

Universidade Federal de Juiz de Fora
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

Mellina Damasceno Rachid Santos

Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais (Cu, Cd, Pb e Zn) em sedimentos do rio Paraibuna, Juiz de Fora, MG

Juiz de Fora

2014

Mellina Damasceno Rachid Santos

Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais (Cu, Cd, Pb e Zn) em sedimentos do rio Paraibuna, Juiz de Fora, MG

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, na área de concentração de Química Analítica, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química

Orientadora: Profa. Dra. Maria Auxiliadora Costa Matos

Juiz de Fora

2014

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Santos, Mellina Damasceno Rachid.

Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais (Cu, Cd, Pb e Zn) em sedimentos do rio Paraibuna, Juiz de Fora, MG / Mellina Damasceno Rachid Santos. -- 2014.
150 f. : il.

Orientadora: Maria Auxiliadora Costa Matos
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.

1. HPAs. 2. Metais. 3. Sedimentos. 4. Ultrassom. 5. Box- Behnken. I. Matos, Maria Auxiliadora Costa, orient. II. Título.

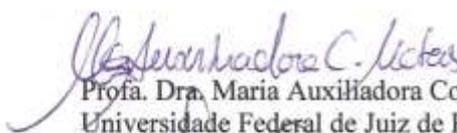


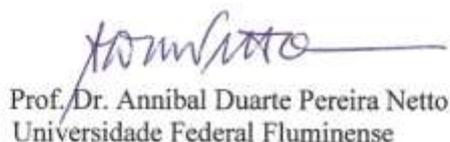
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

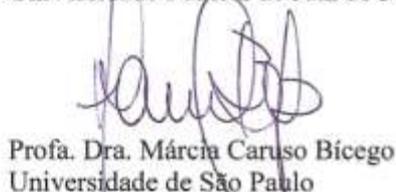
UFJF
Programa de
Pós-Graduação
em Química

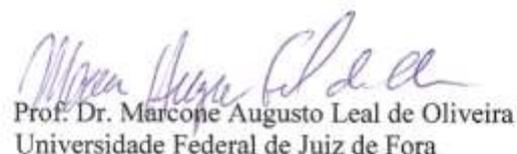
A presente tese, intitulada “Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais (Pb, Cd, Zn, Cu) em sedimentos do rio Paraibuna, Juiz de Fora, MG”, de autoria de **Mellina Damasceno Rachid Santos**, submetida à Comissão Examinadora abaixo assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **DOUTORA EM QUÍMICA** em 30 de outubro de 2014.

Juiz de Fora, 30 de outubro de 2014.


Prof.ª. Dra. Maria Auxiliadora Costa Matos
Universidade Federal de Juiz de Fora


Prof. Dr. Annibal Duarte Pereira Netto
Universidade Federal Fluminense


Prof.ª. Dra. Márcia Caruso Bicego
Universidade de São Paulo


Prof. Dr. Marcone Augusto Leal de Oliveira
Universidade Federal de Juiz de Fora


Prof.ª. Dra. Patrícia Benedini Martelli
Universidade Federal de São João Del-Rei

*Dedico aos meus pais e ao
Luíz Mário.*

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Maria Auxiliadora. A qual foi mais que uma orientadora, mas uma amiga. Uma pessoa que admiro e com quem aprendi muito. Agradeço por confiar no meu potencial, por todas as oportunidades, pela paciência e por me ajudar a ser uma profissional e uma pessoa melhor.

Ao Renato, que também tem minha admiração e que foi importante na minha formação. Agradeço por todo o conhecimento repassado, desde a Analítica Quantitativa, pela amizade, pelos conselhos, por sempre me incentivar e pelas conversas descontraídas.

À Denise, que me aturou de tabela, sempre disposta a tirar minhas dúvidas. Agradeço pela atenção e amizade, pelas pizzas e boas conversas.

Aos demais professores do Departamento de Química que também contribuíram para a minha formação profissional.

Aos técnicos de laboratório e funcionários das secretarias da Química (graduação e pós-graduação) e do ICE, pela atenção e paciência.

Durante anos fiz parte do NUPIS, e como dizemos “É o grupo mais legal, bonito, animado e unido!” Não vai ser fácil desapegar... Além de fazermos o que gostamos, acho que sentir prazer em estar em seu local de trabalho também é essencial. Afinal, num clima de amizade e descontração trabalha-se mais e feliz! Então, agradeço a todos os amigos do NUPIS (e agregados), que tornaram meus dias de trabalho mais agradáveis e que me aturaram. Primeiramente ao Fausto, pela paciência e auxílio em algumas etapas deste trabalho. Ao Marcos, meu “personal translator” em Orlando e pelas análises dos metais. Ao restante do povo, em ordem alfabética para não dar confusão: Andressa, Ângela, Aparecida, Daniel, Fernanda, Gustavo, Naira, Natália, Pâmella, Rafa, Raiane, Roberto, Taimara, Thaís, Yara. Além destes, tem alguns “das antigas” que fizeram parte desta caminhada e pelos quais tenho um carinho muito especial, como a Michele, Rogério, Vanézia, Adriana, Carla e Gilvânia. Aline e Polyana, que também fizeram parte deste grupo e que me receberam com muito carinho em sua casa durante minha curta estadia em São Paulo.

À minha amiga Vivi, que sempre ouviu com paciência todas minhas angústias pessoais e científicas.

Aos meus pais, Tomé e Marília, minha base e meu maior exemplo. Agradeço por toda dedicação e amor incondicional, por acreditarem na minha capacidade e estarem sempre ao meu lado.

Ao meu amor e amigo, Luiz Mário, que está junto a mim nesta conquista. Agradeço pela compreensão, cumplicidade e por sempre me incentivar e me apoiar em minhas decisões.

Aos demais amigos e colegas que estiveram ao meu lado durante essa caminhada e que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores (Dra. Márcia Bicego, Dra. Rosalinda Montone e Dr. Rolf Weber) e funcionários (Satie, Lourival e Sílvio) do Laboratório de Química Orgânica Marinha (LABQOM) do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP), por me receberem em seu laboratório com tanto carinho. Um agradecimento especial à Satie, pela atenção, pelo conhecimento me passado e por estar sempre disponível para tirar minhas dúvidas.

Ao LABQOM pela doação dos padrões de HPAs.

Ao prof. Dr. Roberto da Gama Alves, do Instituto de Ciências Biológicas da UFJF por disponibilizar a draga de Petersen. E ao Marcão por auxiliar nas coletas das amostras de sedimento.

Ao prof. Dr. Marcone, do Departamento de Química da UFJF, pelo auxílio na parte do planejamento experimental.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFJF, pelo custeio das análises granulométricas e de carbono orgânico total.

À CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo auxílio financeiro.

Por fim, a Deus, simplesmente por tudo...

“O grande rio tem seu trajeto, antes de chegar ao mar intenso. Copiando-lhe a expressão, a alma percorre igualmente caminhos variados e etapas diversas, também recebe afluentes de conhecimentos, aqui e ali, avoluma-se em expressão e purifica-se em qualidade, antes de encontrar o Oceano Eterno da Sabedoria.”

André Luiz

RESUMO

O sedimento possui uma grande importância ambiental devido a sua capacidade de adsorver e acumular substâncias tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e metais, os quais podem ser redissolvidos para a coluna d'água ou absorvidos pela biota. No presente trabalho determinou-se os níveis de concentração de HPAs e dos metais Cu, Cd, Pb e Zn em sedimentos superficiais do rio Paraibuna, em Juiz de Fora (MG). Foi proposta uma metodologia para determinação de HPAs em sedimentos de rio aplicando extração assistida por ultrassom e quantificação por GC/MS. Para otimizar o processo de extração de HPAs foram delineados experimentos através do planejamento Box-Behnken 3^3 com triplicata no ponto central, cujas variáveis estudadas foram proporção de n-hexano (n-HEX) e diclorometano (DCM) na mistura de solventes, volume desta mistura e tempo de sonicação. A condição ótima de extração selecionada através da metodologia de superfície de resposta consistiu em três etapas de sonicação de 15 minutos utilizando 10 mL de mistura de solventes composta por n-HEX/DCM (55:45). Esta condição foi avaliada pela percentagem de recuperação obtida através da extração do branco e amostra fortificados utilizando como mistura de solvente n-HEX/DCM (55:45) e n-HEX/acetona (55:45). Esta última foi selecionada por apresentar menor desvio padrão relativo e maior eficiência no processo de extração. Os valores de limites de detecção e quantificação variaram de 0,005 a 0,015 mg L⁻¹ e de 0,016 a 0,050 mg L⁻¹, respectivamente. Assim, a metodologia de extração e quantificação de HPAs desenvolvida foi aplicada em amostras de sedimento do rio Paraibuna, Juiz de Fora. As concentrações de HPAs totais variaram de 10,40 a 246,36 ng g⁻¹ de peso seco, e as concentrações de HPAs prioritários variaram de 7,34 a 187,56 ng g⁻¹ de peso seco. As relações Flu/Flu+Pir e InP/InP+BghiP indicaram uma introdução de origem pirolítica, seja por queima de combustível fóssil ou de biomassa. Para a determinação dos metais, as amostras de sedimento foram tratadas conforme o método de extração 3050B descrito pela EPA e analisadas por F AAS. As faixas de concentração encontradas foram de 4,95 a 40,20 µg g⁻¹ peso seco para o Cu, de 1,84 a 4,99 µg g⁻¹ peso seco para o Cd, de 4,41 a 40,04 µg g⁻¹ peso seco para o Pb, e de 39,35 a 344,27 µg g⁻¹ peso seco para o Zn. Algumas amostras de sedimento do rio Paraibuna apresentaram concentrações de Zn e Cd acima dos valores estabelecidos pela Agência Canadense de Proteção Ambiental com prováveis efeitos adversos à biota (PEL).

Palavras-chave: HPAs. Metais. Sedimentos. Ultrassom. Box-Behnken.

ABSTRACT

Sediments have a great environmental importance due to their ability to adsorb and accumulate substances such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and metals, which can be later redissolved to the water column or absorbed by the biota. In the present study, concentration levels of PAH and Cu, Cd, Pb and Zn metals were determined at surface sediments of the Paraibuna river, Juiz de Fora (MG). A method for the determination of PAHs at river sediments applying an ultrasound assisted extraction followed by GC/MS quantification, was proposed. Box Behnken 3^3 planning, with triplicates at the central point, was delineated in order to optimize the extraction process of PAHs, in which the proportion of n-hexane (n-HEX) and dichloromethane (DCM) at the solvents mixture, this mixture volume and sonication time were chosen as variables. The optimum extraction conditions, selected through a response surface methodology study, consisted in a three steps sonication for 15 minutes using a 10 mL solvent mixture, composed by n-HEX/DCM (55:45). This condition was evaluated by means of the recovery percentage obtained for the extraction of a spiked blank and sample using as solvent mixture n-HEX/DCM (55:45) and n-HEX/acetone (55:45). The n-HEX/acetone (55:45) mixture was chosen since it presented a lower relative standard deviation and a greater efficiency at the extraction process. Detection and quantitation limits values ranged from 0.005 mg L⁻¹ to 0.015 mg L⁻¹ and from 0.016 to 0.050 mg L⁻¹, respectively. Thus, the extraction and quantification methodologies were then applied for PAHs at Paraibuna's river sediment samples. The total PAH concentrations ranged from 10.40 to 246.36 ng g⁻¹ of dry weight, and priority PAH concentrations ranged from 7.34 to 187.56 ng g⁻¹ of dry weight. Flu/ Flu+Pyr and InP/InP+BghiP relationship indicated an introduction by pyrolytic origin, either by combustion of fossil fuel or biomass. For metals determination, sediment samples were treated by the 3050B extraction methodology, described by EPA, and then analyzed by F AAS. Concentration ranges between 4.95 to 40.20 µg g⁻¹ of dry weight for Cu, 1.84 to 4.99 µg g⁻¹ of dry weight for Cd, 4.41 to 40.04 µg g⁻¹ of dry weight for Pb and 39.35 to 344.27 µg g⁻¹ of dry weight for Zn, were obtained. Some Paraibuna river sediment samples showed Zn and Cd concentrations above the established values by the Canadian Environmental Protection Agency, with some probable adverse effects to the biota (PEL).

KEYWORDS: PAHs. Metals. Sediments. Ultrasound. Box-Behnken.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estruturas dos 16 HPAs prioritários incluídos na lista de poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.	22
Figura 2: Bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul (Fonte: PPG, 1999).....	37
Figura 3: Sub-bacia do rio Paraibuna (Fonte: Orlando, 2005).....	39
Figura 4: Gráfico de precipitação (mm) em Juiz de Fora no ano de 2012 (Fonte: INMET, 2014).	44
Figura 5: Gráfico de temperatura (°C) em Juiz de Fora no ano de 2012 (Fonte: INMET, 2014).....	44
Figura 6: Gráfico de umidade relativa do ar (%) em Juiz de Fora no ano de 2012 (Fonte: INMET, 2014).....	45
Figura 7: Fotos do procedimento de coleta de sedimento do rio Paraibuna para análise de HPAs e metais lançando a draga de Petersen (A) de cima de uma ponte e (B) da margem do rio.....	46
Figura 8: Fotos do procedimento de coleta e identificação das amostras de sedimento do rio Paraibuna para análise de HPAs e metais. (A) Coleta da amostra com a draga de Petersen, (B) transferência da amostra para uma bandeja de alumínio, (C) e (D) armazenamento da amostra e identificação da amostra para análise de HPAs, (E) e (F) armazenamento e identificação da amostra para análise de metais.....	47
Figura 9: Fotos dos pontos de coleta: (P1) Chapéu D’Uvas, (P2) Dias Tavares, (P5) Barbosa Lage, (P7) Santa Terezinha, (P10) Vitorino Braga, (P11) Poço Rico, (P13) Vila Ideal e (P15) Graminha.....	49
Figura 10: Mapa com a localização geográfica dos pontos de coleta das amostras de sedimento.....	50
Figura 11: Esquema representativo do estudo realizado na calibração da coluna de sílica e alumina para a eluição dos HPAs.....	55
Figura 12: Esquema de representação dos ensaios realizados na otimização da extração em ultrassom.....	59
Figura 13: Esquema de representação de extração da amostra para a determinação dos metais Cu, Cd, Pb e Zn em amostras de sedimento do rio Paraibuna.	68
Figura 14: Triângulo Textural utilizado para a determinação das classes de textura das amostras de sedimento do rio Paraibuna. (Adaptado de Santos <i>et al.</i> , 2005).....	73

Figura 15: Composição granulométrica e % COT das amostras de sedimento do rio Paraibuna.....	75
Figura 16: Correlação entre % COT e % Silte + Argila das amostras de sedimento do rio Paraibuna.....	75
Figura 17: Programação de aquecimento do forno da condição 1.....	76
Figura 18: Programação de aquecimento do forno da Condição 2.....	77
Figura 19: Programação de aquecimento do forno otimizada para a análise dos 51 HPAs por GC/MS.....	77
Figura 20: Cromatograma obtido para a injeção da solução contendo os 51 HPAs na condição otimizada no GC/MS.....	78
Figura 21: Curvas analíticas do naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluorenteo e pireno.....	85
Figura 22: Curvas analíticas do benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k) + benzo(j)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)fluoranteno, dibenzo(a)antraceno, benzo(g,h,i)perileno.....	86
Figura 23: Gráfico com os valores de recuperação obtidos para os 16 HPAs prioritários em cada fração na eluição do branco fortificado pela coluna de sílica e alumina.....	87
Figura 24: Gráfico com os percentuais de recuperação obtidos para os 16 HPAs na amostra e branco fortificados eluídos pela coluna de sílica e alumina com 16 mL da mistura de n-hexano/DCM (8:2).....	88
Figura 25: Superfícies de resposta obtidas pelo planejamento Box-Behnken 3 ³ . A: Interação entre o tempo de sonicação e a proporção de n-hexano; B: Interação entre o tempo de sonicação e o volume da mistura de solventes.....	93
Figura 26: Percentuais de recuperação para os 16 HPAs prioritários obtidos para a extração da amostra fortificada e branco fortificado utilizando n-HEX/DCM (55:45) e n-HEX/acetona (55:45).....	96
Figura 27: Cromatogramas obtidos para (A) branco fortificado extraído com n-HEX/DCM,(B) amostra fortificada extraída com n-HEX/DCM (55:45), (C) branco fortificado extraído com n-HEX/acetona e (D) amostra fortificada extraída com n-HEX/acetona (55:45.....	97
Figura 28: Esquema de representação do processo de extração e tratamento da amostra de sedimento otimizados para determinação de HPAs.....	101
Figura 29: Cromatogramas obtidos para amostras de sedimento do rio Paraibuna: (A) amostra P8, (B) amostra P11, (C) amostra P15 e (D) amostra P16.....	108

