

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

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE UM CÓRREGO URBANO COM  
RELAÇÃO ÀS ESPÉCIES METÁLICAS E HIDROCARBONETOS  
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)**

**Leidy Rocío Niño Camacho\***

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do título  
de MESTRE EM QUÍMICA, área de  
concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

**Orientador: *Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini***

**\* bolsista CAPES**

São Carlos - SP  
2012

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

N716aq

Niño Camacho, Leidy Rocío.

Avaliação da qualidade de um córrego urbano com relação às espécies metálicas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) / Leidy Rocío Niño Camacho. -- São Carlos : UFSCar, 2012.  
78 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Química analítica. 2. Química ambiental. 3. Metais. 4. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 5. Águas urbanas. 6. Sedimentos. I. Título.

CDD: 543 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Mestrado Acadêmico**

---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de mestrado acadêmico da candidata **Leidy Rocio Niño Camacho**, realizada em 16 de fevereiro de 2012:*



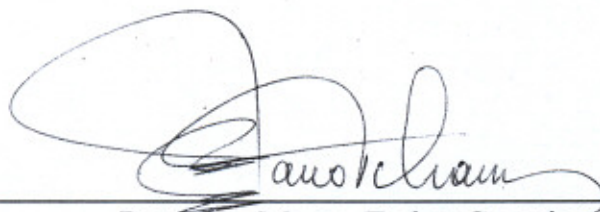
---

Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini



---

Prof. Dr. Frederico Yuri Hanai



---

Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

*A mis padres Antonio y Marina a quienes les debo lo que soy.  
A mi abuelito Gerardo Camacho (In memoriam) hombre noble y ejemplar.*

## **Agradecimentos**

Ao professor Pedro Sergio Fadini, por seu aceite na orientação de meu trabalho de mestrado, pela confiança depositada em mim e principalmente por todo seu apoio tanto na parte acadêmica como pessoal.

Ao professor Antonio Aparecido Mozeto, por abrir as portas do seu laboratório para desenvolver meu projeto de pesquisa, por sua orientação e acompanhamento no meu processo de formação.

Ao Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (LBGqA) e todo seu pessoal pelo agradável ambiente de trabalho e seus valiosos aportes na realização do meu trabalho, principalmente ao Dr. Ronaldo Torres por sua grande colaboração nas análises de HPAs. A Alessandra Fernandes por sua ajuda na parte experimental do projeto e sua amizade, a André Carvalho nas análises de SVA e, em geral, aos demais que brindaram sua amizade no laboratório: Thaís, Bianca, Diana, Aline, Ana Paula, Cássia e Henrique.

Ao Prof. Edenir R. Pereira Filho e laboratório GAIA da UFSCar pelas determinações dos metais e ao Dr. Marcos do Nascimento pela colaboração nas medições de mercúrio em sedimentos no laboratório de Poços de Caldas (LAPOC) da Comissão Nacional de Energia Nuclear- CNEN.

Aos integrantes da banca examinadora, pelo tempo dedicado para a revisão da minha dissertação e defesa.

Um agradecimento especial ao Prof. Luiz Carlos Gomide, que como coordenador do programa, me propiciou condições de participar do processo seletivo do programa de pós-graduação e muito colaborou após a minha chegada ao Brasil. Agradeço também por sua confiança e amizade.

Ao Asdrubal Lozada, por caminhar juntos durante esta etapa e por fazer-me parte da sua vida (Ab Imo Pectore).

A minha família, principalmente meus pais por que a eles devo tudo o que sou, por que com muito esforço me formaram tanto profissional como pessoalmente. A meu irmão e meu sobrinho que sei torcem por meu sucesso, a minha tia Edelmira e meus primos Mary e Enrique.

Às pessoas especiais que foram encontradas no caminho: ao Diego eu só tenho que agradecer por você existir em minha vida. Agradeço a companhia em muitos momentos de meus amigos Claudia, Adriana, Jenny, Jorge, Juan Pablo e Julio. E desde a distância aos amigos que tem estado presentes: Liliana, Leidy M., Sandra, Sonia Milena, Mayra, Oscar, Carlos.

Ao Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação da UFSCar e Universidade Federal de São Carlos.

Ao Brasil e seu povo por abrir-me as portas com sua cordialidade e alegria.

A Capes pelo fomento à pesquisa e pela bolsa.

## LISTA DE ABREVIATURAS

- AcetI - Acenaftileno
- Acet - Acenafteno
- Ant - Antraceno
- BaA - Benzo[a]antraceno
- BaP - Benzo[a]pireno
- BbF - Benzo[b]fluoranteno
- BghiP - Benzo[g,h,i]perileno
- BkF - Benzo[k]fluoranteno
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
- CIIAGRO - Centro integrado de informações agrometeorológicas
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- Cri - Criseno
- CVAFS - *Cold vapor atomic fluorescence spectrometry* ou espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio.
- DahA - Dibenzo[a,h]antraceno
- DMA - Direct Mercury Analyser, analisador direto de mercúrio
- EIS - Eletrodo íon-seletivo
- FAAS - *Flame atomic absorption spectrometry* ou espectrometria de absorção atômica por chama
- Fen - Fenantreno
- Flu - Fluoreno
- Flut - Fluoranteno
- CG/MS - Cromatografia gasosa/espectrometria de massas
- HPAs - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia Estatística
- InP - Indeno[1,2,3-cd]pireno
- LD - Limite de detecção
- LQ - Limite de quantificação
- MES - Metais extraídos simultaneamente
- Naf - Naftaleno
- ONU - Organização das nações unidas
- PEAD - polietileno de alta densidade
- PET - Tereftalato de polietileno
- PC - *Principal component* ou componente principal
- PCA - *Principal component analysis* ou análise de componentes principais
- PCJ - Bacia hidrográfica dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá
- PEL - *Probable effects level* ou nível provável de efeitos
- Pir - Pireno
- PPI - Perda por ignição
- SAOB - *Standard antioxidant buffer* ou tampão antioxidante padrão
- SIM - Monitoramento do íon seletivo
- SVA - Sulfetos volatilizáveis por acidificação
- TEL - *threshold effect level* ou nível limiar de efeitos
- VGQS - valores guias da qualidade de sedimento, em inglês: SQGs “Sediment Quality Quidelines”
- USEPA - United States Environmental Protection Agency ou agência de proteção ambiental norte-americana.

## LISTA DE TABELAS

	<b>Pg.</b>
TABELA 2.1 - Propriedades físico-químicas de alguns compostos de mercúrio.....	11
TABELA 2.2 - Propriedades físico-químicas dos HPAs.....	23
TABELA 3.1 - Variação da sensibilidade do EIS S <sup>-2</sup> para sulfetos em função da temperatura.....	37
TABELA 3.2 - Condições experimentais utilizadas para as determinações dos metais disponíveis e MES por espectrometria de absorção atômica por chama.....	38
TABELA 3.3 - Tempos de retenção e fragmentos de massa característicos para cada HPA.....	41
TABELA 3.4 - Parâmetros cromatográficos.....	41
TABELA 4.1 - Caracterização do sedimento.....	51
TABELA 4.2 - Teste de recuperação sistema extrator/eletrodo para sulfetos.....	53
TABELA 4.3 - Concentrações de MES (peso seco) e porcentagem de contribuição.....	54
TABELA 4.4 - Resultados de SVA.....	55
TABELA 4.5 - Concentrações de metais (em mg kg <sup>-1</sup> peso seco) potencialmente disponíveis no sedimento nas quatro campanhas de coleta.....	58
TABELA 4.6 - Pesos das variáveis nos dois componentes principais da PCA do sedimento.....	60
TABELA 4.7 - % Recuperação dos 16 HPAs.....	61
TABELA 4.8 - Pesos das variáveis nos dois componentes principais da PCA de HPAs.....	67



## LISTA DE FIGURAS

	Pg.
FIGURA 2.1 - Proporção de municípios com ocorrência de poluição do recurso água, segundo classes de tamanho da população dos municípios e Grandes Regiões - 2002.....	6
FIGURA 2.2 - Proporção de municípios com ocorrência de poluição do recurso água, por tipo de causas mais apontadas, segundo Grandes Regiões – 2002.....	7
FIGURA 2.3 - Ciclo do Mercúrio e interações entre compartimentos.....	13
FIGURA 2.4 - Concentração de mercúrio total e seus compostos em algumas amostras biológicas e ambientais.....	15
FIGURA 2.5 - Os 16 HPAs prioritários em estudos ambientais de acordo com USEPA.....	22
FIGURA 3.1 - Bacias Hidrográficas do Estado de São Paulo, com ressaltado para a Bacia do rio Jundiá, à qual pertence o município de Indaiatuba.....	26
FIGURA 3.2 - Pontos de coleta foto aérea do Córrego do Barnabé, cidade de Indaiatuba-SP (EMPLASA, 2009).....	26
FIGURA 3.3 - Ponto 1, início com o contato urbano.....	27
FIGURA 3.4 - Ponto 2, região de urbanização e captação de água.....	27
FIGURA 3.5 - Ponto 3, região da foz.....	28
FIGURA 3.6 - Sistema extrator do mercúrio total da água.....	30
FIGURA 3.7 - Sistema de detecção: Espectrômetro de fluorescência atômica do vapor frio de mercúrio.....	32
FIGURA 3.8 - a) Dessorção térmica do mercúrio, b) Coluna de quartzo.....	32
FIGURA 3.9 - Montagem para extração de SVA e MES.....	34
FIGURA 3.10 - Determinação potenciométrica de SVA.....	35
FIGURA 3.11 - Filtração de extratos de HPAs.....	39
FIGURA 3.12 - Montagem de clean-up.....	40
FIGURA 4.1 - Variação do pH durante os meses de coleta entre junho/2010 a junho/2011.....	46

FIGURA 4.2 - Variação da turbidez durante os meses de coleta entre junho/2010 e junho/2011.....	47
FIGURA 4.3 - Sólidos totais suspendidos entre junho/2010 e junho/2011...	48
FIGURA 4.4 - Sólidos volatilizáveis entre junho/2010 e junho/2011.....	48
FIGURA 4.5 - Mercúrio total na água nos três pontos de coleta durante abril/2010 a junho//2011.....	49
FIGURA 4.6 - Pluviosidade da região de Indaiatuba-SP, entre Abril/2010 e Junho/2011.....	49
FIGURA 4.7 - Foto dos três tipos de sedimento.....	51
FIGURA 4.8 - Mercúrio total no sedimento entre setembro/2010 e junho/2011.....	52
FIGURA 4.9 - Relação entre mercúrio total no sedimento e matéria orgânica expressada como PPI (%).....	52
FIGURA 4.10 - Resposta do eletrodo íon seletivo para sulfetos.....	53
FIGURA 4.11 - Variação de SVA e $\Sigma$ MES nos três pontos de coleta entre setembro/2010 e Junho/2011.....	56
FIGURA 4.12 - Disponibilidade de metais, $\Sigma$ MES-SVA, valores > 0 maior disponibilidade de metais para a coluna de água.....	56
FIGURA 4.13 - Linha amarela: resultado para o Ni dos metais potencialmente biodisponíveis nas quatro campanhas de coleta, linha vermelha: TEL para o Ni, linha azul: PEL para o Ni.....	58
FIGURA 4.14 - Linha violeta: resultado para o Ni dos metais potencialmente biodisponíveis nas quatro campanhas de coleta, linha vermelha: TEL para o Zn, linha azul: PEL para o Zn.....	59
FIGURA 4.15 – Scores PCA sedimento.....	61
FIGURA 4.16 – Loadings PCA sedimento.....	61
FIGURA 4.17 - Concentração de HPAs total nos três pontos de coleta entre setembro/2010 e junho/2011.....	63

FIGURA 4.18 - Resultados de HPA ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ em peso seco) nas quatro campanhas de coleta a) setembro/2010, b) novembro/2010, c) março/2011, d) junho/2011.....	64
FIGURA 4.19 - Perfil dos 16 HPAs na gasolina (MARR et al., 1999).....	65
FIGURA 4.20 - Distribuição de HPAs de 2-, 3-, 4-, 5- e -6 anéis em três pontos de sedimento superficial de um córrego urbano, entre setembro/2010 e junho/2011.....	66
FIGURA 4.21 - Scores PCA HPAs.....	68
FIGURA 4.22 - Loadings PCA HPAs.....	69

## RESUMO

---

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE UM CÓRREGO URBANO COM RELAÇÃO ÀS ESPÉCIES METÁLICAS E HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA). Frente ao crescente quadro de escassez hídrica, tem sido freqüente o uso de águas do meio urbano para fins de abastecimento público. Tais águas são sujeitas às fontes localizadas de contaminações, e também a diversas fontes difusas, como deposição atmosférica de longa distância, emissões veiculares e diferentes tipos de resíduos lançados em quintais, ruas e calçadas, que acabam por ser arrastados pelo escoamento superficial até os corpos hídricos urbanos. Neste trabalho foi conduzida uma investigação acerca da presença de mercúrio total, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, metais potencialmente tóxicos e sulfetos volatilizáveis por acidificação na Bacia Hidrográfica do Córrego Barnabé, buscando indicadores de impactos em um corpo aquático localizado na zona urbana da cidade de Indaiatuba-SP, cujas águas são captadas para o abastecimento de cerca de 40.000 pessoas. Foram monitorados três pontos do córrego: início do contato com a zona urbana, região da captação de água e proximidades da foz. As amostras de água foram coletadas mensalmente, e as amostras de sedimento trimestralmente, no período compreendido entre Abril/2010 e Junho/2011. As maiores concentrações de mercúrio na água foram observadas nos períodos em que as chuvas interromperam o período de estiagem, devido ao escoamento superficial das águas contendo o material depositado por fontes difusas no meio urbano durante o período seco. O ponto próximo à captação de água foi o que apresentou as maiores concentrações de SVA e HPAs total. As maiores concentrações de metais foram registradas nas amostras de setembro/10 e junho/11, também nas amostras de setembro/11 foram encontradas altas concentrações de HPAs de baixa massa molar (naftaleno, acenafteno, acenaftileno e fluoreno), de origem petrogênica. Tais valores são resultado do aporte do material trazido pelo escoamento superficial ocorrido no início do período chuvoso, que sucedeu a estação seca. Mesmo que em geral, os resultados tenham mostrado níveis normais nos indicadores de impacto avaliados, é denotada uma vulnerabilidade hídrica neste tipo de opção como abastecimento, sendo cabível uma consideração no gerenciamento hídrico, como a interrupção da captação principalmente em ocasiões de chuvas intensas após períodos de estiagem.

**Palavras-chave:** Espécies metálicas, HPA, águas urbanas, sedimento, SVA-MES.

## ABSTRACT

---

QUALITY ASSESSMENT OF AN URBAN STREAM RESPECT TO METAL SPECIES AND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAH). Frequent use of urban waters for public supply has been increased, due to reduction of water resources suitable for human consumption. These waters are exposed to point and non-point sources of pollution, such as, atmospheric deposition, vehicle emissions and different types of waste thrown into streets and sidewalks. With storm water events, various toxic compounds are carried by surface run-off, reaching finally, into water bodies within the city. The goal of this research was to evaluate the presence of total mercury, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), heavy metals potentially toxic and acid volatile sulfide (AVS) in the hydrographic basin of Stream Barnabé. Searching environmental impact indicators on an aquatic system located at urban area of Indaiatuba, this water is captured to supply about 40.000 persons. Three points of stream were monitored, close to source, to water intake and to outfall. Water samples were collected monthly and sediments samples quarterly, between april/2010 and junho/2011. The results showed that the highest concentrations of mercury in water were observed during periods when rain interrupted the drought, due to runoff of water containing the material deposited for non-point sources in urban areas during the dry. The point next to water intake presented the highest concentrations of total-HPAs and AVS. We found that the maximums concentrations of metals were reported in setembro/2010 and junho/2011 samples and also setembro/2011 samples it found high concentrations of low molecular weight PHAs (naphthalene, acenaphthene, acenaphthylene and nitrobenzene) of source petrogenico. These values were due to superficial water's flux with material deposited by non-point sources, accumulated during the dry season. Even though the results have shown normal impact indicators evaluated, it was denoted a vulnerability in this type of supply option, this requires an appropriate consideration in water management, such as interruption of supply, especially in times of heavy rainfall after periods of drought.

**Keywords:** Metal species, PAHs, urban water, sediment, AVS-SEM.

## SUMÁRIO

	<b>Pg.</b>
<b>INTRODUÇÃO</b>	1
<b>CAPITULO 1 - OBJETIVOS</b>	4
1.1 - Objetivo geral	4
1.2 - Objetivos específicos	4
<b>CAPITULO 2 - CONTEXTO GERAL</b>	5
2.1 - Águas do meio urbano e problemáticas ambientais	5
2.2 – Sedimentos	8
2.3 - O Mercúrio	10
2.5 - Metais no ambiente (Cu, Cd, Pb, Ni e Zn)	16
2.6 - Sulfetos Volatilizáveis por Ácidos (SVA) e Metais extraídos simultaneamente (MES)	18
2.7 - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	20
<b>CAPITULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS</b>	24
3.1 - Área de Estudo	24
3.2 - Local e coleta de amostras	25
3.3 - Amostragem e conservação das amostras de sedimento	28
3.4 - Determinação de mercúrio total	28
3.4.1 - Amostragem e conservação das amostras de água	28
3.4.2 - Extração e pré-concentração das amostras de água	28
3.4.3 - Espectroscopia de Fluorescência atômica de vapor frio	30
3.4.4 – Determinação de mercúrio do sedimento por Espectrofotometria de absorção atômica por amalgamação com ouro	33
3.5 - Determinações de Sulfetos Volatilizáveis por Ácidos (SVA) e Metais Extraídos Simultaneamente (MES)	34
3.5.1 - Extração de SVA e MES do sedimento	34
3.5.2 - Medição de SVA por potenciometria com adição de padrões	35
3.6 - Extração de metais potencialmente biodisponíveis em sedimentos	37

3.7 - Quantificação de metais potencialmente biodisponíveis e de MES por espectrometria de absorção atômica em chama	38
3.8 - Análises de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)	38
3.8.1 - Extração de HPAs do sedimento	38
3.8.2 - "Clean up" dos extratos	39
3.8.3 - Quantificação de HPAs por GC/MS	40
3.8.4 - Controle de qualidade	41
3.9 - Medições de outros parâmetros da água e dos sedimentos	42
3.9.1 - pH e Turbidez	42
3.9.2 - Sólidos totais e sólidos volatilizáveis	42
3.9.3 - Porcentagem de umidade e perda por ignição dos sedimentos	43
3.9.4 - Granulometria	43
3.10 - Análise estatística dos dados	43
3.11 - Análise multivariada de dados ambientais	44
<b>CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	46
4.1 - Água	46
4.1.1 - Variáveis físico-químicas	46
4.1.2 - Mercúrio total	48
4.2 - Sedimento	50
4.2.1 - Análise granulométrica e conteúdo de matéria orgânica	50
4.2.2 - Mercúrio total em sedimento	51
4.3 - Sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES)	52
4.3.1 - Resposta do eletrodo e testes de recuperação	52
4.3.2 - Relação entre SVA e MES	53
4.4 - Metais potencialmente biodisponíveis	57
4.5 - Análise multivariado das variáveis do sedimento	59
4.6 - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	61
4.6.1 - Testes de Recuperação	61
4.6.2 - Concentrações de HPAs total	62
4.6.3 - Resultados das quatro campanhas	63
4.6.4 - Distribuição molecular dos HPAs	65
4.6.5 - Análise de componentes principais dos HPA	67

<b>CAPITULO 5 - CONCLUSÕES</b>	70
Referências bibliográficas	72
<b>APÊNCICES</b>	i
Apêndice I	i
Apêndice II	iv
Apêndice III	v
Apêndice IV	vi
Apêndice V	xii
Apêndice VI	xv
Apêndice VII	xvi



## INTRODUÇÃO

---

A água é uma substância facilmente contaminável. Seus usos múltiplos provocam o freqüente contato com compostos que ocasionam a perda de suas características originais. Dentre as principais atividades que poluem a água se encontram a indústria, a agricultura, os usos urbanos e domésticos. A contaminação doméstica se deve dentre outras principalmente à geração de esgotos que além das suas características tradicionais agrega um crescente número de novas moléculas, provenientes de produtos de limpeza, higiene pessoal e fármacos, dentre outros. A contaminação urbana se deve ao uso da água para a limpeza pública e chuvas que ocasionam o escoamento superficial e o arraste de material proveniente do intemperismo de construções e deposições em solo, proveniente de desgastes de automóveis, vazamentos de óleos lubrificantes, resíduos de emissões automotivas, defensivos utilizados em praças e jardins, resíduos de emissões atmosféricas de indústria localizadas nas proximidades e nos próprios centros urbanos, dentre outros.

Existem diversos tipos de produtos que podem contaminar a água, diferentes substâncias químicas tóxicas. Dentre estes podem ser citados mercúrio, arsênio, cromo, chumbo, níquel, cádmio e zinco, já que possuem a propriedade de interagir de forma deletéria com a cadeia alimentar. O mercúrio é um metal que forma espécies químicas muito tóxicas, e até a década de 1980 era freqüente o uso do mercúrio em diversos utensílios domésticos, como nos termômetros. Estudos toxicológicos têm demonstrado que o mercúrio freqüentemente é bioacumulado em organismos expostos, sendo que especialmente como metil-mercúrio (MeHg) causa problemas ao sistema nervoso central. Há registros deste metal ter sido o responsável por deformações fatais em humanos, envenenamento e até a morte, como o acontecido na Baía de Minamata, entre 1932 e 1968, no Japão, onde 2252 pessoas foram afetadas e 1403 morreram devido ao fato de que uma indústria química lançou durante décadas, resíduos com mercúrio nesta baía. (KUDO e MIYAHARA, 1991; WANG et al., 2004).

A principal limitação para que as entidades governamentais controlem as emissões de metais nos corpos de água é a falta de sensibilidade adequada de métodos analíticos comumente utilizados. Como exemplo, a técnica de absorção

atômica do vapor frio para a detecção de mercúrio, que é relativamente popular, e apresenta um limite de detecção muitas vezes mais elevado do que as concentrações típicas de Hg em águas. Soma-se a isto, o fato de que os teores máximos legalmente aceitáveis de alguns metais são altos. A Resolução CONAMA 357/05 estabelece que o valor máximo de concentração de mercúrio é de 0,2 µg/L para águas doces, contudo, sabe-se pela literatura que valores menores do que este preconizado pela legislação, já podem causar efeitos adversos à biota e ao homem, enquanto que valores da ordem de 0,2 µg/L ou 200 ng/L são raramente observados, mesmo que em águas severamente contaminadas.

Dentre os compostos orgânicos indicadores de impacto antropogênico encontram-se os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs); um grupo de compostos classificados pela agência de proteção ambiental norte-americana (USEPA) dentre a lista de poluentes prioritários, eles são compostos persistentes no ambiente e geralmente podem gerar efeitos adversos sobre a saúde humana, como carcinogenicidade e mutagenicidade (ATSDR, 1996). Os HPAs são principalmente produzidos pela combustão incompleta de material orgânico, especialmente combustível fóssil e seus subprodutos. Eles podem ser aportados no ambiente aquático mediante arraste do material depositado a partir das emissões veiculares e industriais, dentre outras fontes (BOEHM, 2006).

Neste estudo foram avaliados diferentes parâmetros da qualidade, tanto na água como nos sedimentos do Córrego Barnabé, localizado na cidade de Indaiatuba-SP. Tal corpo hídrico é uma importante fonte de água de abastecimento para a região, mas recebe uma carga poluidora ao longo de seus 11 km de extensão, uma vez que a cidade tem experimentado um grande crescimento populacional e industrial nos últimos anos.

A qualidade da água foi avaliada em relação às concentrações de espécies metálicas como é o mercúrio total na água superficial e nos sedimentos, bem como monitoramento de outras variáveis físico-químicas na água como o pH, turbidez, sólidos totais e sólidos volatilizáveis. Como um estudo ecológico mais integral se realizou uma avaliação da qualidade dos sedimentos do córrego, determinando HPAs, algumas espécies metálicas (cádmio, cobre, chumbo, níquel e zinco), os sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e os metais extraídos

simultaneamente (MES). Os parâmetros MES e SVA permitem uma avaliação da possibilidade de retenção de metais na fase sólida, na forma de sulfetos, o que pode reduzir a biodisponibilidade de tais metais.

Enfocou-se nestes parâmetros devido à toxicidade que apresentam, tanto os metais como os HPAs, e também por que são indicadores de impacto antrópico. Adicionalmente buscou-se investigar a variação sazonal e a avaliação de fontes difusas de contaminação das diversas variáveis monitoradas, mediante o uso de ferramentas quimiométricas.

## CAPITULO 1 - OBJETIVOS

---

### 1.1 - Objetivo geral

- ▶ Avaliar a qualidade de um córrego urbano usado como abastecimento, em relação a espécies metálicas tóxicas e à distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos potencialmente cancerígenos, variáveis usadas também, como indicadores de impacto antropogênico.

### 1.2 - Objetivos específicos

- ▶ Avaliar os aportes antropogênicos num córrego urbano mediante as determinações dos teores de mercúrio total na água e nos sedimentos, um metal com alto potencial tóxico ainda a baixas concentrações devido a que apresenta propriedades de bioacumulação e biomagnificação;
- ▶ Avaliar o potencial tóxico de metais bivalentes em relação às fases ligantes como os sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e a valores guia internacionais da qualidade de sedimentos;
- ▶ Estudar a distribuição de 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) integrantes da lista de contaminantes prioritários estabelecida pela USEPA por sua toxicidade e potencial cancerígeno, nos sedimentos de um córrego urbano, como análise complementar de um corpo aquático lótico.
- ▶ Analisar outras variáveis físico-químicas da água (pH, turbidez, sólidos suspensos totais e volatilizáveis), e caracterização dos sedimentos (conteúdo orgânico, granulométrica) como estudo complementar da qualidade do córrego urbano.

## **CAPITULO 2 CONTEXTO GERAL**

---

### **2.1 – Águas do meio urbano e problemáticas ambientais**

Atualmente, o uso de águas do meio urbano para o abastecimento público está sendo considerado como alternativa, mediante a escassez dos recursos hídricos. A população urbana em algumas regiões está crescendo a um ritmo acelerado, e simultaneamente, as fontes de abastecimento de água estão diminuindo sua oferta, ou, as fontes que permanecem constantes em quantidade, apresentam um descenso na qualidade. O crescimento populacional leva na maioria dos casos a mudanças significativas nas propriedades físicas e químicas da superfície terrestre (NIEMCZYNOWICZ, 1999).

Em 1950, 29% da população mundial ocupava áreas urbanas. Em 2010 este número chegou a 50%, sendo que em muitos países a população tem larga predominância, tal como no Brasil onde 86,5% da população reside nas cidades (UNITED NATIONS, 2008). O desenvolvimento urbano brasileiro concentra-se em regiões metropolitanas, nas capitais dos estados e nas cidades de maior importância nas economias regionais. A tendência do mundo tornar-se cada vez mais urbano o qual tem alterado a qualidade dos recursos hídricos e mudado os padrões de consumo.

Num estudo realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia Estatística (IBGE) em 2002 (FIGURA 2.1), foi reportada uma maior poluição da água por parte dos municípios com maior porte populacional, e entre regiões pode-se observar que 45% dos municípios da região sul e 43% dos municípios da Região Sudeste apresentaram informes sobre a poluição do recurso hídrico, onde se tem concentrada uma alta população do país (IBGE, 2005).

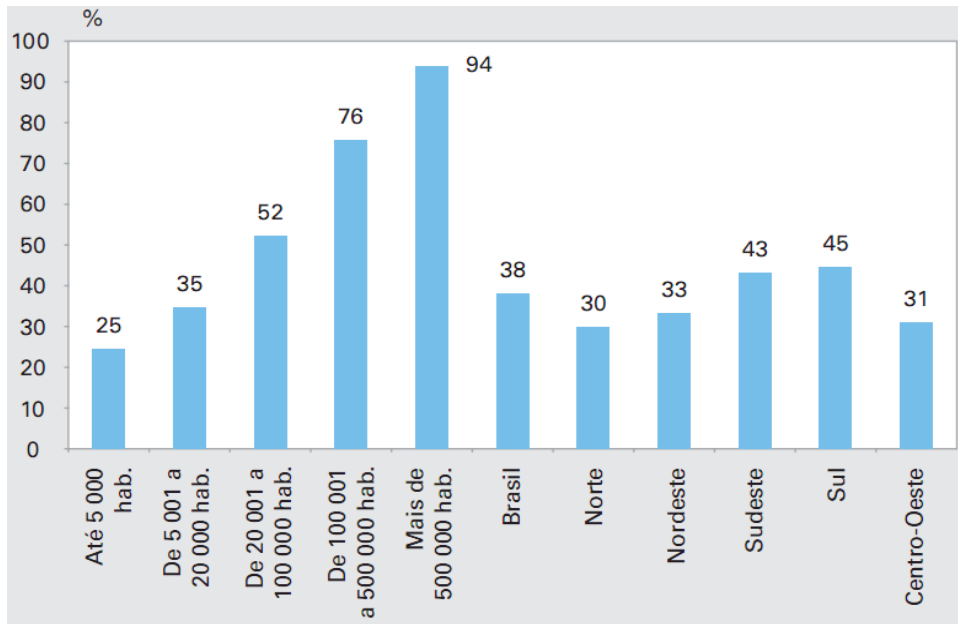


FIGURA 2.1 - Proporção de municípios com ocorrência de poluição do recurso água, segundo classes de tamanho da população dos municípios e Grandes Regiões – 2002 (IBGE, 2005).

Em geral, as regiões com alto desenvolvimento populacional e/ou industrial, geram um ciclo de contaminação nas águas urbanas, produzido pelos efluentes da população. Tais esgotos sanitários, industriais e escoamento pluvial transportam grande quantidade de poluição orgânica e de metais que atingem os rios e córregos nos períodos chuvosos. Acrescenta-se também a contaminação das águas subterrâneas por despejos industriais e domésticos, provenientes das fossas sépticas e vazamentos dos sistemas de esgoto sanitário e pluvial, que podem atingir as águas de abastecimento (TUCCI, 2008).

Na figura 2.2 são apresentadas algumas das principais causas de poluição das águas, com respeito às regiões do Brasil, cabendo destacar que a poluição por esgoto sanitário foi a mais citada, principalmente no Sudeste e no Nordeste, regiões com elevadas concentrações humanas, e algumas vezes, poucas redes de esgotamento e instalações de tratamento.

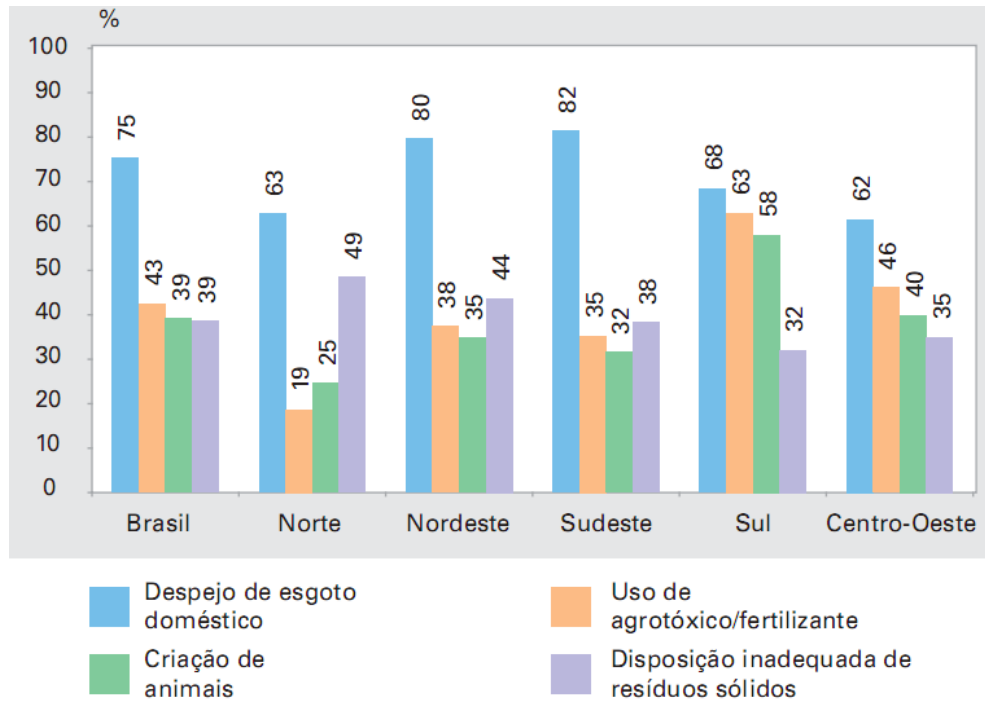


FIGURA 2.2 - Proporção de municípios com ocorrência de poluição do recurso água, por tipo de causas mais apontadas, segundo Grandes Regiões – 2002 (IBGE, 2005)

As fontes de poluição podem ser:

- *Pontuais ou fixas*: relacionadas a um ponto de lançamento de esgoto, efluentes industriais, etc.
- *Difusas*: não estão relacionadas a um ponto específico de contribuição, como no caso de deflúvio ou escoamento superficial urbano, áreas agrícolas, etc.

