	<LQ
Fitano	264,205	164,600	176,841	91,129	89,141
<i>n</i> -C ₁₉	<LQ	10,516	<LQ	<LQ	<LQ
<i>n</i> -C ₂₀	<LQ	14,886	<LQ	3,237	<LQ
<i>n</i> -C ₂₁	45,962	84,440	39,060	17,819	24,033
<i>n</i> -C ₂₂	103,806	168,969	62,400	40,396	47,588
<i>n</i> -C ₂₃	236,038	218,732	84,489	39,074	69,553
<i>n</i> -C ₂₄	155,659	219,302	66,131	39,940	60,608
<i>n</i> -C ₂₅	207,138	173,038	90,958	51,441	76,306
<i>n</i> -C ₂₆	248,733	213,842	122,009	81,056	118,619
<i>n</i> -C ₂₇	394,709	261,297	200,434	149,236	171,622
<i>n</i> -C ₂₈	477,900	331,743	226,490	241,865	196,199
<i>n</i> -C ₂₉	668,590	441,399	366,799	369,774	331,535
<i>n</i> -C ₃₀	512,485	328,032	293,828	331,281	242,438
<i>n</i> -C ₃₁	493,707	365,017	339,354	345,154	328,305
<i>n</i> -C ₃₂	316,791	215,433	183,014	220,185	199,523
<i>n</i> -C ₃₃	296,084	176,311	174,838	180,435	186,718
<i>n</i> -C ₃₄	140,957	110,664	63,997	87,306	113,219
<i>n</i> -C ₃₅	149,756	93,914	69,985	70,053	86,107
<i>n</i> -C ₃₆	81,367	57,762	34,505	41,246	55,332
<i>n</i> -C ₃₇	<i>nd</i>	56,980	37,860	38,798	53,228
<i>n</i> -C ₃₈	71,567	47,308	29,386	35,700	38,883
<i>n</i> -C ₃₉	<i>nd</i>	47,019	<i>nd</i>	30,049	42,515
<i>n</i> -C ₄₀	<i>nd</i>	<i>nd</i>	36,690	34,512	54,587
TOTAL	4868,548	3833,166	2709,840	3144,586	2839,322

nd: não detectado

TABELA 26 - Valores de concentração de alcanos nas amostras de sedimento nos tributários, em ng g⁻¹ de sedimento seco.

COMPOSTOS	P0	P1	P1A	P1B	P1C	P1D	TAB I
<i>n</i> -C ₁₀	45,243	28,480	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	19,693	10,402
<i>n</i> -C ₁₁	109,605	56,067	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	66,196	63,377
<i>n</i> -C ₁₂	17,565	16,11	<i>nd</i>	16,594	<i>nd</i>	14,074	9,483
<i>n</i> -C ₁₃	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<i>n</i> -C ₁₄	7,148	29,56	<LQ	32,079	18,742	7,762	28,294
<i>n</i> -C ₁₅	11,268	28,53	39,825	47,104	96,278	15,514	50,747
<i>n</i> -C ₁₆	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,558
<i>n</i> -C ₁₇	3,081	6,069	0,799	30,466	103,270	10,121	1,136
Pristano	43,108	31,602	682,765	21,526	226,360	14,877	10,482
<i>n</i> -C ₁₈	1,285	2,771	<LQ	1,858	16,644	4,186	0,660
Fitano	52,580	71,679	649,851	41,324	217,691	50,286	3,522
<i>n</i> -C ₁₉	5,049	2,091	5,289	0,957	35,379	4,848	2,294
<i>n</i> -C ₂₀	6,344	4,394	31,507	1,337	16,185	7,665	3,364
<i>n</i> -C ₂₁	2,805	1,603	<LQ	1,442	14,956	2,207	7,845
<i>n</i> -C ₂₂	25,423	23,917	103,278	18,415	63,739	9,776	25,268
<i>n</i> -C ₂₃	34,519	31,965	78,094	28,257	52,572	16,822	34,632
<i>n</i> -C ₂₄	36,009	64,001	105,365	25,654	46,394	16,858	55,078
<i>n</i> -C ₂₅	55,743	50,612	58,695	49,359	113,154	29,558	52,296
<i>n</i> -C ₂₆	73,584	83,362	105,558	76,155	124,963	47,882	85,756
<i>n</i> -C ₂₇	97,588	85,589	89,755	106,115	203,332	79,009	189,765
<i>n</i> -C ₂₈	157,234	156,748	200,814	182,646	282,788	126,602	108,717
<i>n</i> -C ₂₉	209,023	184,413	259,015	271,539	478,404	196,883	293,879
<i>n</i> -C ₃₀	177,444	176,181	239,940	230,607	420,038	183,982	146,508
<i>n</i> -C ₃₁	51,071	139,519	288,646	267,961	454,052	174,932	216,655
<i>n</i> -C ₃₂	86,769	89,742	166,771	121,924	243,177	97,652	59,031
<i>n</i> -C ₃₃	84,998	85,273	205,155	121,924	283,229	79,792	53,802
<i>n</i> -C ₃₄	28,544	33,031	145,004	58,021	173,205	25,759	24,750
<i>n</i> -C ₃₅	19,981	23,594	107,610	50,984	120,125	25,227	14,552
<i>n</i> -C ₃₆	18,083	19,009	80,688	28,703	63,277	16,516	19,757
<i>n</i> -C ₃₇	<i>nd</i>	20,009	<i>nd</i>	<i>nd</i>	54,538	<i>nd</i>	17,090
<i>n</i> -C ₃₈	15,591	21,177	83,529	22,970	44,625	16,816	14,238
<i>n</i> -C ₃₉	<i>nd</i>	16,250	<i>nd</i>	<i>nd</i>	30,485	<i>nd</i>	14,248
<i>n</i> -C ₄₀	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	42,739	<i>nd</i>	<i>nd</i>
TOTAL	1380,997	1480,069	2395,338	1793,072	3596,291	1296,333	1606,182