Figura 30: Concentrações de HPAs totais e dos HPAs prioritários encontradas nos sedimentos do rio Paraibuna.....	110
Figura 31: Dendograma das amostras de sedimento do rio Paraibuna obtido com os dados de HPAs totais, % COT e silte + argila.....	114
Figura 32: Dendograma das amostras de sedimento do rio Paraibuna obtido com os dados de HPAs prioritários, % COT e silte + argila.....	118
Figura 33: Gráfico com percentual de HPAs prioritários presente nas amostras de sedimentos do rio Paraibuna.....	119
Figura 34: Distribuição das concentrações dos HPAs prioritários de acordo com o número de anéis nos sedimentos do rio Paraibuna.....	120
Figura 35: Gráfico obtido para a relação $InP/InP+BghiP$ versus $Flu/Flu+Pir$	123
Figura 36: Total de incêndios florestais referente aos anos de 1995 a 2004 (Fonte: Torres, 2006).....	125
Figura 37: Curvas analíticas do cobre, cádmio, chumbo e zinco.....	126
Figura 38: Concentrações de Cu, Cd, Pb e Zn encontradas nos sedimentos do rio Paraibuna.....	129
Figura 39: Dendograma das amostras de sedimento do rio Paraibuna obtido com os dados de cobre, % COT e silte + argila.....	134
Figura 40: Dendograma das amostras de sedimento do rio Paraibuna obtido com os dados de chumbo, % COT e silte + argila.....	135
Figura 41: Dendograma das amostras de sedimento do rio Paraibuna obtido com os dados de zinco, % COT e silte + argila.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de 16 HPAs listados pela EPA de acordo com WHO e IARC.	23
Tabela 2: Razões entre concentrações de HPAs utilizadas na avaliação de fontes de introdução no ambiente.	25
Tabela 3: Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários listados pela EPA.	26
Tabela 4: Valores orientadores para a presença de HPAs em solos e águas subterrâneas (Resolução CONAMA nº 420/2009).....	28
Tabela 5: Valores orientadores para HPAs em material a ser dragado de água doce (Resolução CONAMA nº 454/2012).....	29
Tabela 6: Valores orientadores para a presença de metais em solos, águas subterrâneas e material a ser dragado (Resoluções CONAMA nº 420/2009 e nº 454/2013).....	35
Tabela 7: Coordenadas geográficas dos pontos de coleta das amostras de sedimento do rio Paraibuna.....	48
Tabela 8: Níveis das variáveis estudados no planejamento Box-Behnken 3 ³	58
Tabela 9: Condições de análise para os metais Cu, Cd, Pb e Zn no FAAS	69
Tabela 10: Teores de carbono orgânico total (% COT) e classificação granulométrica das amostras de sedimento do rio Paraibuna, Juiz de Fora, MG.	73
Tabela 11: Valores de tempos de retenção (Tr) obtidos para os analitos na Condição 2.....	79
Tabela 12: Valores de m/z dos HPAs estudados monitorados pelo modo SIM.....	81
Tabela 13: Equações da reta, coeficientes de Pearson (r) e desvio padrão relativo (DPR) dos fatores de resposta (FR) obtidos para os HPAs.	84
Tabela 14: Valores de MOE eluída pela coluna de sílica e alumina.....	89
Tabela 15: Matriz do planejamento Box-Behnken 3 ³ para otimização de extração em ultrassom usando a mistura de solventes n-hex/DCM e os valores de recuperação média obtida para os 16 HPAs prioritários.	90
Tabela 16: Valores dos efeitos e seus respectivos erros, obtidos para o planejamento Box-Behnken 3 ³	91
Tabela 17: Quadro ANOVA para avaliar o modelo obtido.....	91
Tabela 18: Valores dos efeitos e seus respectivos t _{calc}	92

Tabela 19: Percentuais de recuperação e desvio padrão relativo (n=4) para os HPAs obtidos para a extração da amostra fortificada e branco fortificado utilizando n-HEX/DCM (55:45) e n-HEX /acetona (55:45).....	95
Tabela 20: Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e repetitividade (n = 7) obtidos para os HPAs estudados.	103
Tabela 21: Concentrações de HPAs, em ng g ⁻¹ peso seco, encontradas nas amostras de sedimento P1, P2, P3, P4 e P5 do rio Paraibuna.	105
Tabela 22: Concentrações de HPAs, em ng g ⁻¹ peso seco, encontradas nas amostras de sedimento P6, P7, P8, P9 e P10 do rio Paraibuna.	106
Tabela 23: Concentrações de HPAs, em ng g ⁻¹ peso seco, encontradas nas amostras de sedimento P11, P12, P13, P14, P15 e P16 do rio Paraibuna.	107
Tabela 24: Faixa de concentração dos HPAs, em ng g ⁻¹ peso seco, quantificados nas amostras de sedimento do rio Paraibuna.	109
Tabela 25: Níveis de concentração de HPAs totais encontrados em sedimentos de ecossistemas aquáticos localizados em diferentes países.	111
Tabela 26: Análise de correlação de Spearman entre HPAs totais, HPAs prioritários, dados de granulometria e % COT para amostras de sedimento do rio Paraibuna.....	112
Tabela 27: Valores das razões entre concentrações de HPAs nos sedimentos do rio Paraibuna.	122
Tabela 28: Dados de incêndios florestais registrados em Juiz de Fora nos anos de 1995 a 2004 (Fonte: Torres, 2006).	124
Tabela 29: Percentuais de recuperação e desvio padrão relativo (n=2) para os metais.	127
Tabela 30: Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para os metais.	128
Tabela 31: Concentrações de Cu, Cd, Pb e Zn, em µg g ⁻¹ peso seco, encontradas nas amostras de sedimento do rio Paraibuna.	128
Tabela 32: Faixas de concentração de metais encontradas em sedimentos de ecossistemas aquáticos localizados em diferentes países.	132
Tabela 33: Análise de correlação de Spearman entre metais, dados de granulometria, % COT, concentrações de HPAs totais e HPAs prioritários para amostras de sedimento do rio Paraibuna.....	133

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

AGEVAP: Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul.

ANA: Agência Nacional de Águas.

ANOVA: Teste da análise de variância.

Antr: Antraceno.

APM: alto peso molecular

BghiP: Benzo(g,h,i)perileno.

BPM: Baixo peso molecular.

CCME: Canadian Council of Ministers of the Environment.

Cesama: Companhia de Saneamento Municipal.

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente.

COT carbono orgânico total.

DCM: Diclorometano.

DPR: Desvio padrão relativo.

EPA: United States Environmental Protection Agency.

ETEs: Estações de Tratamento de Esgoto.

FAAS: Espectrometria de absorção atômica por chama.

Fen: Fenantreno.

Flu: Fluoranteno.

FR: Fator de resposta.

IARC: International Agency for Research on Cancer.

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

IGAM: Instituto Mineiro de Gestão das Águas.

InP: Indeno(1,2,3-c,d)pireno.

GC/MS: Cromatografia a Gás acoplada à espectrometria de massas.

HPAs: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

HPLC: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

Kow: Coeficiente de partição octanol/água.

LD: Limite de detecção.

LQ: Limite de quantificação.

MIX: Solução padrão contendo uma mistura de HPAs.

MOE: Matéria orgânica extraída.

m/z: Razão entre carga e massa de um íon.

n-HEX: n-hexano.

NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration.

WHO: World Health Organization.

PEL: Probable Effect Levels.

Per: Perileno.

Pir: Pireno.

PI: Padrão interno.

PS: Padrão *surrogate*.

r: Correlação de Pearson.

REC: percentual de recuperação.

Res: Resolução.

SIM: selected-ion monitoring.

Tr: Tempo de retenção.

t: Tempo de sonicação.

UV: Ultravioleta.

V: Volume da mistura de solventes.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
1.1. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs).....	21
1.1.1. <i>HPAs no meio ambiente</i>	23
1.1.2. <i>HPAs em sedimentos</i>	25
1.1.3. <i>Legislação Brasileira</i>	27
1.1.4. <i>Extração de HPAs em amostras de sedimento</i>	30
1.1.4.1. <i>Ultrassom: Uma técnica alternativa de extração</i>	30
1.1.5. <i>Técnicas analíticas empregadas na determinação de HPAs</i>	32
1.2. METAIS EM ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS.....	33
1.3. A BACIA DO RIO PARAÍBA DO SUL.....	36
1.3.1. <i>O Rio Paraíba e a cidade de Juiz de Fora</i>	38
2. OBJETIVOS.....	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1. AMOSTRAGEM.....	43
3.1.1. <i>Descrição dos pontos de coleta</i>	47
3.1.2. <i>Tratamento das amostras</i>	51
3.2. DETERMINAÇÃO DE HPAs.....	51
3.2.1. <i>Reagentes</i>	51
3.2.2. <i>Limpeza dos materiais para determinação de HPAs</i>	52
3.2.3. <i>HPAs estudados</i>	53
3.2.4. <i>Otimização da purificação dos extratos por cromatografia de adsorção em coluna aberta (Clean up)</i>	54
3.2.4.1. <i>Avaliação do volume de solventes para eluição dos analitos</i>	54
3.2.4.2. <i>Avaliação da capacidade de retenção de matéria orgânica extraída (MOE)</i>	55

3.2.5. Otimização da extração da amostra para determinação de HPAs.....	56
3.2.6. Controle de qualidade do método otimizado	59
3.2.6.1. Estudo de recuperação de amostra e branco fortificados	60
3.2.6.2. Limite de detecção, limite de quantificação e repetitividade	61
3.2.7. Quantificação dos HPAs	62
3.2.7.1. Curvas analíticas.....	63
3.2.8. Otimização da análise por GC/MS	64
3.3. DETERMINAÇÃO DE METAIS	64
3.3.1. Reagentes e soluções.....	65
3.3.2. Limpeza dos materiais para análise de metais	65
3.3.3. Curvas analíticas	65
3.3.4. Limite de detecção e limite de quantificação.....	66
3.3.5. Extração da amostra para determinação de metais	66
3.3.6. Recuperação da amostra fortificada.....	68
3.3.7. Condições de análise de Cu, Cd, Pb e Zn por FAAS.....	69
3.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	69
3.5. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO SEDIMENTO DO RIO PARAIBUNA.....	71
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1. CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	72
4.2. DETERMINAÇÃO DE HPAS.....	76
4.2.1. Otimização da análise por GC/MS	76
4.2.1.1. Monitoramento no modo SIM	80
4.2.1.2. Condição otimizada para análise no GC/MS.....	82
4.2.2. Curvas analíticas	83
4.2.3. Avaliação do volume de solventes para eluição dos analitos.....	87
4.2.3.1. Avaliação da capacidade de retenção da MOE	89

4.2.4. Otimização da extração da amostra	89
4.2.5. Estudo de recuperação de amostra e branco fortificados	94
4.2.6. Metodologia de extração otimizada para a determinação de HPAs por GC/MS em amostras de sedimento de rio	100
4.2.7. Limite de detecção, limite de quantificação e repetitividade.....	102
4.2.8. Determinação de HPAs em amostras de sedimento do rio Paraibuna.....	104
4.2.8.1. Avaliação da distribuição espacial de HPAs totais nos sedimentos do rio Paraibuna	113
4.2.8.2. Avaliação da distribuição de HPAs prioritários nos sedimentos do rio Paraibuna	117
4.2.8.3. Avaliação das fontes de HPAs.....	121
4.3. DETERMINAÇÃO DE METAIS	126
4.3.1. Curvas analíticas	126
4.3.2. Estudo de recuperação da amostra fortificada.....	127
4.3.3. Limite de detecção e limite de quantificação	127
4.3.4. Determinação de metais em amostras de sedimento do rio Paraibuna.....	128
4.3.4.1. Avaliação da distribuição de Cu, Cd, Pb e Zn nos sedimentos do rio Paraibuna	134
5. CONCLUSÃO.....	138
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141

1. INTRODUÇÃO

O crescimento acelerado da urbanização, o desenvolvimento industrial e o crescimento do tráfego de veículos durante as últimas décadas têm contribuído para o aumento da contaminação dos ecossistemas aquáticos. Algumas das principais fontes destas contaminações são as descargas de esgoto doméstico, atividades industriais, derramamento de óleos e queima de combustíveis fósseis.

A preservação de ecossistemas aquáticos e, conseqüentemente, a conservação da qualidade da água tem se tornado uma questão preocupante. Apesar de cerca de 70 % da superfície do planeta ser coberta por água, somente 3% deste total é composto por água doce e o restante constitui mares e oceanos. Além disso, do total de água doce, 2/3 encontram-se armazenados em geleiras e calotas polares, logo, somente 1/3 está disponível para consumo e localiza-se em rios, lagos, represas e reservas subterrâneas (GRASSI, 2001).

O Brasil é privilegiado, pois detém de 12 % da reserva de água doce disponível no planeta, sendo o país com maior potencial hidrelétrico. Apesar de sabermos tirar proveito de tal situação, já que cerca de 80% da energia elétrica consumida é proveniente de usinas hidrelétricas, muitos de nossos mananciais encontram-se em estado crítico de conservação, como é o exemplo do rio Tietê, no estado de São Paulo. Essa situação é resultado de um crescimento da urbanização sem infra-estrutura, pois no Brasil somente cerca 38% do esgoto é tratado, aliado a um aumento nas atividades industriais e do tráfego veicular (ANEEL, 2008; GRASSI, 2001; INSTITUTO TRATA BRASIL, 2012).

Uma vez contaminados, estes ecossistemas deixam de ser possíveis fontes de água para fornecimento doméstico, aumentando um problema já existente que é o desabastecimento de água. Além disso, tais contaminações causam impactos na vida aquática, principalmente peixes, moluscos e algas, podendo resultar em mutações, alterações do ciclo reprodutor e mortalidade (YUAN *et al.*, 2012).

Uma maneira de estimar o grau de contaminação de um ecossistema aquático é a avaliação da presença de poluentes em sedimentos de fundo. Este compartimento ambiental apresenta uma grande importância ambiental devido a sua capacidade de adsorver e acumular substâncias orgânicas e metais. Permite ainda, que estes compostos tóxicos possam ser

transferidos para os organismos que habitam essa região ou ainda serem redissolvidos para a coluna d'água (BAIRD, 2002).

1.1. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS)

Dentre as substâncias que apresentam riscos à vida e ao meio ambiente estão os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Os HPAs são um grupo de poluentes orgânicos ubíquos pertencentes a uma série de hidrocarbonetos que contém anéis aromáticos condensados conectados por um par de átomos de carbono adjacentes, sendo o naftaleno o mais simples desse grupo (BAIRD, 2002).

Alguns HPAs são conhecidos como carcinogênicos ou mutagênicos uma vez que são metabolizados a diidrodióis pelas enzimas *hidrocarboneto hidroxilases* presentes no fígado, que por sua vez se ligam ao DNA e às proteínas, podendo então induzir processos mutagênicos e câncer (DANYI *et al.*, 2009; VEYRAND *et al.*, 2007). Sendo assim, os HPAs foram incluídos nas listas de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) (EPA, 1986). Na Figura 1 estão apresentadas as estruturas dos 16 HPAs listados pela EPA como particularmente importantes no monitoramento ambiental de poluentes orgânicos prioritários.