A poluição difusa em áreas urbanas representa uma carga poluente significativa e tem relação com os problemas de macro drenagem das grandes cidades. Nas cidades, a ineficiência na coleta, no tratamento e na disposição final dos resíduos sólidos vem causando a poluição dos corpos d'água superficiais e subterrâneos, comprometendo o aproveitamento dos mananciais e causando problemas de saúde pública. As águas pluviais que atravessam os lixões e os depósitos inadequados de resíduos sólidos urbanos transportam um líquido de cor negra e odor desagradável, denominado chorume, característico dos materiais orgânicos em decomposição e detentor de elevada carga poluente (BRASIL, 2006).

Os principais poluentes encontrados no escoamento superficial de áreas urbanas incluem sedimentos, produtos químicos, nutrientes, metais pesados,

pesticidas, hidrocarbonetos de petróleo, bactérias patogênicas e vírus (USEPA, 2011). Os metais emitidos a partir de fontes antropogênicas provêm de atividades industriais, comerciais, agrícolas e de mineração. Os hidrocarbonetos são oriundos principalmente de emissões automotivas e industriais, podendo ser transportados por longas distâncias antes de aportarem em ambientes aquáticos. Uma das formas de avaliação da qualidade da água urbana ocorre pelo uso de parâmetros que caracterizam a poluição orgânica e a presença de metais.

## **2.2 - Sedimentos**

Os sedimentos são partículas minerais e orgânicas, geralmente finas, que se encontram em muitas vezes depositados em camadas no fundo de reservatórios de águas naturais, como lagoas, rios e oceanos, podendo ainda estar em suspensão e ser objeto de transporte, principalmente em sistemas lóticos. A proporção de minerais em relação ao material orgânico varia substancialmente dependendo do local. Os sedimentos são provenientes do intemperismo e erosão de rochas sedimentares e são transportados por suspensão na água. O grau de circulação do material suspenso é função da velocidade do fluxo da água e da velocidade de sedimentação das partículas. São de grande importância ambiental devido a que são sumidouros de muitos compostos químicos, e têm ação enquanto fonte de poluição para os ecossistemas com os quais interagem (MANAHAN, 2000).

A fase sólida dos sedimentos pode variar entre a areia (>63  $\mu\text{m}$ ), a silte (2-63  $\mu\text{m}$ ) e a argila (<2  $\mu\text{m}$ ). Pelo fato de que as argilas têm mais sítios de ligação ativos do que os grãos de tamanho maiores (resultado da alta relação área/volume na superfície), estas têm uma maior significância em termos de metais vinculados. A concentração de uma espécie metálica no sedimento pode estar acima de até um milhão de vezes a concentração do metal em um volume equivalente de água. A disponibilidade destes metais está associada aos processos de mudanças de características da água e sedimentos, que podem resultar na liberação destas substâncias (USEPA, 2007a).

Elementos tóxicos, nutrientes, compostos orgânicos (HPAs, pesticidas, fármacos) e organismos patogênicos encontrados em baixas concentrações nas águas, podem alcançar valores elevados nos sedimentos, devido ao fato de que



tendem a ser depositados ou absorvidos pelo material orgânico e inorgânico depositado no fundo, alguns por prolongados períodos de tempo. Frente às alterações físicas e químicas no reservatório (temporais, temperatura, lançamentos, mudanças do pH ou dos potenciais redox), estes compostos podem passar para a coluna de água e aumentar as concentrações até valores prejudiciais para a biota. Isto faz com que os sedimentos sejam considerados fontes potenciais de contaminação e um importante objeto de estudo em avaliações da qualidade de ecossistemas aquáticos (USEPA, 2002).

Os metais em sedimentos podem existir em diferentes formas químicas. Quando este compartimento não sofre ação antropogênica, os metais estão principalmente ligados aos silicatos e aos minerais primários e, portanto, com baixo grau de mobilidade. Já aqueles elementos químicos incorporados a partir de atividades antrópicas apresentam maior mobilidade e estão ligados a outras fases do sedimento, como carbonatos, óxidos, hidróxidos e sulfetos (PEREIRA et al., 2007).

Os sedimentos são habitados por uma ampla variedade de organismos bentônicos, que conseqüentemente estão em contato com todos os contaminantes que neles se encontram, podendo ser um elo de contaminação de toda a biota. Os impactos potenciais para os organismos bentônicos incluem a toxicidade aguda e crônica ao indivíduo e às populações, assim como a bioacumulação e biomagnificação (PATAKI E CAHILL, 1999; ADAMS, et al., 1992).

Tendo em conta que a presença de uma substância estranha em um sedimento poderia ser interpretada como contaminação, mas não necessariamente como prejudicial, tem sido motivado, desde os anos 1980, o desenvolvimento de alguns valores guias da qualidade de sedimento (VGQS), os quais foram definidos a partir de valores de referência natural (basais) e avaliações dos efeitos e riscos potenciais à saúde humana ou à vida aquática que o composto apresenta. Os metais podem estar presentes naturalmente em concentrações que não são tóxicas para a vida aquática. Alguns desses critérios da qualidade foram adotados por diversas agências de regulamentação em vários países, e estão sendo usados como referência de despoluição ou de identificação de áreas contaminadas.

Burton (2002) faz uma abordagem no artigo de revisão, sobre os diferentes Valores Guia de Qualidade para Sedimentos (em inglês “Sediment Quality Guidelines” SQGs), desenvolvidos para alguns dos principais metais e compostos orgânicos tóxicos. Geralmente as faixas destes valores propostos são divididas em três partes: abaixo do valor mínimo sugerido [ex: lowest effect level (LEL), threshold effect level (TEL) e effects range low (ERL)], onde raramente um efeito adverso é esperado; entre o valor mínimo e o valor máximo, quando provavelmente um efeito adverso é esperado e, superior ao valor máximo sugerido [ex: severe effect Level (SEL), probable effects level (PEL) e effect range mediam ERM)], quando freqüentemente se espera um efeito adverso (BURTON, 2002).

Na legislação brasileira não existem critérios estabelecidos para avaliar a qualidade dos sedimentos, no entanto a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) adota os valores canadenses TEL/PEL, para classificar e regulamentar a disposição de sedimentos dragados. Os TEL/PEL podem ser usados para sedimentos marinhos e/ou de água doce, sendo TEL o nível limiar de efeitos, o PEL o nível provável de efeitos, enquanto que os valores ERL/ERM, são exclusivamente usados para sedimentos marinhos, sendo ERL, intervalo de efeito baixo e ERM, intervalo de efeito médio. Estes VGQS têm como objetivo a proteção da vida em ambientes aquáticos (PEREIRA et al., 2007; BUCHMAN, 2008; CETESB, 2006).

### **2.3 - O Mercúrio**

O mercúrio (Hg) é o único metal líquido a temperatura ambiente, com ponto de fusão de  $-38^{\circ}\text{C}$  e ponto de ebulição de  $357^{\circ}\text{C}$ . Pode ser encontrado em três estados de oxidação (0, +1 e +2), em geral, suas espécies químicas são naturalmente interconvertíveis. Este metal prateado é muito denso (13,55 g/ml a  $20^{\circ}\text{C}$ ) (MERCK, 2000), possuindo uma tensão superficial alta, o que o torna capaz de formar pequenas esferas nas rochas e minerais onde é encontrado na forma metálica. Na tabela 2.1 são mostrados alguns compostos de mercúrio e suas propriedades físico-químicas mais importantes.

O mercúrio chega ao ambiente de duas formas: mediante fontes naturais como as emissões vulcânicas e a evaporação dos corpos de água, e

mediante fontes antropogênicas como as atividades agrícolas, científicas, domésticas e industriais, como queima de combustíveis fósseis, produção eletrolítica de cloro-soda, produção de acetaldeído, incineração de lixo, produção de polpa de papel, tintas, pesticidas, fungicidas, etc. O mercúrio pode ainda ser usado em termômetros, barômetros, lâmpadas fluorescentes, medicamentos, espelhos, detonadores, corantes, amálgamas odontológicas entre outras aplicações (FENG et al., 2009, MICARONI et al., 2000).

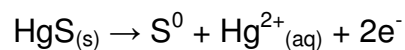
TABELA 2.1 - Propriedades físico-químicas de alguns compostos de mercúrio (MERCK, 2000).

Nome do composto	Mercúrio Elemental	Cloreto de mercúrio (II)	Cloreto de Metil-mercúrio	Sulfeto de mercúrio (cinábrio)	Oxido de mercúrio
Formula molecular	Hg <sup>0</sup>	HgCl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> Hg	HgS	HgO
Massa molar (g/mol)	200,59	271,50	251,1	232,65	216,59
Solubilidade	5,6x10 <sup>-5</sup> g/L a 25°C	74 g/L a 20°C	0,1 g/L a 20°C	3x10 <sup>-24</sup> g/L a 20°C	0,052 g/L a 25°C
Densidade a 20°C	13,55 g/cm <sup>3</sup>	5,53 g/cm <sup>3</sup>	4,06 g/cm <sup>3</sup>	8.18 g/cm <sup>3</sup>	11,1 g/cm <sup>3</sup>
Ponto de fusão (°C)	-38	276	NA	386	500 °C decomp.
Ponto de ebulição (°C)	357	302	170	584	NA
Estado de oxidação	0	+2	+2	+2	+2

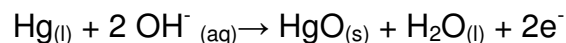
A principal forma do mercúrio na natureza é o sulfeto de mercúrio, mais conhecido como cinábrio, (HgS), de onde é extraído o mercúrio metálico (MICARONI et al., 2000), outras formas minerais incluem a corderoita (Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), a livingstonita (HgSb<sub>4</sub>S<sub>8</sub>), o mercúrio metálico (Hg<sup>0</sup>), o calomelano (HgCl<sub>2</sub>), e o óxido de mercúrio, montroidita (HgO). O sulfeto de mercúrio é muito resistente à ação de agentes atmosféricos (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O), sendo que a incorporação do mercúrio na cadeia trófica por esta via geralmente não é significativa. A principal incorporação do mercúrio às cadeias tróficas se dá a partir do próprio Hg metálico, já que é volátil e se incorpora à atmosfera na forma de vapor. Reações fotoquímicas podem transformar o Hg<sup>0</sup> em Hg(II), o mercúrio catiônico interage com as águas das chuvas e chega à superfície dos sistemas terrestres e aquáticos. Enquanto como Hg<sup>0</sup> na atmosfera, pode ser transportado a grandes distâncias pelo vento, contaminando

áreas distantes da sua fonte inicial, caracterizando-se como poluente global (GAONA, 2004; WANG et. al, 2004).

O cinábrio, mesmo constituindo-se em uma forma relativamente estável do mercúrio, pode também sofrer transformações que resultam em espécies indesejáveis. Assim, em meio ácido e oxidante pode-se ter a liberação de  $\text{Hg}^{2+}$ , espécie que pode formar complexos com a matéria orgânica e/ou formas mercuriais mais tóxicas:



Não obstante, em um meio alcalino oxidante o mercúrio precipita como óxido, originando uma espécie química não tão disponível para a formação de complexos orgânicos:



Os efeitos ecológicos gerais do mercúrio devido às atividades industriais e sua presença em combustíveis podem ocasionar a contaminação dos recursos hídricos, pois sua emissão para a atmosfera termina por contaminar as chuvas. Uma vez nos ecossistemas aquáticos, a atividade microbiana transforma o mercúrio metálico ( $\text{Hg}^0$ ) em mercúrio orgânico por exemplo o  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , uma espécie altamente tóxica, que se bioacumula nos peixes e se biomagnifica em até um milhão de vezes ao longo da cadeia alimentar (BISINOTI E JARDIM, 2004; WANG et al., 2004).

Tal comportamento constitui uma das principais preocupações ambientais da ecotoxicologia do mercúrio, justificando o estudo do seu ciclo biogeoquímico e, em particular, dos processos de transferência desse elemento entre os diferentes compartimentos da terra. Na figura 2.3 é mostrado um esquema geral do ciclo biogeoquímico do mercúrio no ambiente, indicando as principais reações que podem ocorrer nos sedimentos, solos, águas e atmosfera.

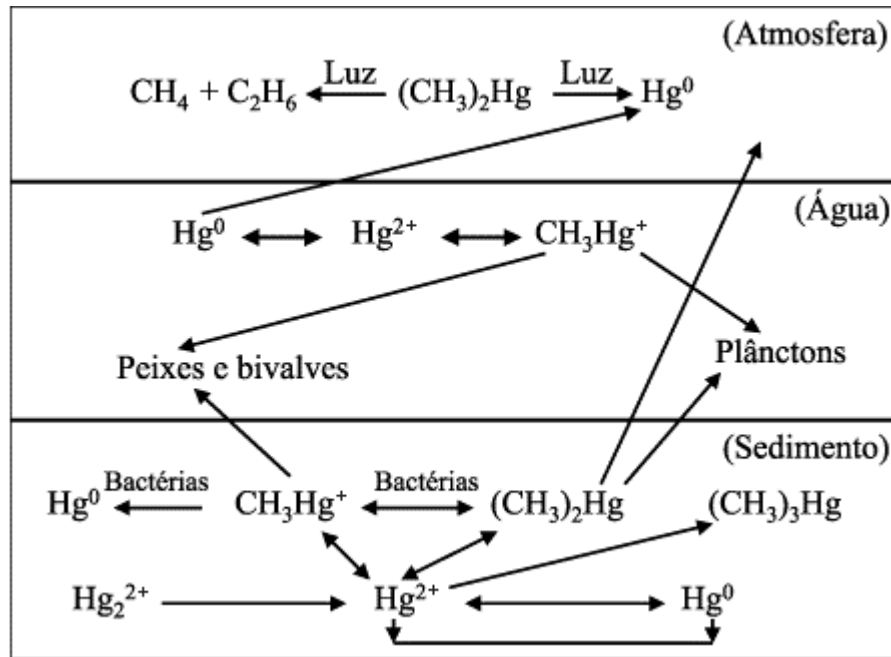
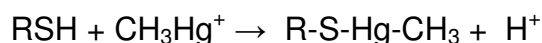


FIGURA 2.3 - Ciclo do Mercúrio e interações entre compartimentos (BISINOTI E JARDIM, 2004).

Dentre os compostos de mercúrio, o metilmercúrio é mais tóxico que as formas metálicas, sendo responsável pelos danos mais importantes à saúde de animais e humanos. Isto se deve a sua lenta eliminação e ao radical orgânico, que permite a esta espécie entrar rapidamente na corrente sanguínea, causando danos irreparáveis ao sistema nervoso central. Vários estudos têm demonstrado os efeitos neurotóxicos do metilmercúrio em populações expostas. É sabido que os efeitos tóxicos podem ser originados mesmo a partir da exposição à baixas concentrações (ZAHIR et al, 2005).

As espécies orgânicas de mercúrio são de metabolização intracelular, enquanto que as inorgânicas são dissolvidas facilmente no plasma, onde os compostos solúveis se combinam com as proteínas, formando complexos fortes com o grupo tiol ( $-\text{SH}$ ) das proteínas sendo que sua toxicidade se relaciona com a inativação destas nas membranas celulares (ZAHIR et al, 2005). Devido à sua solubilidade, as espécies inorgânicas são mais simples de eliminar, já que se ligam no plasma à cisteína, formando um complexo plasmático passível de eliminação pelo sistema renal. Contudo, as espécies orgânicas  $\text{R-Hg}$ , são de difícil eliminação, apresentando tempos meia vida muito prolongados nos organismos (WING-HO, 2005).



No âmbito mundial, pesquisadores e órgãos internacionais têm apresentado grande interesse nos estudos acerca do mercúrio e da problemática ambiental implicada. A agência de proteção ambiental norte-americana (USEPA) controla o teor de mercúrio em pesticidas e a sua emissão para o ambiente através do ar, água e disposição em aterros, estabelecendo o limite máximo permitido em água potável para o Hg inorgânico de 2 µg/L (Padrões para a água potável nos Estados Unidos do site da EPA: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#List>, onde são estabelecidos os níveis máximos de contaminação, MCL, do inglês *maximum contaminat level*). A Administração de Alimentos e Fármacos (FDA) controla o teor de mercúrio em cosméticos, alimentos e produtos odontológicos e a Administração de Segurança Ocupacional e Saúde (OSHA) rege a exposição ao mercúrio em locais de trabalho (MICARONI, 2000).

Em termos nacionais, a Resolução CONAMA 357/05 estabelece que o valor máximo de concentração de mercúrio é de 0,2 µg/L para águas doces, destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional. A Portaria No 2.914, de 12 de dezembro de 2011 estabelece um valor máximo de 1 µgL<sup>-1</sup> para mercúrio em águas com qualidade adequada ao consumo humano (água potável) (MINISTERIO DA SAÚDE, 2011). Este é um valor bastante permissivo, uma vez que o valor basal para a concentração de mercúrio está geralmente abaixo de 3 ng L<sup>-1</sup> em águas doces (HORVAT, 1996; KOTNIK et al, 2002) ou seja, cerca de 1000 vezes menor. Sabe-se pela literatura que doses bem baixas já podem causar efeitos adversos à biota e ao homem (ZAHIR et al, 2005). Valores de nanogramas podem ser bastantes representativos devido aos padrões de biomagnificação do mercúrio na cadeia alimentar. Em peixes, as concentrações de metilmercúrio são incrementadas com a elevação da posição trófica e com o aumento da idade ou tamanho, uma vez que a taxa de eliminação é muito lenta em relação à captação (HOFFMAN et al, 2003). Algumas concentrações típicas encontradas em diversas amostras biológicas e ambientais são mostradas na figura 2.4.

<b>Solo</b> Total < 200 $\mu\text{g/g}$ (500 $\mu\text{g/g}$ ) $\text{Hg}^0$ ? $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ < 0,1 % $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ < 1 %	<b>Homem</b> Sangue: Total 0,1-5ng/mL (10-300 ng/mL) $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ 10-95 %  Urina: Total <1,5 ng/m L $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ < 1 %  Cabelo: Total 0,1-2 $\mu\text{g/g}$ (2-300 $\mu\text{g/g}$ ) $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ 70 -100 %	<b>Ar</b> Total 0,5-10 ng/m <sup>3</sup> (0,7-20 $\mu\text{g/m}^3$ ) $\text{Hg}^0$ 70 - 99 % $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ 0,1- 0,3 % $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ 0 - 5 % $\text{Hg}^{2+}$ 0,1 - 5 %	<b>Água de Chuva</b> Total 1-6 ng/L (até 500 ng/L) $\text{Hg}^0$ ? $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ ? $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ < 30 % $\text{Hg}^{2+}$ ?	
<b>Águas</b> Total $\text{Hg}^0$ $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ $\text{CH}_3\text{Hg}^+$	<b>Costeiras</b> 2-15 ng/L (até 100 ng/L) < 1 % ? < 10 %	<b>Mar Aberto</b> 0,1 - 1 ng/L 1-30 % 1-25 % < 10 %	<b>Doce</b> 0,1 - 3 ng/L (até 100ng/L) ? ? < 30 %	<b>Organismos Aquáticos</b> <b>Peixe de água fresca</b> (músculo) Total 0,2 - 1 $\mu\text{g/g}$ (até 7 $\mu\text{g/g}$ ) $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ 70 -100 %  <b>Peixe marinho</b> (músculo) Total 0,01 -1,5 $\mu\text{g/g}$ (até 50 $\mu\text{g/g}$ ) $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ 60 -100 %
<b>Sedimento</b>				
Total 50 - 100 ng/g (1 - 500 $\mu\text{g/g}$ ) $\text{Hg}^0$ ? $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ < 0,5 % $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ?				

FIGURA 2.4 - Concentração de mercúrio total e seus compostos em algumas amostras biológicas e ambientais (Adaptação de MICARONI et al., 2000).

No Brasil, tem crescido nos últimos anos o número de publicações referentes ao mercúrio e a sua problemática ambiental. Viera e colaboradores no ano 2004 estudaram os teores de mercúrio total em músculo de peixes, encontrando que as espécies carnívoras apresentam maior capacidade de concentrar este metal, tendo sido empregadas como indicadoras desta contaminação em sistemas aquáticos do Pantanal (Mato Grosso), uma região que na década de 80, empregou muito mercúrio na extração de ouro.

A utilização de mercúrio para a extração de ouro deve-se ao fato desses dois metais terem grande afinidade e se amalgamarem facilmente, formando compostos intermetálicos tais como:  $\text{AuHg}_2$ ,  $\text{Au}_2\text{Hg}$ ,  $\text{Au}_3\text{Hg}$ . A intensa atividade garimpeira no Brasil, principalmente nas regiões norte e centro-oeste tem causado, além da contaminação por Hg, a destruição da coluna sedimentar, o acúmulo de rejeitos e o aumento do material particulado em suspensão nos rios, interferindo na qualidade da vida aquática, e nos padrões de transporte aquático do Hg (MELAMED, 2002).

Na região da Amazônia Brasileira, estima-se que a quantidade do mercúrio lançado desde a década de 1970, produto da extração de ouro, chega a um valor entre 2 e 3 mil toneladas. Contudo, na região alta do Rio Negro, distante dos grandes focos de garimpo, foram registrados elevados índices de contaminação, indicando que as concentrações naturais de mercúrio também podem ser elevadas. Pesquisadores têm encontrado altos teores de mercúrio nos lagos, sedimentos e tributários na bacia do rio, encontrando que a alta concentração deste mineral se deve principalmente às emanações naturais do solo em interação com complexos processos naturais, como a ação fotoquímica da luz solar. O que os pesquisadores definem como o *barreira redox* que pode inibir a volatilização do mercúrio em corpos de água preta, ricos em matéria orgânica e com baixo valor de pH (FADINI e JARDIM, 2001; BISINOTI et al, 2007, JARDIM et al. 2010).

Na região sudeste do país, estudos recentes (FAGNANI et. al, 2009) em alguns corpos aquáticos da bacia do Rio Jundiaí, estado de São Paulo, mostram o grau de impacto antropogênico ao qual estão sujeitos esses ambientes urbanos, devido aos altos valores de mercúrio encontrados nas águas em alguns períodos do ano.

#### **2.4 - Metais no ambiente (Cu, Cd, Pb, Ni e Zn)**

As maiorias das espécies metálicas estão presentes na coluna de água dos ecossistemas aquáticos, embora em concentrações muito baixas, se comparadas aos valores observados em sedimentos de fundo e no material particulado. As fases dissolvidas são passíveis de adsorção ou absorção em argilas ou hidróxidos. As características físico-químicas dos ecossistemas aquáticos regulam a partição no sistema água-sedimento. Alguns parâmetros com forte influência no destino dos metais, são a salinidade, o potencial redox ( $E_H$ ), e o pH. Adicionalmente, alguns metais podem dar origem a compostos organometálicos, que apresentam elevada toxicidade, sendo o cátion metil mercúrio,  $CH_3Hg^+$ , um exemplo.

As altas concentrações destes metais podem causar riscos à saúde humana e à vida aquática. No caso do cádmio, os fumantes são os mais expostos a este elemento, devido ao seu alto teor em cigarros (RICHTER et. al, 2009). As



plantas aquáticas são afetadas pelo cádmio a concentrações entre 2 e 20 µg/L. Este intervalo é o mesmo para a toxicidade a peixes e espécies invertebradas, sendo considerados valores que induzem à toxicidade crônica. O fator de bioconcentração para o cádmio em águas doces está entre 7 e 6.910 para invertebrados e entre 3 a 2.213 para peixes (USEPA, 2001a). Alguns problemas relacionados à absorção de cádmio são o comprometimento da resistência dos ossos, anemia, inibição do crescimento e comprometimento das funções renais e hepáticas.

O cobre é um dos metais mais importantes industrialmente devido ao fato de ser muito dúctil e maleável. É um micronutriente para plantas e animais e mesmo em baixas concentrações, pode chegar a ser tóxico para algumas formas de vida aquática. Concentrações entre 1 e 8000 µg/L têm mostrado inibição de várias espécies de plantas de água doce (USEPA, 2007b).

A toxicidade do chumbo é conhecida há muito tempo. Antigamente, as principais fontes de envenenamento por chumbo eram as tintas à base deste metal, muitas vezes ingeridas por crianças, e os reservatórios e encanamentos de água potável, feitos de chumbo. Embora o chumbo seja pouco absorvido nos intestinos, ele é um agente tóxico acumulativo, concentrando-se nos ossos e passando ao plasma durante muitos anos. É um metal que não apresenta função essencial conhecida no corpo humano. Devido às suas características de tamanho e carga, o chumbo pode substituir ao cálcio nos ciclos metabólicos (ATSDR, 2010).

Com respeito ao níquel, em pequenas quantidades é necessário para o organismo do homem e dos outros animais. Não é um composto tóxico cumulativo, mas quando as quantidades ultrapassam as requeridas este torna-se prejudicial. Quase todos os casos de toxicidade aguda causada pelo Níquel em humanos resultam da exposição ao Carbonilo, Sulfeto ou Óxido de Níquel, cabe um destaque a níquel-tetracarbonila  $Ni(CO)_4$ , gás gerado durante o processo de metalurgia, que é extremamente tóxico e cancerígeno.

O zinco causa anemia e pode, em casos de exposição mais intensa, afetar o sistema nervoso central, entre outros sintomas. O níquel é um constituinte natural do solo e seus níveis variam dependendo da geologia dos locais e de

entradas antropogênicas. Concentrações típicas variam de 4 a 80 ppm (ATSDR, 2005; BARCELOUX, 1999)

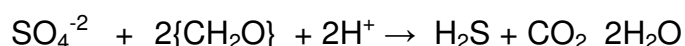
É muito comum que os esgotos municipais e industriais contenham espécies metálicas, podendo representar um risco para o ambiente que os recebe. Estes metais são provenientes de resíduos eliminados principalmente por empresas de tratamento de superfícies e outras fontes difusas (NEMEROW e DASGUPTA, 1998).

### **2.5 - Sulfetos Volatilizáveis por Ácidos (SVA) e Metais extraídos simultaneamente (MES)**

O teor de sulfetos volatilizáveis por ácidos (SVA) dos sedimentos é um fator chave na biodisponibilidade de diversos metais. Acredita-se que os metais nos sedimentos reagem com o FeS (o componente majoritário dos SVA) para formar sulfetos metálicos de acordo com a seguinte relação:



A formação dos sulfetos se dá em ambientes anaeróbios como os sedimentos, pela ação de bactérias redutoras de sulfato, na presença de substâncias orgânicas. Estas bactérias são estritamente anaeróbias e usam o sulfato como receptor de elétrons. Esses microrganismos têm a capacidade de mediar a transferência de elétrons entre os doadores (matéria orgânica) e os receptores (sulfatos), oxidando os primeiros e reduzindo quimicamente os últimos, completando o ciclo redox. Como o íon sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) está presente em diferentes concentrações em praticamente todas as águas naturais, o processo geral de redução é representado a seguir (MANAHAN, 1994; DREVER, 1982).



Uma propriedade potencialmente útil do  $\text{H}_2\text{S}$  é que produz sulfetos insolúveis com quase todos os íons metálicos com potencial tóxico, sendo geralmente a fase dominante de ligação para com os metais bivalentes. Os sulfetos apresentam baixíssima solubilidade, limitando a quantidade de metal dissolvido

disponível na água intersticial dos sedimentos, minimizando o potencial de impacto desses poluentes (ALLEN et. al, 1993).

Mediante a extração fraca com ácido clorídrico 6 mol L<sup>-1</sup> a frio, sob atmosfera de nitrogênio (para evitar oxidação), são obtidos os SVA, os quais são chamados metais extraídos simultaneamente ou MES. O HCl não reage com a pirita, como também não reage com sulfetos associados à matéria orgânica na forma de compostos orgânicos (DI TORO, et al., 1992; NIZOLI e LUIZ-SILVA, 2009).

A determinação das concentrações dos SVA e sua comparação com a soma das concentrações dos metais ácidos solúveis (MES) é um indicador da biodisponibilidade dos metais nos sedimentos. Se os SVA são maiores que os MES, os metais tendem a estar na forma de sulfetos metálicos com uma limitada biodisponibilidade. No entanto, se os SVA são menores que os MES, os metais podem ser ou não tóxicos dependendo de outros fatores como carbono orgânico ou hidróxidos de ferro (VESES, 2010).

Devido ao fato de que os cinco metais de estudo, Ni, Zn, Cd, Pb e Cu, se apresentam todos sob a forma divalente nos sedimentos (cátions com carga elétrica 2+), e que os sulfetos são igualmente divalentes (ânions com carga elétrica 2-), opta-se por fazer um balanço de massas estequiométrico entre a quantidade de sulfetos existentes e disponíveis para ligar-se e a soma da quantidade dos metais potencialmente tóxicos, resultando em um critério para a qualidade dos sedimentos, que matematicamente pode ser escrito como:

$$\frac{\sum MES}{SVA} = \frac{\sum (MES_{Ni} + MES_{Zn} + MES_{Cd} + MES_{Pb} + MES_{Cu})}{SVA} \quad \text{ou} \quad \sum (MES) - SVA$$

Onde tanto os MES quanto os SVA são expressos na mesma unidade de concentração (μmol/L), pode-se expressar como:

$MES : SVA \leq 1,0$  ou  $(\leq 0)$  neste caso não se espera, toxicidade devido aos metais, pois a quantidade de SVA supera estequiometricamente a de metais.

$MES : SVA > 1,0$  ou  $(> 0)$  A água intersticial tem metais que podem causar toxicidade aos organismos, uma vez que a quantidade de SVA não supera estequiometricamente a de metais (USEPA, 2005a).

Um fator importante na biodisponibilidade dos metais nos sedimentos é o conteúdo de material orgânico biodegradável, nos casos em que  $SEM/AVS > 1$  ou  $SEM-AVS > 0$  é recomendável a determinação do conteúdo de carbono orgânico. Já ainda assim podem não apresentar toxicidade à biota, se o carbono orgânico presente for capaz de atenuar ou mesmo cancelar esses efeitos via complexação, tornando os metais não biodisponíveis. Por esta razão, principalmente nos casos em que se tem  $MES > SVA$ , é que se adiciona uma variável à expressão, tornando-a:

$$\frac{[(\sum MES) - SVA]}{f_{oc}}$$

Sendo que  $f_{oc}$  corresponde à fração percentual em massa de carbono orgânico presente no sedimento. Quando esse excesso de MES normalizado pelo carbono orgânico apresentar valores menores do que  $130 \mu\text{mol g}_{OC}^{-1}$ , considera-se que haja baixo risco de toxicidade devido aos metais estudados. Se os valores normalizados estiverem na faixa entre  $130 - 3000 \mu\text{mol g}_{OC}^{-1}$ , pode haver toxicidade à biota. Por fim, para valores maiores do que  $3000 \mu\text{mol g}_{OC}^{-1}$ , efeitos biológicos adversos são esperados (FAGNANI et al., 2011).

## 2.6 - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são um grupo de compostos orgânicos de estrutura similar e de natureza hidrofóbica, caracterizados pela presença de dois ou mais anéis benzênicos ligados e sem heteroátomos. As características físicas e químicas variam de acordo com o incremento da massa molar, a resistência à oxidação. A volatilidade aumenta, enquanto que a solubilidade em água diminui. Como resultado destas propriedades, os HPA apresentam diferenças no comportamento químico, na distribuição no ambiente, assim como nos efeitos biológicos (BAIRD, 1995; BOEHM, 2006).

Os HPA aportam no ambiente tanto a partir de fontes naturais quanto antrópogênicas, por emissões naturais nos erupções vulcânicas, incêndios florestais

ou pela biossíntese de algumas plantas. Dentre as origens antropogênicas, podem ser listadas a queima incompleta de combustíveis fósseis e material orgânico, as emissões automotivas, emissões das instalações geradoras de energia e a queima de resíduos (YAN W. et al, 2009).

A partir da década de 1970, os HPAs passaram a ser considerados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) como altamente tóxicos para os seres humanos, sendo que vários destes compostos são carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos. Dentre eles, o benzo[a]pireno é considerado o mais perigoso do grupo devido sua comprovada carcinogenicidade. Dezesesseis destes compostos estão incluídos no grupo de contaminantes xenobióticos ubíquos no meio ambiente, e são citados na lista de contaminantes prioritários, sendo eles acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno e pireno (MAGI, et al, 2002; LIU, et al, 2007). Na Figura 2.5 são apresentadas as estrutura destes compostos e na tabela 2.2 algumas de suas propriedades físico-químicas.