nd: não detectado

APÊNDICE IX – Cromatogramas

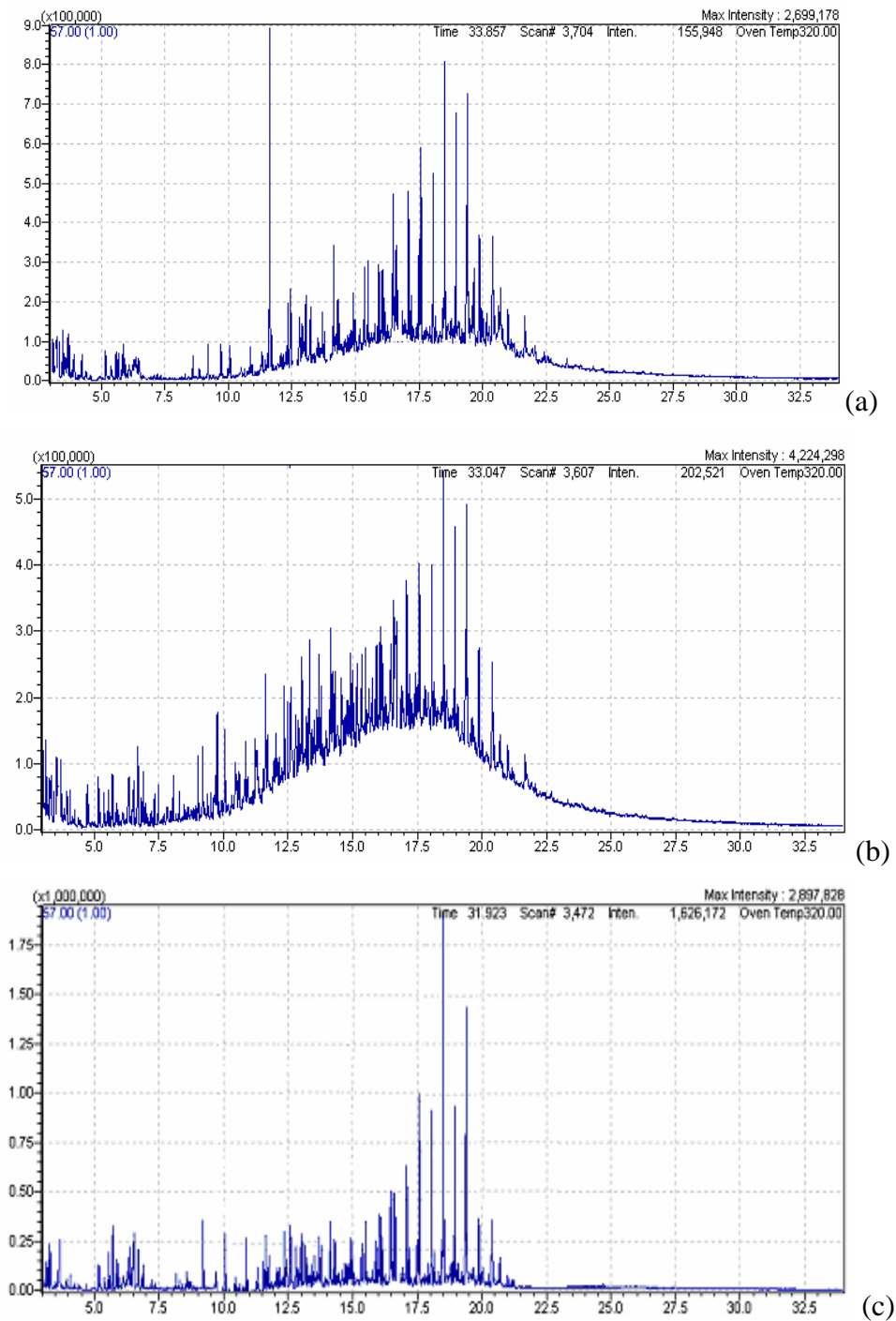


FIGURA 25- Cromatogramas das amostras de sedimento de Ibirité: (a) R5, (b) P1A e (c) TABI.