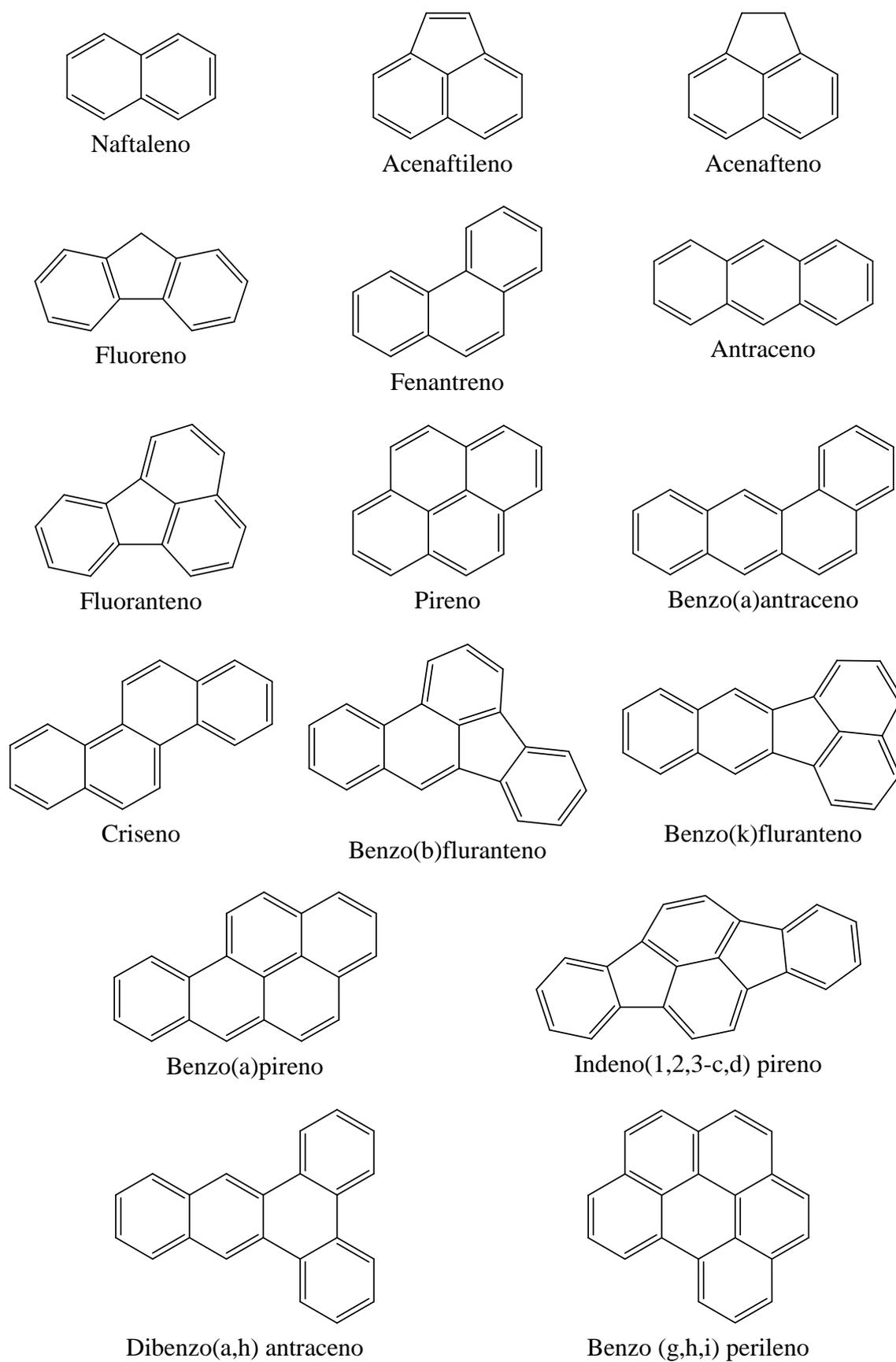


Figura 1: Estruturas dos 16 HPAs prioritários incluídos na lista de poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.

A Organização Mundial de Saúde (WHO) fornece um resumo contendo os resultados de genotoxicidade e carcinogenicidade para 33 HPAs, cujos resultados para os 16 prioritários listados pela EPA estão apresentados na Tabela 1. Nesta encontra-se também a classificação de acordo com a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), para a qual o HPA pode ser provável ou possível carcinogênico.

Tabela 1: Classificação de 16 HPAs listados pela EPA de acordo com WHO e IARC.

HPAs	WHO		IARC
	Gen	Carc	
Acenaftileno	?	Sem dados	
Antraceno	-	-	3
Acenafteno	?	?	3
Benzo(a)antraceno	+	+	2B
Benzo(b)fluranteno	+	+	2B
Benzo(k)fluranteno	+	+	2B
Benzo(a)pireno	+	+	1
Benzo(g,h,i)perileno	+	-	3
Criseno	+	+	2B
Dibenzo(a,h)antraceno	+	+	2A
Fenantreno	?	?	3
Fluoranteno	+	+	3
Fluoreno	-	-	3
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	+	+	2B
Naftaleno	-	?	2B
Pireno	?	?	3

Gen: genotoxicidade; Carc carcinogenicidade; +: positivo; -: negativo; ?: questionável; 1: carcinogênico para humanos; 2A: provável carcinogênico para humanos; 2B: possível carcinogênico para humanos; 3: não classificável quanto à sua carcinogenicidade para humanos.

1.1.1. HPAs no meio ambiente

A origem dos HPAs é muito diversificada, podendo ser introduzidos no ambiente tanto por processos naturais, quanto antrópicos. Dentre as principais fontes naturais estão erupções vulcânicas e incêndios florestais, sendo que a ocorrência de alguns HPAs, como o perileno e o reteno, é também atribuída a origem biogênica (CAO *et al.*, 2005; YUNKER *et al.*, 1995; VENKATESAN, 1988; AIZENSHTAT, 1973).

No entanto, as áreas urbanas e industriais são afetadas principalmente pela ação antrópica, através de efluentes domésticos e industriais, combustão incompleta de combustíveis fósseis e seus derivados, estas últimas atribuídas a contribuição pirolítica. No que se refere a contribuições petrogênicas estão atividades petroquímicas, escoamento superficial de vias e derramamento de óleos durante o transporte (CAO *et al.*, 2005; HEEMKEN *et al.*, 2000; WERRES *et al.*, 2009).

A fonte antrópica que contribui de modo mais significativo é a queima de combustíveis fósseis e de biomassa, que resultam na liberação de HPAs para a atmosfera (CAO *et al.*, 2005; WERRES *et al.*, 2009). Portanto, regiões que delimitam rodovias de grande fluxo de veículos estarão mais susceptíveis a contaminação por poluentes oriundos da queima de combustíveis.

De uma maneira geral, a presença de HPAs de menor peso molecular (2 e 3 anéis aromáticos) indica contaminação de origem petrogênica. Por outro lado, uma contaminação de origem pirolítica é caracterizada pela predominância de HPAs de maior peso molecular (acima de 4 anéis aromáticos) dentre eles benzo(a)antraceno, benzo(b)fluranteno, benzo(k)fluranteno, fluoranteno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, benzo(a)pireno, benzo(e)pireno, benzo(a)antraceno, benzo(g,h,i)perileno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno e pireno (DE LUCA *et al.*, 2005; HEEMKEN *et al.*, 2000; MARTINS *et al.*, 2010).

A fim de obter informações adicionais no que se refere à origem dos HPAs, Heemken *et al.* (2000) sugeriram a utilização de razões relativas entre HPAs homólogos não substituídos e alquilados, ou entre homólogos de mesmo peso molecular. Isso porque HPAs de origem pirolítica são geralmente termodinamicamente estáveis, como por exemplo, HPAs não alquilados, ao contrário daqueles de origem petrogênica, que são geralmente alquilados. Assim, quando a relação entre metil-fenantrenos e o fenantreno varia entre 2 e 6 indica origem petrogênica, enquanto que se originados por processos de combustão, esta razão apresenta valores entre 0,5 e 1. Este mesmo princípio se aplica para metil-naftalenos e naftaleno, cuja razão \sum metil-naftalenos/naftaleno também é um indicativo de origem petrogênica.

Ainda com o intuito de avaliar se a introdução de HPAs em sedimentos é de origem petrogênica ou pirolítica, outras razões podem ser usadas. Na Tabela 2 encontram-se razões utilizando três pares de HPAs: Fluoranteno/Pireno, Benzo(a)antraceno/Criseno e Indeno(1,2,3-c,d)pireno/Benzo(g,h,i)perileno (YUNKER *et al.*, 2002).

Tabela 2: Razões entre concentrações de HPAs utilizadas na avaliação de fontes de introdução no ambiente.

Razão	Critério de classificação da fonte de introdução		
	< 0,40 ↓ Petróleo	0,40 - 0,50 ↓ Combustão de petróleo	> 0,50 ↓ Combustão de matéria orgânica
Fluoranteno + Pireno	< 0,20 ↓ Petróleo	0,20 - 0,35 ↓ Petróleo e combustão de petróleo	> 0,35 ↓ Combustão de petróleo
Benzo(a)antraceno + Criseno	< 0,20 ↓ Petróleo	0,20 - 0,50 ↓ Combustão de petróleo	> 0,50 ↓ Combustão de matéria orgânica

1.1.2. HPAs em sedimentos

Os ecossistemas aquáticos são o destino final dos HPAs, sendo introduzidos nestes através de deposição atmosférica, introdução direta ou por escoamento de vias, lixiviação e drenagem por água de chuva. A deposição atmosférica pode ocorrer sob a forma seca (vapor ou particulada) ou úmida (precipitação sob a forma dissolvida ou particulada). Eles podem ainda ser transportados através de material particulado fino atmosférico ou por meio aquoso, chegando a atingir regiões distantes de sua origem (MEIRE *et al.*, 2003).

Os HPAs apresentam baixa biodegradabilidade e caráter hidrofóbico, de maneira que o aumento do número de anéis aromáticos implica em uma diminuição da solubilidade destes em água e, conseqüentemente, o aumento da hidrofobicidade como mostrado na Tabela 3 (adaptada de Meire *et al.*, 2003).

Tabela 3: Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários listados pela EPA.

HPAs	Nº de anéis	PM (g mol ⁻¹)	S (mg L ⁻¹)	Log Kow
Naftaleno	2	128	31	3,37
Acenaftileno	3	150	16,1	4,00
Acenafteno	3	154	3,8	3,92
Fluoreno	3	166	1,9	4,18
Fenantreno	3	178	1,1	4,57
Antraceno	3	178	0,045	4,54
Fluoranteno	4	202	0,26	5,22
Pireno	4	202	0,132	5,18
Benzo(a)antraceno	4	228	0,011	5,91
Criseno	4	228	nd	5,86
Benzo(b)fluoranteno	5	252	0,0015	5,80
Benzo(k)fluoranteno	5	252	0,0008	6,00
Benzo(a)pireno	5	252	0,0038	6,04
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	278	nd	nd
Dibenzo(a,h)antraceno	5	278	0,0006	6,75
Benzo(g,h,i)perileno	6	268	0,00026	6,50

PM: peso molecular; S: solubilidade ; Kow: coeficiente de partição octanol/água; nd: não determinado (Adaptada de Meire *et al.*, 2003).

Devido a tais propriedades, ao atingirem o ecossistema aquático, os HPAs geralmente são adsorvidos ao material particulado em suspensão rico em matéria orgânica, que ao decantar se mistura aos minerais de diversos tipos e granulações presentes no fundo, participando da formação dos sedimentos (CAO *et al.*, 2005; HEEMKEN *et al.*, 2000). Desta forma, o sedimento é o principal compartimento em que estes contaminantes tendem a se depositar, e conseqüentemente, se acumular ao longo do tempo.

O acúmulo de HPAs em sedimentos pode ser relacionado à sua granulometria e ao teor matéria orgânica. Sedimentos mais ricos em frações finas, como silte e argila, apresentam uma maior área superficial, e conseqüentemente, maior capacidade de reter a matéria orgânica se comparado com sedimentos arenosos (FILHO *et al.*, 2010). Por serem altamente lipofílicos, com baixa solubilidade em água e elevado coeficiente octanol/água (Kow), os HPAs são fortemente adsorvidos pela matéria orgânica aderida ao sedimento, ficando menos suscetíveis à degradação química e biológica (HEEMKEN *et al.*, 2000; LAU *et al.*, 2010).

A matéria orgânica é um importante constituinte de solos e sedimentos. Apesar de sua estrutura molecular e química ainda não ser totalmente compreendida, sabe-se que a matéria orgânica é composta por substâncias húmicas e não húmicas. As substâncias não húmicas englobam proteínas, peptídeos, aminoácidos, gorduras, ceras e ácidos de baixo peso

molecular. Já as substâncias húmicas compreendem os ácidos húmicos e fúlvicos, que são macromoléculas polieletrólíticas de alto peso molecular, os quais não possuem estruturas moleculares bem definidas, porém é admitido que possuem uma cadeia carbônica com um elevado grau de aromaticidade e com uma grande percentagem do peso molecular incorporada a grupos funcionais, cuja maioria contém oxigênio (MANAHAN, 2000; SPARKS, 2003).

A tendência de adsorção de HPAs pela matéria orgânica está justamente relacionada à presença destas substâncias húmicas em sua constituição. De acordo com D'Agostinho (2004), elas são responsáveis pelos mecanismos de sorção de contaminantes orgânicos e, também inorgânicos, ao solo e sedimento. São estas substâncias húmicas que se ligam aos contaminantes orgânicos através de várias interações intermoleculares, sendo que a interação hidrofóbica causada pela repulsão de moléculas pela água é considerada a mais importante para substâncias orgânicas apolares, por estarem relacionadas aos valores de K_{ow} destas.

1.1.3. Legislação Brasileira

No Brasil, algumas normas apontam os HPAs como poluentes de interesse ambiental. O anexo D – listagem nº 4 da NBR 10.004 a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) relaciona substâncias e espécies químicas que conferem periculosidade a resíduos sólidos (ABNT, 1987b). Dentre estas espécies, estão incluídos os HPAs: Benzo(a)antraceno, Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluranteno, Benzo(k)fluranteno, Indeno(1,2,3-c,d)pireno, Criseno e Fluoranteno, sendo que a presença de um destes no resíduo é suficiente para classificá-lo como resíduo perigoso.

A Resolução nº 357/2005 (alterada pelas Resoluções CONAMA 410/2009 e 430/2011) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) enquadra as águas em classes e estabelece níveis de qualidade a serem seguidos. De acordo com esta, substâncias potencialmente prejudiciais deverão ser investigadas sempre que houver suspeita de sua presença em um manancial. Os níveis máximos estabelecidos para águas destinadas a abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado (Classe 1), para

Indeno(1,2,3-c,d)pireno, Benzo(b)fluranteno, Benzo(k)fluranteno, Benzo(a)pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno e Dibenzo(a,h)antraceno são de $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$.

No que se refere a solos, a Resolução nº 420/2009 do CONAMA (alterada pela Resolução CONAMA nº 460/2013) visa prevenir a contaminação do solo, com o intuito de evitar a conseqüente contaminação do subsolo e das águas subterrâneas as quais são reservas estratégicas para o abastecimento público. Desta maneira, estabelece valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas (Tabela 4), bem como, propõe diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

Tabela 4: Valores orientadores para a presença de HPAs em solos e águas subterrâneas (Resolução CONAMA nº 420/2009).

HPA	Solo (mg kg^{-1} peso seco)			Água subterrânea ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	Prevenção ^a	Investigação ^b		Investigação ^b
		Residencial	Industrial	
Antraceno	0,039	-	-	-
Benzo(a)antraceno	0,025	20	65	1,75
Benzo(a)pireno	0,052	1,5	3,5	0,7
Benzo(k)fluoranteno	0,39	-	-	-
Benzo(g,h,i)perileno	0,57	-	-	-
Criseno	8,1	-	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	0,08	0,6	1,3	0,18
Fenantreno	3,3	40	95	140
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	0,031	25	130	0,17
Naftaleno	0,12	60	90	140

^a Valor de Prevenção: é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais.