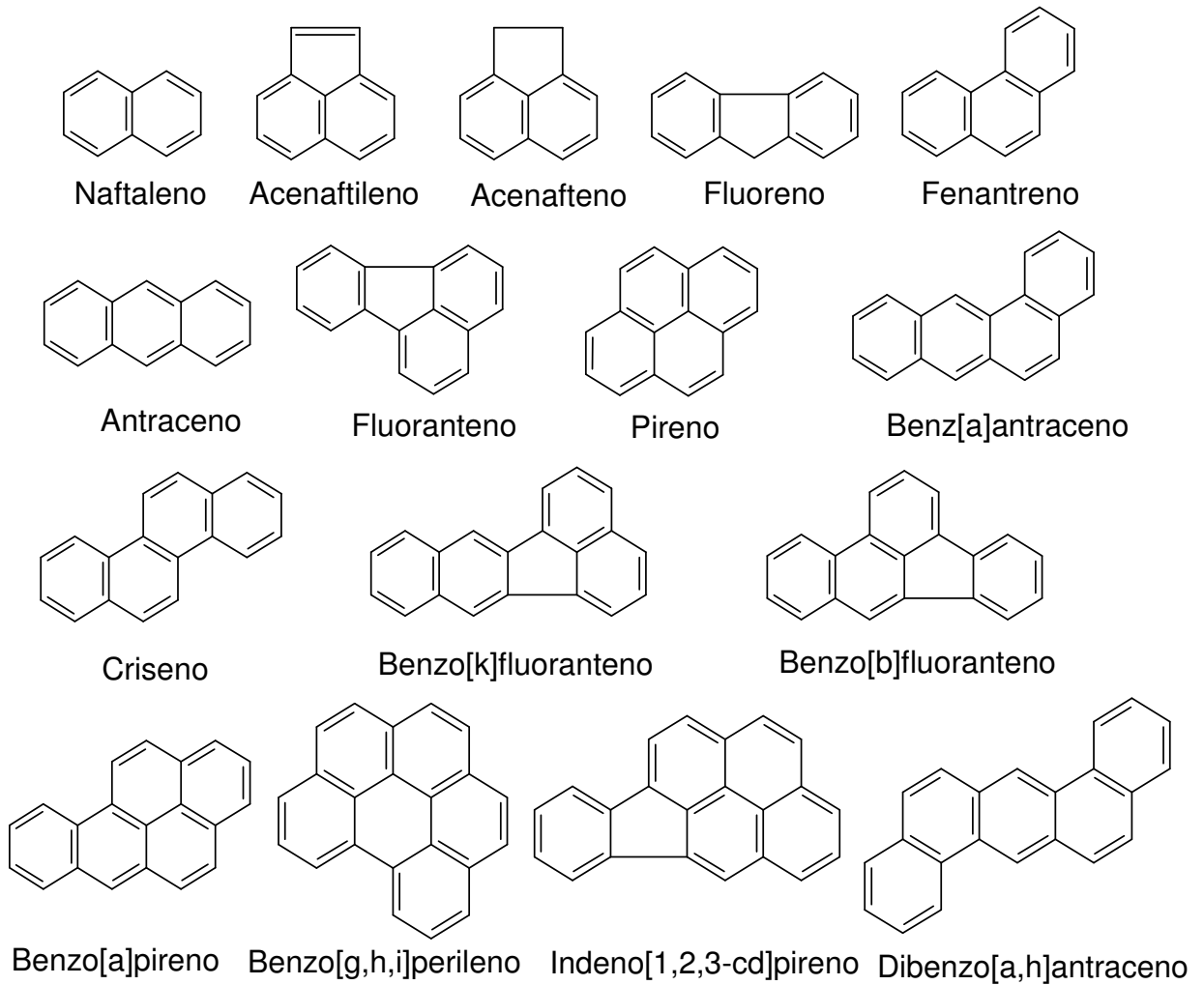


FIGURA 2.5 - Os 16 HPAs prioritários em estudos ambientais de acordo com USEPA.

Dada sua baixa solubilidade em água, a concentração de HPA na fase aquosa é muito baixa, devido a que são rapidamente adsorvidos pelo material particulado suspenso e pelos sedimentos. No entanto, eles podem estar acumulados na camada superficial da água pela deposição do material particulado atmosférico. Por ser esta camada superficial, uma zona habitada pelos peixes e invertebrados em sua etapa inicial de vida, ocorre uma contaminação intensa destas formas de vida por hidrocarbonetos no meio aquoso, o mesmo ocorrendo como outras formas de vida com características de habitat similares (El NEMR e ABD-ALLAH, 2003).

TABELA 2.2 - Propriedades físico-químicas dos HPAs.

Nome	Abreviatura	No. anéis	MM (g mol <sup>-1</sup> )	S (mg.L <sup>-1</sup> )	Log K <sub>oa</sub>
Naftaleno	Naf	2	128	31	3,37
Acenaftileno	Acetl	3	152	16,1	4,00
Acenafteno	Acet	3	154	3,8	3,92
Fluoreno	Flu	3	166	1,9	4,18
Fenantreno	Fen	3	178	1,1	4,57
Antraceno	Ant	3	178	0,045	4,54
Fluoranteno	Flut	4	202	0,26	5,22
Pireno	Pir	4	202	0,132	5,18
Benzo[a]antraceno	BaA	4	228	0,011	5,91
Criseno	Cri	4	228	Nd*	5,86
Benzo[b]fluoranteno	BbF	5	252	0,0015	5,80
Benzo[k]fluoranteno	BkF	5	252	0,0008	6,00
Benzo[a]pireno	BaP	5	252	0,0038	6,04
Indeno[1,2,3-cd]pireno	InP	6	276	Nd*	Nd*
Dibenzo[a,h]antraceno	DahA	5	278	0,0006	6,75
Benzo[g,h,i]perileno	BghiP	6	276	0,00026	6,50

\* Não determinado

Geralmente os HPA são produzidos mediante quatro vias:

1) Relativamente rápida (dias a anos) a baixa temperatura <70°C pela transformação ou diagênese da matéria orgânica como parte das mudanças sofridas pelas biomoléculas depositadas na natureza em solos ou sedimentos.

2) Via lenta, a longo prazo e temperatura moderada de 100 a 300°C, na formação de combustíveis fósseis como carvão ou petróleo, por exemplo: petrogênica.

3) Rapidamente e a temperaturas elevadas >500°C, pela combustão incompleta e ineficiente (por falta de oxigênio) de biomassa orgânica (pirólise) como a que ocorre naturalmente em incêndios florestais, e antropogenicamente, como na queima de combustíveis fósseis (pirogênicas).

4) Mediante a biossíntese de plantas e animais compostos de HPAs individuais ou de misturas relativamente simples (BOEHM, 2006).

## **CAPITULO 3**

### **MATERIAL E MÉTODOS**

---

#### **3.1 - Área de estudo**

O corpo hídrico estudado está localizado no município de Indaiatuba, cidade situada na região sudoeste do Estado de São Paulo, a uma latitude de 23°05'24" sul, longitude de 47°13'04" oeste, e altitude de 620 metros. Apontou uma população de 201.619 pessoas no censo de 2010 (IBGE, 2010). O clima é tropical, com temperatura média anual de 22°C, de inverno seco e verão chuvoso. O índice pluviométrico médio anual está entre 1110 e 1300 mm; 30 mm no mês mais seco e 300 mm no mais chuvoso. (INDAIATUBA, 2011).

A partir de 1920 começaram a se instalar no município as primeiras unidades industriais. Entre as décadas de 1930 e 1945 instalaram-se diversas indústrias de transformação de madeira, após 1945, instalaram-se e tiveram expansão no município as indústrias têxteis. Depois o município recebeu grandes indústrias mecânicas e metalúrgicas. Em 1980, já estavam instaladas 422 indústrias no município, que atualmente conta com 205 indústrias só na área da metalúrgica (INDAIATUBA, 2011).

Nos últimos anos a região de Indaiatuba tem crescido acentuadamente devido a diferentes condições que a favorecem: seu potencial energético, sua localização em relação aos grandes centros industriais e comerciais (112 km de distância da cidade de São Paulo e 22 km de Campinas); e fartas opções de via de acesso, como várias das grandes rodovias do país e o Aeroporto Internacional de Viracopos.

A cidade e conseqüentemente o Córrego Barnabé pertencem à Bacia Hidrográfica dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (Bacias PCJ, Figura 3.1), a água destas bacias é intensamente utilizada para o abastecimento público. O grande desenvolvimento dos municípios conferiu à Bacia do PCJ uma característica metropolitana semelhante a da Região Metropolitana de São Paulo, da qual sofre fortes influências. Esse crescimento é um importante fator no direcionamento da qualidade dos recursos hídricos, tanto em termos qualitativos quanto quantitativos



(SÃO PAULO, 2004/2006). A disponibilidade hídrica desta bacia é de 400 m<sup>3</sup>/hab/ano, quando o desejável pela ONU é 2500 m<sup>3</sup>/hab/ano, que diz ainda que disponibilidades abaixo de 1500 m<sup>3</sup>/hab/ano já são consideradas críticas (NEVES et al., 2007; HESPANHOL, 2008).

As águas das bacias do PCJ têm seus cursos escoando para o interior do Estado, indo desaguar no rio Tietê. O Rio Jundiaí nasce a 1.000 m de altitude na Serra da Pedra Vermelha (Mairiporã), e deságua na margem direita do Tietê, no reservatório da Usina de Porto Góes, em Salto. Possui uma extensão de 123 km, percorrendo sete municípios: Campo Limpo Paulista, Várzea Paulista, Jundiaí, Itupeva, Indaiatuba e Salto, no trecho inicial a qualidade da água pode ser classificada como predominantemente boa, enquanto já no trecho a jusante, próximo a Indaiatuba, a água apresenta qualidade ruim com altos valores de coliformes fecais (SÃO PAULO, 2007).

O Córrego Barnabé é um dos principais afluentes do Rio Jundiaí, ele corta a região urbana da cidade de Indaiatuba (Figura 3.2), recebendo uma carga poluidora difusa ao longo de seus 11 km de extensão. Apresenta uma vazão média anual de 230 L/s, suas águas são utilizadas para abastecer a Zona Sudoeste que é a mais populosa do município, onde residem 40.000 pessoas e compreende a região do Bairro Jardim Morada do Sol (INDAIATUBA, 2011).

### **3.2 - Local e coleta de amostras**

As amostras de água foram coletadas geralmente mensalmente, algumas coletas ao início foram realizadas duas vezes ao mês. Entretanto as coletas de sedimento foram trimestralmente devido à maior estabilidade desta matriz com o tempo, nos três pontos do Córrego Barnabé. Na figura 3.2 são indicados os pontos de coleta.

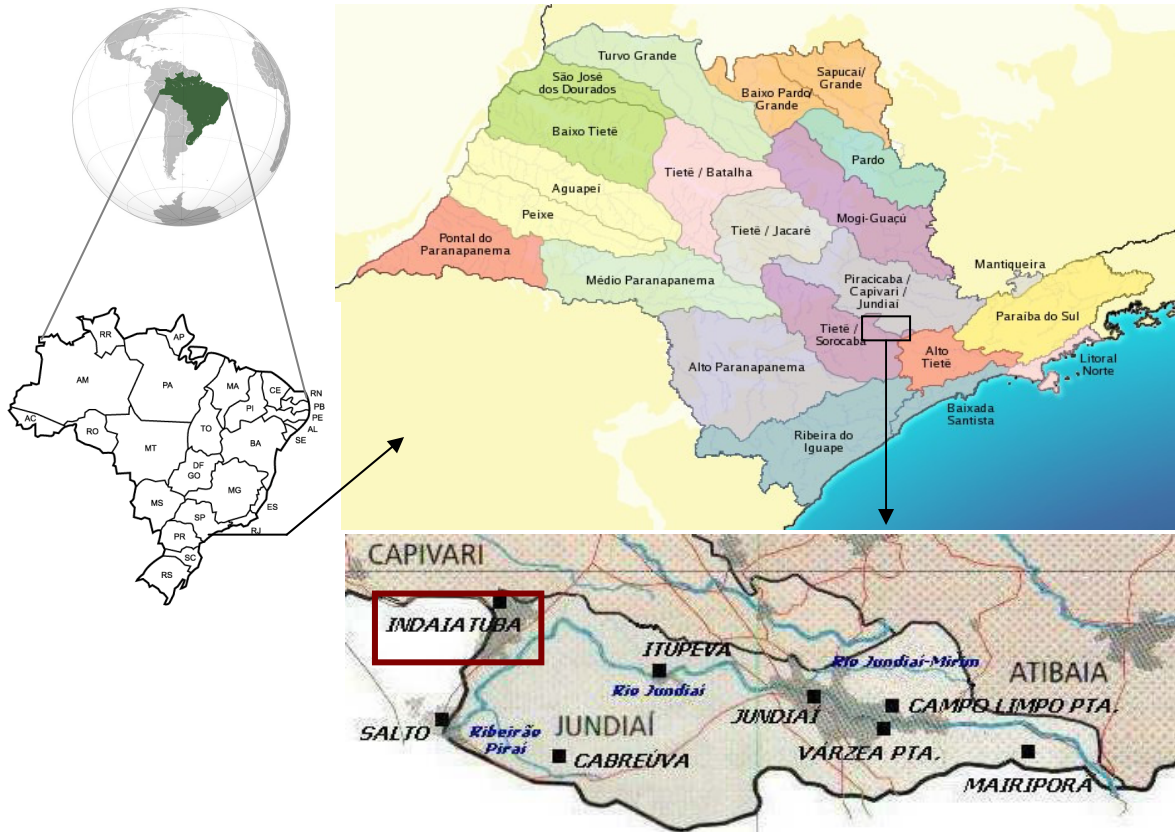


FIGURA 3.1 - Bacias Hidrográficas do Estado de São Paulo, com ressaltado para a Bacia do rio Jundiaí, à qual pertence o município de Indaiatuba.

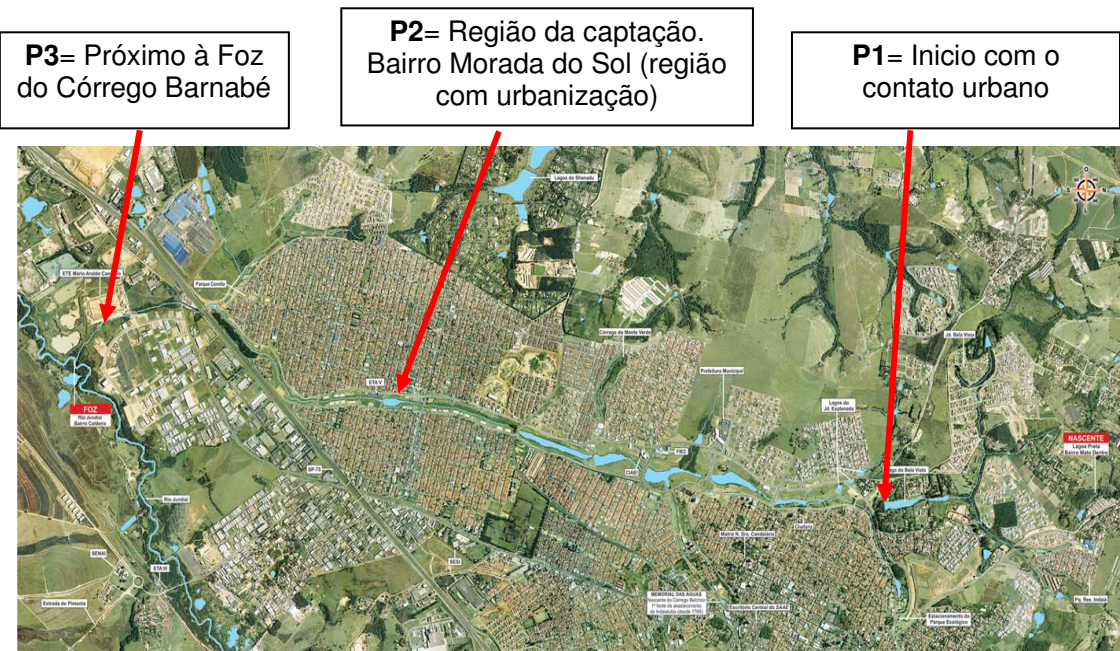


FIGURA 3.2 - Pontos de coleta, foto aérea do Córrego do Barnabé, cidade de Indaiatuba-SP (EMPLASA, 2009).

O **Ponto 1 (P1)** está localizado no Parque Ecológico da Cidade de Indaiatuba onde tem início o contato do córrego com a área urbanizada ( $23^{\circ}04'39.12''\text{S}$ ;  $47^{\circ}12'54.94''\text{O}$ ) (Figura 3.3).



FIGURA 3.3 - Ponto 1, início do contato com o meio urbano.

O **Ponto 2 (P2)** fica no Bairro Morada do Sol, região sob efeito da urbanização, sendo um ponto localizado à montante da estação de tratamento de águas (ETA), onde se forma uma pequena represa para sua captação, formando um ambiente mais lântico. ( $23^{\circ}07'06.93''\text{S}$ ;  $47^{\circ}13'57.37''\text{O}$ ) (Figura 3.4).



FIGURA 3.4 - Ponto 2, região de urbanização e captação de água.

O **Ponto 3 (P3)** está localizado nas proximidades da Foz do Córrego Barnabé, uma região mais industrializada ( $23^{\circ}08'18.98''\text{S}$ ;  $47^{\circ}14'29.91''\text{O}$ ) (Figura 3.5).





FIGURA 3.5 - Ponto 3, região da foz, quando deságua no Rio Jundiáí.

### **3.3 - Amostragem e conservação das amostras de sedimento**

O sedimento foi coletado trimestralmente, com o auxílio de um tubo de PVC de duas polegadas de diâmetro e estocadas em garrafas de vidro, com boca larga e boa vedação, previamente descontaminadas. O sedimento coletado foi uma mistura de três pontos para cada amostragem, e se escolho uma área com vazão menor para obter mais sedimento de um ambiente de natureza lântico. As amostras para HPAs foram congeladas até a análise em embalagens de alumínio, visando minimizar a degradação dos HPAs, e as amostras para SVA/MES foram extraídas e analisadas preferivelmente ao dia seguinte para evitar oxidação dos sulfetos.

### **3.4 - Determinação de mercúrio total**

#### **3.4.1 - Amostragem e conservação das amostras de água**

As amostras foram coletadas mensalmente em cada ponto, utilizando-se garrafas de tereftalato de polietileno (PET) de 500 mL (FADINI e JARDIM, 2000), em triplicata. As garrafas foram previamente lavadas com a própria água do ponto de coleta por três vezes, duplamente embaladas com sacos plásticos e guardadas numa caixa térmica para transporte até o laboratório, onde foram congeladas como forma de preservação até a análise.

#### **3.4.2 - Extração e pré-concentração das amostras de água**

Para a determinação de mercúrio total na água procedeu-se a uma oxidação prévia da fração orgânica com solução de (4 mL) BrCl (USEPA, 2001b), preparado a partir da adequada mistura de KBr, KBrO<sub>3</sub> e HCl. A seguir todo o

mercúrio presente na amostra, agora já na forma iônica, foi reduzido a mercúrio metálico mediante a adição de 2 mL de solução de  $\text{SnCl}_2$  20% m/v em HCl 10% m/v, solução esta previamente purgada com  $\text{N}_2$  para remoção de qualquer Hg contaminante. Após a redução o mercúrio foi extraído por purga com  $\text{N}_2$  e pré-concentrado em coluna de quartzo, preenchida com areia de quartzo recoberta por ouro Brooks Rand<sup>®</sup>. Modos de preparação das soluções e marcas no apêndice I. Desta forma, o estoque de Hg total pode ser visto como o resultado da somatória apresentada na seguinte equação.

$$\text{Hg Total} = \sum \text{Hg}^0 + \text{Hg}^{+2} + \text{MO-Hg}$$

A figura 3.6 apresenta o sistema de extração de mercúrio, no qual são apontadas as partes mais importantes. A garrafa PET utilizada para a extração do Hg, quando não está em uso, é mantida totalmente preenchida com água ultra pura. Antes de se iniciarem os trabalhos, a garrafa tem a sua água trocada por uma porção nova recém desionizada, em quantidade suficiente, e realiza-se uma purga em branco com adição de  $\text{SnCl}_2$  para garantir um ambiente livre de contaminação por mercúrio (FAGNANI, 2009).

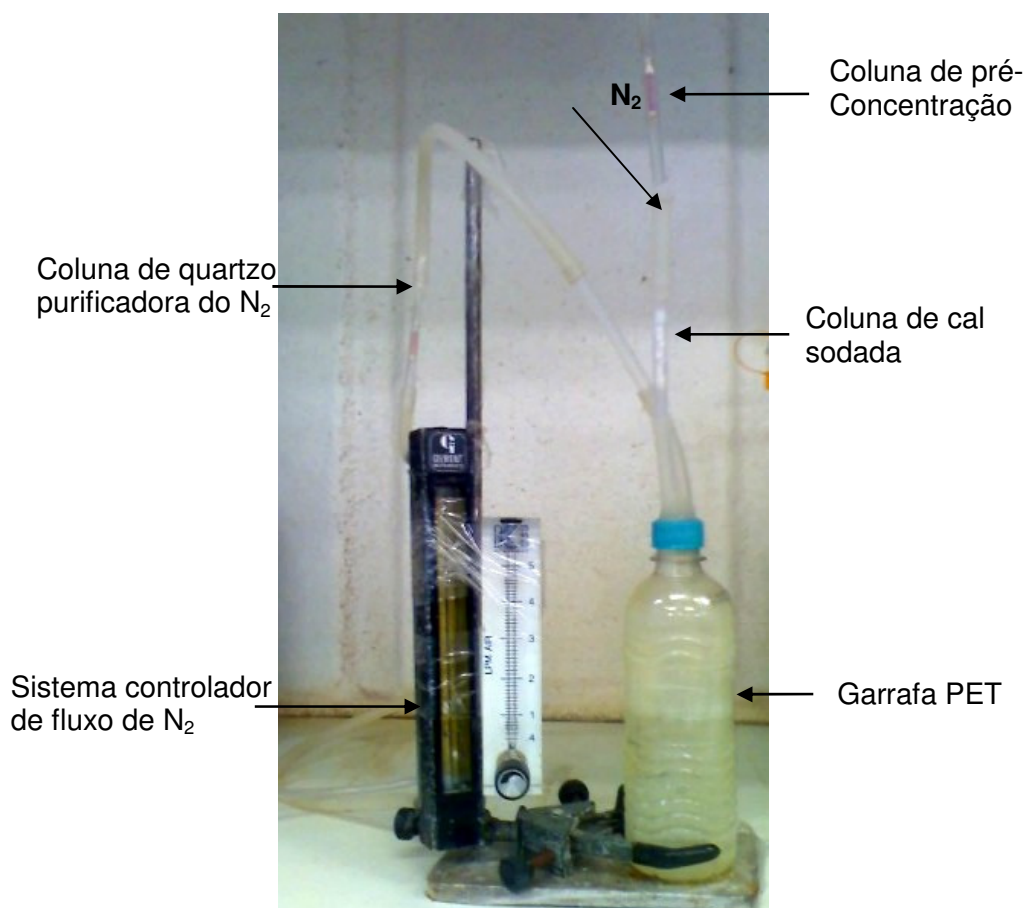


FIGURA 3.6 - Sistema extrator do mercúrio total da água.

### 3.4.3 - Espectroscopia de Fluorescência atômica do vapor frio

A quantificação do mercúrio foi realizada por espectrofotometria de fluorescência atômica do vapor frio (CVAFS) com pré-concentração em coluna preenchida com areia de quartzo recoberta com ouro, técnica de alta sensibilidade, (FADINI e JARDIM, 2001). Aqui os átomos de mercúrio são excitados a níveis mais altos de energia por absorção de luz proveniente de uma lâmpada ultravioleta que emite com comprimento de onda de aproximadamente 254 nm. O mercúrio é considerado um bom elemento para ser detectado por esta técnica, pois depois de absorver, ele fluoresce no mesmo comprimento de onda em que absorveu, exibindo um comportamento que é chamado de fluorescência de ressonância. A vantagem desta técnica comparada com a técnica convencional de absorção atômica (AA), é que apresenta maior seletividade e menor limite de detecção (MICARONI et al., 2000; USEPA, 2001b).

Após 15 minutos de pré-concentração no sistema extrator, a coluna foi levada para o sistema de detecção, onde o mercúrio previamente amalgamado passa por uma dessorção térmica, voltando a seu estado de vapor e sendo novamente amalgamado em outra coluna, denominada coluna analítica. Após nova dessorção da segunda coluna, o mercúrio foi arrastado até o detector por um fluxo de argônio. O uso de um sistema de duas colunas garante que a coluna que precede o detector (coluna analítica), seja continuamente mantida no sistema, reproduzindo sempre as mesmas condições de dessorção. Isto garante uma reprodutibilidade não só da área do sinal analítico, mas também da sua altura, o que dispensa a necessidade de integração do sinal, que pode ser anotado a partir do próprio display do equipamento. O arraste até a cela de fluorescência é efetuado com argônio, pois gases diatômicos ocasionam supressão da fluorescência (FAGNANI, 2009). Na figura 3.7 é mostrado o sistema de funcionamento e o equipamento de espectrofotometria de fluorescência atômica de vapor frio (CVAFS), marca Brooks Rand Modelo III.

Na figura 3.8a é apresentada uma visão ampliada do sistema de dessorção térmica. O gás inerte de arraste (argônio) flui da esquerda para a direita através do recheio da coluna de quartzo, enquanto que pelos fios conectores do tipo garra jacaré, é aplicada uma tensão de 10 V por 45 segundos à resistência de Ni-Cr ( $1,2 \Omega$ ) enrolada do lado de fora, aquecendo-a de forma a dessorver termicamente o Hg amalgamado na areia de quartzo recoberta com ouro. A Figura 3.8b mostra com maior detalhe a coluna de quartzo que consiste em um tubo, com diâmetro interno definido de 5,5 mm. O recheio consiste em 0,36 g da areia de quartzo recoberta com ouro, disposta de forma homogênea, empacotada manualmente e presa com fibra de vidro.

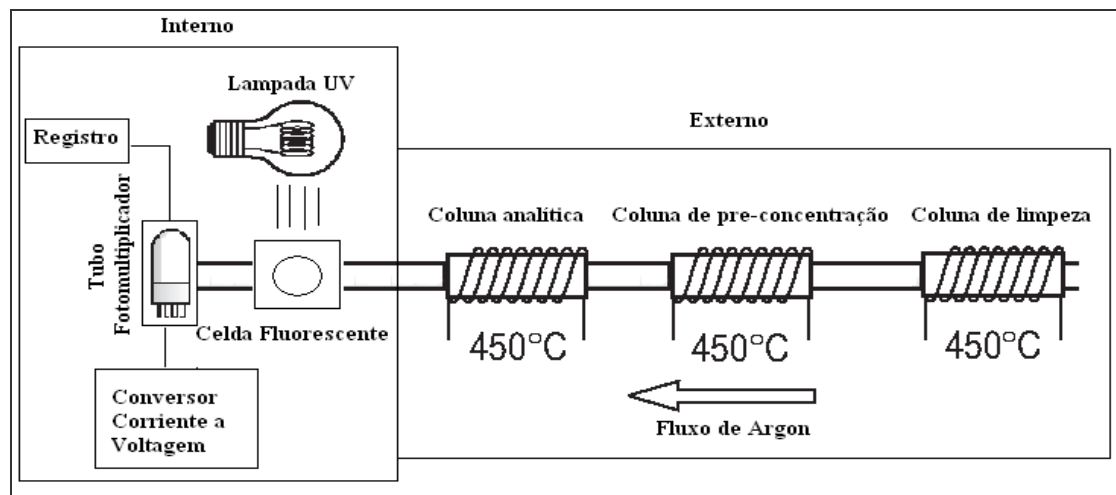


FIGURA 3.7 – Sistema de detecção: Espectrômetro de fluorescência atômica do vapor frio de mercúrio.

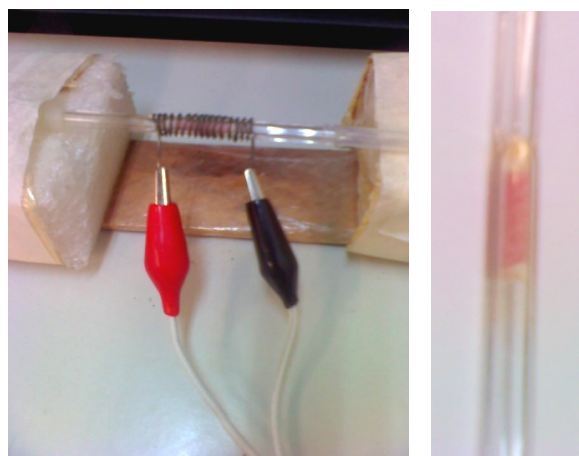


FIGURA 3.8 - a) Dessorção térmica do mercúrio, b) Coluna de quartzo



O método seguido em cada medição foi o seguinte: primeiro se realizou a queima e esfriamento de cada coluna usada (analítica, concentração e limpeza) por no mínimo 5 vezes para remover traços de Hg. Após esta etapa foram realizados brancos, reproduzindo o sistema de extração e medição descritos anteriormente adicionando 2 mL da solução de SnCl, por no mínimo 3 vezes.

Depois de assegurada a descontaminação do sistema, é construída a curva analítica, com 4 pontos de 0,1, 0,25 0,5 e 1 ng de mercúrio a partir de uma solução padrão de  $1 \times 10^4$  ng L<sup>-1</sup>. A solução padrão é previamente preparada a partir de uma solução com concentração de  $1 \times 10^6$  ng L<sup>-1</sup>, sendo esta preparada a partir solução estoque inicial de 1 g L<sup>-1</sup> =  $1 \times 10^9$  ng L<sup>-1</sup> (Merck®) (Preparação no apêndice I). Para os padrões se realizou o mesmo procedimento de extração antes mencionado, adicionando alíquotas de 10, 25, 50 e 100 µL à garrafa PET, seguida da adição dos 2 mL de SnCl<sub>2</sub>. (curvas analíticas para mercúrio total no apêndice II).

Para a quantificação do Hg nas amostras de água, se adicionou 4 mL da solução de BrCl<sub>2</sub> às garrafas de coleta mantendo-se um contato por mínimo 30 minutos, passado este tempo foi colocado na garrafa de extração um volume entre 50 e 200 mL de cada amostra, seguida da adição de 2 mL de SnCl<sub>2</sub>, procedendo-se à extração já descrita. O volume de amostra colocado depende da concentração inicial da amostra, cada garrafa foi quantificada em triplicata e em cada ponto foram coletadas três garrafas.

#### **3.4.4 - Determinação de mercúrio do sedimento por espectrofotometria de absorção atômica por amalgamação com ouro**

A análise foi realizada com um equipamento DMA-80 (Direct Mercury Analyser). O princípio de funcionamento desta técnica consiste primeiro na secagem da amostra a 200 °C, seguido do aquecimento até uma temperatura adequada (>700 °C) para posterior concentração do vapor de mercúrio, em fios de ouro, formando um amálgama. Do amálgama se utiliza outra etapa de aquecimento, onde o mercúrio é liberado na forma de vapor monoatômico e detectado por absorção atômica. Esta técnica analítica tem como grande vantagem frente a outras técnicas de Absorção Atômica o fato de dispensar a etapa de pré-tratamento da amostra, ou seja, a amostra sólida não requer a conversão do Hg para o meio aquoso para

determinar HgT (DURÃO, 2010). Esta análise foi realizada em parceria com o Laboratório de Poços de Caldas – LAPOC da Comissão Nacional de Energia Nuclear- CNEN.

### 3.5 - Determinações de Sulfetos Volatilizáveis por Ácidos (SVA) e Metais Extraídos Simultaneamente (MES)

#### 3.5.1 - Extração de SVA e MES do sedimento

Vários sulfetos metálicos quando são expostos à ação de um ácido mineral forte, liberam sulfeto de hidrogênio (DI TORO et al. 1990; ALLEN et al., 1993; USEPA, 2005a). No laboratório, foi pesada uma quantidade entre 3 e 9 gramas de sedimento (dependendo da concentração de sulfetos nas amostras) diretamente no balão extrator de fundo redondo (capacidade de 250 mL) seguido da adição de 100 mL de água ultrapura e uma barra magnética, um processo rápido para evitar a oxidação dos sulfetos. O sistema foi montado e desareado por 15 min sob fluxo de N<sub>2</sub>. As amostras foram então acidificadas pela injeção de 20 mL de HCl 6 mol L<sup>-1</sup> para a geração de H<sub>2</sub>S, o qual foi extraído do balão com gás inerte (N<sub>2</sub>) durante 30 min e transferido para um frasco que contém 80 mL de SAOB uma solução básica e com alto poder antioxidante, destinada à retenção dos sulfetos. O sistema extrator de SVA e MES é mostrado na figura 3.9.

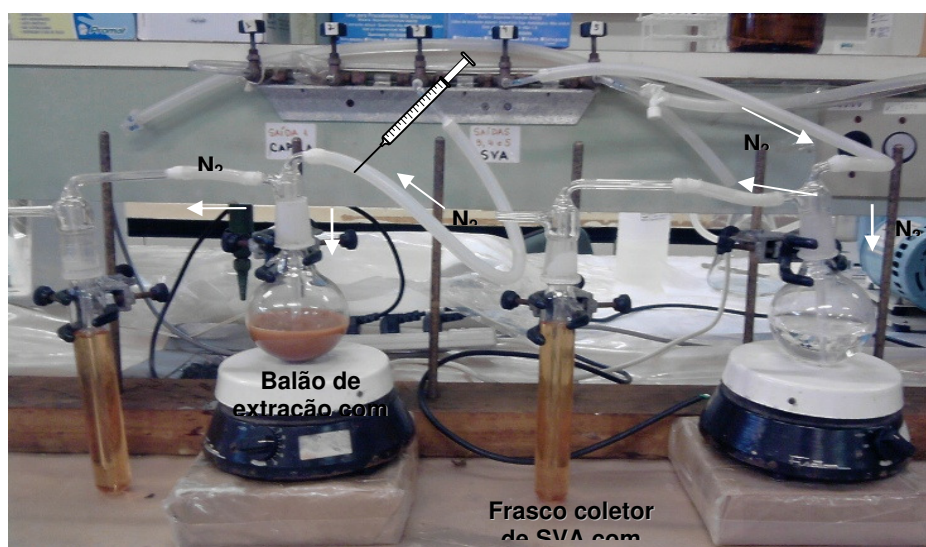
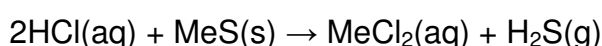


FIGURA 3.9 - Montagem para extração de SVA e MES.

Esta captura do  $H_2S$  permite a quantificação da fração denominada como SVA, a qual é realizada posteriormente por determinação potenciométrica de adição de padrão com um eletrodo íon seletivo para sulfetos (EIS). O conteúdo remanescente no balão é submetido à filtração em membrana mista de ésteres de celulose com porosidade de  $0,45\ \mu m$ . No filtrado os metais analisados são o cádmio, cobre, chumbo, níquel e zinco. Esta determinação é feita por espectrometria de absorção atômica com chama, esta etapa do trabalho tem sido realizado em colaboração com o Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho no laboratório GAIA-UFSCar. Em cada coleta foi realizado simultaneamente como controle da qualidade um branco para avaliar a pureza dos reagentes e vidraria.

### 3.5.2 - Medição de SVA por potencimetria com adição de padrões

Foi usado um eletrodo do tipo íon-seletivo (EIS) marca Radelkis para as determinações do SVA. Estes eletrodos são sensores eletroquímicos que permitem a determinação potenciométrica da atividade de uma espécie iônica na presença de outros íons. Este sensor potenciométrico consiste em uma membrana sólida de  $Ag_2S$  que é utilizada para a determinação de íons sulfeto (HASSAN, 2002). Para assegurar o sucesso da técnica, deve-se fazer com que as adições incrementem a concentração do analito presente na amostra desconhecida em 1,5 a 3 vezes sua concentração original (HARRIS, 2007).

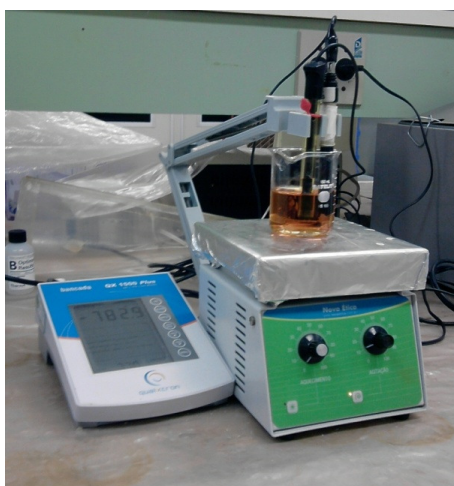


FIGURA 3.10 - Determinação potenciométrica de SVA.

Para a verificação da faixa linear e resposta do eletrodo, colocou-se 50 mL de solução SAOB em um béquer, onde foram adicionadas 20 alíquotas de 0,1

mL cada, provenientes de uma solução padrão de sulfeto de concentração aproximada de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (Preparação no apêndice I), somando ao final uma adição total de 2 mL. Após cada adição espera-se a estabilização da resposta do eletrodo, o que ocorre em cerca de 2 minutos, sendo este tempo menor, nas últimas adições.

Antes de iniciar as análises foi importante avaliar a concentração real da solução padrão de sulfeto, mediante titulação de sulfetos por iodometria, já que a concentração tende a diminuir devido à oxidação de sulfetos (ver apêndice IV). Além disso, um dia antes da extração e análises dos SVA, o eletrodo foi mergulhado em solução de sulfeto para condicionamento da membrana sólida, principalmente quando fica muito tempo sem uso.

Com os resultados das vinte adições foi construída a curva analítica relacionando o módulo do potencial elétrico (mV) em função do logaritmo da concentração de sulfetos ( $\text{Log [S}^{2-}]$ ). O valor do coeficiente angular neste gráfico deve ser de  $29 \pm 2 \text{ mV}$ , para apresentar comportamento nernstiniano, ou seja, deve obedecer a equação de Nernst:

$$E = k + \beta \left( \frac{RT \ln 10}{nF} \right) \log[X]$$

E = diferença de potencial elétrico entre indicador-referência (V);

[X] = concentração do analito;

k,  $\beta$  = constantes típicas de cada eletrodo. Se a resposta é Nernstiniana, então  $\beta = 1$ ;

R = constante universal dos gases ( $8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );

T = temperatura em graus Kelvin (298,15 K);

n = carga da espécie de interesse a ser detectada; para o  $\text{S}^{2-} = 2$

F = constante de Faraday ( $9,648534 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ )

Ao substituir cada termo para íons divalentes (carga 2,  $n=2$ ) o coeficiente angular da reta deve ser  $29,6 \pm 2 \text{ mV}$ , 2 mV uma vez que a resposta do eletrodo varia com a temperatura (Silver/sulfide ISE user guide, Thermo Scientific).

TABELA 3.1 - Variação da sensibilidade do EIS  $S^{-2}$  para sulfetos em função da temperatura.

T (°C)	Slope (mV)
0	27,1
10	28,1
20	29,1
25	29,6
30	30,1
40	31,1
50	32,2

(Fonte: Silver/sulfide ISE user guide, Thermo Scientific).

Na potenciometria é necessário construir uma curva analítica relacionando-se o logaritmo das concentrações com o sinal analítico, neste caso a diferença de potencial elétrico em mV. Além disso, o logaritmo de zero matematicamente não existe, por tanto, não é possível adicionar o ponto correspondente ao sinal analítico antes das adições de padrão. Desta forma, o coeficiente linear da reta é o ponto onde o sinal analítico se deve apenas à concentração do analito originalmente na amostra (FAGNANI, 2009) (Ver Cálculos apêndice V).

### 3.6 - Extração de metais potencialmente biodisponíveis em sedimentos

Os metais potencialmente disponíveis foram extraídos mediante o método da USEPA 3050B (1992), a técnica utiliza aproximadamente 2 g de material seco que é digerido por 10 mL de  $HNO_3$  (1:1) em chapa de aquecimento por 15 minutos a  $95\pm 5^\circ C$ . As amostras são posteriormente resfriadas e após a adição de mais 5 mL de  $HNO_3$  concentrado, novamente aquecidas a  $95\pm 5^\circ C$  por mais 30 minutos. Em seguida, são resfriadas e adicionados 2 mL de água destilada e 3 mL de  $H_2O_2$  a 30%. O peróxido é adicionado de 1 mL em 1 mL até que cesse a efervescência ou não haja mais modificação de aparência (máximo 10 mL de  $H_2O_2$ ), com aquecimento a  $95\pm 5^\circ C$  até secura total, para evitar a formação de água régia. Adiciona-se 10 mL de HCl com aquecimento até secura  $95\pm 5^\circ C$  e mais 10 mL de HCl com aquecimento por mais 10 minutos. Finalmente, as alíquotas são diluídas com água Milli-Q<sup>®</sup> até 100,00 mL e armazenadas em recipiente de plástico PEAD (polietileno de alta densidade) previamente lavados com HCl (10%v/v) seguido de água destilada e deionizada, até o momento da análise.

A vidraria usada para metais foi cuidadosamente lavada, deixada no mínimo 12 horas em banho de ácido nítrico 20% e depois transferida para um banho constituído por ácidos nítrico e clorídrico (10 e 20% respectivamente). Após a retirada, a vidraria é lavada com água ultrapura e seca a temperatura ambiente, protegidos com papel toalha para evitar contaminação.

### 3.7 - Quantificação de metais disponíveis e MES por espectrometria de absorção atômica com chama

A suspensão de sedimento resultante no balão do sistema extrator de SVA-MES foi submetida à filtração por gravidade com membrana de poro de 0,45µm para a determinação dos MES (Cd (cádmio), Cu (cobre), Ni (níquel), Pb (chumbo) e Zn (zinco), o filtrado foi guardado em garrafa plástica PEAD até a análise. A quantificação foi realizada por absorção atômica com chama (FAAS) do inglês “flame atomic absorption spectroscopy”, com atomização em chama de acetileno – ar, no laboratório GAIA da UFSCar. As condições usadas são mostradas na tabela 3.2, e as curvas analíticas são mostradas no apêndice III, com seus respectivos LD e LQ calculados.

TABELA 3.2 - Condições experimentais utilizadas para as determinações dos metais disponíveis e MES por espectrometria de absorção atômica por chama.

<b>Condições experimentais</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>
$\lambda$ (nm)	228,8	217,0	324,8	232,0	213,9
Largura de fenda (nm)	0,5	1,0	0,5	0,2	1,0
Vazão de ar (L min <sup>-1</sup> )	13,50	13,50	13,50	13,50	13,50
Vazão de acetileno (L min <sup>-1</sup> )	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Corrente da Lâmpada (mA)	4,0	10,0	4,0	4,0	5,0

### 3.8 - Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

#### 3.8.1 - Extração de HPAs do sedimento

A extração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foi baseada no método de extração por ultra-som 3550B da USEPA,1996a. Foram pesados entre 5

e 10 g de sedimento *in natura* em um erlenmeyer de 100mL, sendo usado como solvente de extração, um volume de 50 mL de hexano/acetona 1:1 (v/v). O procedimento foi conduzido em um banho ultra-som, da marca Bransonic® 2210, por 15 min, em duplicata. Os dois extratos de 50 mL foram juntados em um erlenmeyer de 250 mL ao qual foi adicionado  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para eliminar traços de umidade, e então filtrado em membranas de faixa branca No. 540 com 8  $\mu\text{m}$  de tamanho de poro (Figura 3.11). A seguir se concentrou o extrato em um evaporador rotativo até 2 mL aproximadamente, e ao final foram aferidos a um volume de 1 mL sob fluxo de nitrogênio.

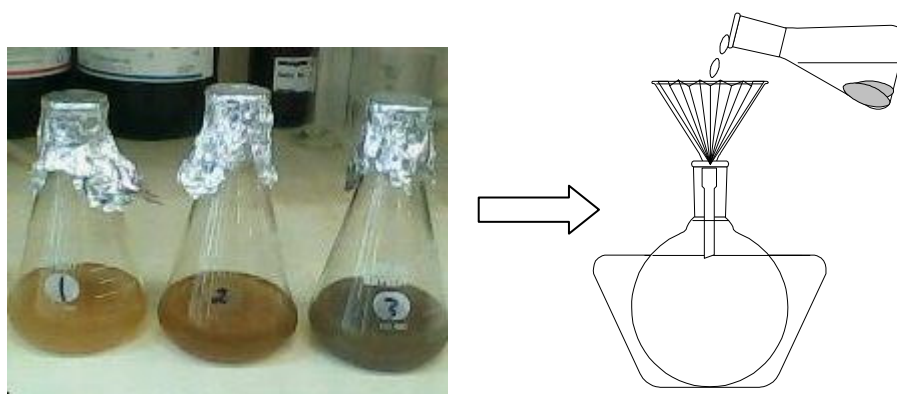


FIGURA 3.11 - Filtração de extratos de HPAs.

### 3.8.2 - Clean-up dos Extratos

O procedimento usado foi baseado no método 3630C-USEPA, 1996b com algumas modificações devido ao alto grau de impurezas no extrato. Foram usadas colunas de vidro de diâmetro interno de 1 cm, e altura de 40 cm com reservatório para solvente na parte superior, empacotadas com 6 gramas de sílica gel, 2 gramas de Alumina e 2 gramas de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  em hexano (Figura 3.12). A seguir foi aplicado o extrato e usado como solvente de eluição 50 mL de diclorometano/hexano 2:3 (v/v). No rotoevaporador foram concentradas as amostras até 2 mL aproximadamente e depois o volume foi aferido a 1 mL sob fluxo de nitrogênio em frascos de 5 mL âmbar para cromatografia .

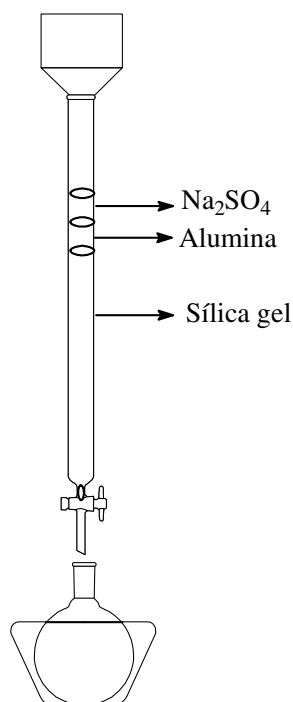


FIGURA 3.12 - Montagem de clean-up.

### 3.8.3 - Quantificação de HPAs por CG/MS

A análise cromatográfica foi realizada em um equipamento modelo QP-2010 da Shimadzu, utilizando a técnica de monitoramento do íon seletivo (SIM) a qual apresenta vantagens em sensibilidade ao diminuir o ruído e aumentar a faixa linear para análises de traços, selecionando os fragmentos característicos dos compostos alvo (íon principal e dois íons secundários) segundo o método 8270D da USEPA 1998. A tabela 3.3 mostra os tempos de retenção e fragmentos característicos para cada HPA. Os parâmetros cromatográficos são resumidos na tabela 3.4. No apêndice VI é apresentado o cromatograma padrão para 1 ppm dos 16 HPAs no modo SIM. As curvas analíticas foram construídas a partir de uma ampola que contém uma mistura de 16 HPA (Supelco EPA TCL PAH Mix®). Foi construída uma curva analítica com 7 pontos nas concentrações de (1.0, 0.5, 0.1, 0.05, 0.01, 0.005 and 0.001 mg L<sup>-1</sup>) a partir de uma solução estoque de 5 mg L<sup>-1</sup> (ver apêndice VII). A cada amostra foram adicionados 100 µL de uma mistura de 5 padrões internos (Naftaleno d-8 t<sub>r</sub>=5,29 min, Acenafteno d-10 t<sub>r</sub>=8,01 min, Fenantreno d-10 t<sub>r</sub>=11,62 min, Criseno d-10 t<sub>r</sub>=20,38 min, Perileno d-12 t<sub>r</sub>=23,63 min) da AccuStandard, Inc, a uma concentração de 1 mg L<sup>-1</sup>. É importante o uso de 5 HPAs como padrões internos que se distribuem em tempos de retenção (t<sub>r</sub>) diferentes durante a corrida com características semelhantes a cada grupo de HPA.



TABELA 3.3 - Tempos de retenção e fragmentos de massa/carga característicos para cada HPA

Composto	Tempos de retenção (min)	Íon Principal (m/z)	Íons Secundários (m/z)
Naftaleno	5,317	128	129,127
Acenaftaleno	7,746	152	151,153
Acenafteno	8,075	154	153,152
Fluoreno	9,183	166	165,167
Fenantreno	11,689	178	179,176
Antraceno	11,843	178	176,179
Fluoranteno	15,543	202	101,203
Pireno	16,308	202	200,203
Benzo(a)antraceno	20,366	228	229,226
Criseno	20,454	228	226,229
Benzo(b)fluoranteno	22,883	252	253,125
Benzo(k)fluoranteno	22,939	252	253,125
Benzo(a)pireno	23,511	252	253,125
Indeno(1,2,3-cd)pireno	25,95	276	138,227
Dibenzo(a,h)antraceno	26,02	278	139,279
Benzo(g,h,i)perileno	26,599	278	138,277

TABELA 3.4 - Parâmetros cromatográficos

Parâmetros	Método para HPAs
Coluna	DB-5MS (30mx0,25mmx0,25µm)
Programação Rampa	45-310°C
Modo de injeção	Splitless por 1 min, seguido de split 1:30
Volume de injeção	1 µL
Modo de detecção	SIM
Energia de ionização	70 eV
Gás de arrastre	Hélio
Temp. Interface e injetor	250°C
Temp. Fonte de íons	250°C

### 3.8.4 - Controle da qualidade

Foram realizados análises de brancos como controle da contaminação na vidraria e solventes, e também realizados testes de recuperação mediante a adição de uma concentração conhecida (0,2 mg L<sup>-1</sup>) de uma solução padrão de

HPAs aos sedimentos previamente calcinados a 550 °C na mufla. Depois foi realizado o procedimento normal de extração e de clean-up usado nas amostras.

### **3.9 - Medições de outros parâmetros da água e dos sedimentos**

#### **3.9.1 - pH e Turbidez**

Sendo um parâmetro muito especial nos ambientes aquáticos, o pH foi medido pois sua variação pode exercer uma forte influência sobre a toxicidade do mercúrio e outros metais pesados, cujos compostos tendem a se redissolver em meio ácido, tornando-os mais tóxicos e biodisponíveis (BAUMGARTEN e ZEPKA, 2001).

O pHmetro usado foi um QX 1500 plus da Hexis, as medidas a temperatura ambiente foram realizadas em laboratório imediatamente após a chegada das amostras. A turbidez foi medida como parâmetro da qualidade da água, por influenciar a penetração e espalhamento da luz, empregando um turbidímetro da marca HACH®.

#### **3.9.2 - Sólidos suspensos totais e volatilizáveis**

Os sólidos dizem respeito ao material particulado e demais elementos dissolvidos na água. Os sólidos totais se referem ao material residual remanescente depois que a amostra é seca a 105°C, em estufa. Os sólidos volatilizáveis são os sólidos perdidos após uma combustão dos sólidos totais a uma temperatura de 550°C, onde se elimina a matéria orgânica, que é transformada a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Esta perda de massa pode ser interpretada como a presença de matéria orgânica na amostra.

No laboratório foi seguido o método ESS 340.2 (WSLH, 1993) para determinação de sólidos, usando membranas de fibra de vidro GF-6 de 0,45 µm de porosidade, para a filtração de volumes de amostras entre 100 e 300 mL, volume este estabelecido em função da concentração de sólidos originais nas amostras. As membranas foram preparadas e pesadas previamente às análises (lavadas, secadas em estufa e calcinadas na mufla nas temperaturas anteriormente mencionadas), e por diferença de massas foram determinados os teores de sólidos totais suspensos e volatilizáveis.

### 3.9.3 - Porcentagem de umidade e perda por ignição (PPI) dos sedimentos

No sedimento foi determinada gravimetricamente a umidade pesando uma quantidade aproximada de 2 gramas de sedimento em um vidro de relógio previamente pesado. O sedimento foi deixado por mínimo 18 horas na estufa a 40°C, depois foi novamente pesado, e por diferença de pesos foi determinado o conteúdo de umidade em (%). Como estimativa do conteúdo de material orgânico se usou cerca de 2 gramas submetidos ao método da perda por ignição a 550°C por 5 horas em mufla, após a definição do peso constante da amostra a 110 °C em estufa por 12 horas (SANTISTEBAN et. al; 2004). Na mufla foram usados cadinhos de porcelana, previamente marcados com grafite.

### 3.9.4 - Granulometria

Para maior caracterização dos sedimentos, foi realizado um teste de granulometria, usando duas peneiras marca Granutex, de 0,59 e 0,125 mm, separando o sedimento em três frações: maior a 0,59 mm as pedras, folhas e areia grossa, entre 0,59 e 0,215 mm a areia meia e menor a 0,125 mm a silte a argila. Uma quantidade conhecida de sedimento úmido foi passada a traves das peneiras com água, o restante em cada uma delas, a peneira foi secada a 35°C na estufa e transferido a um vidro relógio para sua pesagem, depois com ajuda da % de umidade em cada amostra foram calculadas as porcentagens de cada fração do sedimento.

### 3.10 - Análise estatística dos dados

Os resultados foram avaliados utilizando-se ferramentas estatísticas diversas. As replicatas dos resultados (mínimo n=3) obtidos nas análises são apresentadas na forma de médias  $\pm$  desvio padrão, e se reporta, na maioria dos casos, o menor e o maior valor obtido. Também foram calculados os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), para os métodos analíticos usados. O limite de detecção indica qual é o menor sinal analítico detectável, que é significativamente diferente do sinal analítico do branco. Assim o LD se pode expressar como:

$$\text{Limite de detecção} = y_B + 3 (s_B),$$

Onde,  $y_B$  = sinal analítico do branco;

$s_B$  = estimativa do desvio padrão do branco

O limite de quantificação é operacionalmente entendido como a concentração que corresponde ao sinal analítico do branco acrescido de dez vezes o valor da sua estimativa do desvio padrão.

$$\text{Limite de quantificação} = y_B + 10 (s_B)$$

### 3.11 - Análise multivariada de dados ambientais

O conjunto de dados de sedimento teve uma análise estatística multivariada, para visualizar melhor os aportes de cada variável nas amostras e suas possíveis fontes, além de determinar algumas variações temporais e espaciais nos sedimentos. Foi usado o software Pirouette<sup>®</sup> para essa etapa, sendo que a matriz de dados foi autoescalada como pré-tratamento para dar a mesma importância a todas as variáveis. Em seguida foi realizada uma análise de componentes principais, analisando principalmente os gráficos e tabelas dos “scores” e “loadings”.

A Análise de Componentes Principais (do inglês, “Principal Component Analysis”), denotada pela sigla PCA, é uma técnica estatística de síntese da informação ou redução do número de variáveis, perdendo a menor quantidade de informação possível. As novas componentes ou novas variáveis serão uma combinação linear das variáveis originais e independentes. A Análise de Componentes Principais forma em muitas maneiras a base da análise de dados multivariados. Proporciona-se uma aproximação de uma tabela de dados, considerando-a como uma matriz de dados  $X$  com dimensões  $n \times m$ , onde  $n$  (linhas) representa o número de amostras, e  $m$  (colunas) o número de variáveis. Se expressa como produto de duas matrizes  $t$  e  $p'$  que representam melhor seus padrões essenciais. Assim:

$$X = t \cdot p' + E$$

Onde  $t$  são os *scores* ( $n \times q$ ) e  $p$  os *loadings* ( $m \times q$ ), coeficientes das variáveis, e onde  $q$  é o número de Componentes Principais. No modelo de PCA, a importância de uma variável está indicada por sua variância, enquanto que a matriz contém a parte dos dados não explicados pelo modelo (resíduos).

A variância explicada por cada componente é o conceito algébrico do valor próprio (eigenvalue) associado. Uma suposição básica em PCA é que os vetores de scores e loadings que correspondem aos valores próprios maiores contém a informação mais útil que está relacionada com o problema, sendo que estes vetores próprios são geralmente representados na ordem decrescente (OTTO, 2007; MILLER e MILLER, 2005).

A quimiometria é uma abordagem matemático-estatística multivariada para a análise e interpretação de dados analíticos. Os métodos de reconhecimento de padrões têm sido usados em quimiometria para revelar e avaliar as relações complexas entre uma ampla variedade de aplicações ambientais. Estes métodos por exemplo, têm contribuído para a compreensão sistemática de valores de concentrações de metais e/ou compostos orgânicos em sedimentos e águas superficiais, que podem ser provenientes de fontes naturais ou fontes antropogênicas. A quimiometria também é útil na avaliação da resposta biológica a fatores naturais ou tóxicos, possibilitando a identificação da fonte da contaminação.

Os usos comuns desta técnica são: Identificar fatores que sejam combinações de variáveis mensuráveis, ilustrar grupos ou associações de agrupamentos entre as amostras, analisar a distribuição espacial dos fatores ou perturbações do meio ambiente, ou prever uma propriedade de interesse (como resposta biológica à perturbação química).

A modelagem da poluição pode permitir a identificação de fontes artificiais de produtos químicos; a discriminação entre fontes antropogênicas e naturais; a compreensão da variação espacial e temporal desses poluentes, e as medidas de controle que podem ser aplicadas para reduzir os níveis em conformidade com as normas ambientais (INFOMETRIX, 1995).

## CAPITULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – Água

#### 4.1.1 – Variáveis físico-químicas

Os valores de pH na água superficial se mantiveram entre 5,8 e 7,1 sendo que o menor valor foi determinado no mês de junho/2010 no ponto de coleta P1 no início do contato com o meio urbano, no mês de janeiro/2011 se observou uma elevação do pH o qual pode ser devido a que nesta época se teve uma alta precipitação e as águas pluvias poderão carregar sabões das ruas que aumentaram o pH das águas (Figura 4.1). Embora, a maioria de vida aquática suporte bem valores de pH entre 6,0 e 9,0, é importante destacar que a água ligeiramente ácida quando entra em contato com pequenas quantidades de substâncias como mercúrio, chumbo e alumínio, pode aumentar a toxicidade habitual destes compostos (CETESB, 2012).

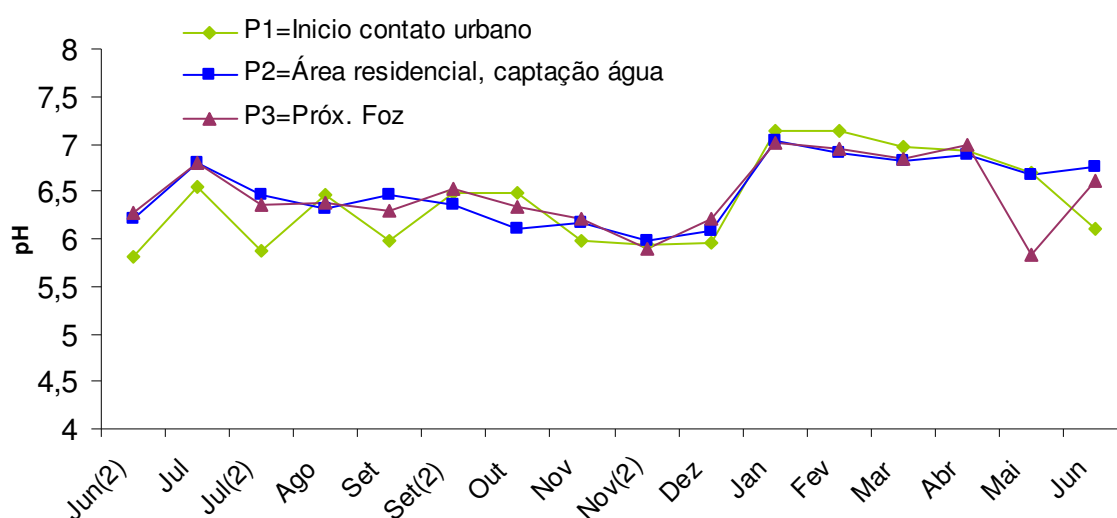


FIGURA 4.1 – Variação do pH durante os meses de coleta entre junho/2010 a junho/2011.

O valor da turbidez médio foi de 19,16 NTU com valores entre 2,38 e 171 NTU (Figura 4.2). Um pico de turbidez foi observado quando ocorreram fortes chuvas na região, depois de um tempo longo de estiagem. A turbidez de lagos e rios é causada principalmente pelo plâncton, grandes quantidades de lodo, microorganismos, fibras vegetais, serragem, cinzas, produtos químicos e pó dentre outros. Uma água turva dificulta a penetração da luz solar e reduz o processo de

fotossíntese diminuindo a produção de oxigênio e ocasionando um comprometimento da qualidade da vida aquática. Logo, a turbidez pode influenciar nas comunidades biológicas aquáticas. Além disso, afeta adversamente os usos doméstico, industrial e recreacional de uma água (CETESB, 2012).

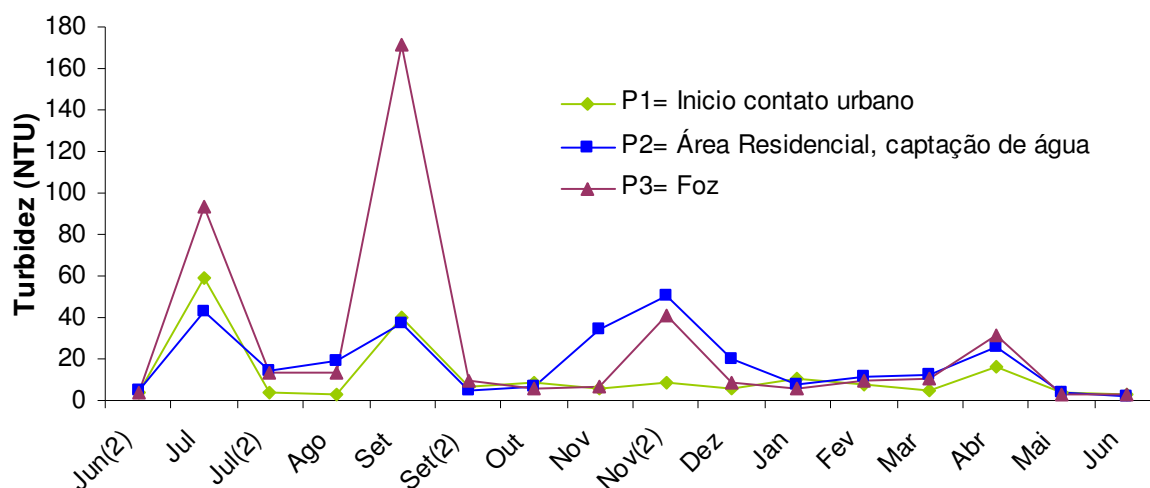


FIGURA 4.2 – Variação da turbidez durante os meses de coleta entre junho/2010 e junho/2011.

Respeito à determinação dos sólidos totais, os resultados variaram entre 2 e 523 mg L<sup>-1</sup>, o maior valor corresponde à primeira coleta de setembro no ponto de coleta P3 próximo à foz do Córrego. Estas altas cargas de sólidos na água superficial foram observadas depois de uma chuva forte que ocorreu após 53 dias de estiagem na região (INDAIATUBA, 2011), ocasionando uma arraste dos contaminantes do meio urbano para Córrego. Os sólidos volatilizáveis suspensos apresentaram a mesma tendência que os sólidos totais. Os sólidos volatilizáveis foram determinados após uma combustão dos sólidos totais a uma temperatura de 550°C, onde se elimina a matéria orgânica, que é transformada em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Esta perda de massa é interpretada como a presença de matéria orgânica na amostra.

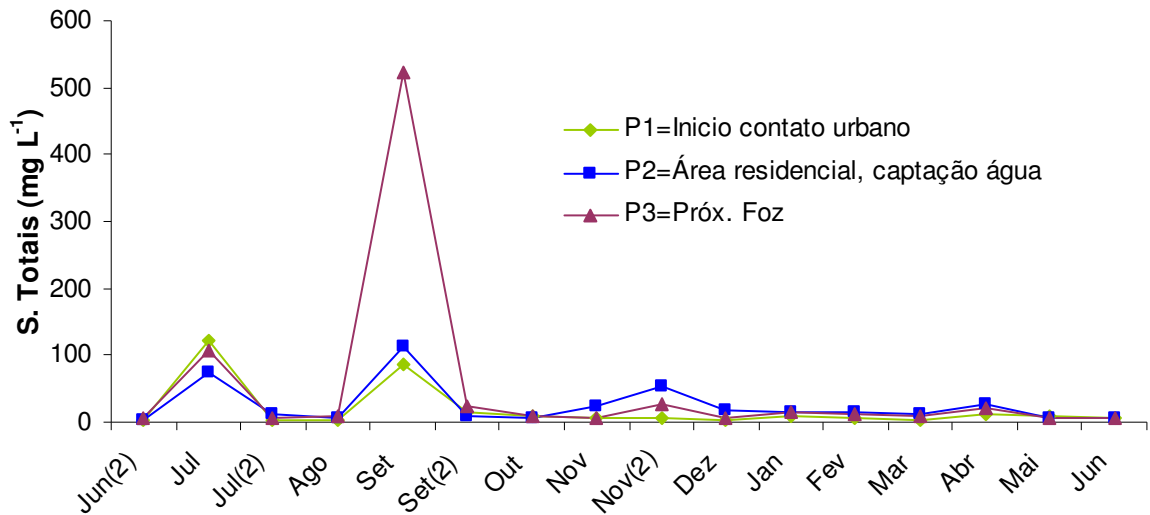


FIGURA 4.3 – Sólidos totais em suspensão entre junho/2010 e junho/2011.