^b Valor de Investigação: é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

A Resolução nº 454/2012 do CONAMA, estabelece diretrizes gerais e procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. De acordo com esta norma, a disposição do material dragado poderá ocorrer sem estudos complementares, quando o material dragado apresentar concentração individual dos HPAs do grupo B entre os Níveis 1 e 2, desde que a soma das concentrações de todos presentes no material seja inferior ao valor orientador para os HPAs totais indicado na Tabela 5. É

interessante destacar que processos de dragagem, dentre outros, podem ressuspender o sedimento de maneira que os poluentes possam ser disponibilizados para a coluna d'água e os organismos.

Tabela 5: Valores orientadores para HPAs em material a ser dragado de água doce (Resolução CONAMA nº 454/2012).

Poluentes		Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco)	
		Nível 1	Nível 2
Grupo A	Benzo(a)antraceno	31,7	385
	Benzo(a)pireno	31,9	782
	Criseno	57,1	862
	Dibenzo(a,h)antraceno	6,22	135
Grupo B	Acenafteno	6,71	88,9
	Acenaftileno	5,87	128
	Antraceno	46,9	245
	Fenantreno	41,9	515
	Fluoranteno	111	2355
	Fluoreno	21,2	144
	Naftaleno	34,6	391
	Pireno	53	875
Soma de HPAs		1000	

Vale ressaltar que os valores orientadores apresentados na tabela acima foram baseados em dados estabelecidos pela Agência Canadense de Proteção Ambiental (Canadian Council of Ministers of the Environment), que com o objetivo de proteger a vida aquática, propôs valores orientadores para sedimentos canadenses (CCME, 2002). O Nível 1 da Resolução nº 454/2012 do CONAMA baseia-se nos valores orientadores de referência da qualidade dos sedimentos (Interim Freshwater Sediment Quality Guidelines- ISQGs) propostos pelo CCME, e o Nível 2, refere-se aos níveis de concentração com prováveis efeitos adversos à biota (Probable Effect Levels - PEL).

1.1.4. Extração de HPAs em amostras de sedimento

Vários métodos são descritos na literatura para a análise de HPAs, com diferentes técnicas de extração, purificação dos extratos e detecção, sendo que a técnica empregada em cada procedimento pode variar de acordo com a matriz.

A extração dos HPAs de matrizes complexas, como sedimentos, não é uma tarefa de fácil execução, além disto, por ser uma das etapas mais importantes do processo de quantificação destes analitos, deve ser rápida, apresentar coeficientes de recuperação satisfatórios, ter baixo dispêndio de solventes, menor custo possível e gerar o mínimo de resíduos tóxicos.

No caso de amostras de solos e sedimentos, a extração por Soxhlet é o método recomendado pela EPA e pela Agência Americana de Administração Nacional de Oceanos e Atmosfera (NOAA) (EPA, 1996; KIMBROUGH *et al.*, 2006). Esta técnica é amplamente utilizada em análises de rotina uma vez que a extração é simples, porém os métodos apresentam alto tempo de extração e grande consumo de solventes (KHAN *et al.*, 2005).

A fim de reduzir o tempo de extração, consumo de solventes e aumentar a frequência analítica, outras técnicas têm sido aplicadas, dentre elas agitação mecânica, extração assistida por ultrassom, extração acelerada com solvente, extração com fluido supercrítico e extração assistida por microondas. Porém, além de apresentarem um alto custo, a eficiência de extração para estas três últimas está diretamente relacionada ao tipo de matriz (CAPELO-MARTÍNEZ, 2009; KHAN *et al.*, 2005; OLUSEYI *et al.*, 2011).

1.1.4.1. Ultrassom: Uma técnica alternativa de extração

A extração assistida por ultrassom baseia-se num fenômeno de cavitação acústica no meio líquido, ou seja, a formação, crescimento e implosão de microbolhas no líquido quando uma grande pressão negativa é aplicada ao mesmo. Essas bolhas crescem a um tamanho instável e, conseqüentemente, implodem violentamente liberando uma intensa energia local

com efeitos químicos importantes. Isso porque, durante o colapso da bolha, temperaturas instantâneas de vários milhares de graus e pressões acima de 1000 atmosferas são gerados. Assim, a radiação ultrassônica é uma ferramenta poderosa para facilitar e acelerar a extração de compostos orgânicos a partir de amostras líquidas e sólidas, de modo que o processo de cavitação proporciona um maior contato entre a amostra e o solvente (CAPELO-MARTÍNEZ, 2009).

Desta forma, a extração com ultrassom pode ser aplicada como uma alternativa tanto a métodos de extração tradicionais, como o Soxhlet, quanto a técnicas mais modernas, como extração com fluido supercrítico e microondas, cujas principais vantagens e características são (CAPELO-MARTÍNEZ, 2009):

- Fornecer um contato eficiente entre a matriz sólida e solvente, resultando em uma maior eficiência de extração do analito.
- Possibilitar a redução no tempo de extração e do volume de solvente orgânico necessário para uma extração eficiente.
- Possibilitar selecionar o solvente ou mistura de solventes que permita uma máxima eficiência de extração e seletividade.
- Permitir a realização de várias extrações simultaneamente.
- É uma técnica altamente reprodutível e eficaz.
- O ultrassom é um equipamento simples, fácil de operar e relativamente barato.

Neste contexto, vários estudos têm demonstrado que a radiação ultrassônica proporciona uma eficiência de extração semelhante ou superior de HPAs em amostras de sedimentos e de solo em comparação com outras técnicas de extração. Em um estudo comparativo, Marvin *et al.* (1992) concluíram que o ultrassom e Soxhlet apresentaram igual eficiência de extração, além do fato de que a extração assistida por ultrassom foi mais rápida (45 minutos) do que a extração por Soxhlet (48 horas).

Sun *et al.* (1998) avaliaram a eficiência de extração assistida por ultrassom para os 16 HPAs listados pela EPA em amostras de solo usando diferentes solventes, concluindo que a sonicação utilizando acetona apresentou melhores resultados se comparado com a extração por Soxhlet. Já Banjoo e Nelson (2005) otimizaram a extração assistida por ultrassom usando uma mistura de solventes composta por n-hexano/acetona (1:1).

Tuncel e Topal (2011) avaliaram os fatores que podem influenciar na eficiência de extração de HPAs em amostras de sedimentos por três diferentes técnicas de extração: Soxhlet, banho de ultrassom e microextração em fase sólida (SPME), sendo que o melhor método de extração foi o ultrassom.

Desta maneira, como o ultrassom se destaca por apresentar baixo custo, boa eficiência de extração, simplicidade de operação, além oferecer condições mais seguras para o analista, uma vez que os métodos possibilitam a operação à pressão e temperatura ambientes, diferentes métodos de extração de HPAs em amostras de solo e sedimento aplicando esta técnica vêm sendo propostos (CAVALCANTE *et al.*, 2008; DE LUCA *et al.*, 2005; FILIPKOWSKA *et al.*, 2005; HORI *et al.*, 2009; LOURENÇO, 2003; OLUSEYI *et al.*, 2011; SOUZA, 2008).

1.1.5. Técnicas analíticas empregadas na determinação de HPAs

Os métodos freqüentemente utilizados na análise de HPAs são a Cromatografia a Gás acoplada a espectrometria de massas (GC/MS) e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) com detecção por fluorescência e no Ultravioleta (UV) (BARRA *et al.*, 2005; CAO *et al.*, 2005; DE LUCA *et al.*, 2005; FILIPKOWSKA *et al.*, 2005; GHOSH E HAWTHORNE, 2010; HORI *et al.*, 2009; KUPPITHAYANANT *et al.*, 2003; LIU *et al.*, 2007; MEDEIROS *et al.*, 2005; SOUZA, 2008; OLUSEYI *et al.*, 2011; ORECCHIO e PAPUZZA, 2009; WANG *et al.*, 2007).

Embora a detecção por fluorescência permita a seleção de diferentes comprimentos de onda de emissão e excitação, o método não apresenta boa especificidade, podendo ocorrer resultados falso-positivos, além do fato de algumas substâncias não serem fluorescentes, como o acenaftileno, no caso de HPAs. Por outro lado, o sistema de detecção por ultravioleta responde à substâncias que não exibem fluorescência. Já a técnica de GC/MS juntamente com a utilização de padrão interno garante uma identificação inequívoca e quantificação dos HPAs (CAO *et al.*, 2005; KUPPITHAYANANT *et al.*, 2003).

Apesar de a HPLC oferecer vantagens em análise de substâncias com altos pesos moleculares e de aromáticos com mais de seis anéis benzênicos, a análise de amostras complexas por cromatografia gasosa em colunas capilares apresenta maior eficiência na separação destes compostos, apresentando uma superioridade em análises qualitativas e quantitativas (KUPPITHAYANANT *et al.*, 2003; LIU *et al.*, 2007).

Logo, a cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas é uma técnica que possibilita quantificação e identificação de HPAs em concentrações muito baixas e pelo discernimento dos hidrocarbonetos em amostras complexas, permitindo uma análise mais completa e possível avaliação da origem dos hidrocarbonetos.

1.2. METAIS EM ECOSISTEMAS AQUÁTICOS

A contaminação ambiental é uma problemática que não está associada somente à introdução de poluentes orgânicos, mas também a inorgânicos, com destaque para os metais.

A ocorrência de metais em ecossistemas aquáticos está relacionada a origens naturais como intemperismo e erosão de rochas sedimentares, cujo tipo e concentrações dependem da constituição das rochas e do solo da bacia hidrográfica. Porém, fontes antrópicas que incluem atividades industriais, emissão veicular, esgoto doméstico, queima de combustíveis fósseis, fertilizantes e pesticidas, tem alterado significativamente os níveis de metais nestes ecossistemas (LIU *et al.*, 2014; VUKOSAV *et al.*, 2014).

Os metais desempenham um papel duplo no meio ambiente, no qual uma parte apresenta efeitos tóxicos e outros são reconhecidos como nutrientes necessários para a vida animal e vegetal. Por outro lado, alguns são essenciais em níveis baixos, porém, tóxicos em níveis mais elevados (MANAHAN, 2000; VUKOSAV *et al.*, 2014).

Devido às diversas fontes de introdução no meio ambiente e aos efeitos tóxicos, a presença de metais, com destaque para cobre, cádmio, chumbo e zinco, vem sendo avaliada em diferentes matrizes, como por exemplo sedimentos, solos, águas, plantas e peixes (GHADERIAN e RAVANDI, 2012; HARGUINTEGUY *et al.*, 2014; MINKINA *et al.*, 2012;

NAZEER *et al.*, 2014; PERUGINI *et al.*, 2014; RAHMAN *et al.*, 2014; SIVAPERUMAL *et al.*, 2007; VUKOSAV *et al.*, 2014; WAC *et al.*, 2011; WANG, 2013).

Dentre as principais fontes antrópicas de cobre estão as indústrias têxteis, corrosão de tubulações, mineração, refinarias de petróleo e o uso agrícola do cobre como fungicida e pesticida. A ingestão de doses excessivas pode acarretar em náusea, diarreia, irritação e corrosão de mucosas, problemas hepáticos e renais. (BULL *et al.*, 1993; IGAM, 2008; MANAHAN, 2000)

A contaminação por zinco é proveniente da combustão de madeira, incineração de resíduos, indústrias têxteis, efluentes domésticos e pesticidas. É um elemento essencial para o ser humano, porém em altas concentrações pode causar perturbações do trato gastrointestinal, deterioração dentária, câncer nos testículos anemia, irritações na pele, olhos e mucosas. (IGAM, 2008; SMITH e LARSON, 2010)

O cádmio é um subproduto da mineração de zinco, podendo ser introduzido em ecossistemas aquáticos também através de efluentes industriais. Este metal apresenta efeitos bastante tóxicos ao organismo humano, dentre eles, hipertensão arterial, disfunção renal, osteomalácia (enfraquecimento ósseo), destruição do tecido testicular e das células vermelhas do sangue. A inalação de poeiras de óxido de cádmio resulta ainda em edema pulmonar e necrose do tecido de revestimento dos pulmões. Parte da ação fisiológica do cádmio decorre da sua semelhança química com o zinco, de maneira que ele possa substituí-lo em algumas enzimas, alterando assim a estereo estrutura da enzima prejudicando sua atividade catalítica. (IGAM, 2008; MANAHAN, 2000)

O chumbo é introduzido no meio ambiente através de atividades mineradoras, efluentes industriais e combustíveis (aditivo na gasolina). É um metal que também apresenta uma série de efeitos tóxicos, incluindo a inibição da síntese de hemoglobina, saturnismo (intoxicação por chumbo), afeta negativamente o sistema nervoso central causando tonturas, irritabilidade, dor de cabeça e perda de memória. (IGAM, 2008; MANAHAN, 2000)

No que se refere ao sedimento, a toxicidade de metais e sua disponibilidade para os organismos são muito importantes na determinação dos efeitos ambientais destas espécies químicas em ecossistemas aquáticos (MANAHAN, 2000). O acúmulo de metais neste compartimento pode afetar peixes e organismos que ali vivem, resultando em morte, redução no crescimento, alteração no ciclo de reprodução e redução na diversidade de espécies (YUAN *et al.*, 2012). Logo, devido à toxicidade dos metais, o CONAMA também estabeleceu

valores orientadores para presença destes em águas, solos e sedimentos, sendo que alguns destes valores encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6: Valores orientadores para a presença de metais em solos, águas subterrâneas e material a ser dragado (Resoluções CONAMA nº 420/2009 e nº 454/2013).

Metal	Solo (mg kg ⁻¹ de peso seco) ^a			Água subterrânea (µg L ⁻¹) ^a	Material a ser dragado (µg g ⁻¹) ^b	
	Prevenção ^c	Investigação ^d		Investigação ^d	Nível 1	Nível 2
		Residencial	Industrial			
Cádmio	1,3	8	20	5	0,6	3,5
Chumbo	72	180	300	10	35	91,3
Cobre	60	200	400	2000	35,7	197
Zinco	300	450	1000	1050	123	315

^a Valores orientadores propostos pela Resolução nº 420/2009 do CONAMA.

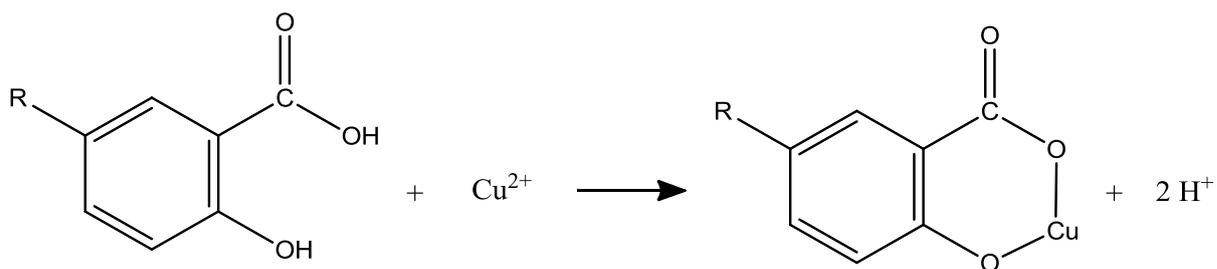
^b Valores orientadores propostos pela Resolução nº 454/2012 do CONAMA.

^c Valor de Prevenção: é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais.

^d Valor de Investigação: é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

Em condições anaeróbicas há uma predominância de sulfetos de metais nos sedimentos, limitando a sua biodisponibilidade nestas condições, devido à baixa solubilidade destes sulfetos. No entanto, a exposição de tais sedimentos ao ar, e a subsequente oxidação de sulfeto a sulfato, pode disponibilizar quantidades significativas de metais como mercúrio, cádmio, zinco e cobre (MANAHAN, 2000).

Assim como ocorre com os HPAs, os metais tendem a se acumular no sedimento de ecossistemas aquáticos, estando complexados às substâncias húmicas que compõem a matéria orgânica. Tal complexação ocorre devido à presença de diversos grupos funcionais nas substâncias húmicas, dentre eles os grupamentos carboxila, carbonila, éter e amino (SPARKS, 2003). Para os ácidos fúlvicos, por exemplo, as interações mais importantes provavelmente envolvem um grupo -COOH e um grupo OH em átomos de carbono adjacentes de um anel benzeno na estrutura polimérica, onde o íon metálico M²⁺ substitui dois íons H⁺, como exemplificado na reação abaixo para íons Cu²⁺ (BAIRD, 2002).