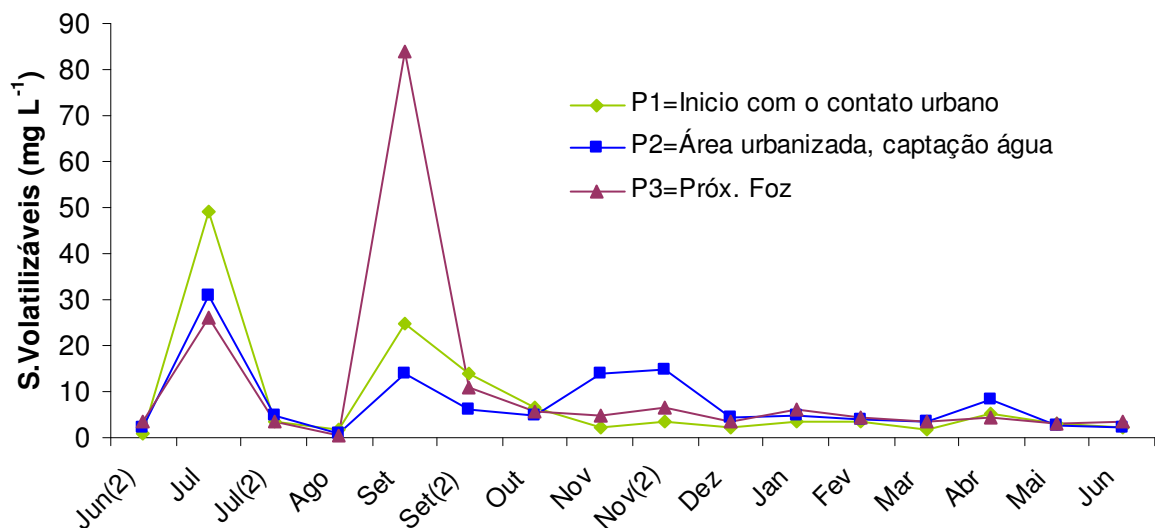


FIGURA 4.4 – Sólidos volatilizáveis em suspensão entre junho/2010 e junho/2011.

#### 4.1.2 – Mercúrio total

A figura 4.5 mostra a variação da concentração média de mercúrio total na água superficial entre abril/2010 e junho/2011 nos três pontos de coleta do Córrego. As concentrações estiveram em uma faixa de 0,05 a 107,2 ng L<sup>-1</sup> com um valor médio de 11,7 ng L<sup>-1</sup>. É possível observar que as concentrações de Hg total assumiram uma tendência de incremento na medida em que se intensificou a estiagem como se pode observar na figura 4.6 da pluviosidade da região (CIIAGRO online), caracterizando a existência de fontes localizadas de aporte.



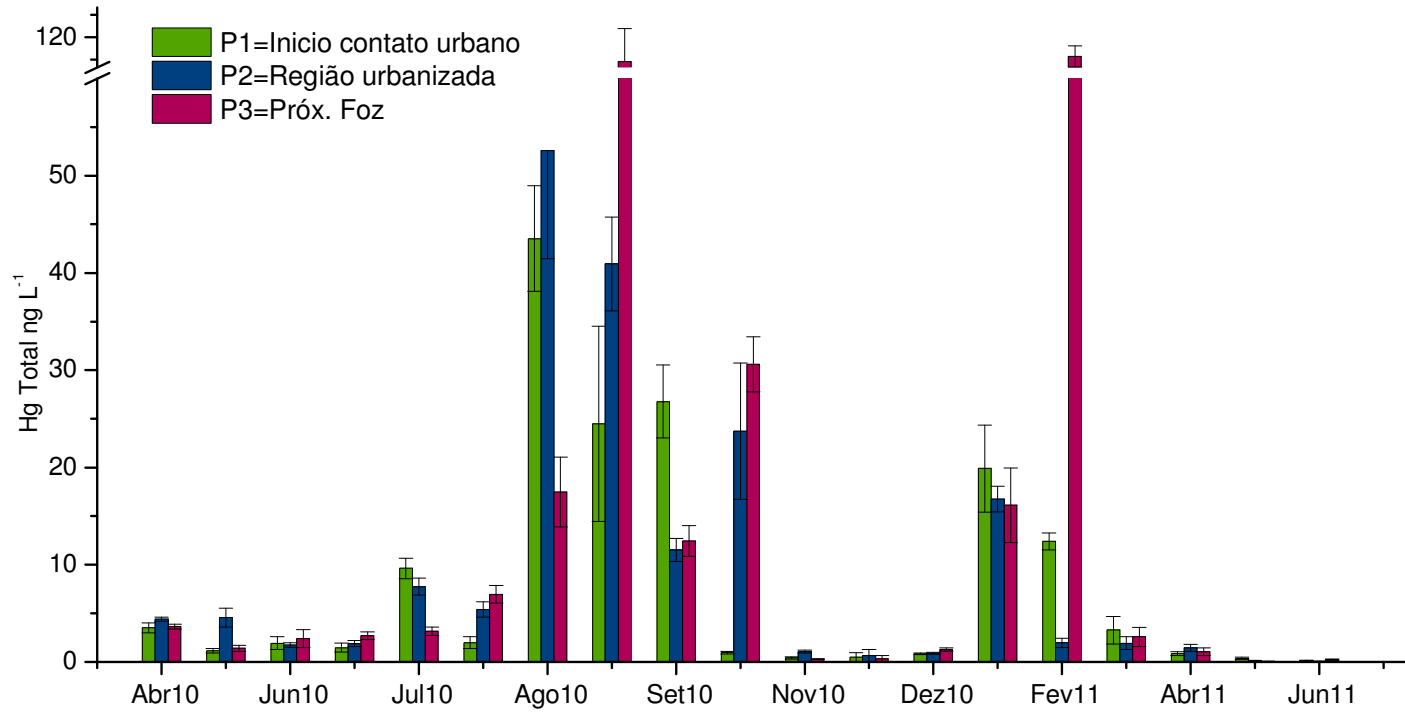
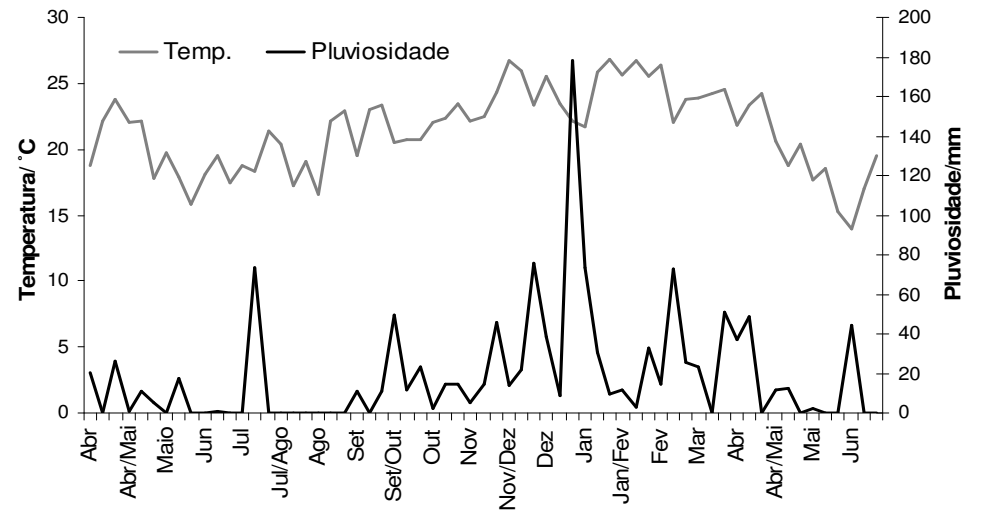


FIGURA 4.5 Mercúrio total na água nos três pontos de coleta durante abril/2010 a junho//2011.

FIGURA 4.6 Pluviosidade da região de Indaiatuba-SP, entre Abril/2010 e Junho/2011.



Foram observados dois picos de concentração na região da foz; o primeiro foi determinado no início de setembro/2010 o qual pode ser devido à primeira chuva que trouxe fim ao período de estiagem e ocasionou um escoamento superficial de águas no córrego, evidenciado pela alta turbidez e carga de sólidos suspensos na água. Este comportamento denota a existência de fontes difusas no meio urbano que ocasionaram deposição superficial durante o período seco. O segundo pico, ocorrido no mês de fevereiro foi provavelmente ocasionado por um ponto fixo de lançamento, uma vez que nos outros dois pontos monitorados à jusante na mesma campanha, os valores de concentração foram baixos.

## **4.2 - Sedimento**

### **4.2.1 - Análise granulométrica e conteúdo de matéria orgânica**

Uma análise granulométrica foi realizada para avaliar o tipo de sedimento de cada ponto de coleta. Na tabela 4.1 são mostrados estes resultados junto à caracterização da porcentagem de umidade e o conteúdo de matéria orgânica calculada mediante a perda por ignição a 550°C, em cada amostra de sedimento das quatro campanhas. Os resultados mostram uma maior proporção de areia nos sedimentos do ponto 2, com média de 84%. Nos sedimentos dos pontos 1 e 3 predominaram a fração de silte e argila com média de 62 e 57 % respectivamente.

O ponto 2 apresentou os menores valores de matéria orgânica, e o sedimento do último ponto de coleta apresentou os maiores valores de matéria orgânica. Em geral os sedimentos mais arenosos (fração silte-argila <50%) exibiram os menores valores de perda por ignição. Uma foto dos três tipos de sedimentos é mostrada na figura 4.7, destacando se a diferença de cores entre eles, o ponto 1 apresentou colorações mais vermelhas, o ponto 2 marron e o ponto 3 uma coloração preta.

TABELA 4.1 - Caracterização do sedimento.

	Umidade %	PPI %	Pedras, folhas e areia grossa % (<0,59 mm)	Areia meia % (0,59-0,215mm)	Silte e Argila % (>0,125)
<b>P1set</b>	23,0	6,55	8,2	31,2	60,6
<b>P2set</b>	28,0	1,65	6,5	84,9	8,6
<b>P3set</b>	15,6	2,78	0,9	38,7	60,3
<b>P1nov</b>	29,4	7,93	6,4	45,2	48,4
<b>P2nov</b>	29,17	2,55	2,4	76,0	21,6
<b>P3nov</b>	29,71	9,16	0,6	33,0	66,3
<b>P1mar</b>	25,4	8,35	3,2	32,7	64,1
<b>P2mar</b>	24,5	1,75	1,8	76,1	22,1
<b>P3mar</b>	28,7	9,00	0,0	1,2	98,8
<b>P1jun</b>	36,07	10,25	2,8	23,0	74,2
<b>P2jun</b>	60,8	3,20	1,7	97,8	0,6
<b>P3jun</b>	29,5	5,64	24,5	0,0	75,5

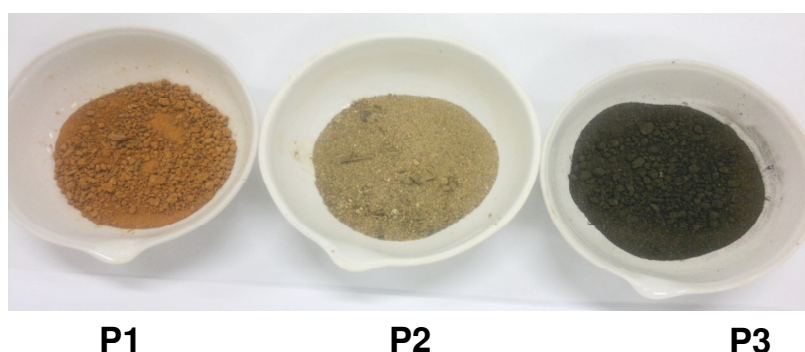


FIGURA 4.7 – Foto dos três tipos de sedimento.

#### 4.2.2 – Mercúrio total em sedimento.

Foram realizadas quatro coletas de sedimento, entre Setembro/2010 e Junho/2012, os resultados de mercúrio total (peso seco) são mostrados na figura 4.8, com uma concentração máxima de  $0,048 \text{ mg kg}^{-1}$  no ponto 2, em junho/2011, e um valor médio de  $0,028 \text{ mg kg}^{-1}$ . Realizou-se uma comparação entre os valores de mercúrio total no sedimento e a perda por ignição (matéria orgânica) (Figura 4.9), e encontrou-se uma relação que confirma a tendência de acumulação em matrizes mais ricas em matéria orgânica (FADINI, 2001), onde pode existir uma maior tendência à formação de metil-mercúrio, a espécie de mercúrio mais tóxica que se

bioacumula e biomagnifica ao longo da cadeia alimentar (BISINOTI E JARDIM, 2004; WANG et. al, 2004).

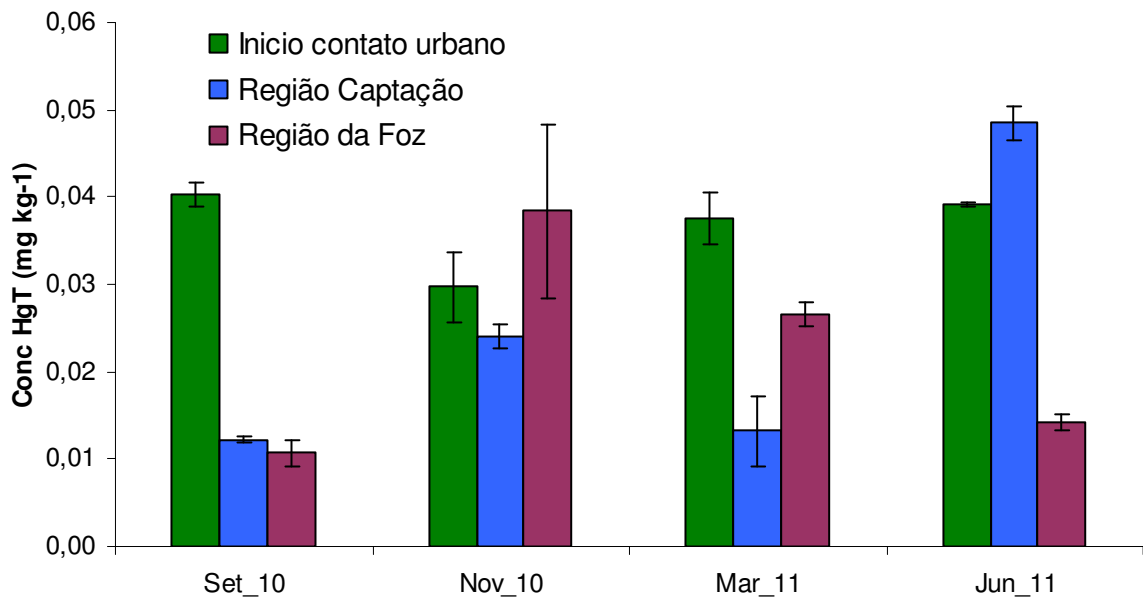


FIGURA 4.8 - Mercúrio total (peso seco) no sedimento entre setembro/2010 e junho/2011.

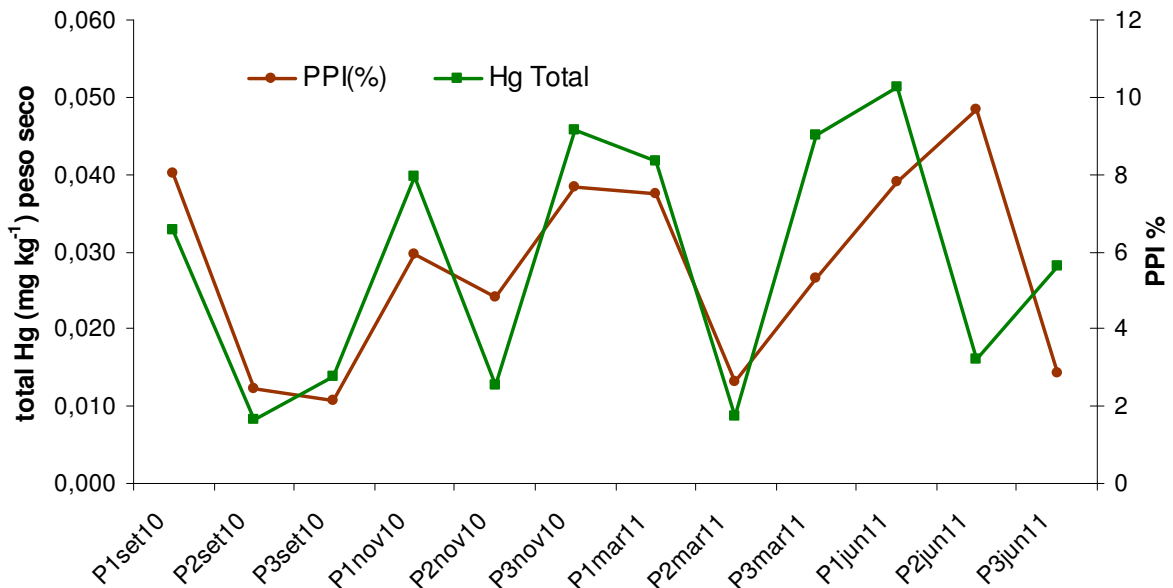


FIGURA 4.9 – Relação entre mercúrio total no sedimento e matéria orgânica expressada como PPI (%).

### 4.3 – Sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES)

#### 4.3.1 – Resposta do eletrodo e testes de recuperação

Na figura 4.10 verifica-se um comportamento nerstiniano, em conformidade com o que deve ser apresentado por um eletrodo íon seletivo, com um

coeficiente angular da ordem de  $29 \pm 2$  mV e seu coeficiente de correlação próximo de 1.

Para avaliar a qualidade dos resultados, foram realizados testes de recuperação do sistema extrator e eletrodo, obtendo-se valores entre 82 e 95% (Tabela 4.2).

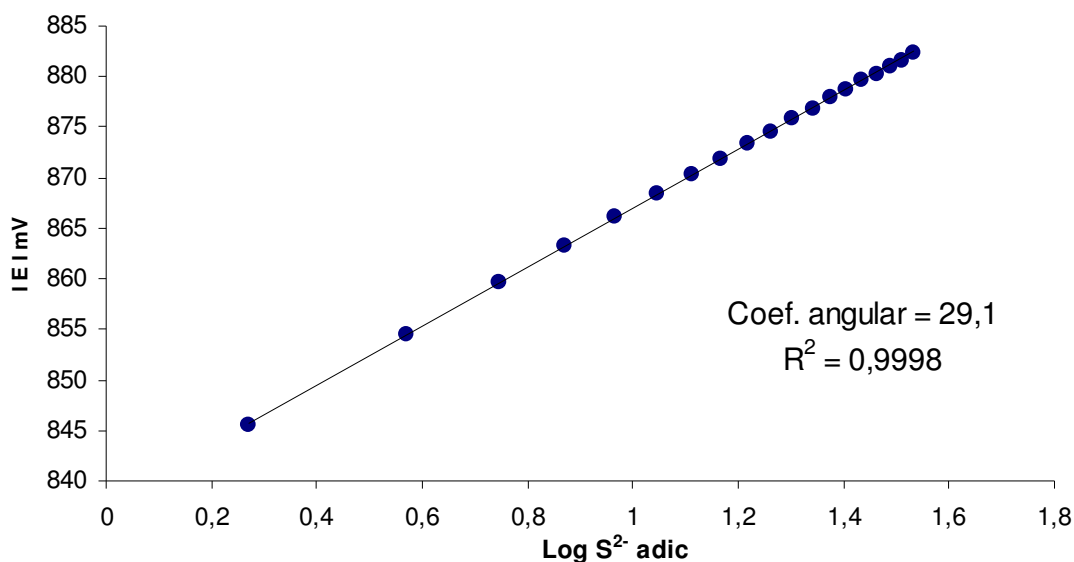


FIGURA 4.10 – Resposta do eletrodo íon seletivo para sulfatos.

TABELA 4.2 – Teste de recuperação sistema extrator/eletrodo para sulfetos.

Teste	Conc padrão S <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Conc obtida S <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
1	4,67	4,39	94
2	1,75	1,43	82
3	0,50	0,49	95

#### 4.3.2 – Relação entre SVA e MES

Os resultados referentes a metais extraídos simultaneamente mostram uma menor contribuição por parte do Cd. Tal fato pode estar relacionado com a postulação de SOARES et al. (1999) de que a capacidade dos metais de se ligarem à matéria orgânica tende a diminuir na seqüência Cu, Zn, Pb, Ni e Cd. Assim, foi observado que o Zn teve as maiores ( $\approx 80\%$ ) contribuições principalmente nas amostras do ponto 1 e 2 (Tabela 4.3).

TABELA 4.3 – Concentrações de MES (peso seco) e porcentagem de contribuição.

Amostras	Cu			Cd			Pb			Ni			Zn			ΣMES μmol g <sup>-1</sup>
	μmol g <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	%	μmol g <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	%	μmol g <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	%	μmol g <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	%	μmol g <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	%	
Pset1	0,0992	6,31	14,7	0,0006	0,07	0,1	0,0470	9,73	7,0	0,0110	0,65	1,6	0,5178	33,87	76,6	0,6756
Pset2	0,0558	3,54	9,6	0,0009	0,11	0,2	0,0128	2,66	2,2	0,0131	0,77	2,3	0,4965	32,47	85,7	0,5791
Pset3	0,0456	2,9	75,6	<LD	<LD	0,0	0,0072	1,50	12,0	<LD	<LD	0,0	0,0075	0,49	12,4	0,0603
Pnov	0,0268	1,7	19,1	0,0002	0,02	0,1	0,0134	2,77	9,5	<LD	<LD	0,0	0,1003	6,56	71,3	0,1406
Pnov2	0,1182	7,51	46,4	0,0022	0,25	0,9	0,0315	6,53	12,4	0,0234	4,84	9,2	0,0796	5,21	31,2	0,2549
Pnov3	0,0401	2,55	43,8	0,0002	0,02	0,2	0,0381	7,90	41,7	<LD	<LD	0,0	0,0131	0,86	14,3	0,0915
Pmar1	0,0311	1,98	17,8	0,0004	0,04	0,2	0,0167	3,47	9,6	<LD	<LD	0,0	0,1268	8,29	72,4	0,1750
Pmar2	0,0786	4,99	52,7	0,0012	0,14	0,8	0,0216	4,48	14,5	0,0152	0,90	10,2	0,0325	2,13	21,8	0,1492
Pmar3	0,1491	9,47	68,2	<LD	<LD	0,0	0,0294	6,10	13,5	0,0070	0,41	3,2	0,0331	2,17	15,1	0,2186
Pjun1	0,0740	4,7	8,1	0,0019	0,21	0,2	0,0194	4,02	2,1	0,0084	0,49	0,9	0,8114	53,08	88,7	0,9151
Pjun2	0,0553	3,52	10,1	0,0007	0,07	0,1	0,0151	3,13	2,8	0,0199	1,17	3,6	0,4549	29,75	83,3	0,5459
Pjun3	0,0240	1,53	45,8	<LD	<LD	0,0	0,0123	2,54	23,4	0,0043	0,25	8,2	0,0118	0,77	22,6	0,0524

LD (ver apêndice III)

Na tabela 4.4 são apresentados os resultados para SVA em  $\text{mg kg}^{-1}$ , em peso seco e expressados em  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , de modo a permitir uma comparação estequiométrica com a somatória de MES. Considerando as quatro campanhas, é possível notar que o ponto 2 sempre apresentou a maior concentração de SVA, enquanto que no ponto 3 não se detectou sulfetos em nenhuma das coletas realizadas.

TABELA 4.4 – Resultados de SVA

Amostras	SVA (peso seco)	
	$\text{mg kg}^{-1}$	$\mu\text{mol g}^{-1}$
Pset	13,5	0,422
Pset2	25,03	0,782
Pset3	<LD	<LD
Pnov	0,146032	0,005
Pnov2	3,870499	0,121
Pnov3	0,23	0,007
Pmar1	21,1164	0,659
Pmar2	43,80601	2,107
Pmar3	<LD	<LD
Pjun1	40,675643	1,269
Pjun2	97,048102	3,027
Pjun3	<LD	<LD

LD = 0,02  $\mu\text{mol g}^{-1}$

A relação  $\sum\text{MES} - \text{SVA} \leq 0$  indica estequiometricamente a possibilidade de não biodisponibilidade potencial de metais, onde os sulfetos reativos (SVA) em excesso reagem com os cátions de metais (MES) e formam sulfetos insolúveis, tornando-os indisponíveis para a biota. Por outro lado, a relação  $\sum\text{MES} - \text{SVA} > 0$  pode ser um alerta do potencial de biodisponibilidade de metais. Na figura 4.11 é mostrada a variação dos valores de MES e SVA nos sedimentos nos três pontos de coleta durante as quatro campanhas nas quais sempre se encontrou uma maior concentração de SVA no ponto 2 principalmente em março e junho (2,107 e 3,03  $\mu\text{mol g}^{-1}$  respectivamente), neste ponto de coleta ocorre uma redução na velocidade do escoamento, devido à presença de uma pequena represa para a captação da água. Esta redução de velocidade favorece a retenção de material particulado contendo matéria orgânica e conseqüentemente a formação de sulfetos. Tal quadro pode também estar sendo agravado por possível lançamento indevido de esgotos em função do contato com a região urbana.

No mês de novembro/2010 a  $\Sigma$ MES superou estequiometricamente os SVA nos três pontos de coleta, mostrando uma tendência de maior biodisponibilidade dos metais para a coluna de água neste mês, assim como também o ponto 1 de setembro/2010 e o ponto 3 de março/2011 (Figura 4.12).

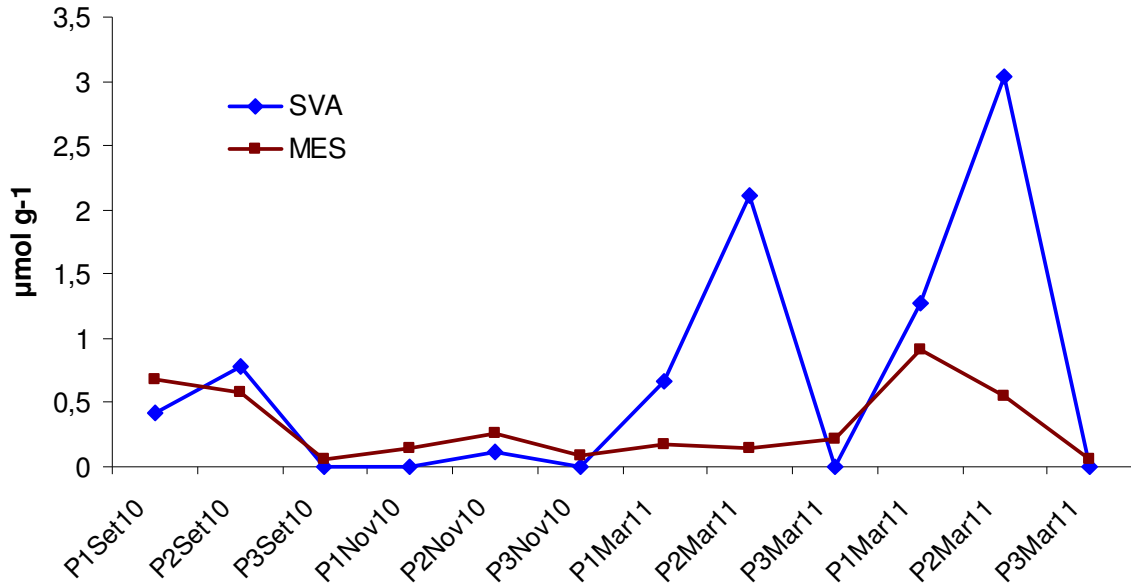


FIGURA 4.11 - Variação de SVA e  $\Sigma$ MES nos três pontos de coleta entre setembro/2010 e Junho/2011.

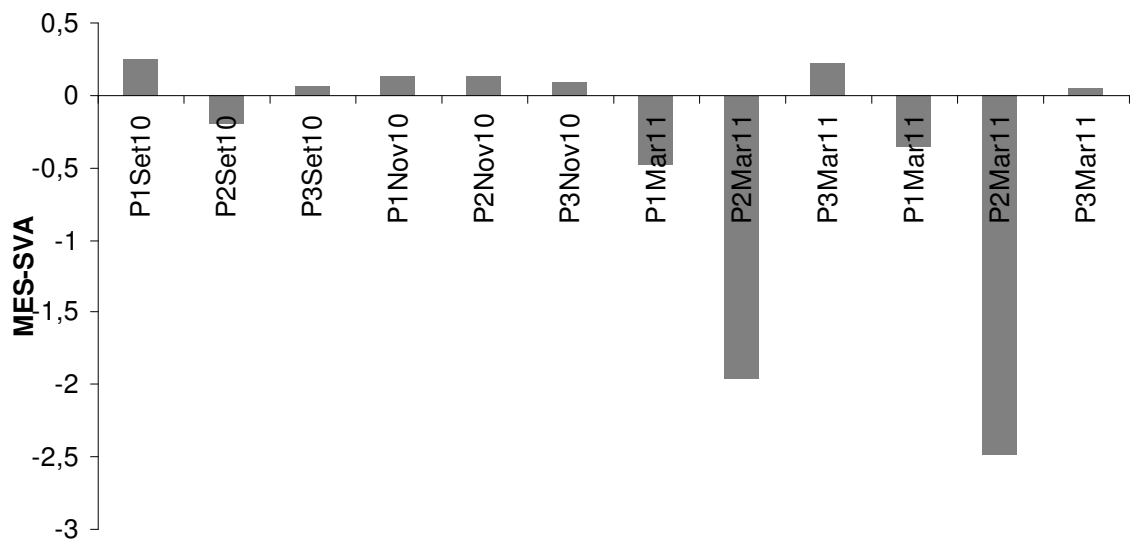


FIGURA 4.12 – Disponibilidade de metais  $\Sigma$ MES-SVA, valores > 0 maior disponibilidade de metais para a coluna de água.



Não foi observada uma correlação entre a concentração de SVA, a granulométrica e a perda por ignição. O mesmo pode ser afirmado com relação aos MES, provavelmente pelo fato de que em geral os sedimentos silte-argilosos apresentam maior capacidade de retenção de metais. Contudo, neste caso não foi observado este comportamento. Nem sequer para os sedimentos do último ponto, que se caracterizam por ser silte-argilosos foram observadas altas concentrações.

#### **4.4 – Metais potencialmente biodisponíveis**

A tabela 4.5 apresenta os valores de concentração (em  $\text{mg kg}^{-1}$  peso seco) para os metais determinados nas quatro campanhas nas quais foram coletados sedimentos. Comparando-se os resultados obtidos com os valores orientadores da qualidade de sedimentos TEL e PEL, verificou-se que em geral as concentrações não ultrapassaram os valores de TEL, com exceção do ponto P3 de março/11 que ficou entre os dois valores guia apresentando uma concentração de  $20,31 \text{ mg kg}^{-1}$  para o Níquel (Figura 4.13).

Para o zinco foram observadas altas concentrações no primeiro e último mês de coleta (Figura 4.14), observando-se alguma contaminação por parte deste metal nestes meses, o ponto de P1 de junho/11 apresentou o máximo valor para este elemento, atingindo  $116,25 \text{ mg kg}^{-1}$ , mesmo assim não ultrapassou o valor de TEL. Segundo RAZO e colaboradores (2004) o Zn tem maior solubilidade em solos alcalinos em relação aos outros metais, elementos como o Cu e o Zn apresentariam uma maior mobilidade devido à solubilidade relativa dos complexos que poderiam se formar em solos neutros ou alcalinos. Sua concentração mais elevada com relação a outros metais foi observada em 58% das amostras.

TABELA 4.5 Concentrações de metais (em  $\text{mg kg}^{-1}$  peso seco) potencialmente disponíveis no sedimento nas quatro campanhas de coleta.