1.3. A BACIA DO RIO PARAÍBA DO SUL

A bacia do rio Paraíba do Sul localiza-se na Região Sudeste entre os Estados de São Paulo (14.510 km²), Rio de Janeiro (26.851 km²) e Minas Gerais (20.713 km²), totalizando numa área de drenagem de cerca de 62.000km² (ANA, 2001; AGEVAP, 2011). A bacia compreende 184 municípios, sendo 88 em Minas Gerais, 57 no estado do Rio de Janeiro e 39 no estado de São Paulo. Sua área corresponde a cerca de 0,7% da área do país e, aproximadamente, a 6% da região sudeste do Brasil. Ela abrange 63% da área total do estado do Rio de Janeiro, 5% do estado de São Paulo e apenas 4% de Minas Gerais (Figura 2) (AGEVAP, 2011).

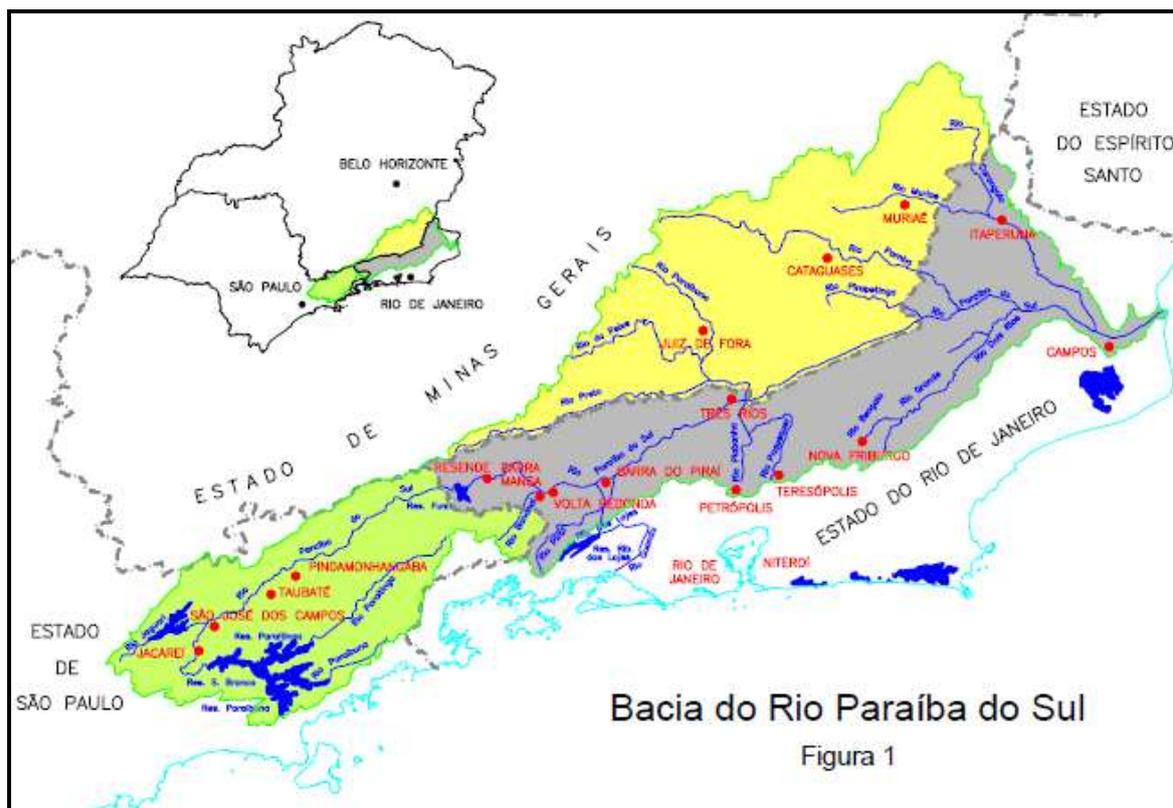


Figura 2: Bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul (Fonte: PPG, 1999).

Dentre os principais afluentes do Paraíba do Sul estão os rios Jaguari, Paraibuna, Pirapetinga, Pomba e Muriaé, situados à margem esquerda e, na margem direita, destacam-se os rios Bananal, Piraí, Piabanha e Dois Rios.

A bacia do rio Paraíba do Sul é conhecida nacionalmente pelo elevado contingente populacional e pela importância econômica de sua indústria. Porém, nos últimas décadas vem recebido destaque devido à ocorrência de vários desastres ambientais envolvendo o rio Paraíba do Sul e seus afluentes. Em 1982, o rompimento da barragem do lago de rejeitos da Companhia Paraibuna de Metais, em Juiz de Fora (MG), resultou na introdução de metais cádmio, zinco e chumbo nos rios Paraibuna e Paraíba do Sul. Este desastre provocou a contaminação do rio Paraíba do Sul desde a cidade de Três Rios (RJ) até Campos de Goytacazes (RJ), ocasionando o desabastecimento de água de cerca de 250 mil pessoas e afetando a fauna e a flora da região. Outro desastre que também merece destaque é o rompimento da barragem da indústria Cataguases de Papel, em Cataguases (MG), ocorrido em 2003, atingindo os rios Pomba e Paraíba do Sul, resultando na mortandade de peixes e desabastecimento de água das regiões atingidas (HUGUENIN, 2006; O GLOBO, 2014).

Nos últimos meses o rio Paraíba do Sul vem ganhado destaque na mídia, uma vez que suas águas vêm sendo consideradas como a opção mais viável para amenizar a seca no Sistema Cantareira, resultando em uma disputa entre os Estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro. Esta disputa iniciou-se a partir da proposta do governo paulista de realizar a transposição de parte das águas do Paraíba do Sul para a Represa Atibainha, do Sistema Cantareira. O governo de São Paulo reduziu ainda drasticamente a vazão do rio Jaguari, o qual é um importante afluente do Paraíba do Sul, sendo responsável pelo fornecimento de cerca de 18% das águas deste. Porém, como o rio Paraíba do Sul abastece 42 cidades dos três Estados, tais medidas podem afetar o abastecimento de água destas, além de comprometer a produção de energia hidrelétrica (FARIELLO, 2014; ROSA, 2014; VEJA, 2014).

1.3.1. O Rio Paraibuna e a cidade de Juiz de Fora

O município de Juiz de Fora está localizado na região serrana da Zona da Mata, compreendida no norte da Serra da Mantiqueira. Essa região destaca-se por ser montanhosa, com altitudes próximas a 1.000 m nos pontos mais elevados e entre 670 a 750 m no fundo do vale do rio Paraibuna (CESAMA, 2001). A cidade encontra-se inserida na sub-bacia do Paraibuna, a qual é formada especialmente pelos rios Paraibuna, Cágado e do Peixe, sendo que o primeiro é o principal rio da sub-bacia (Figura 3).

O rio Paraibuna nasce na Serra da Mantiqueira a 1.200 m de altitude, percorrendo 166 km até desaguar na margem esquerda do rio Paraíba do Sul na cidade de Três Rios (RJ), a 250 m de altitude. Seguindo no sentido noroeste – sul sudoeste, o Paraibuna recebe pequenos afluentes, cujos três principais são Rio Preto, Rio do Peixe e o Rio Cágado. Como suas águas drenam mais de um estado, o rio Paraibuna é considerado como um rio de domínio da União (CESAMA, 2001).

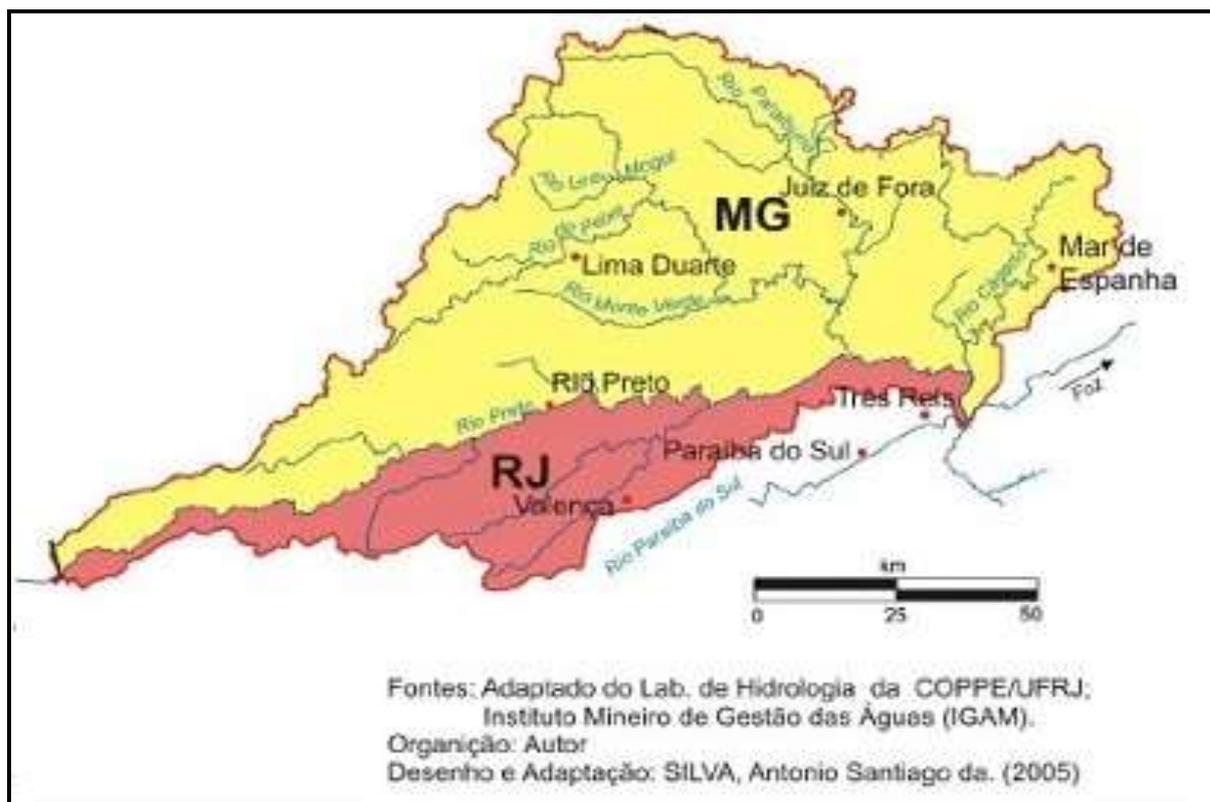


Figura 3: Sub-bacia do rio Paraibuna (Fonte: Orlando, 2005)

O rio Paraibuna teve um papel importante no processo de estruturação da cidade de Juiz de Fora (MG), sendo o principal responsável pela configuração da ocupação urbana da cidade, de maneira que 70 % do curso do rio está situado no perímetro urbano. Devido a este fato, seguindo o seu curso, foi implementada uma rede ferroviária responsável pelo escoamento de cargas de diferentes setores entre os estados de Minas Gerais e Rio de Janeiro. Margeando o rio, encontram-se ainda importantes vias de intenso tráfego veicular, que ligam a zona norte à região central da cidade, além da via férrea (CESAMA, 2001).

O Paraibuna apresenta um perfil longitudinal escalonado, com declividades mais amenas entre o Distrito Industrial I e o centro da cidade. A declividade média do rio no município, numa extensão aproximada de 32 km, é de 4m/km. Suas margens são levemente inclinadas, baixas, argilosas e cobertas de vegetação e seu solo é formado de pedra, areia, saibro e material sílico-argiloso (CESAMA, 2001).

No que se refere à distribuição dos deslocamentos de massa de ar, dados mostram a presença marcante de ventos do quadrante norte. Esta característica, aliada à existência de uma depressão alongada ao longo do fundo de vale do rio, com direção aproximadamente coincidente, forma um corredor preferencial de deslocamento de massas de ar que se dirigem

para o centro urbano da cidade, localizado ao sul dos distritos industriais (PJF, 2000; CESAMA, 2001).

Em 2007 encontravam-se cadastradas na Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) cerca de 2.000 indústrias no setor mineiro da bacia do rio Paraíba do Sul, entre metalúrgicas, químicas, têxteis, alimentícias, de papel e outras. Cerca de 1.000 destas estão localizadas na sub-bacia do rio Paraibuna e 83% das indústrias potencialmente poluidoras estão instaladas em Juiz de Fora (IGAM, 2008). Além das diversas indústrias, no distrito de Dias Tavares encontra-se o Porto Seco de Juiz de Fora, onde são comercializados produtos de importação e exportação (PJF, 2000).

O Relatório Anual de Monitoramento da Qualidade das Águas Superficiais na Bacia do Rio Paraíba do Sul em 2007, publicado pelo Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM, 2008) revela ainda que as atividades industriais dos ramos têxtil, metalúrgico e siderúrgico desenvolvidas no município de Juiz de Fora, são responsáveis pelas ocorrências de cádmio e fenóis acima dos limites estabelecidos na legislação nas águas do Paraibuna. No que se refere aos sedimentos do rio, foi determinada a presença de metais tais como cádmio, zinco, chumbo, cobre e cromo, os quais estão concentrados principalmente próximo às indústrias metalúrgicas existentes na cidade (CESAMA, 2001).

Segundo o Censo Demográfico 2010, cujos resultados foram divulgados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística em 2012 (IBGE, 2012) a cidade de Juiz de Fora possui 516.247 habitantes com uma frota de 178.573 veículos. Um fator preocupante é que de acordo com o Projeto Qualidade das Águas e Controle da Poluição Hídrica (PQA, 1999), as águas da bacia do rio Paraibuna são as de pior qualidade de toda a bacia do Paraíba do Sul, principalmente no trecho próximo a Juiz de Fora, devido a intenso lançamento de esgotos residenciais e industriais, além do fato de seus afluentes receberem uma carga significativa de esgotos e outros dejetos originários dos núcleos urbanos.

Tal preocupação com a qualidade das águas do Paraibuna também está relacionada ao fato que somente cerca de 15 % do esgoto de Juiz de Fora é tratado e o restante despejado diretamente no rio e córregos afluentes. Porém esse quadro está mudando, pois em agosto de 2013 foram iniciadas as obras de despoluição do rio Paraibuna, as quais envolvem a implantação de aproximadamente 40 km de tubulações ao longo das margens do rio e de córregos municipais, além da implementação de duas novas estações de Tratamento de Esgoto (ETEs). Após a conclusão das obras, previsto para o final do primeiro semestre de 2015, a

Companhia de Saneamento Municipal (Cesama) espera que seja possível tratar 65% do esgoto da cidade (CESAMA, 2014).

Além de ser o principal receptor dos efluentes da região de Juiz de Fora, o rio Paraibuna apresenta um histórico de acidentes ecológicos causados por cargas de despejos industriais, como os ocorridos com a Cia. Paraibuna de Metais (CESAMA, 2001; PQA – RJ). Conforme informações presentes na *homepage* da Cesama, já ocorreram cinco acidentes ecológicos provocados por lançamentos de produtos tóxicos pela Cia. Paraibuna de Metais (CESAMA, 2001). Do ponto de vista ambiental, esta situação é preocupante e resulta em efeitos negativos não só ao rio Paraibuna, mas à bacia do rio Paraíba do Sul. Isto porque ele é considerado um importante afluente em questão de volume de água do rio Paraíba do Sul, logo, tais fatores influem diretamente na qualidade das águas deste rio, as quais são utilizadas por cidades fluminenses para o abastecimento doméstico e irrigação.

Diante da atual situação do rio Paraibuna e de sua importância cultural, econômica e ambiental, é interessante salientar que, com exceção do trabalho realizado por Souza (2008) avaliando a presença de HPAs em sedimentos da represa do São Pedro, não há dados na literatura quanto à ocorrência destes em sedimentos deste rio e seus afluentes. Além disto, apesar de ser conhecida a ocorrência de metais nas águas do Paraibuna, não há dados recentes quanto aos seus níveis de concentração nos sedimentos do rio (IGAM, 2008).

Desta forma, considerando que o acúmulo dos HPAs e metais nos sedimentos de ambientes aquáticos pode ser explicado pela presença de fontes poluidoras próximas às regiões de estudo, o rio Paraibuna torna-se um ecossistema de grande interesse para análise da introdução destes compostos.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo determinar e avaliar a distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) aplicando extração assistida por ultrassom e, dos metais cobre, cádmio, chumbo e zinco, em sedimentos superficiais do rio Paraibuna em Juiz de Fora, MG. Para tanto, o estudo envolveu as seguintes etapas:

Otimização da metodologia analítica para identificação e quantificação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) por cromatografia a gás com espectrometria de massa (GC/MS).

Otimização e validação do procedimento de extração assistida por ultrassom dos HPAs em amostras de sedimento aplicando um planejamento Box-Behnken 33 com triplicata no ponto central.

Otimização da etapa de purificação dos extratos utilizando coluna cromatográfica de sílica e alumina.

Aplicação da metodologia analítica para a determinação de HPAs em amostras de sedimento superficial do rio Paraibuna.

Verificação do grau de correlação entre os níveis de concentração dos HPAs no sedimento com o teor de carbono orgânico total e a granulometria das amostras.

Avaliação da introdução e distribuição espacial dos HPAs na região estudada.

Aplicação do método de extração 3050B da EPA para a determinação dos níveis de concentração de cobre, zinco, chumbo e cádmio por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) em amostras de sedimento superficial do rio Paraibuna.

Verificação do grau de correlação entre os níveis de concentração de Cu, Cd, Pb e Zn no sedimento com o teor de carbono orgânico total e a granulometria das amostras.

Avaliação da distribuição espacial dos metais na região estudada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. AMOSTRAGEM

A coleta das amostras foi realizada em cooperação com o grupo de pesquisa do Laboratório de Invertebrados Bentônicos do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Foram realizadas três campanhas nos meses de junho e agosto de 2012, cujo procedimento de coleta foi baseado no manual técnico da EPA “Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual” (EPA, 2001). A primeira campanha foi no dia 22 de junho de 2012 de 8:00 às 16:00h, a segunda no dia 29 de junho de 2012 de 8:00 às 12:00h e a última no dia 08 de agosto de 2012 de 13:00 às 16:00h.

Nas Figuras 4, 5 e 6 encontram-se, respectivamente, gráficos contendo os dados de precipitação, temperatura e umidade relativa do ar em Juiz de Fora no ano de 2012 com destaque para o período de 20 de junho a 20 de agosto, o qual engloba as datas em que as coleta foram realizadas (Fonte: INMET, 2014).

De acordo com o gráfico de precipitação (Figura 4), pode-se notar que as amostras foram coletadas dentro do período de seca, no qual foram registrados baixos índices de precipitação, sendo que, nas datas de coleta estes índices foram de 6 mm em 22 de junho e 0 mm em 29 de junho e 08 de agosto. Quanto à temperatura (Figura 5) e umidade relativa do ar (Figura 6), as máximas registradas nestas datas foram, respectivamente, 23 °C e 97 % em 22 de junho, 22 °C e 97 % em 29 de junho, 22 °C e 85% em 08 de agosto.

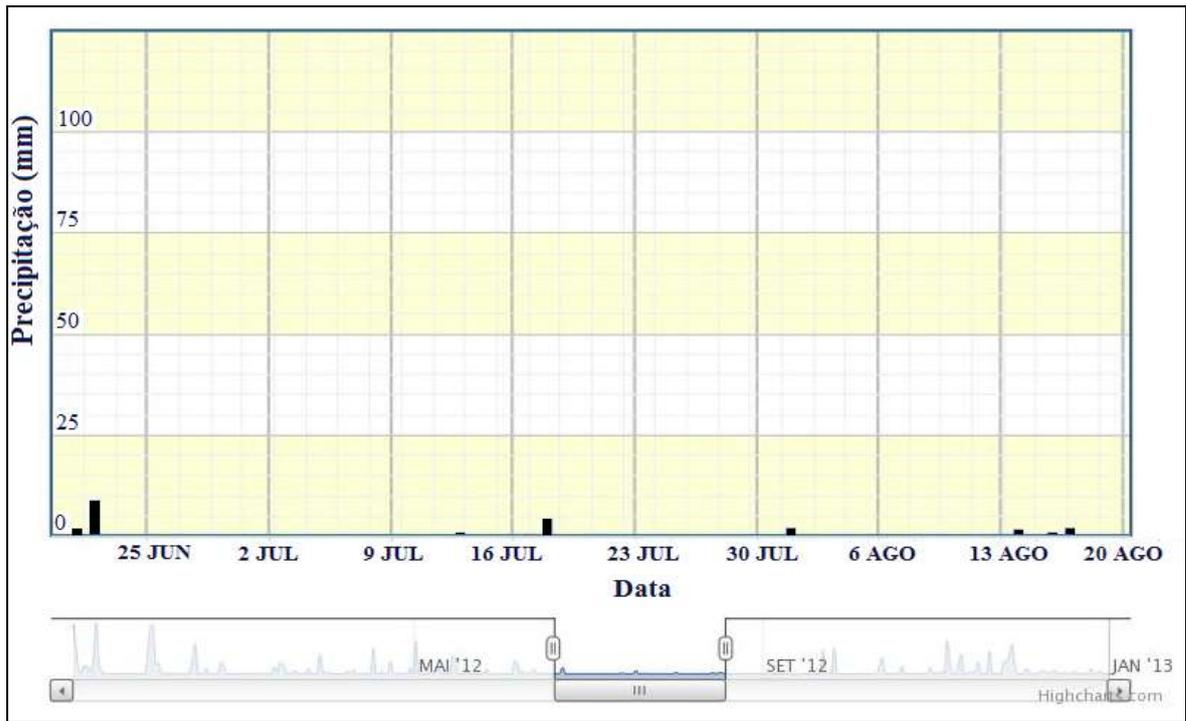


Figura 4: Gráfico de precipitação (mm) em Juiz de Fora no ano de 2012 (Fonte: INMET, 2014).

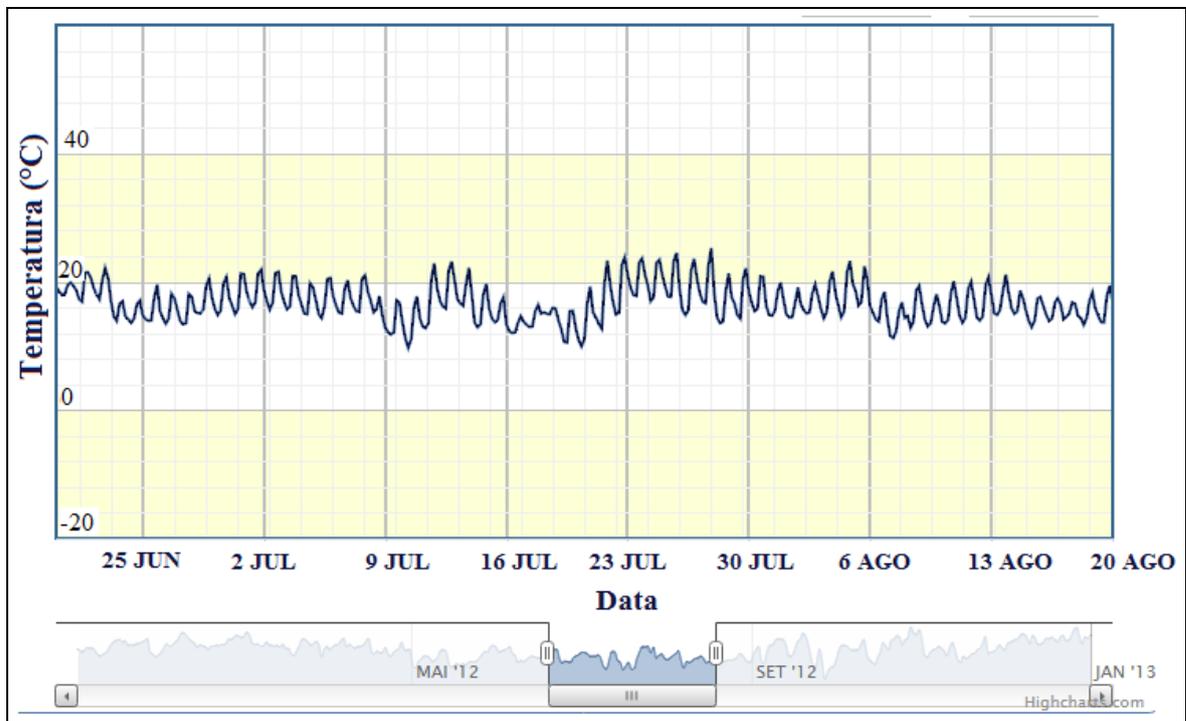


Figura 5: Gráfico de temperatura (°C) em Juiz de Fora no ano de 2012 (Fonte: INMET, 2014).

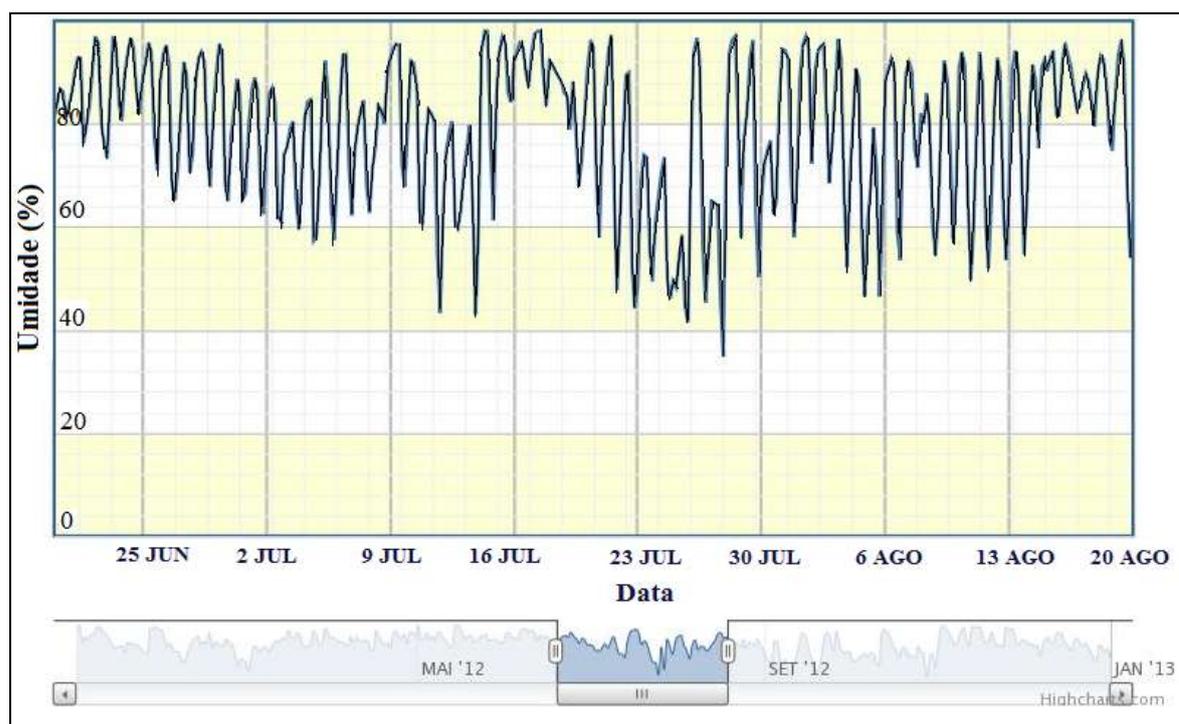


Figura 6: Gráfico de umidade relativa do ar (%) em Juiz de Fora no ano de 2012 (Fonte: INMET, 2014).

Os pontos foram escolhidos de acordo com as condições de acessibilidade ao local e a identificação dos locais foi feita por meio de fotografias e por registro das coordenadas geográficas. As amostras de sedimento foram coletadas com o auxílio da uma draga de Petersen de ferro, e por isso foram escolhidos pontos onde haviam pontes sobre o rio Paraibuna, para que a draga fosse lançada (Figura 7A). Porém, em alguns pontos cujas pontes eram muito altas, foi necessário descer até a margem do rio para realizar a coleta, uma vez que de cima da ponte, ao erguer a draga, ocorreu perda do material (Figura 7B).

O material coletado foi inicialmente transferido para uma bandeja de alumínio (Figuras 8A e 8B), posteriormente transferida para um recipiente descartável de alumínio previamente descontaminado (Figura 8C), tampado e etiquetado (Figura 8D). Este procedimento foi realizado para amostras destinadas à análise de HPAs. Para a análise de metais, as amostras foram conservadas em sacos plásticos previamente descontaminados (Figura 8E) e devidamente etiquetados (Figura 8F). Após a coleta, todas as amostras de sedimento foram conservadas em freezer, na temperatura de -20°C .



Figura 7: Fotos do procedimento de coleta de sedimento do rio Paraibuna para análise de HPAs e metais lançando a draga de Petersen (A) de cima de uma ponte e (B) da margem do rio.

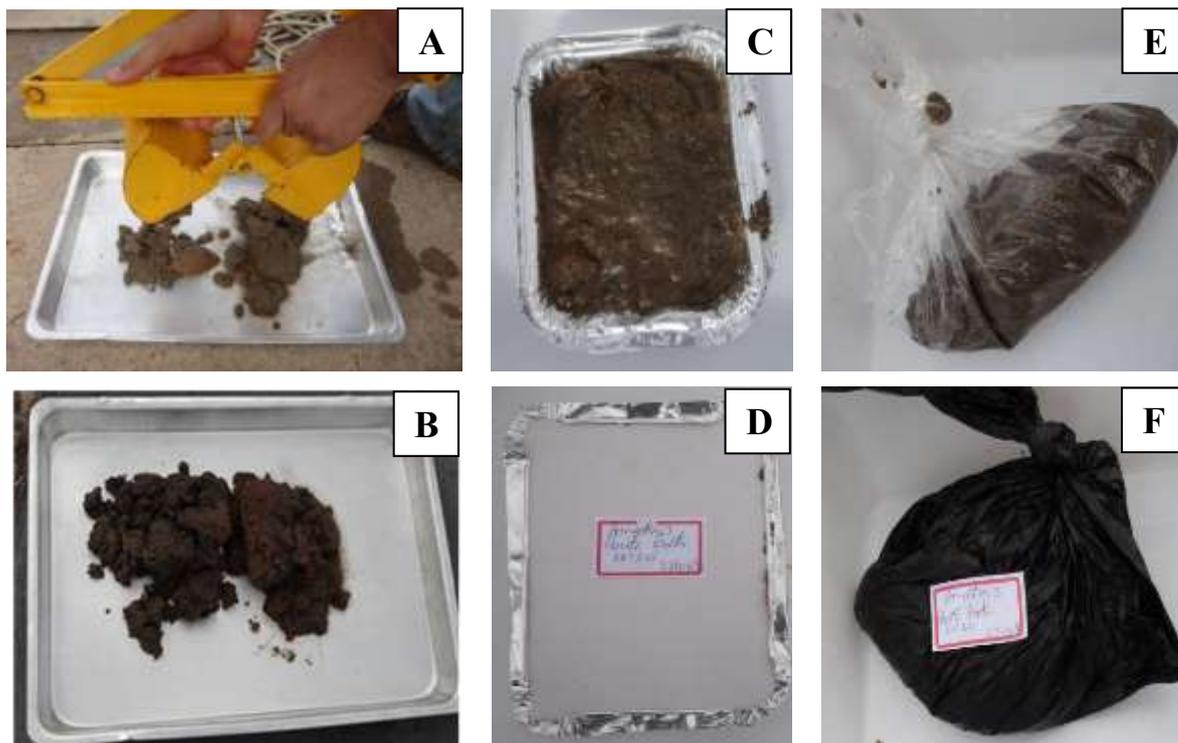


Figura 8: Fotos do procedimento de coleta e identificação das amostras de sedimento do rio Paraibuna para análise de HPAs e metais. (A) Coleta da amostra com a draga de Petersen, (B) transferência da amostra para uma bandeja de alumínio, (C) e (D) armazenamento da amostra e identificação da amostra para análise de HPAs, (E) e (F) armazenamento e identificação da amostra para análise de metais.