	Pontos de coleta	Hg ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Ni ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$\Sigma$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
Setembro 2010	P1	0,040	18,18	0,155	16,88	7,28	87,37	129,91
	P2	0,012	11,26	0,158	6,93	5,17	70,82	94,35
	P3	0,011	4,94	<LD	4,85	6,23	86,81	102,84
Novembro 2010	P1	0,030	10,92	0,020	19,18	6,10	3,04	39,29
	P2	0,024	19,11	0,212	10,65	3,87	3,01	36,88
	P3	0,038	7,77	<LD	11,33	8,78	16,20	44,12
Março 2011	P1	0,038	15,24	0,120	18,48	9,51	3,68	47,07
	P2	0,013	7,53	0,057	5,69	3,93	2,02	19,24
	P3	0,027	19,36	<LD	16,04	20,31	2,65	58,39
Junho 2011	P1	0,039	20,18	0,310	19,16	8,25	116,25	164,19
	P2	0,048	12,35	0,102	8,85	5,58	66,40	93,33
	P3	0,014	4,28	<LD	9,32	11,05	20,55	45,21
	Média	0,028 $\pm$	12,60 $\pm$	0,142 $\pm$	12,28 $\pm$	8,00 $\pm$	39,90 $\pm$	72,9 $\pm$
	$\pm s$	0,013	5,76	0,091	5,39	4,46	42,35	43,84
	TEL	0,170	35,70	0,600	35,00	18,00	123,00	
	PEL	0,486	197,00	3,500	91,30	35,90	315,00	

\*LD(Cd)=0,02  $\text{mg kg}^{-1}$

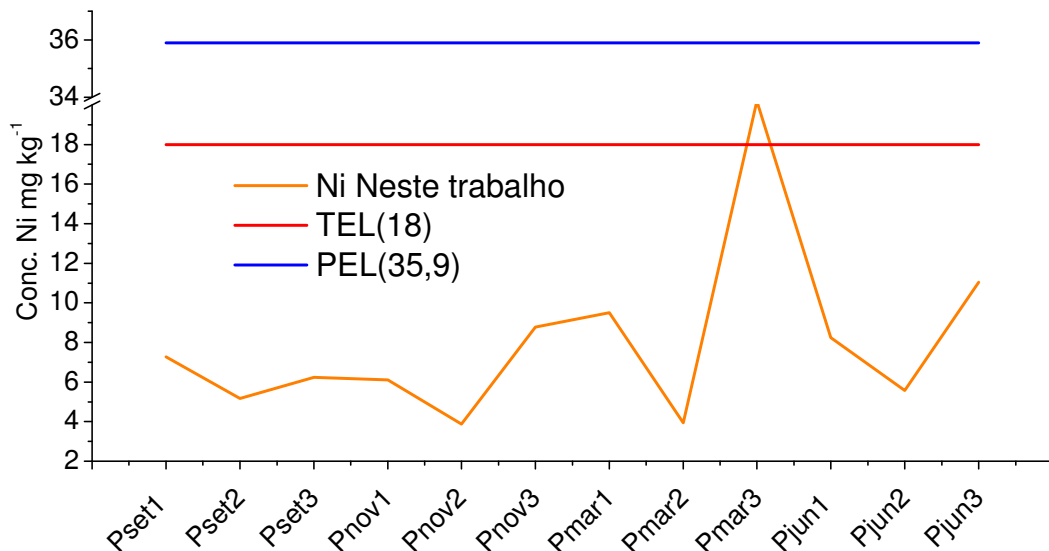


FIGURA 4.13 – Linha amarela: resultado para o Ni dos metais potencialmente biodisponíveis nas quatro campanhas de coleta, linha vermelha: TEL para o Ni, linha azul: PEL para o Ni.

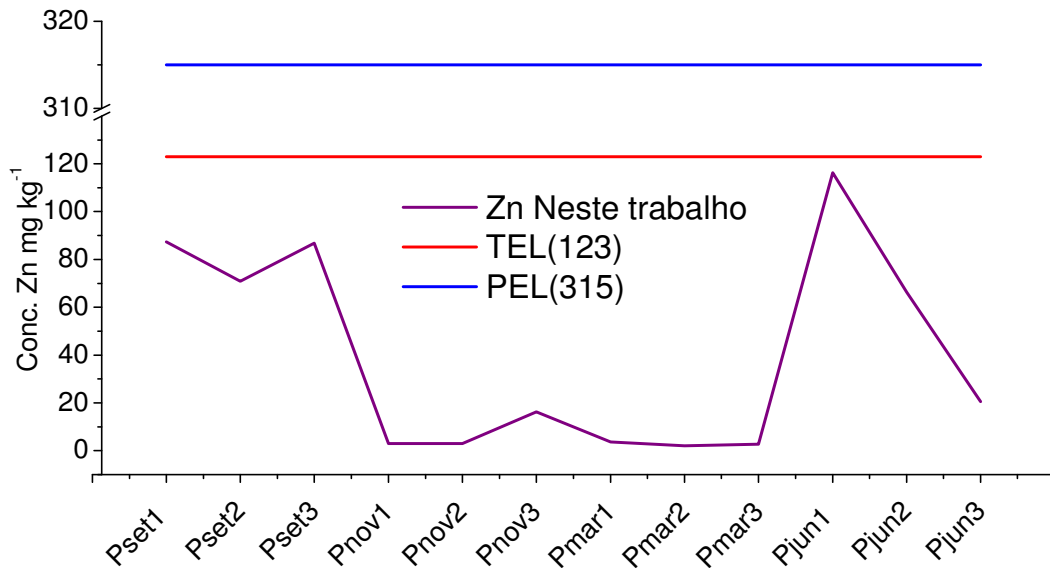


FIGURA 4.14 – Linha violeta: resultado para o Ni dos metais potencialmente biodisponíveis nas quatro campanhas de coleta, linha vermelha: TEL para o Zn, linha azul: PEL para o Zn.

No ponto 3 não foi detectado o metal Cd em nenhuma das coletas. Assim como em geral as amostras de setembro e junho apresentaram maiores concentrações de metais, o qual pode ser explicado devido ao escoamento superficial do primeiro fluxo depois de um prolongado tempo de estiagem.

#### 4.5 – Análise multivariada das variáveis do sedimento

Devido ao grande número de variáveis avaliadas nos sedimentos, usou-se como ferramenta auxiliar de redução de dados e análise exploratória, a análise por componentes principais (PCA), que permite um melhor entendimento da dinâmica das variáveis nas amostras ao criar variáveis hipotéticas (componentes) que agrupam as amostras de acordo com suas características.

Com o pré-tratamento de auto-escalamento, destinado a dar a mesma importância a todas as variáveis e suas respectivas análises, foram escolhidas duas componentes principais que juntas explicaram 73,0 % da variância total. Em geral a componente 1 com 43,4% da variância explicou melhor as variáveis de tipo orgânico (PPI%, SVA, Silte\_argila e t-HPAs), em quanto que a componente 2 com 29,6% da variância, explicou as variáveis inorgânicas, como o mercúrio total, os MES e a areia (Tabela 4.6).

TABELA 4.6 - Pesos das variáveis nos dois componentes principais da PCA do sedimento.

Variáveis	CP1 (43,4%)	CP2 (29,6%)
Umidade	<b>0,332726</b>	<b>0,310382</b>
PPI %	<b>-0,325563</b>	<b>0,391573</b>
HgT	0,093768	<b>0,497150</b>
SVA	<b>0,395301</b>	0,168141
MES	0,197132	<b>0,449934</b>
Areia	-0,022697	<b>0,468553</b>
Metais disp	<b>0,470979</b>	-0,145953
Silte_argila	<b>-0,469183</b>	0,171092
t-HPAs	<b>0,370022</b>	-0,048433

Comparando os gráficos de scores e loadings da PCA (figura 4.15 e 4.16) é possível avaliar que a amostra de JunP2 ficou afastada do grupo de amostras devido a ter sido a amostra com maior concentração de SVA e de umidade. Além disso, se pode ver que as amostras do ponto 2, próximo a captação de água, ficaram separadas na componente positiva da PC1. São amostras de características arenosas e representadas pelo maior conteúdo de SVA e HPA total em relação aos outros dois pontos. Os pontos de coleta 1 e 3 apresentaram maiores porcentagens de material orgânico, representado pela perda por ignição e maior conteúdo de silte e argila. As amostras JunP1, SetP1 e JunP2 apresentaram maior conteúdo de metais.

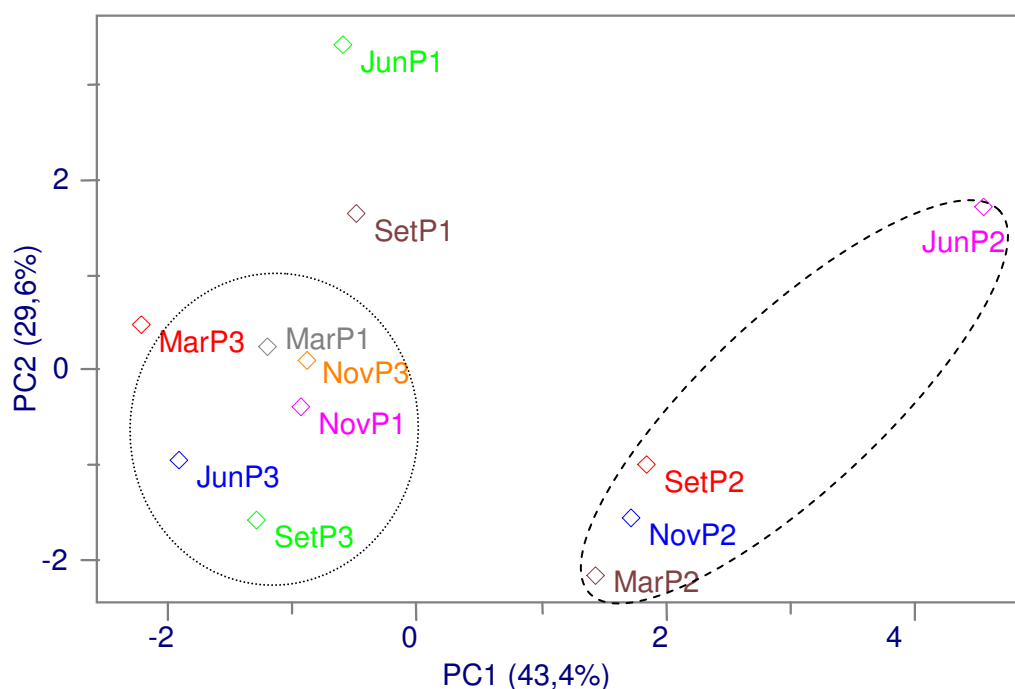


FIGURA 4.15 – Scores PCA sedimento.

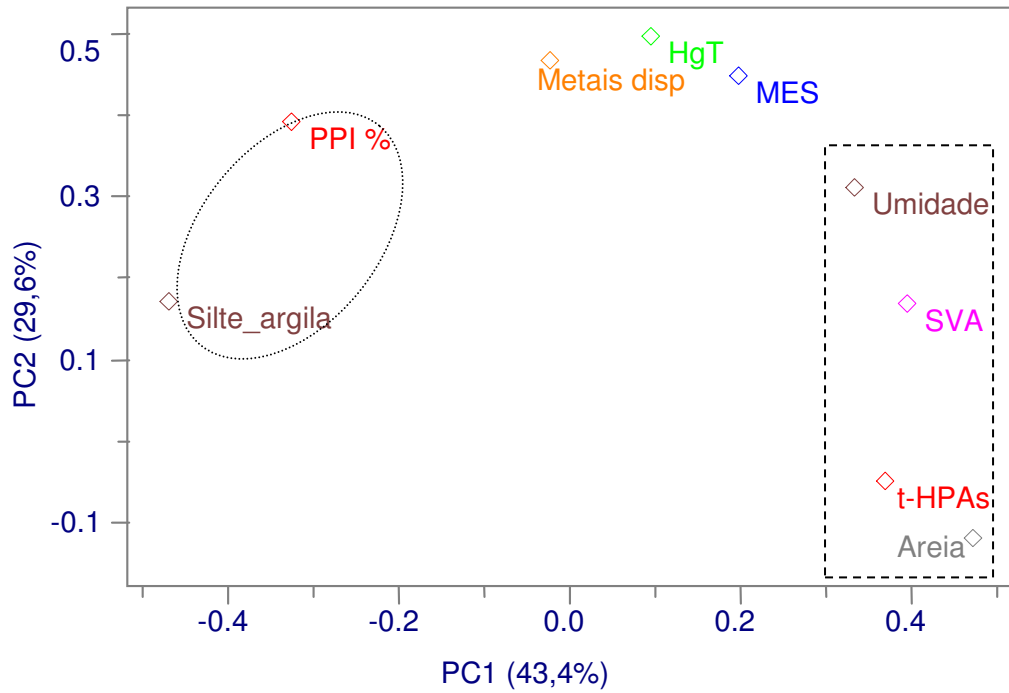


FIGURA 4.16 – Loadings PCA sedimento.

#### 4.6 – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

##### 4.6.1 - Testes de Recuperação

TABELA 4.7 - % Recuperação dos 16 HPAs

HPA	% Recuperação			%R média	Desvpad %R
	Ra	Rb	Rc		
Naftaleno	67,2	64,5	69,1	66,9	2,3
Acenaftaleno	67,6	71,1	70,9	69,8	2,0
Acenafteno	66,9	70,5	70,0	69,1	1,9
Fluoreno	61,9	67,3	63,3	64,2	2,8
Fenantreno	74,4	79,6	76,1	76,7	2,6
Antraceno	68,6	62,1	70,5	67,0	4,4
Fluoranteno	73,1	78,9	80,3	77,4	3,8
Pireno	113,3	116,8	104,5	111,5	6,3
Benzo(a)antraceno	71,7	81,9	68,7	74,1	6,9
Criseno	84,8	79,5	66,7	77,0	9,3
Benzo(b)fluoranteno	42,3	78,7	103,7	74,9	30,9
Benzo(k)fluoranteno	51,3	86,8	105,5	81,2	27,5
Benzo(a)pireno	27,2	35,4	54,3	39,0	13,9
Indeno(1,2,3-cd)pireno	62,3	93,1	95,7	83,7	18,6
Dibenzo(a,h)antraceno	60,7	81,3	95,4	79,1	17,5
Benzo(g,h,i)perileno	51,3	78,2	73,8	67,8	14,4

Para avaliação da qualidade das análises de HPAs, foram realizados testes de recuperação do método de extração e clean-up modificado com fortificação de 0,2 mg L<sup>-1</sup> de concentração conhecida adicionada as amostras, encontrando-se boas recuperações para a maioria de compostos entre 64 e 111,5 %, exceto para o benzo(a)pireno com recuperação de 39 % (Tabela 4.7).

#### 4.6.2 - Concentrações de HPAs total

Na figura 4.17 são apresentadas as concentrações de HPAs totais nos três pontos de coleta do córrego, entre setembro/2010 e junho/2011. A concentração mínima e máxima foi de 27,7 e 247,8 µg kg<sup>-1</sup> respectivamente. Em geral, se determinou que o ponto de coleta próximo à captação de água para tratamento e consumo foi o que apresentou as maiores concentrações de HPAs totais. Isto se deve aos fatos de que esta região é muito urbanizada, sendo bastante impactada pela poluição urbana e pelo escoamento superficial da cidade, em associação com a existência da represa, que ocasiona uma retenção de material suspenso transportado pelo córrego.

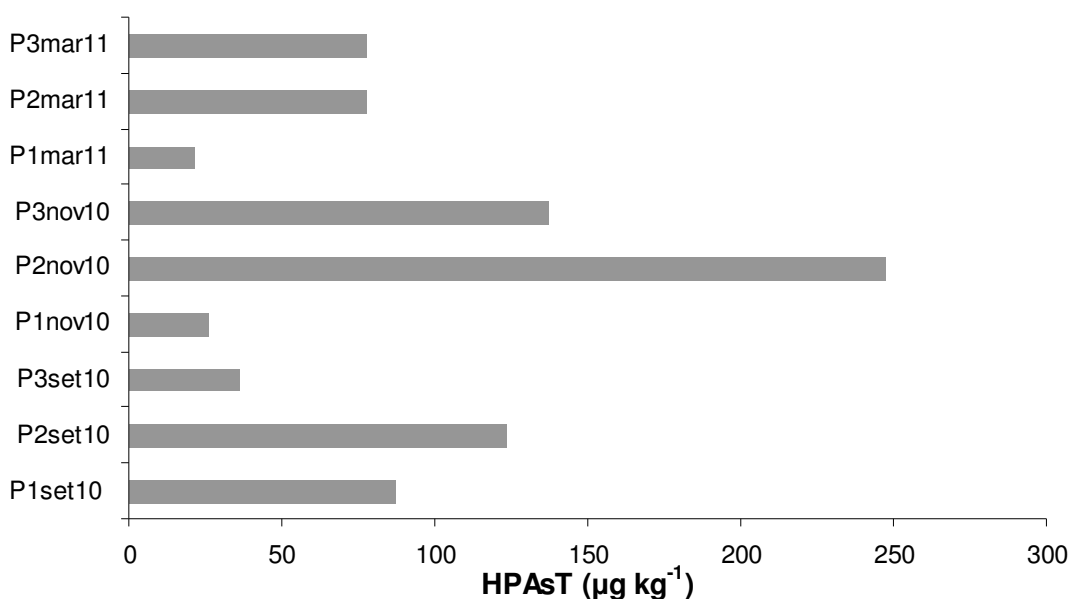


FIGURA 4.17 - Concentração de HPAs total nos três pontos de coleta entre setembro/2010 e junho/2011.

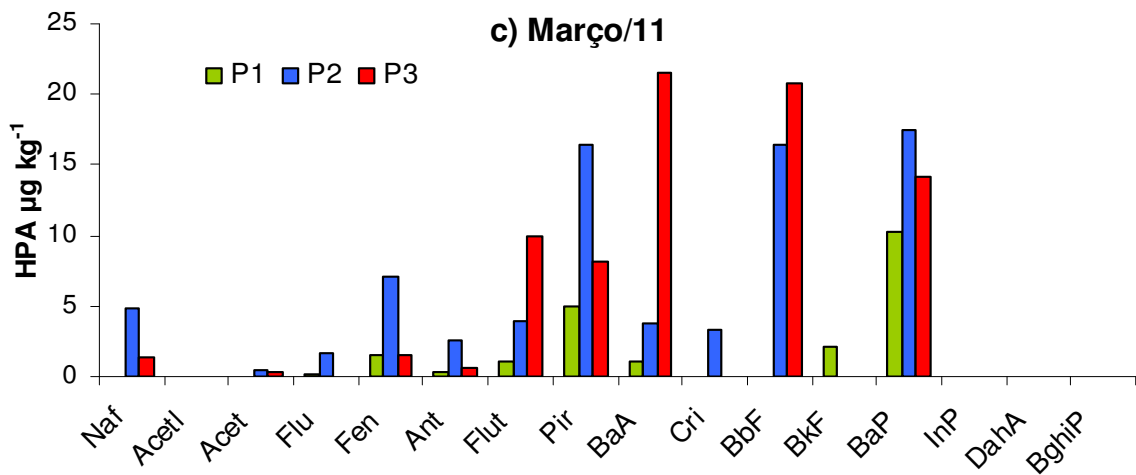
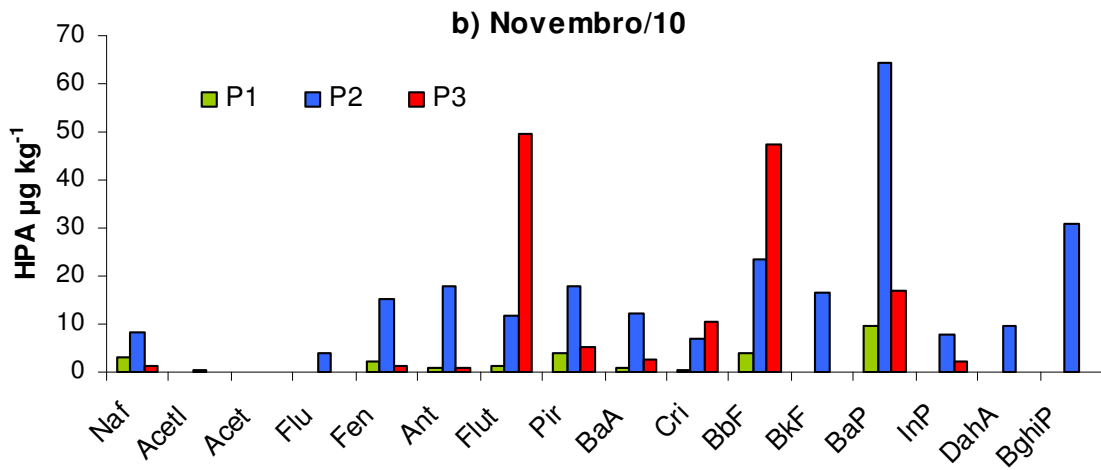
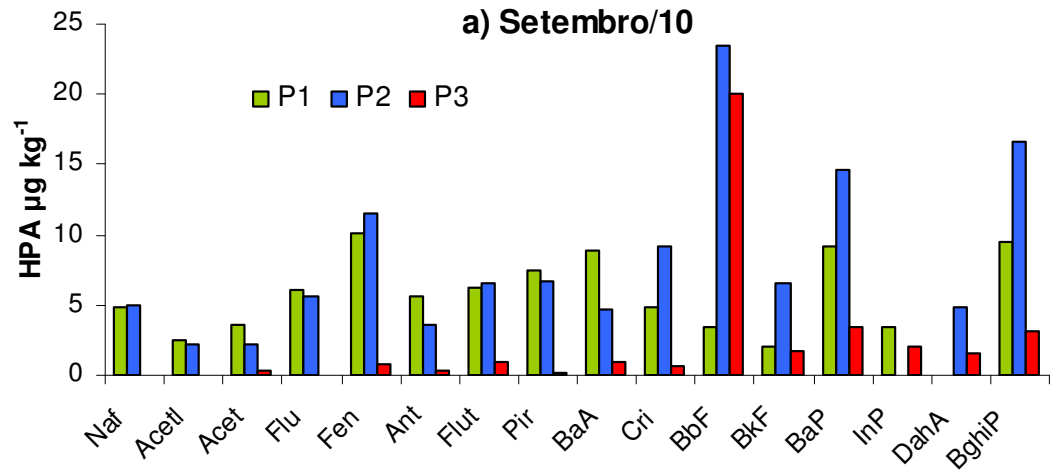
Estes valores se encontram abaixo dos valores de TEL e PEL para o total de HPAs que é de 870 µg kg<sup>-1</sup> e 8040 µg kg<sup>-1</sup> respectivamente (BURTON, 2002). Segundo um estudo realizado por BENLANCHEN et al. (1997) sedimentos com concentrações de HPAs total superiores a 500 µg kg<sup>-1</sup> podem ser considerados

altamente contaminados, com concentrações entre 250 e 500  $\mu\text{g kg}^{-1}$  são considerados moderadamente contaminados e com concentrações menores a 250  $\mu\text{g kg}^{-1}$  são ligeiramente contaminados, por tanto estes do Córrego Barnabé sedimentos seriam pouco contaminados.

#### 4.6.3 – Resultados das quatro campanhas

Na figura 4.16 são apresentados os resultados para os 16 hidrocarbonetos nas quatro campanhas de coleta. Em setembro/2010 (Figura 4.18a) foram observadas altas concentrações para HPAs de baixa e alta massa molar, principalmente nos sedimentos dos pontos 1 e 2, com uma concentração média de 5,13  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . As maiores concentrações foram de benzo(b)fluoranteno, com valores de 23,4 e 20,1  $\mu\text{g kg}^{-1}$  nos pontos 2 e 3 respectivamente. Em Novembro/2010 (Figura 4.18b) foram observadas as maiores concentrações para HPAs de alta massa molar, sendo que em geral o ponto 2 apresentou maior frequência de detecção, com o benzo(a)pireno chegando a 64,5  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . Seguidamente, no ponto da foz o fluoranteno (49,7  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) e o benzo(a)fluoranteno (47,7  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) apresentaram também concentrações relativamente elevadas.

Na coleta de março/2011 (figura 4.18c) foi observada uma maior presença de HPAs de tamanho médio, não foram detectados os últimos três HPAs (InP, DahA, BghiP) e em geral foram encontradas baixas concentrações para os primeiros hidrocarbonetos. As maiores concentrações foram para o benzo(a)antraceno (21,5  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e benzo(b)fluoranteno (20,7  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) na região da foz. Em junho/2011 (figura 4.18d) se observou um padrão diferenciado na distribuição dos HPAs, devido à alta concentração do naftaleno, chegando a 99,2  $\mu\text{g kg}^{-1}$  no ponto 2, e que se prolongou até o ponto 3 com 25,1  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .





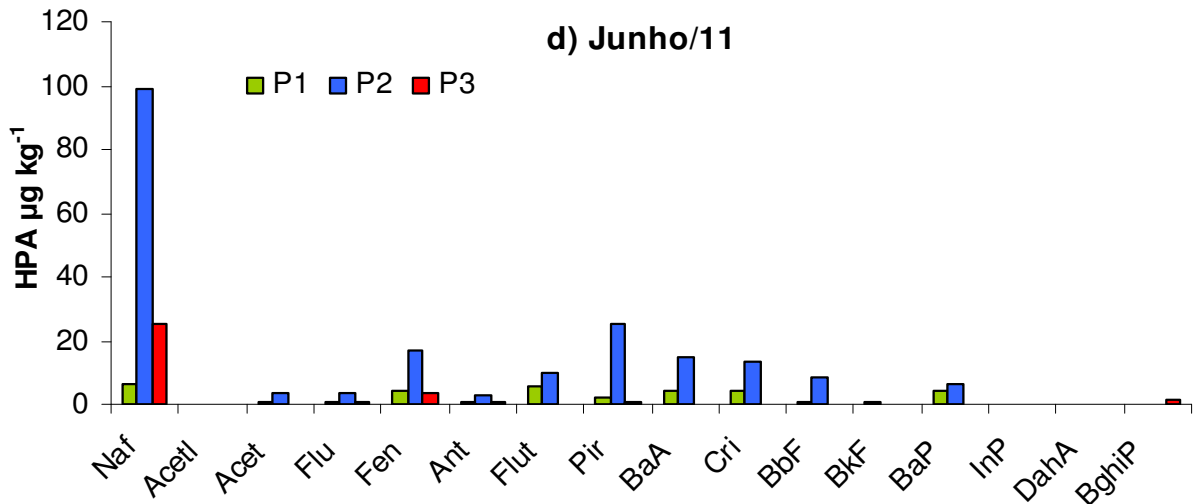


FIGURA 4.18 - Resultados de HPA ( $\mu\text{g kg}^{-1}$  em peso seco) nas quatro campanhas de a) setembro/2010, b) novembro/2010, c) março/2011, d) junho/2011.

Esta alta concentração do naftaleno superou o primeiro valor guia de qualidade para sedimentos, o nível limiar (TEL= threshold effect level) para o naftaleno que é de  $30 \mu\text{g kg}^{-1}$  quando provavelmente um efeito adverso é esperado (BURTON, 2002), e pode ser resultado de um vazamento de gasolina nas proximidades deste ponto, de acordo com Marr e colaboradores (1999) que avaliaram o perfil de HPAs na gasolina e encontraram que o naftaleno apresenta 97% de abundância, com respeito à concentração dos outros 16 HPAs (Figura 4.19).

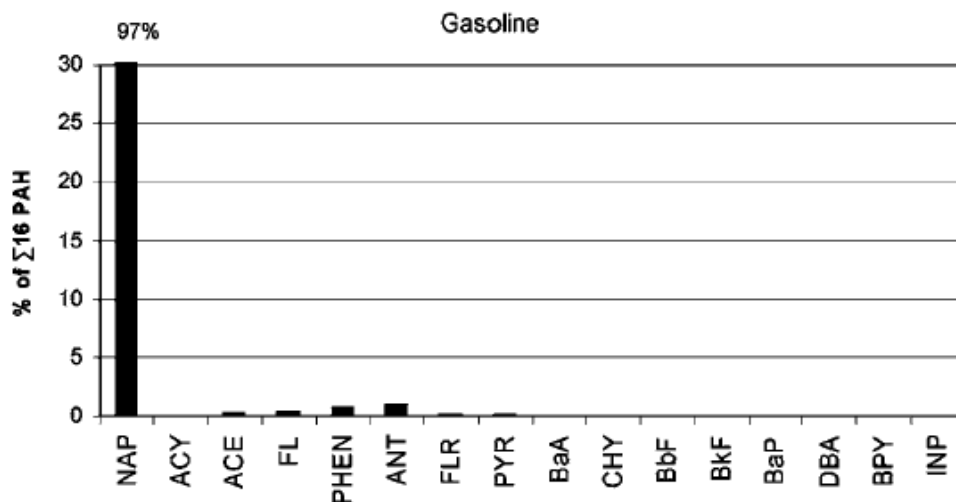


FIGURA 4.19 Perfil dos 16 HPAs na gasolina (MARR et al., 1999).

#### 4.6.4 - Distribuição molecular dos HPAs

O padrão de composição de HPAs por tamanho de anéis nos três pontos de coleta de sedimento do córrego (Figura 4.20) mostrou que os

hidrocarbonetos de 4 e 5 anéis tiveram maior abundância, excetuando as amostras de junho/2011 as quais apresentaram altos valores de naftaleno (2 anéis). Mesmo nas amostras de março onde não foram observados HPAs de 6 anéis (benzo(g,h,i)perileno, indeno(1,2,3-cd)pireno) predominaram os hidrocarbonetos de alta massa molecular na maioria das amostras, sendo este um indicativo de poluição pirogênica, devido a produção de HPAs de maior tamanho na combustão incompleta.

Leite e colaboradores (2011) também reportaram uma maior frequência de hidrocarbonetos com maior número de anéis (BghiP, DahA e InP) em sedimentos de áreas com grande impacto urbano e industrial na região metropolitana de Curitiba-Brasil. Em sedimentos seriam predominantes os HPAs de maior número de anéis devido ao fato de que são mais hidrofóbicos e persistentes (WITT, 1995). Por sua vez, os HPAs de 2 e 3 anéis possuem certa volatilidade e solubilidade na água o que faz que sejam mais facilmente degradados. Portanto é esperado que sua concentração seja menor em sedimentos (SOCLO et al., 2000).

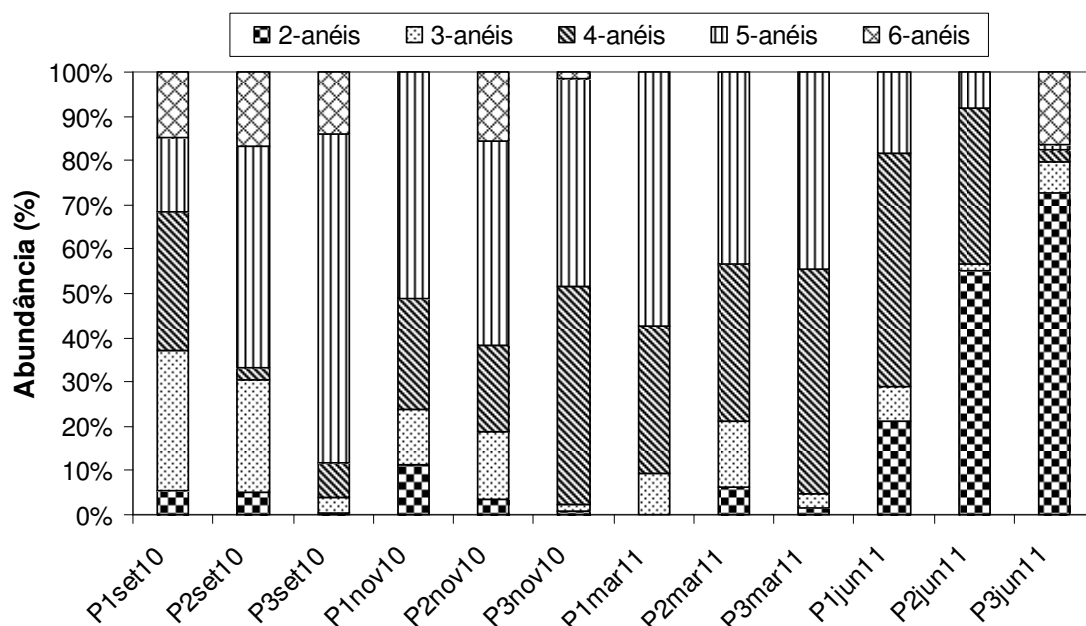


FIGURA 4.20 – Distribuição de HPAs de 2-, 3-, 4-, 5- e -6 anéis em três pontos de sedimento superficial de um córrego urbano, entre setembro/2010 e junho/2011.

Excetuando a amostra de P2jun11, na maioria dos casos o fluoranteno (4 anéis), o benzo(b)fluoranteno e o benzo(a)pireno (5 anéis), classificados dentre os mais carcinogênicos (CCME, 2008; IRWIN et al., 1998) apresentaram as maiores concentrações de 49,7, 47,7 e 64,5  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , principalmente na região da captação

da água e na região da foz, denotando uma vulnerabilidade hídrica deste tipo de opção como abastecimento.

#### 4.6.5 - Análise de componentes principais dos HPA

A análise de componentes principais foi usada para identificar as fontes de HPAs e visualizar melhor os aportes de cada variável nas amostras. Devido ao diferente comportamento da amostra P2jun11 foi excluída no tratamento estatístico dos dados. A aplicação da PCA a partir da matriz de correlação indica que as 16 variáveis originais podem ser representadas em duas novas variáveis ou componentes principais. Estas duas componentes explicam juntas 67% da variância total. A CP1 com 49,3% de variância explicada foi associada principalmente a HPAs de alta massa molar, que estão correlacionados com fontes de tipo pirogênico, enquanto que a CP2 com 17,7% de variância explicou melhor os HPAs de baixo peso molecular em sua componente negativa, e está principalmente relacionada com fontes petrogênicas [LIU et al., 2007; ,SOCLO et al., 2000, DON e LEE, 2009] (Tabela 4.8).

TABELA 4.8 - Pesos das variáveis nos dois componentes principais da PCA de HPAs.

Variáveis	CP1 (49,3%)	CP2 (17,7%)
Naf	0,012473	<b>-0,166429</b>
Acetl	0,190521	<b>-0,415344</b>
Acet	0,117568	<b>-0,457437</b>
Flu	0,267971	<b>-0,361643</b>
Fen	<b>0,327330</b>	<b>-0,188320</b>
Ant	<b>0,336792</b>	0,046307
Flut	0,052246	<b>0,378585</b>
Pir	0,254320	0,119436
BaA	0,141106	0,069436
Cri	0,221703	0,101898
BbF	0,114919	<b>0,397280</b>
BkF	<b>0,326952</b>	0,061032
BaP	<b>0,309570</b>	0,241957
InP	<b>0,293071</b>	0,142624
DahA	<b>0,318741</b>	0,085063
BghiP	<b>0,342704</b>	-0,040921

Comparando os scores (figura 4.21) e os loadings (figura 4.22) das análises de componentes principais, entre PC1 e PC2, pode-se observar que a amostra Pnov2 está caracterizada pelo alto conteúdo de hidrocarbonetos de maior

massa molar, indicando que este ponto ficou exposto à poluição de origem pirogênica talvez proveniente de fontes difusas da cidade como são os fornos industriais e emissões automotivas (KARLSSON e VIKLANDER, 2008) . A análise também mostrou que as amostras de setembro/10 tiveram um grande aporte de HPAs de baixa massa molar (naftaleno, acenafteno, acenaftileno e fluoreno), ou seja, maior aporte de tipo petrogênico, que pode ser devido à interrupção de um tempo prolongado de estiagem em função das chuvas que ocasionaram um escoamento superficial que atingiu o córrego, levando consigo o material depositado em superfícies da área urbana. No ano 2000, Smith e colaboradores, reportaram valores elevados de HPA nas águas pluviais no início de eventos de chuvas, que depois diminuíram com o tempo. O naftaleno seguido do acenafteno foram detectados com maior frequência. Neste trabalho, a amostra Pnov3 apresentou concentrações elevadas de fluoranteno e benzo(b)fluoranteno, classificados pela USEPA como altamente cancerígenos.

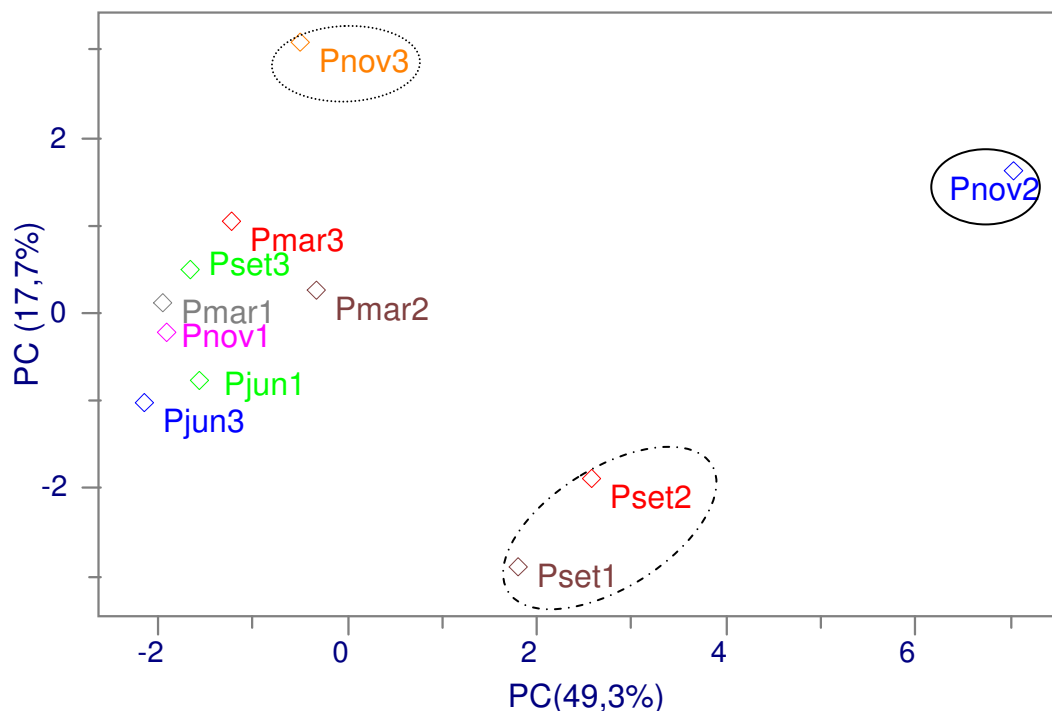


FIGURA 4.19 - Scores da PCA de HPAs.

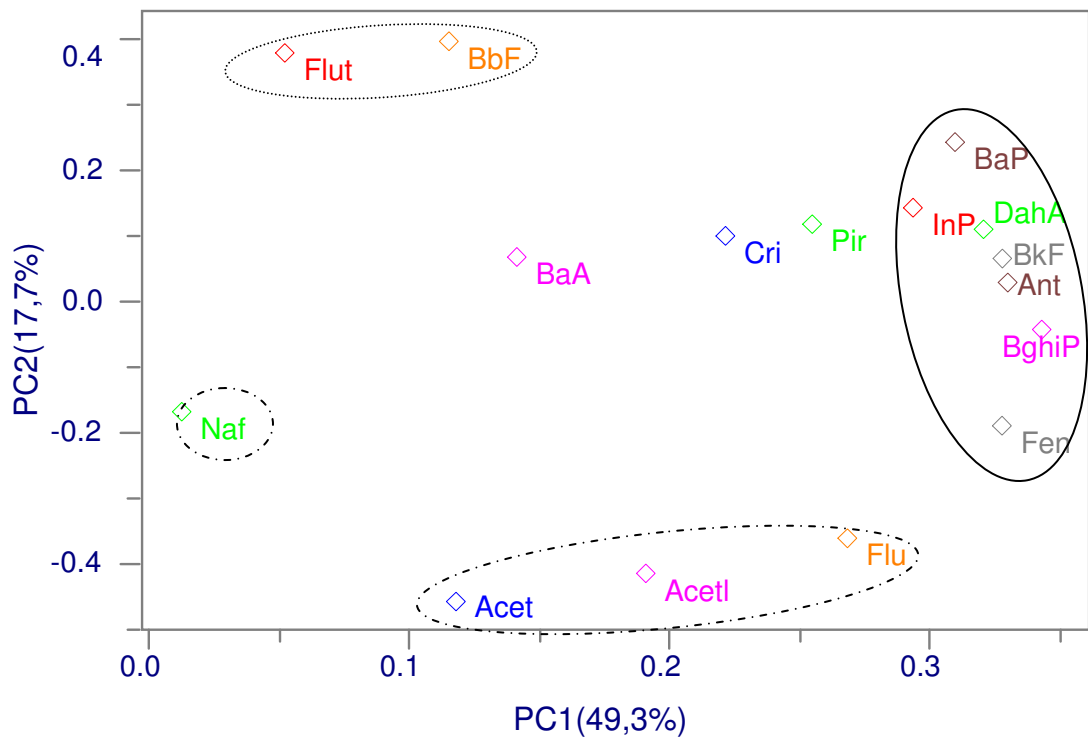


FIGURA 4.20 - Loadings da PCA de HPAs.

## CAPITULO 5

### CONCLUSÕES

---

As concentrações de Hg total determinadas na água mostraram uma tendência de incremento na medida em que se intensificou a estiagem, caracterizando a existência de fontes localizadas de aporte que denotam fontes antropogênicas. Por outro lado, os picos de concentração de Hg total em águas coletadas após a ocorrência de eventos de chuva que interromperam períodos de estiagem, caracterizam o escoamento superficial urbano como fonte de contaminação.

Foram indicadas maiores quantidade de SVA nas proximidades da captação da água, indicando a presença de material orgânico, e possível lançamento de esgotos. Este ponto foi também, o que apresentou as maiores concentrações de HPAs totais, no decorrer da avaliação.

Para fins toxicológicos, a média geral dos teores de metais nas estações estudadas, não alcançou valores elevados, em comparação com os valores guia estabelecidos pelas agências internacionais. Segundo critérios da qualidade para sedimentos (Buchman, 2008), somente um ponto (Pmar3) superou o TEL para o Ni, denotando uma situação onde um efeito adverso é possível. Mas em geral, os metais com maior abundância foram o Zn e o Cu.

Em alguns casos, o valor de MES superou estequiometricamente o de SVA, destacando-se o ponto 1 da amostragem de setembro/10 e o terceiro ponto amostrado em março/11, nos quais pode existir maior disponibilidade de metais para a coluna de água. Os metais com maior aporte aos MES foram o Zn e o Cu.

Os HPA mais abundantes na maioria dos casos foram o benzo(b)fluoranteno, o benzo(a)pireno e o pireno, classificados dentre os mais cancerígenos, porém com concentrações baixas que não são classificadas como de risco, considerando-se os padrões atualmente vigentes de TEL e PEL.

Mediante as análises de componentes principais, aplicada as variáveis dos sedimentos, se observou uma maior concentração de metais e HPAs de baixa massa molar (fontes petrogênicas) nas amostras de setembro, devido ao aporte do escoamento superficial depois de um longo período de estiagem.

Embora caracterizada uma vulnerabilidade hídrica do Córrego, os valores de contaminantes orgânicos como inorgânicos não foram elevados quando comparados com valores guia de qualidade de sedimentos.

Considerando que existe uma vulnerabilidade hídrica deste tipo de opção de abastecimento, recomenda-se um gerenciamento que contemple a utilização de manobras operacionais, como a interrupção da captação em ocasiões de chuvas intensas que acarretem o aporte no ambiente aquático, de material depositado nas superfícies da área urbana, principalmente se tais eventos ocorrerem imediatamente após longos períodos de estiagem.

## Referências bibliográficas

---

- ADAMS, W.J., KIMERLE, R.A., BARNETT, J.W. Jr. Sediment quality and aquatic life assessment. *Environmental Science and Technology* 26 (10):1865-1875, **1992**.
- ALLEN, H.E., FU, G., DENG, B. Analysis of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 12, p. 1441-1453. **1993**.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services, *Toxic Substances Portal*, Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), health effects, **1996**.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services, ToxGuide™ for Nickel, **2005**.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services, Case Studies in Environmental Medicine (CSEM), Lead Toxicity, **2010**.
- BAIRD C., Environmental Chemistry, 2nd ed. p. 361, **1995**.
- BARCELOUX, D. "Nickel". *Clinical Toxicology* 37 (2): 239–258, **1999**.
- BAUMGARTEN, Maria da Graça Zepka; POZZA, Simone Andréa. Qualidade das águas: descrição de parâmetros químicos referidos na legislação ambiental. Rio Grande, RS: Ed. da FURG, 164 p. **2001**.
- BENLANCHEN K.T., CHAOUI, A., BUDZINSKI, H., BELLOCQ, J., GARRIGUES, P. *Marine Pollution Bulletin*, 34: 298-305, **1997**.
- BISINOTI, M. C.; JARDIM W F., O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. *Química Nova*, São Paulo, v. 27, n. 4, **2004**.
- BISINOTI, M.C., SARGENTINI JR, E., JARDIM, W.F. Seasonal behavior of mercury species in waters and sediments from the Negro River Basin, Amazon, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 18, n. 3, p. 544-553, **2007**.
- BOEHM P.D. Chap 15 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), em: R. MORRISON, B. MURPHY (Eds.), *Environmental Forensics*, Elsevier Inc. **2006**.
- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, Secretaria de Recursos Hídricos, Plano Nacional de Recursos Hídricos. Panorama e estado dos recursos hídricos do Brasil: Volume 1, p 186. Brasília, **2006**.
- BUCHMAN, M. F., NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration. **2008**.



- BURTON A. Jr, Sediment quality criteria in use around the world, *Review Limnology* 3:65–75, **2002**.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), Canadian Soil Quality Guidelines for Carcinogenic and Other Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Environmental and Human Health Effects), **2008**.
- CETESB, Companhia de tecnologia de saneamento ambiental, Águas superficiais, variáveis da qualidade da água, São Paulo, **2011**.
- CETESB, Companhia de tecnologia de saneamento ambiental, Critérios para avaliação da qualidade de sedimento, São Paulo, anexo XI. **2006**.
- CIAGRO online, Centro integrado de informações agrometeorológicas, portal do governo do Estado de São Paulo.
- DI TORO, D.M., MAHONY, J.D., HANSEN, D.J., SCOTT, K.J., HICKS, M.B., MAYR, S.M., REDMOND, M.S. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfides. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 9, p. 1487-1502, **1990**.
- DI TORO, D. M.; et al., “Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments.” *Environ. Sci. Technol.* 26: 96-101. **1992**.
- DONG T., LEE B-K, Characteristics, toxicity, and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Ulsan, Korea, *Chemosphere* 74, 1245–1253, **2009**.
- DREVER J., *The Geochemistry of natural water*, Prentice-Hall, Inc, London, p. 240, **1982**.
- DURÃO W. J., Especiação, quantificação, distribuição e transporte de mercúrio em solos contaminados do município de Descoberto, Minas Gerais, Tese de doutorado, departamento de química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, **2010**.
- EL NEMR A., ABD-ALLAH A.M.A. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in microlayer and subsurface waters along Alexandria coast, Egypt, *Chemosphere*, 52, 1711-1716, **2003**.
- EMPLASA, Departamento de Comunicação Social do SAAE, Folheto comemorativo dia mundial da água, **2009**.
- FADINI, P.S. e JARDIM, W.F. Storage of natural water samples for total and reactive mercury analysis in PET bottles. *Analyst*.125: 549-551. **2000**.
- FADINI, P.S., JARDIM, W.F. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury ? *Sci. Tot. Environ.*, v. 275, p. 71-82, **2001**.
- FAGNANI, E. Mercúrio e Sulfetos Volatilizáveis por Ácidos na Bacia do Rio Jundiaí-SP. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, FEC, UNICAMP. **2009**.

- FAGNANI E., GUIMARÃES J. R., MOZETO A. A. FADINI P. S, Sulfetos volatilizáveis por acidificação e metais extraídos simultaneamente na avaliação de sedimentos de água doce, *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 9, 1618-1628, **2011**.
- FENG P., QIU G., SHANG L., LI Z. (2009) pollution in Asia: A review of the contaminated sites, *Journal of Hazardous Materials* 168 p. 591–601
- GAONA M. Xavier, Tesis de doctorado, El mercúrio como contaminante global, Desarrollo de metodologías para la determinación em suelos contaminados e estratégias para la reducción de su liberacion al médio ambiente. Universidad Autonoma de Barcelona. **2004**.
- HARRIS, D.C. Quantitative Chemical Analysis. 7<sup>th</sup> ed. W.H. Freeman Co.,1008 p. **2007**.
- HASSAN, S.S.M.; MARZOUK, S.A.M.; SAYOUR, H.E.M.; *Anal. Chim. Acta*, 466, 47, **2002**.
- HESPANHOL I., A new Paradigm for Water Resource Management, estudos avançados 22 (63), **2008**.
- HOFFMAN D., RATTNER., B., BURTON A., Ecotoxicology Handbook, Chapter Ecotoxicology of Mercury, Wiener J., et al, Lewis Publishers, 2 edition, p 441, **2003**.
- HORVAT, M.; “In Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances, Baeyens W., et al., Kluwer Academic Publishers, Series 2. *Environment*, Vol. 21, p 3. **1996**.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Pesquisa de Informações Básicas Municipais, Perfil dos Municípios Brasileiros, Meio Ambiente 2002, Rio de Janeiro p. 91-92, **2005**.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística online, **2010**.
- INDAIATUBA, São Paulo, Prefeitura Municipal de Indaiatuba, Disponível em: [www.indaiatuba.sp.gov.br](http://www.indaiatuba.sp.gov.br), Acesso em: 30.05.**2011**.
- INDAIATUBA, São Paulo, Prefeitura Municipal de Indaiatuba, <http://www.indaiatuba.sp.gov.br/governo/imprensa/noticias/11982/>, visitada 12.12.**2010**.
- INFOMETRIX Inc, Chemometrics in Environmental Science, Chemometrics Applications Overview. **1995**.
- IRWIN R.J., VANMOUWERIK M., STEVENS L., SEESE M.D., and BASHAM W. Environmental Contaminants Encyclopedia. National Park Service, Water Resources Division, Fort Collins, Colorado, 1997. Distributed within the Federal Government as an Electronic Document (Projected public availability on the internet or NTIS: **1998**).

- JARDIM W., BISINOTI M., FADINI P., SILVA G. S. DA, Mercury Redox Chemistry in the Negro River Basin, Amazon: The Role of Organic Matter and Solar Light, *Aquat. Geochem* 16: 267–278, **2010**.
- KARLSSON K. & VIKLANDER M., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Water and Sediment from Gully Pots, *Water Air Soil Pollut*, 188:271–282, **2008**.
- KOTNIK J., HORVAT M., FAJON V., LOGAR M., Mercury in small freshwater lakes: a case study: Lake Velenje, Slovenia. *Water, Air, and Soil Pollution* 134: 319–339, **2002**.
- KUDO, A., MIYAHARA, S. A case-history of Minamata mercury pollution in Japan from loss of human lives to decontamination, *Water Science and Technology* 23, 283. **1991**.
- LEITE N. F., PERALTA-ZAMORA P., GRASSI M. T., Distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments an urban river basin at the Metropolitan Region of Curitiba, Brazil, *Journal of Environmental Sciences*, 23 (6): 904-911, **2011**.
- LIU M., et al., Characterization, identification of road dust PAHs in central Shanghai areas, China, *Atmospheric Environment* 41, 8785–8795, **2007**.
- MAGI E., BIANCO E., IANNI C., DI CARRO M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea, *Environmental Pollution* 119, 91–98, **2002**.
- MANAHAN S. *Environmental Chemistry*, 6 edition, CRC Press, Inc. p. 166-168, **1994**.
- MANAHAN, S. "FRONT MATTER" *Environmental Chemistry*, Section 5,2 e 15,6, Boca Raton: CRC Press LLC, **2000**.
- MARR, L., KIRCHSTETTER, T., HARLEY, R., MIGUEL, A., HERING, S., & HAMMOND, K. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions, *Environmental Science & Technology*, 33, 3091–3099, **1999**.
- MCLEAN E.J. & BLEDSOE B.E.. Behavior of metals. Ground water issue. EPA/540/S-92/018, **1992**.
- MELAMED R., VILLAS R., Mecanismos de interação físico-química e mobilidade do mercúrio em solos, sedimentos e rejeitos de garimpo de ouro, CETEM/MCT, Rio de Janeiro-Brasil. **2002**.
- MERCK Index, Chemical reagents, 1999/2000. Darmstadt, Germany, p. 841
- MICARONI R., BUENO M. I., JARDIM W. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte, Revisão. *Química Nova*, 23(4), **2000**.
- MILLER, J.N., MILLER, J.C. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*.5<sup>th</sup> ed. Harlow: Pearson Education, 268p. **2005**.

- MINISTÉRIO DE SAÚDE, Portaria n.º 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Norma de qualidade da água para consumo humano, **2011**.
- NEMEROW N., DASGUPTA A., Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos, Ediciones Díaz de Santos, p. 696, **1998**.
- NEVES M. A., PEREIRA S. Y., FOWLER H. G., Ambiente & Sociedade, Campinas v. X, n. 2, p. 149-160, 2007.
- NIEMCZYNOWICZ J., Urban hydrology and water management – present and future challenges, *Urban Water*, Volume 1, Issue 1, Pages 1-14, March **1999**.
- NIZOLI, E. C.; LUIZ-SILVA, W. O papel dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle do potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos contaminados de um estuário tropical, no sudeste do Brasil. *Química Nova*, São Paulo, v.32., n.2. **2009**.
- ORNELLAS R.M., AZEREDO A., MACHADO J.P., Aspectos Ecotoxicológicos de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, *Oecol. Bras.*, 11 (2): 188-201, **2007**.
- OTTO MATHIAS, Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry, Wiley- Vch, **2007**.
- PATAKI G., CAHILL J.P., Technical Guidance for Screening Contaminated Sediments. Department of Environmental Conservation. Division of Fish, Wildlife and Marine Resources, New York, p. 2, 1999.
- PEREIRA J., GUIMARÃES-SILVA, A.K.; NALINI JÚNIOR, H.A.; PACHECO-SILVA, E. & LENA, J.C. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais, *Química Nova*, Vol. 30, No. 5, 1249-1255. **2007**.
- PIROUETTE. version 4.0.1. [S.l.]: Infometrix Inc, 2008. 1 CD-ROM.
- RAZO I., CARRIZALES L., CASTRO J., DÍAZ-BARRIGA F., MONROY M., Arsenic and heavy-metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico, *Water, Air, and Soil Pollution* 152: 129–152, **2004**.
- RICHTER P., BISHOP E., WANG J., SWAHN M., (2009) Tobacco Smoke Exposure and Levels of Urinary Metals in the U.S. Youth and Adult Population: The National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) **1999–2004**, *Int J Environ Res Public Health*. 6(7): 1930–1946.
- SANTISTEBAN J., MEDIAVILLA R., LÓPEZ-PAMO E., DABRIO C., M. RUIZ B., ZAPATA, GIL J., CASTAÑO S., MARTÍNEZ-ALFARO P., Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments?, *Journal of Paleolimnology* 32: 287–299, **2004**.
- SÃO PAULO (Estado). Comitê das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá. Situação dos recursos hídricos **2004/2006**, Relatório Síntese. Disponível em:

<[http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/RS/RS-04-06\\_Relatorio-Sintese.pdf](http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/RS/RS-04-06_Relatorio-Sintese.pdf)>. <Acesso em: 06.09.11

SÃO PAULO (Estado). Comitê das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí. Relatório Resumo - Bacias dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí - Plano Hidroplan, CBH-PCJ, **2007**. Disponível em: <<http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/HIDROPLAN/04-Diagsint.pdf>>. Acesso em: 06.09.11

SMITH J., SIEVERS M., HUANG S. & YU S.L. Occurrence and phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban storm-water runoff. *Water Science and Technology*, 42, 383-388, **2000**.

SOARES, H. M. V.; BOAVENTURA, A. A. S.; MACHADO, J. C. G. Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data. *Environmental Pollution*, v.105, n.3, p.311-323. **1999**.

SOCLO 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, 387-396, **2000**.

TUCCI, C. Águas urbanas. Estudos avançados. Vol.22, n.63, pp. 97-112. **2008**  
Disponível em:  
<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-40142008000200007&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142008000200007&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em: 05.09.11

UNITED NATIONS, World urbanization prospects: The 2007 revision, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (**2008**) Disponível em: <<http://esa.un.org/unup/>> Acesso em: 31.05.11.

USEPA, Environmental Protection Agency, Method 3050B, acid digestion of sediments, sludges, and soils, p. 1-12, Revision 2, **1992**.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. Ultrasonic extraction, method 3550B, **1996a**.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. Sílica gel Clean-up, method 3630C, **1996b**.

USEPA, United States Environmental Protection Agency. Semivolatiles organic compounds by gas chromatography/ mass spectrometry (CG/MS). Method 8270D, **1998**.

USEPA, Environmental Protection Agency, United States Office of Water, Update of Ambient Water Quality Criteria for Cadmium, Washington, D.C. **2001a**

USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, Method 1631, Revision C: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, for Measurement of Mercury in Waters, Washington D.C, **2001b**.

- USEPA, U. S. Environmental Protection Agency. Guidance manual to support the assessment of contaminated sediments in freshwater ecosystems - Volume 1, p 1, **2002**.
- USEPA, U.S. Environmental Protection Agency. Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: Metal mixtures (cadmium copper, lead nickel, silver, and zinc), EPA-600-R-02-011. Washington, DC: Office of Research and Development, p. 121, **2005a**.
- USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, Method 245.7, for Measurement of Mercury in Waters, Washington D.C, **2005b**.
- USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, Framework for metals risk assessment, Sediment Chemistry p. 3-13. **2007a**.
- USEPA, Environmental Protection Agency, United States Office of Water, Aquatic life ambient freshwater quality criteria – copper, Washington, D.C., **2007b**.
- USEPA, United States Environmental Protection Agency, Water: Polluted Runoff, Urban, **2011**. Disponível em: <http://water.epa.gov/polwaste/nps/urban.cfm>, Acesso em: 05.09.11
- VESES O., Análisis de biodisponibilidad de sustancias peligrosas en sedimentos. Dissertação de mestrado, em Programa oficial de Posgrado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, España. Directora: Dr. Rosa Mosteo Abad, 2009-2010.
- WANG Q., KIM D, DIONYSIOU D. D., SORIAL G. A., TIMBERLAKE D. Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systems – a literature review. *Environmental Pollution* 131, 323-336, **2004**.
- WING-HO Y., Environmental toxicology: biological and health effects of pollutants chapter 12, Soil and Water Pollution, *Environmental Metals and Metalloids*, 2 edition, p209. **2005**.
- WITT, G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment of the Baltic Sea, *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 31, Nos 4-12, pp. 237-248, **1995**.
- WSLH, Wisconsin State Lab of Hygiene, Environmental Sciences Section, Inorganic Chemistry Unit, ESS Method 340.2: Total Suspended Solids, Mass Balance (Dried at 103-105°C) Volatile Suspended Solids (Ignited at 550°C), , Volume 3, Chapter 2, **1993**.
- YAN W., CHI J., WANG Z., HUANG W., ZHANG G., *Environmental Pollution* 15, 1823-1830, **2009**.
- ZAHIR F., RIZWI S., HAQ S., KHAN R., Low dose mercury toxicity and human health, *Environmental toxicology and Pharmacology*, 20: 351-360. **2005**.

## APÊNDICES

---

### Apêndice I - Reagentes e soluções

- Ácidos sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado, nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado e clorídrico ( $\text{HCl}$ ) concentrado (Merck);
- Solução de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) aproximadamente  $6 \text{ mol L}^{-1}$ : essa solução é preparada em um béquer de 250 mL nesta ordem, 50 mL do ácido concentrado fumegante a 50 mL de água desionizada;
- Dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) (Synth): solução 0,5 % ( $\text{m V}^{-1}$ );
- Solução padrão comercial de mercúrio ( $\text{Hg}$ ), concentração  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  ( $1 \times 10^9 \text{ ng L}^{-1}$ ) (Merck): a partir desta solução comercial, prepara-se uma solução-padrão intermediária de  $1 \times 10^6 \text{ ng L}^{-1}$ , mensalmente e, a partir desta última, uma outra com concentração de  $1 \times 10^4 \text{ ng L}^{-1}$ , cada dia de medição, a qual é usada para se realizar a curva analítica. Os padrões ainda devem conter, além das quantidades apropriadas de  $\text{Hg}^{2+}$ , 50  $\mu\text{L}$  de uma solução 0,5 % ( $\text{m V}^{-1}$ ) de dicromato de potássio e 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{HCl}$  concentrado, garantindo um meio oxidante e evitando-se perdas de mercúrio na forma de  $\text{Hg}^0$ .
- Cloreto de estanoso ( $\text{SnCl}_2$ ) (Nuclear): solução a 20 %  $\text{m V}^{-1}$ , preparada em  $\text{HCl}$  10 %. Essa solução foi purgada (no início de um dia de trabalho) por 45 minutos com  $\text{N}_2$ , fluindo a  $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ , visando eliminar contaminações de mercúrio;
- Solução de cloreto de bromo ( $\text{BrCl}$ ): para 1 Litro, mistura de 11,0 g de bromato de potássio ( $\text{KBrO}_3$ ) (Synth) e 15,0 g de brometo de potássio ( $\text{KBr}$ ) (Synth) dissolvidos em 200 mL de água destilada, seguido da cuidadosa e lenta adição de 800 mL de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) (Merck);
- Cal sodada (Merck): mistura equivalente de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), para retenção de umidade e vapores ácidos;
- Gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), pureza > 99,999 %,  $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$ ; White Martins ONU1066.
- Gás argônio ( $\text{Ar}$ ), pureza > 99,999 %,  $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$ ; White Martins ONU1006.
- Água desaerada para preparo dos reagentes usados na determinação de sulfetos: submeter aproximadamente 600 mL de água ultra pura no agitador com purga magnética dentro, durante mínimo 30 minutos, promovendo a expulsão do oxigênio.
- Tampão antioxidante padrão (SAOB): em um béquer de 600 mL, adicionar aproximadamente 300 mL de água desaerada, 40 g de hidróxido de sódio (Nuclear), 18 g de ácido ascórbico (Nuclear) e 38 g de EDTA dissódico

(Nuclear). Homogenizar e transferir para garrafa de vidro âmbar, tampando com isolante na entrada da garrafa.

- Solução de iodato de potássio, padrão primário ( $\text{KIO}_3$ ) (Nuclear): pesou-se 1,784 g do sal seco em estufa a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por pelo menos uma hora, transfere-se quantitativamente para balão volumétrico de 500 mL e completa-se à marca. Essa solução apresenta concentração de  $0,0167\text{ mol L}^{-1}$ ;
- Solução de iodeto de potássio (KI) 10 % ( $\text{m V}^{-1}$ ) (Synth): pesar 25 g do sólido e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 250 mL. Guardar em frasco âmbar e bem tampado;
- Solução indicadora de amido solúvel, 1 % ( $\text{m V}^{-1}$ ) (Reagen): dissolver 1 g do sólido em aproximadamente 80 mL de água quente. Deixar esfriar, adicionar 20 mL de iodeto de potássio a 10 % e guardar em geladeira;
- Solução de tiosulfato de sódio pentaidratado ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (Quimibrás): pesar 3,1024 g do sólido, transferir quantitativamente para balão volumétrico de 500 mL e completar à marca. Essa solução apresenta concentração aproximada de  $0,025\text{ mol L}^{-1}$ . Armazenar em frasco âmbar e em geladeira por três meses ou até percepção do crescimento de fungos. Aconselhável repadronizar com iodato e iodeto de potássio em meio ácido a cada mês, para verificação. Detalhes desse procedimento podem ser verificados no Apêndice VI;
- Solução estoque de iodo ( $\text{I}_2$ ) ressublimado, aproximadamente  $0,0125\text{ mol L}^{-1}$  (Merck): em um béquer de 250 mL, adicionar entre 150 - 200 mL da solução de KI a 10 % ( $\text{m V}^{-1}$ ) e 1,6 g de iodo ressublimado, homogeneizando até total dissolução. Transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 500 mL e completar à marca. Determinar a exata concentração com solução padronizada de tiosulfato de sódio. Detalhes desse procedimento podem ser consultados no Apêndice VI;
- Solução estoque de sulfeto de sódio aproximadamente  $1000\text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{S}_2$  (Synth): devido a sua alta higroscopicidade, é comum verificar sobre o sólido de  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , a formação de uma camada líquida escura, composta por água, impurezas, polissulfetos, politionatos e sulfatos, resultantes da oxidação promovida pelo oxigênio presente no ar. Para o preparo da solução  $1000\text{ mg L}^{-1}$  em sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ), pegar alguns cristais submersos nessa porção líquida indesejável, lavá-los com água desaerada, decantar a água de lavagem e pesar em um béquer aproximadamente 3,750 g do sólido lavado (0,499 g em  $\text{S}_2$ ), solubilizando-o e transferindo-o quantitativamente para balão volumétrico de 500 mL, completando à marca. Armazenar essa solução em garrafa âmbar, deixando um mínimo de espaço vazio entre a superfície do líquido e a tampa do frasco (*headspace*), vedar com fita de teflon Parafilm e refrigerar. Essa solução necessitará de repadronização diária (APHA, AWWA, WEF, 1998). Detalhes desse procedimento podem ser vistos no Apêndice VI;

Todos os reagentes utilizados nos procedimentos descritos neste trabalho possuem pureza de grau analítico (p.a.) ou superior.