3.1.1. Descrição dos pontos de coleta

Foram coletadas amostras de sedimento superficial submerso em 16 pontos ao longo do Rio Paraibuna, dentro do perímetro urbano de Juiz de Fora. Na Tabela 7 estão mostradas as localizações e as coordenadas geográficas destes pontos, os quais foram enumerados de forma crescente seguindo o curso do rio.

Tabela 7: Coordenadas geográficas dos pontos de coleta das amostras de sedimento do rio Paraíba.

Ponto de Coleta	Bairro	Coordenadas geográficas		Data
		Latitude (S)	Longitude	
P1	Chapéu D'Úvas	21°35'06,4"	43°31'15,2"	08/08/2012
P2	Dias Tavares	21°38'52,7"	43°27'16,4"	22/06/2012
P3	Distrito industrial 2	21°40'14,2"	43°26'23,8"	22/06/2012
P4	Ponte Preta	21°40'39,4"	43°26'07,4"	22/06/2012
P5	Barbosa Lage	21°43'00,1"	43°23'55,7"	22/06/2012
P6	São Dimas	21°44'18,1"	43°22'17,0"	22/06/2012
P7	Santa Terezinha	21°44'37,6"	43°21'47,7"	29/06/2012
P8	Manoel Honório	21°44'41,0"	43°21'12,9"	22/06/2012
P9	Ladeira	21°44'54,1"	43°21'07,0"	22/06/2012
P10	Vitorino Braga	21°45'17,7"	43°20'40,6"	22/06/2012
P11	Poço Rico	21°45'40,1"	43°20'15,2"	22/06/2012
P12	Poço Rico	21°46'03,3"	43°19'47,0"	29/06/2012
P13	Vila Ideal	21°46'39,4"	43°19'31,0"	29/06/2012
P14	Vila Ideal	21°46'52,0"	43°19'19,4"	29/06/2012
P15	Graminha	21°47'26,6"	43°18'51,5"	29/06/2012
P16	Retiro	21°47'12,7"	43°17'59,1"	29/06/2012

Os pontos de coleta P1 a P7 localizam-se na região norte da cidade de Juiz de Fora, sendo que os pontos dois primeiros (P1 e P2) encontram-se na zona rural. Já os pontos P8 a P12 estão localizados na região central, enquanto que os pontos P13 e P14 pertencem à região sudeste e P15 e P16 à região sul da cidade. Na figura 9 encontram-se fotos de alguns pontos de coleta e na Figura 10, o mapa com as respectivas localizações geográficas.

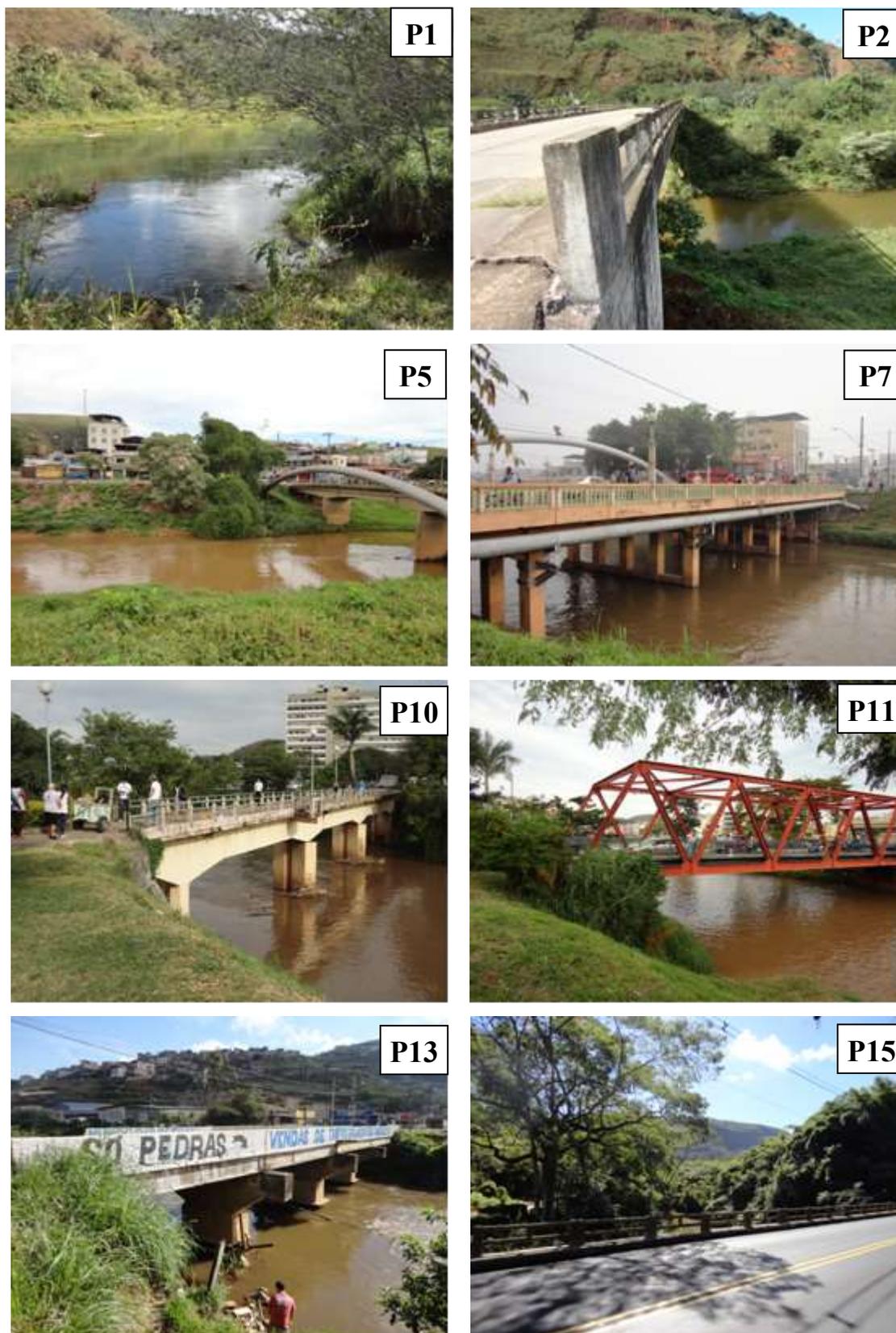
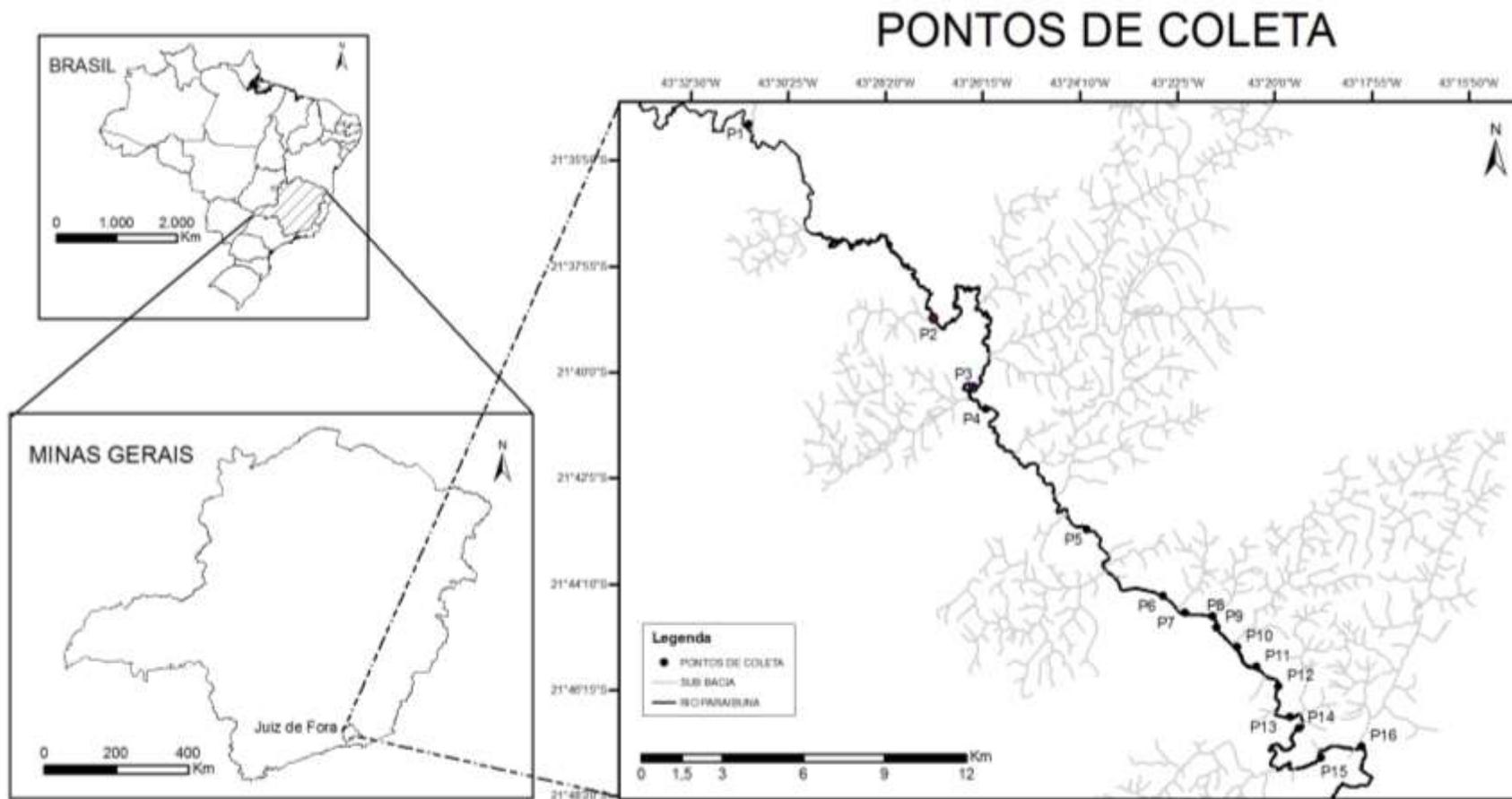


Figura 9: Fotos dos pontos de coleta: (P1) Chapéu D’Uvas, (P2) Dias Tavares, (P5) Barbosa Lage, (P7) Santa Terezinha, (P10) Vitorino Braga, (P11) Poço Rico, (P13) Vila Ideal e (P15) Graminha.



Fonte: IBGE e dados coletados por GPS
 Coordenadas Geográficas - WGS84
 Autor: Lucas Ribeiro - Geógrafo

Figura 10: Mapa com a localização geográfica dos pontos de coleta das amostras de sedimento.

3.1.2. Tratamento das amostras

As amostras de sedimento destinadas à determinação de HPAs foram secas em estufa por 72 h a 38° C (SUN *et al*,1998). Posteriormente, cada amostra foi triturada em gral de porcelana, homogeneizada e transferida para frascos de vidro, previamente descontaminados, com tampa metálica hermética revestida com papel alumínio.

Para a análise de metais, as amostras de sedimento foram secas em estufa por 72 h a 60° C (EPA, 2001). Posteriormente, cada amostra foi triturada em gral de ágata, peneirada em malha com abertura de 63µm e transferida para frascos de plástico previamente descontaminados.

3.2. DETERMINAÇÃO DE HPAS

3.2.1. Reagentes

Na determinação de traços de compostos orgânicos deve-se utilizar apenas solvente com alto grau de pureza, a fim de se evitar a inserção de qualquer substância que possa interferir na análise. Sendo assim, utilizou-se solventes grau resíduo (marca Vetec) com exceção da acetona grau HPLC (marca Vetec).

O sulfato de sódio anidro (marca Vetec) e a alumina (marca Vetec) foram aquecidos à temperatura de 400° C durante 4 horas com a finalidade de eliminar possíveis interferentes orgânicos. Posteriormente, foram armazenados em frascos de vidro e conservados em dessecador a vácuo. Antes de ser usada, a alumina foi parcialmente desativada com 5% (m/m) de água deionizada previamente extraída três vezes com n-hexano grau resíduo (LAUENSTEIN e CANTILLO 1996; MATOS, 2002).

A sílica 70-230 mesh (marca Vetec) foi ativada em estufa a 120°C por 2 horas, resfriada em dessecador a vácuo e parcialmente desativada com 5 % (m/m) de água previamente extraída três vezes com n-hexano grau resíduo. Após a desativação com água, tanto a alumina quanto a sílica foram preservadas em dessecador à vácuo. Desta forma, ambas podem ser utilizadas por 5 dias, contados a partir da data de desativação, sem alteração de suas propriedades (LAUENSTEIN e CANTILLO 1996; MATOS, 2002).

Com o intuito de remover o enxofre presente nos extratos, cuja presença pode interferir na detecção dos HPAS, foram utilizados fios de cobre. Inicialmente, estes foram ativados com solução HCl 2 mol L⁻¹, lavados com água corrente e água deionizada. Após a secagem, foram lavados com acetona e então deixados submersos em n-hexano/acetona (55:45) até o momento do uso (GROB e BARRY, 2004; LAUENSTEIN e CANTILLO 1996; MATOS, 2002).

3.2.2. Limpeza dos materiais para determinação de HPAs

A vidraria e objetos utilizados foram deixados em banho de detergente alcalino Detertec (marca Vetec) por 8 horas. Após este tempo, o material foi enxaguado em água corrente e posteriormente em água deionizada. O material não volumétrico foi levado à estufa a 120° C e depois de frio, foi envolvido em papel alumínio e guardado em ambiente limpo para evitar contato com poeira ou outros contaminantes. No momento da utilização, o material foi condicionado com pequenas quantidades de acetona e n-hexano de forma a minimizar a possibilidade da contaminação de substâncias orgânicas nas análises.

Após a secagem em estufa, os recipientes descartáveis de alumínio, as pipetas Pasteur, as ampolas e os vials foram aquecidos em mufla à temperatura de 400° C durante 4 horas. Materiais volumétricos e as colunas cromatográficas foram secos a temperatura ambiente e no momento do uso foram condicionados com acetona e n-hexano.

3.2.3. HPAs estudados

O objetivo principal do presente trabalho foi a determinação dos 16 HPAs listados pela EPA (Figura 1). Porém, o método de análise foi otimizado para ser aplicado à análise destes e mais outros 28 HPAs, são eles: 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, bifenil, 2-etilnaftaleno, 1-etilnaftaleno, 2,6 dimetilnaftaleno, 2,7-dimetilnaftaleno, 1,7-dimetilnaftaleno, 1,3-dimetilnaftaleno, 1,6-dimetilnaftaleno, 2,3-dimetilnaftaleno, 1,4-dimetilnaftaleno, 1,5 dimetilnaftaleno, 1,2-dimetilnaftaleno, 1,8-dimetilnaftaleno, 1-metilantraceno, 9-metilantraceno, 1-metilfenantreno, 2-metil-fluoranteno, reteno, 1-metil-pireno, benzo(c)fenantreno, 6-metil-criseno, benzo(j)fluoranteno, benzo(e)pireno, perileno, benzo(b)criseno, coroneno, além do dibenzotiofeno (o qual não pertence à classe dos HPAs). A solução padrão contendo estes 45 analitos na concentração de 10 mg L^{-1} foi cedida pelo Laboratório de Química Orgânica Marinha (LABQOM) do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO USP), cujas soluções padrão individuais foram adquiridas da Sigma-Aldrich e Accustandard.

A solução padrão de $2000 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$ dos padrões *surrogate* (Naftaleno-d8, Acenafteno-d10, Fenantreno-d10, Criseno-d12 e Pireno-d12) foi adquirida da Sigma-Aldrich e o padrão interno (Fluoranteno- d10), da Accustandard .