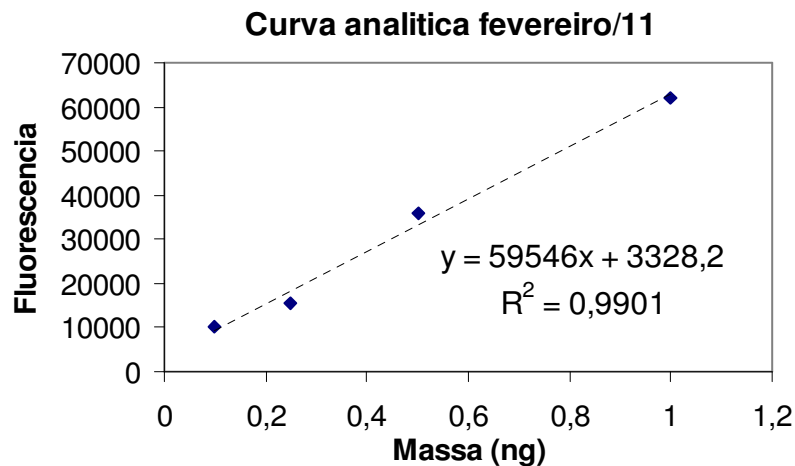
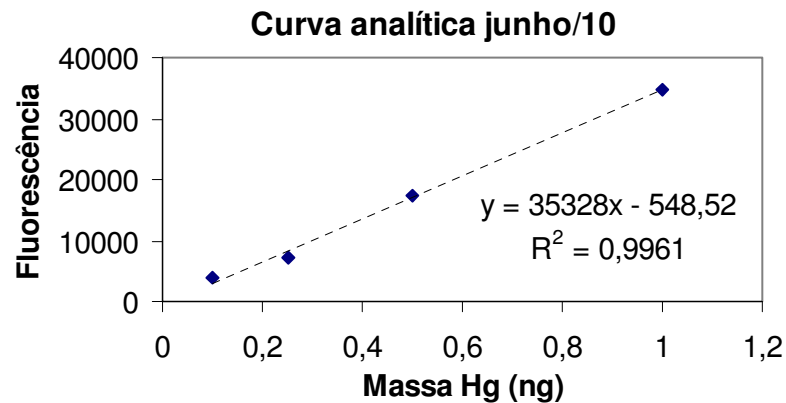


Também todas as vidrarias utilizadas no preparo dos reagentes, bem como nas digestões de amostra são previamente descontaminadas em banho de HNO<sub>3</sub> 10 % e água ultrapura tipo Milli-Q.

## Apêndice II

Curvas analíticas para a quantificação de mercúrio total (HgT), pela técnica da espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio

Massa (ng)	Fluorescência							
	abr/10	mai/10	jun/10	jul/10	set/10	dez/10	fev/11	mar/11
0,1	7329	2118	3875	5521	3897	4918	9986	7817
0,25	10332	5882	7078	7324	5185	8245	15493	15000
0,5	26362	11727	17320	10147	7148	16036	35918	21574
1	52945	20971	34889	15195	12144	28090	62076	45230
C.L.	-121,73	571,37	-548,52	4603,40	2852,64	2271,36	3328,18	3485,24
C.A	52678,34	20763,53	35327,60	10688,33	9169,42	26055,98	59546,10	40908,14
C.C	0,9953	0,9975	0,9980	0,9993	0,9985	0,9986	0,9951	0,9949
L.D (ng)	0,15	0,10	0,17	0,08	0,06	0,11	0,13	0,10
L.Q (ng)	0,29	0,20	0,35	0,47	0,21	0,20	0,28	0,24

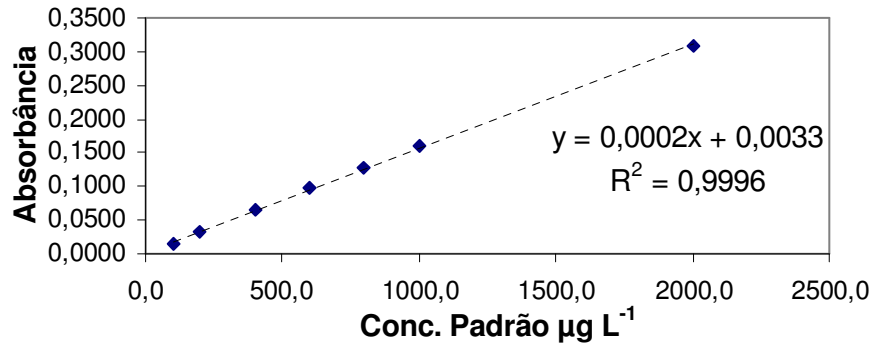


### Apêndice III

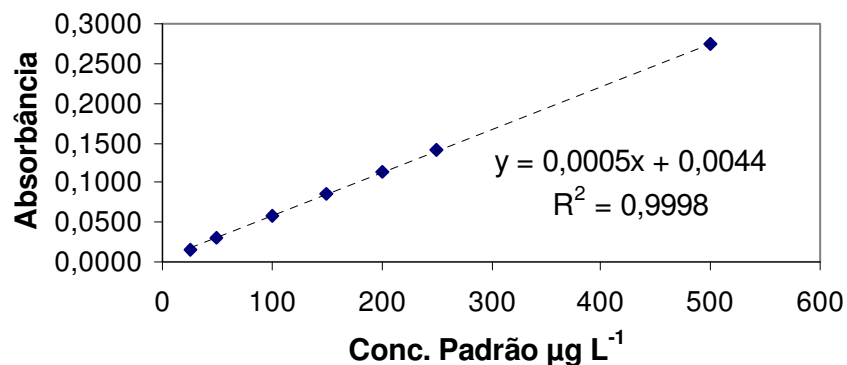
Curvas analíticas para os metais analisados pela técnica de espectrometria de absorção atômica com chama

No.	Cu		Cd		Pb		Ni		Zn	
	Padrão $\mu\text{g L}^{-1}$	Abs	Padrão $\mu\text{g L}^{-1}$	Abs	Padrão $\mu\text{g L}^{-1}$	Abs	Padrão $\mu\text{g L}^{-1}$	Abs	Padrão $\mu\text{g L}^{-1}$	Abs
1	100,0	0,0159	2	0,0137	100	0,0107	100	0,0086	25	0,0157
2	200,0	0,0337	4	0,0291	150	0,0144	200	0,0199	50	0,0315
3	400,0	0,0644	8	0,0643	200	0,0172	400	0,0409	100	0,0590
4	600,0	0,0981	12	0,0978	250	0,0184	600	0,0611	150	0,0866
5	800,0	0,1280	16	0,1181	500	0,0366	800	0,0855	200	0,1141
6	1000,0	0,1597	20	0,1379	1000	0,0738	1000	0,1066	250	0,1400
7	2000,0	0,3095					2000	0,2108	500	0,2740
C.L.	0,0033		0,0039		0,0028		-0,0015		0,0044	
C.A.	0,0002		0,0071		0,0001		0,0001		0,0005	
C.C	0,9998		0,9926		0,9986		0,9999		0,9999	
L.D ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	6,6		0,4		3,9		12,2		2,4	
L.Q ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	22,0		1,2		13,1		40,6		8,1	

Curva analítica Cu



Curva analítica Zn



## Apêndice IV

### Determinação de sulfetos por Iodimetria

A determinação da concentração exata da solução padrão de sulfeto (usado no método de adição por padrões com o eletrodo seletivo) foi realizada mediante valoração iodométrica, um dia antes de cada medição para garantir a concentração exata usada, já que os sulfetos tendem a ser oxidados e a sua concentração a diminuir com o tempo.

A iodimetria é a técnica que utiliza uma solução de iodo padronizada como titulante. A iodometria é a determinação do iodo liberado em alguma reação química, normalmente a oxidação de iodeto em meio ácido (normalmente nesse caso o titulante é o tiosulfato de sódio).

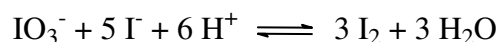
Para esclarecer, este procedimento inclui três reações de iodometria:

- I) padronização de tiosulfato utilizando-se iodato;
- II) padronização de iodo utilizando-se tiosulfato;
- III) padronização de sulfeto utilizando-se iodo.

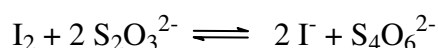
#### I) padronização de tiosulfato utilizando-se iodato ( $\text{KIO}_3$ )

As reações que acontecem neste caso são:

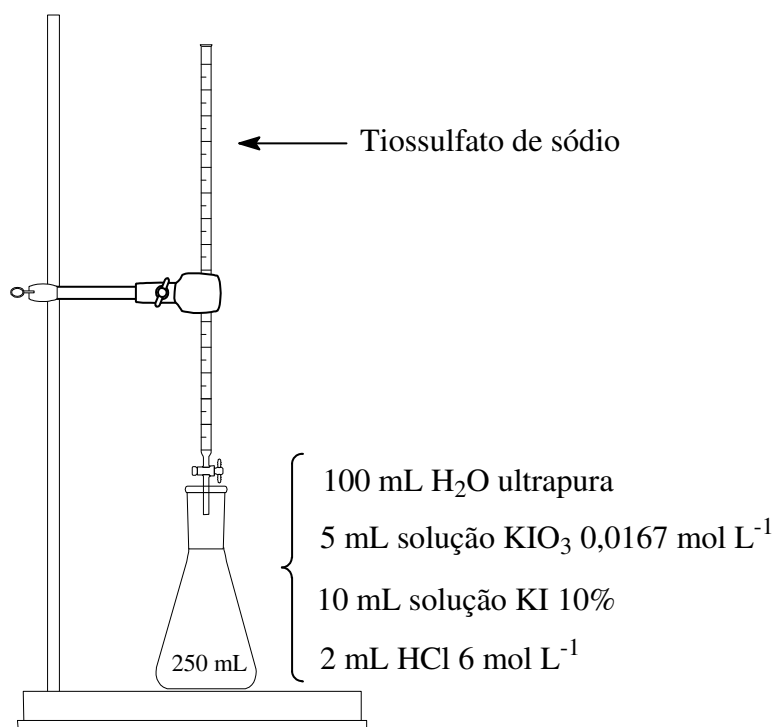
- A reação de produção de iodo ( $\text{I}_2$ ) a partir da oxidação de iodeto ( $\text{I}^-$ ) pelo iodato ( $\text{IO}_3^-$ ) em meio ácido:



- O iodo ( $\text{I}_2$ ) produzido é titulado com a solução de tiosulfato de sódio ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), produzindo iodeto ( $\text{I}^-$ ) e tetrionato ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ):

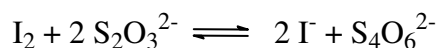


Na figura a seguir é apresentada uma representação esquemática da titulação do iodo formado na primeira reação, titula-se com tiosulfato até que a solução no erlenmeyer atinja uma coloração amarela pálida, então se adiciona 5 mL de H<sub>2</sub>O ultrapura mais 2 mL de solução indicadora de amido 10%, para completar a titulação. Continuar titulando até que a coloração azul do amido vire a incolor. Espera-se um consumo de cerca de 20 mL da solução de tiosulfato.



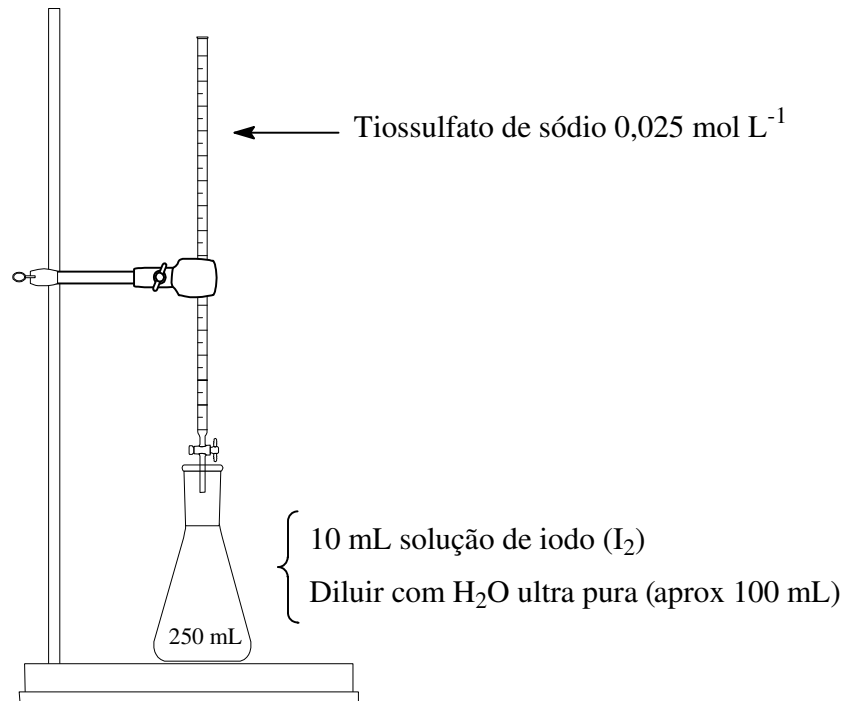
## II) padronização de iodo utilizando-se tiosulfato

A reação é a mesma empregada na padronização do tiosulfato com iodato, mas neste caso o titulante é o tiosulfato padronizado e o titulado é a solução de iodo a ser padronizada.



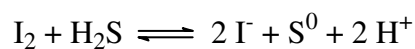
O procedimento para padronização da solução estoque de iodo (I<sub>2</sub>) é mostrado na próxima figura. Em um erlenmeyer de 250 mL, adicionar 10 mL da solução de iodo a ser padronizada, diluir até aproximadamente 100 mL com água desionizada e titular com solução padrão de tiosulfato até coloração amarelo-pálida.

Adicionar 2 mL da solução indicadora de amido a 1 % e continuar a titulação até mudança da cor de azul para incolor. Espera-se consumir cerca de 10 mL da solução de tiosulfato padrão 0,0250 mol L<sup>-1</sup>.

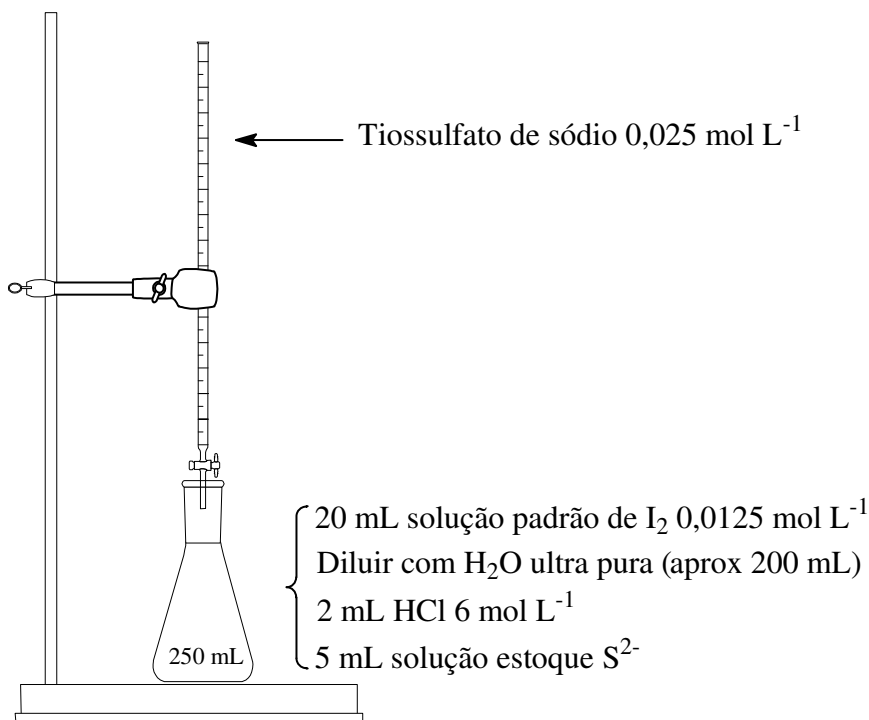


### III) padronização de sulfeto utilizando-se iodo

Com a solução padronizada de iodo (I<sub>2</sub>), procede-se à determinação do sulfeto por iodimetria, segundo a reação:

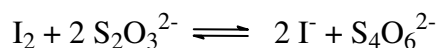
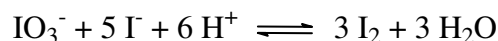


A padronização da solução de sulfeto é feita por titulação de retorno, empregando-se solução padronizada de iodo (I<sub>2</sub>) ressublimado, da seguinte forma: em um erlenmeyer de 250 mL, adicionar 20 mL de solução padrão de iodo 0,0250 mol L<sup>-1</sup> e diluir até aproximadamente 200 mL com água desionizada. Acidificar com 2 mL de HCl 6 mol L<sup>-1</sup> e pipetar 5,0 mL da solução estoque de sulfeto. Titular o iodo excedente com solução padrão de tiosulfato de sódio 0,0250 N até coloração amarelo-pálida. Adicionar 2 mL de solução indicadora de amido e continuar a titulação até desaparecimento da coloração azul.



### Cálculos:

Na primeira etapa é calculada a concentração da solução de tiosulfato:



;

Na reação global, o número de oxidação do elemento iodo no iodato ( $\text{IO}_3^-$ ) é 5+, enquanto que no iodeto é 1-, portanto, seis mols de elétrons foram transferidos para o iodato levando-o a iodeto. Então o fator de equivalência do iodato é 6.

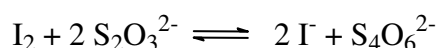
$$C \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \frac{6 \times C \text{KIO}_3 (\text{mol L}^{-1}) \times \text{Vol KIO}_3 (\text{L})}{\text{Vol adic S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{L})}$$

Substituindo os valores, pode-se sugerir o volume de tiosulfato a ser gasto na titulação, admitindo-se que sua concentração seja exatamente 0,025 mol L<sup>-1</sup>:

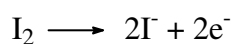
$$C \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \frac{6 \times 0,0167 \text{ mol L}^{-1} \times 0,005 \text{ L}}{\approx 0,020 \text{ L}} \approx 0,025 \text{ mol L}^{-1}$$

O símbolo ( $\approx$ ) é usado por que os valores dos volumes usados são aproximadamente os esperados, mas estes podem variar de acordo a preparação da solução padrão de  $\text{KIO}_3$ , porém a importância da correta preparação deste padrão primário.

Na segunda titulação se calcula a concentração da solução de iodo, com a concentração do tiosulfato calculada anteriormente:



Pela reação redox, o  $\text{I}_2$  perde dois elétrons e este é seu numero equivalente:

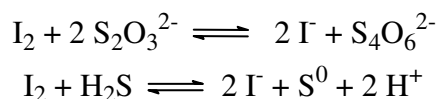


$$C_{\text{I}_2} = \frac{C_{\text{padronizada S}_2\text{O}_3^{2-}} (\text{mol L}^{-1}) \times \text{Vol adic S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{L})}{2 \times \text{Vol I}_2 (\text{L})}$$

Substituindo os valores:

$$C_{\text{I}_2} = \frac{\approx 0,025 \text{ mol L}^{-1} \times \approx 0,010 \text{ L}}{2 \times 0,010 \text{ L}} \approx 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$$

Na última parte se calcula a concentração da solução estoque de sulfeto por retorno:



$$\text{No. mols I}_2 \text{ iniciais} = C_{\text{padronizada I}_2} (\text{mol L}^{-1}) \times \text{Vol I}_2 (\text{L})$$

$$\text{No. mols I}_2 \text{ iniciais} \approx 0,0125 \text{ mol L}^{-1} \times 0,020 \text{ L} \approx 2,5 \times 10^{-4} \text{ mols I}_2$$

$$\text{No. mols I}_2 \text{ que reagem com S}_2\text{O}_3^{2-} =$$

$$= C_{\text{padronizada S}_2\text{O}_3^{2-}} (\text{mol L}^{-1}) \times \text{Vol adic S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{L}) \times \frac{1 \text{ mol I}_2}{2 \text{ mols S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

$$\text{No. mols I}_2 \text{ que reagem com S}_2\text{O}_3^{2-} =$$

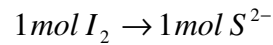
$$= 0,025 \text{ mol L}^{-1} \times \approx 0,008 \text{ L} \times \frac{1 \text{ mol I}_2}{2 \text{ mols S}_2\text{O}_3^{2-}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mols I}_2$$

$$\text{No. mols I}_2 \text{ que reage com S}^{2-} = \text{No. mols I}_2 \text{ iniciais} - \text{No. mols I}_2 \text{ que reagem com S}_2\text{O}_3^{2-}$$

$$\text{No. mols I}_2 \text{ que reage com S}^{2-} = 2,5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-4} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mols I}_2$$



Por estequiometria:



$$\text{No. mols } I_2 \text{ que reage com } S^{2-} = \text{No. mols } S^{2-}$$

$$C S^{2-} = \frac{\text{No. mols } S^{2-}}{\text{Vol } S^{2-} (L)}$$

$$C S^{2-} = \frac{1,5 \times 10^{-4} \text{ mols } S^{2-}}{0,005 L} = 0,030 \text{ mol } L^{-1} S^{2-}$$

$$0,030 \frac{\text{mol}}{L} S^{2-} \times 32,065 \frac{\text{g}}{\text{mol}} S = 0,962 \text{ g } L^{-1}, \text{ ou } \approx 1000 \text{ mg } L^{-1} S^{2-}$$

1000 mg L<sup>-1</sup> é a concentração aproximada ao início da preparação da solução estoque de sulfetos, ao usar a solução e deixar exposta ao ambiente mesmo que se trabalhe em forma rápida e se armazene adequadamente com borracha isolante na geladeira, depois de um tempo a concentração tende a diminuir.

## Apêndice V

Cálculos para a determinação de sulfetos por adição de padrão com EIS

Equação de nerst, (descrita no capítulo 3 de material e métodos):

$$E = k + \beta \left( \frac{RT \ln 10}{nF} \right) \log[X]$$

O termo  $\beta \left( \frac{RT \ln 10}{nF} \right)$  é chamado como  $S$  ("slope") e corresponde ao coeficiente angular da curva analítica (inclinação) quando se relaciona  $E$  com  $\log[X]$ . Para os íons monovalentes ( $n = 1$ ),  $S = 0,05916$  V, e para os íons divalentes como o  $S^{2-}$ ,  $S = 0,02958$ . Simplificadamente a equação de Nernst pode-se expressar como:

$$E = k + S \log[X]$$

A concentração do analito após a adição do padrão pode ser expressa como:

$$[X] = \frac{(V_o.C_x + V_s.C_s)}{(V_o + V_s)}$$

Onde  $V_o$ = Volume inicial da amostra;  
 $C_x$ = Concentração desconhecida;  
 $V_s$ = Volume de padrão adicionado;  
 $C_s$ = Concentração do padrão.

E ao substituir na equação de Nernst fica:

$$E = k + S \log \frac{(V_o.C_x + V_s.C_s)}{(V_o + V_s)}$$

Com arranjos matemáticos:

$$\frac{E}{S} - \frac{k}{S} = \log \frac{(V_o.C_x + V_s.C_s)}{(V_o + V_s)}$$

$$10^{\left(\frac{E}{S} - \frac{k}{S}\right)} = \frac{(V_o.C_x + V_s.C_s)}{(V_o + V_s)}$$

$$\frac{10^{E/S}}{10^{k/S}} = \frac{(V_o.C_x + V_s.C_s)}{(V_o + V_s)}$$

E então:

$$(V_o + V_s).10^{E/S} = 10^{k/S}.V_o.C_x + 10^{k/S}.V_s.C_s$$

Um gráfico de  $(V_o + V_s).10^{E/S}$  em função de  $V_s$  apresentará um coeficiente angular igual a  $10^{k/S}.V_s$ , e um coeficiente linear igual a  $10^{k/S}.V_o.Cx$ . O intercepto no eixo x ( $V_i$ ) será encontrado atribuindo-se valor zero ao eixo y. Deixando em evidencia o Cx.

$$y = V_o.Cx.10^{k/S} + 10^{k/S}.C_s.V_i = 0$$

$$V_s = -\frac{V_o.Cx.10^{k/S}}{10^{k/S}.C_s}$$

$$V_i = -\frac{V_o.Cx.10^{k/S}}{10^{k/S}.C_s}$$

$$Cx = -\frac{V_i.C_s}{V_o}$$

Os cálculos foram realizados com ajuda de uma planilha de Excel feita por FAGNANI, 2009. Embaixo se mostra uma parte da planilha com os cálculos para uma replica do ponto 1 do mês de março/2011.

## Planilha de Excel para calcular a concentração de S<sup>2-</sup> por adição de padrão (FAGNANI, 2009)

**Enunciado:**  
**Preparação para os cálculos:**

Volume da amostra inicial (mL):

Concentração da solução de padrão (mg/L):  
Slope (inclinação da curva de resposta)

80	mL	0,08	L
935,3	mg/L	2,92E-02	mol/L
31,798	mV/dec		
<b>p1</b>	<b>p2</b>	<b>p3</b>	
8,121	5,031	8,1652	g
25,4	24,5	28,7	%
6,058266	3,798405	5,821788	g
32	32	32	g/mol

Massa de amostra (alíquota úmida):

Porcentagem de água (umidade)

Massa de amostra seca correspondente:

Massa molar do analito

**Coleta Mar/11**

**Ponto 1**

Volume da amostra original (mL):

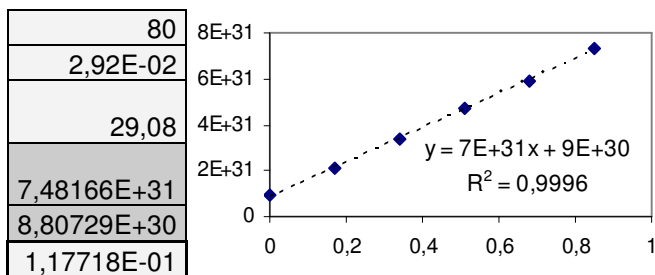
Concentração do padrão S<sup>2-</sup> (mol/L):

Slope: Resposta do eletrodo (mV/dec):

Coefficiente angular da curva de adição:

Coefficiente linear da curva de adição:

Intercepto em x (fator I):

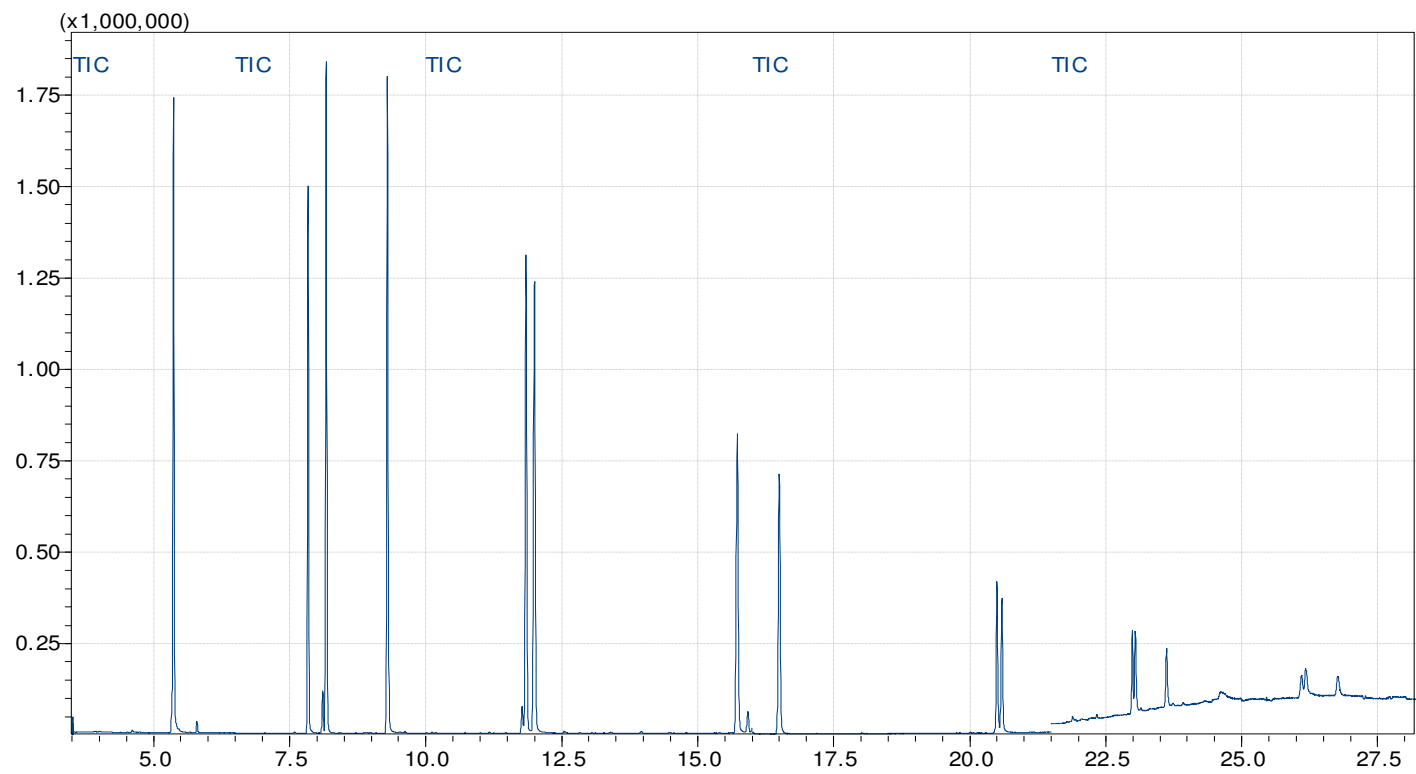


Adições de padrão	Eixo X		Eixo Y			
	Volume total da adição (mL)	E   (mV)	$(V_o + V_s) \cdot 10^{\frac{E}{S}}$	$C_x = \frac{(I \cdot C_s)}{V_o}$	Conc. Alíquota (mol/L)	Conc. Alíquota (ppm)
0	0	845,3	9,35789E+30	4,29E-05	4,29E-05	1,376
1	0,17	855,6	2,1198E+31			
2	0,34	861,5	3,38925E+31			
3	0,51	865,6	4,69907E+31			
4	0,68	868,5	5,92452E+31			
5	0,85	871,1	7,29417E+31			

C (mg/kg): **18,17**

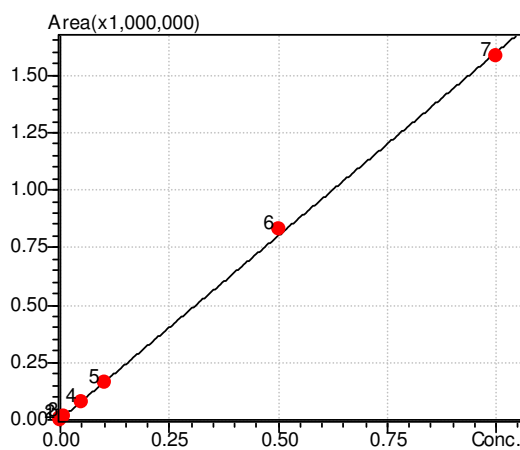
## Apêndice VI

Cromatograma GC/MS do padrão de 1 ppm dos 16 HPAs mais padrões internos no modo SIM.



## Apêndice VII

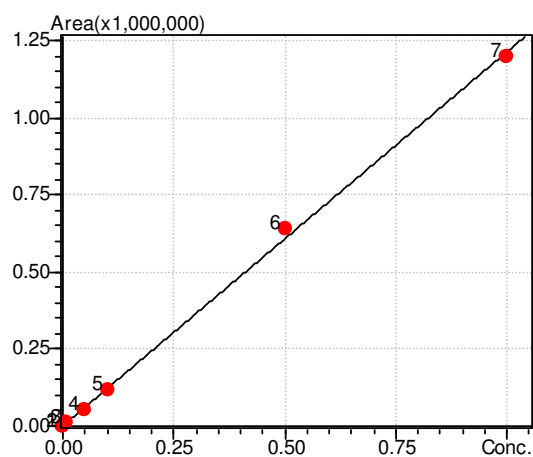
### Curvas Analíticas de alguns HPAs



Naftaleno

$$Y = 1596506X + 3411.965$$

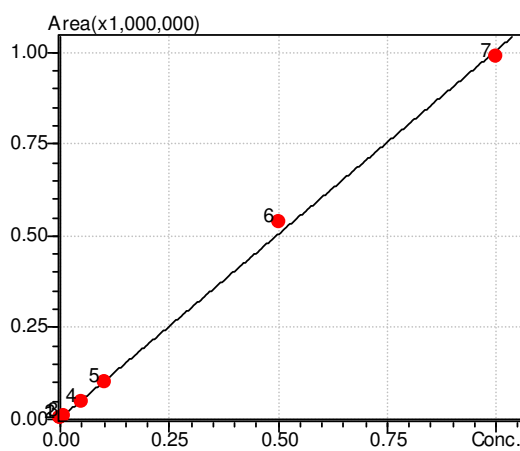
$$R^2 = 0.9994617$$



Antraceno

$$Y = 1212572X + 1956.061$$

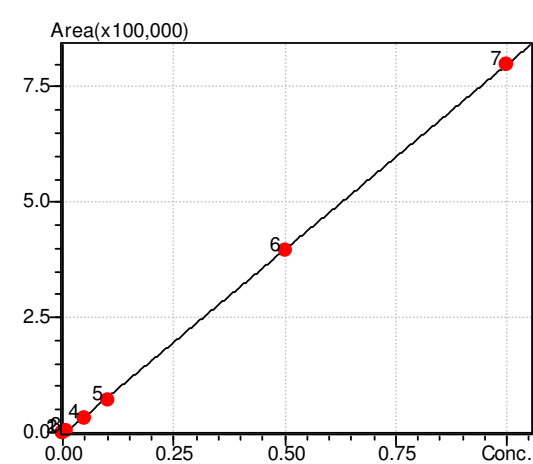
$$R^2 = 0.9989884$$



Fenantreno

$$Y = 1255133X + 4200.229$$

$$R^2 = 0.9987596$$



Benzo(a)pireno

$$Y = 802875.7X - 4186.47$$

$$R^2 = 0.9998$$