Foi preparada uma solução estoque na concentração de $200 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$ dos padrões *surrogate* em diclorometano e, a partir desta solução, preparou-se uma solução intermediária na concentração de $10 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$. Da mesma maneira, preparou-se uma solução estoque de $500 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$ do padrão interno e, a partir desta solução, uma solução intermediária na concentração de $10 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$.

Para os estudos de otimização da condição de separação no GC/MS foi preparada um solução denominada MIX 51 HPAs contendo os 45 HPAs, os 5 padrões *surrogate* e o padrão interno na concentração de $0,50 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$.

3.2.4. Otimização da purificação dos extratos por cromatografia de adsorção em coluna aberta (*Clean up*)

O intuito da purificação dos extratos (*clean up*) é de reduzir o número de interferentes, como por exemplo, excesso de material biogênico. Uma grande quantidade deste material na amostra pode causar problemas no injetor do cromatógrafo à gás e no topo da coluna cromatográfica, além de contaminação da fonte de íons do espectrômetro de massas, resultando em perda de eficiência e supressão do sinal analítico (CAPELO-MARTÍNEZ, 2009).

Para tanto foi utilizada a técnica de cromatografia preparativa em coluna de sílica e alumina, aplicada logo após a concentração dos extratos em rotavapor. Para a purificação foi utilizada coluna de vidro com torneira de teflon (0,5 cm de diâmetro interno) contendo uma primeira camada de lã de vidro, seguida de 3,2 g de sílica gel, 2 g de alumina, ambas parcialmente desativadas a 5% (m/m) com água, e por fim uma camada superior de sulfato de sódio anidro em quantidade correspondente a 1cm de altura na coluna.

3.2.4.1. Avaliação do volume de solventes para eluição dos analitos

Realizou-se um estudo para determinar o volume de solvente necessário para a eluição dos analitos utilizando uma mistura composta por n-hexano e diclorometano (DCM) na proporção 8:2 com base nos estudos relatados por Lourenço (2003) e Souza (2008).

Foi preparada uma coluna cromatográfica contendo 3,2 g de sílica gel, 2 g de alumina e cerca de 1 cm de sulfato de sódio anidro. Adicionou-se o branco fortificado contendo 0,5 µg de cada analito e de cada padrão *surrogate*, o qual foi eluído com 24 mL da mistura de solvente n-hexano/DCM (8:2) e as frações consecutivas recolhidas em tubo cônico graduado foram: F1: 8 mL, F2 a F7: 3 mL. O estudo realizado está representado na Figura 11. Após concentrar cada fração, com o auxílio de gás Argônio (99,999%), adicionou-se o padrão

interno e o volume final foi ajustado com n-hexano para 500 μ L. Por fim, 1 μ L de cada solução foi injetado no GC/MS.

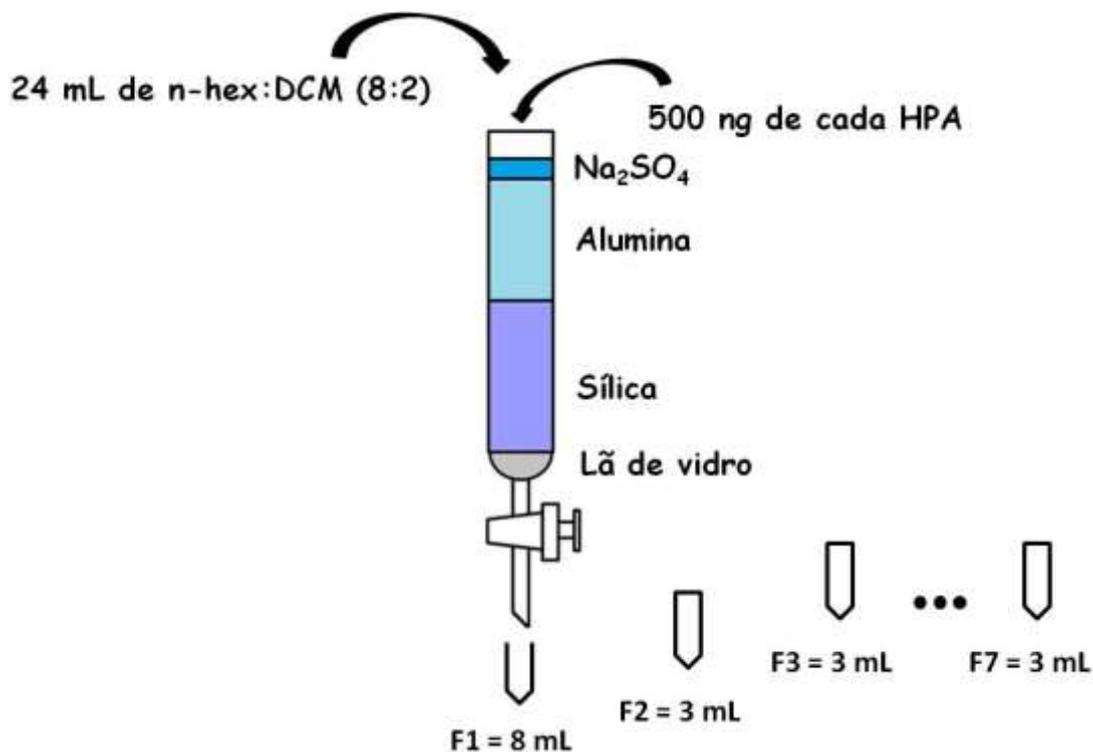


Figura 11: Esquema representativo do estudo realizado na calibração da coluna de sílica e alumina para a eluição dos HPAs.

3.2.4.2. Avaliação da capacidade de retenção de matéria orgânica extraída (MOE)

Para determinar a quantidade de matéria orgânica extraída (MOE) retida na coluna durante o processo de purificação das amostras, 20 g da amostra de sedimento do rio Paraibuna P1 (Chapéu D'Úvas) foram extraídas e o extrato foi concentrado até 1,0 mL em evaporador rotativo com banho termostatizado a 50° C. Desta solução foi retirada uma alíquota de 0,5 mL e transferida para um recipiente de alumínio previamente pesado e conservado em dessecador à vácuo até a secura do solvente e obtenção de valor de massa constante. A MOE pode ser expressa na forma de percentual (m/m), cujo valor foi calculado conforme a Equação 1:

$$MOE (\%) = \frac{[Mr_{(g)} \times V_{ext}] \times 100}{[Ma_{(g)} \times Va]} \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo: *MOE (%)*: percentual de matéria orgânica extraída.

Mr: massa do resíduo após evaporação do solvente (g).

Vext: Volume total do extrato (mL).

Ma: massa da amostra (g).

Va: volume da alíquota retirada para determinação da MOE (mL).

A outra porção do extrato (0,5 mL) foi eluída em coluna cromatográfica contendo 3,2 g de sílica gel, 2 g de alumina e cerca de 1 cm de sulfato de sódio anidro, e as frações recolhidas foram: F1 e F2: 4 mL, F3 a F7: 3 mL. Estas frações foram recolhidas diretamente em recipientes de alumínio previamente pesados e posteriormente conservados em dessecador à vácuo até a secura do solvente e obtenção de peso constante. Desta maneira, a massa do resíduo obtido representa a fração da matéria orgânica extraída que não ficou retida na coluna.

3.2.5. Otimização da extração da amostra para determinação de HPAs

A extração de HPAs em amostras de sedimento normalmente é realizada em Soxhlet empregando uma mistura de solvente composta por n-hexano e diclorometano, porém estes métodos apresentam longo tempo de extração e grande consumo de solventes.

Uma técnica alternativa de extração é o banho de ultrassom, o qual possui a vantagem de apresentar menor tempo de extração, bem como, menor consumo de solventes. No desenvolvimento de um método de extração utilizando esta técnica, alguns parâmetros devem ser otimizados de acordo com tipo de analito e matriz, a fim de obter alta eficiência de extração. Dentre estes parâmetros, podem ser citados a massa de amostra, tamanho de

partícula, potência e frequência aplicadas, tempo e temperatura de extração, tipo e volume do solvente de extração (CAPELO-MARTÍNEZ, 2009).

No presente trabalho, em que se pretendia otimizar a determinação de HPAs em amostras de sedimento, três variáveis foram escolhidas para serem estudadas, são elas: a proporção de n-hexano e diclorometano na mistura de solventes, volume da mistura de solventes e tempo de sonicacão.

De acordo com Capelo-Martínez (2009), a natureza do solvente é um dos parâmetros que mais influenciam na eficiência de extração e seletividade quando se aplica a extração assistida por ultrassom. Este parâmetro é crítico no caso de análise multiresíduos, em que o solvente de extração deve ter polaridade compatível com todos os analitos, sendo escolhido considerando a polaridade e solubilidade das substâncias de interesse. O volume do solvente orgânico também deve ser otimizado pois, quando utilizado em quantidade maior, não irá necessariamente melhorar os coeficientes de recuperação, mas resulta em um consumo excessivo de solvente e maior diluição dos extratos.

Já o aumento do tempo de extração aumenta a eficiência de extração até que o equilíbrio seja atingido. Porém, longos tempos de extração podem causar a degradação dos analitos ou, ainda, a decomposição do solvente orgânico devido aos efeitos das ondas de ultrassom (CAPELO-MARTÍNEZ, 2009).

O desenvolvimento de métodos é comumente realizado através de uma otimização univariada, estudando separadamente a influencia de cada variável e fixando as demais. Porém, geralmente este tipo de otimização envolve muitos experimentos, tornando o processo bastante demorado, além de utilizar grandes quantidades de solventes orgânicos. No presente trabalho, este estudo foi realizado através de um planejamento experimental, uma vez que esta ferramenta possibilita a avaliação de quais variáveis estudadas influenciam no processo de extração através de um estudo simultâneo destas variáveis realizando um número reduzido de ensaios.

Desta forma, para otimizar o processo de extração foram delineados experimentos através do planejamento Box-Behnken 3^3 com triplicata no ponto central. A Tabela 8 mostra os valores atribuídos aos níveis alto (+1), baixo (-1) e do ponto central (0) para as três variáveis.

Tabela 8: Níveis das variáveis estudados no planejamento Box-Behnken 3³.

Variável	Nível		
	-1	0	+1
Tempo de sonicação (minutos)	10	20	30
Volume da mistura de solventes (mL)	8	10	12
% n-hexano	25	50	75

O estudo foi conduzido de forma que as amostras de sedimento foram extraídas de acordo com o esquema de extração e purificação dos extratos mostrado na Figura 12 utilizando um banho de ultrassom Unique, modelo USC2850 dotado de dois cristais piezelétricos, operando a frequência de 25 kHz e potência de 120 W. Cerca de 10 g de sedimento seco foram extraídos (em três ciclos) em ultrassom, em variáveis tempos de sonicação e utilizando diferentes volumes da mistura de solventes, composta por diferentes proporções de n-hexano e DCM.

Vale ressaltar que para cada ensaio foram extraídas uma amostra e uma amostra fortificada com uma mistura padrão dos HPAs na concentração final de 0,50 mg L⁻¹. Os resultados obtidos nos ensaios foram expressos em porcentual de recuperação média dos 16 HPAs.

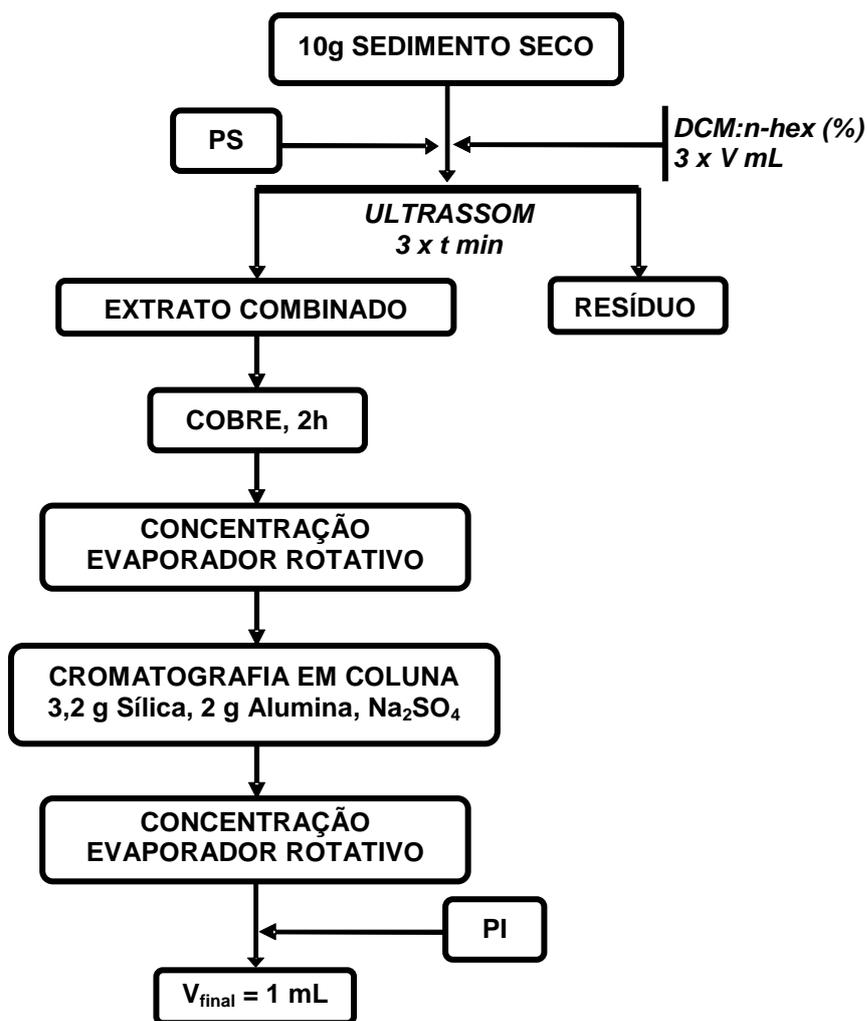


Figura 12: Esquema de representação dos ensaios realizados na otimização da extração em ultrassom.

3.2.6. Controle de qualidade do método otimizado

A avaliação do controle de qualidade do método otimizado para a análise de HPAs em amostras de sedimento foi realizada através da análise de branco fortificado, amostra fortificada, recuperação dos padrões *surrogates*, limite de detecção, limite quantificação, repetitividade e curvas analíticas.

3.2.6.1. Estudo de recuperação de amostra e branco fortificados

Na ausência de amostra de referência, a avaliação da exatidão do método pode ser realizada através de um estudo de recuperação. Para tanto, uma amostra real é analisada através do método otimizado no seu estado original e após a adição (*spiking*) de uma massa conhecida dos analitos de interesse. A diferença entre os dois resultados, expresso em porcentagem de massa adicionada que foi recuperada, representa a recuperação obtida (Thompson *et al.*, 2002).

Sendo assim, a exatidão do método foi avaliada através do estudo de recuperação no processo de extração utilizando a condição de extração selecionada por meio do planejamento fatorial. Desta forma, foram extraídas a amostra (n=2) e a amostra fortificada (n=4) com uma mistura padrão dos HPAs na concentração final de 0,75 mg L⁻¹.

Além da análise do branco de extração, utilizando sulfato de sódio anidro como matriz, também foi avaliada a recuperação do branco de extração fortificado (n=4), ao qual foi adicionada uma mistura padrão dos HPAs na concentração final de 0,75 mg L⁻¹.

Os parâmetros de qualidade para avaliação dos resultados foram estabelecidos baseando-se em critérios propostos pelo NOAA (KIMBROUGH *et al.*, 2006):

- O branco fortificado deve conter no mínimo 80% dos analitos com recuperação entre 50 e 120%.
- A amostra fortificada deve conter no mínimo 80% dos analitos com recuperação entre 50 e 120%.
- O desvio padrão relativo (DPR) entre réplicas deve ser menor ou igual a 30%.

3.2.6.2. Limite de detecção, limite de quantificação e repetitividade

O limite de detecção do método (LD) representa a menor quantidade ou concentração do analito na amostra que pode ser confiavelmente distinguida de zero. A IUPAC propõe que o LD seja calculado como 3 vezes o desvio padrão da análise de pelo menos seis amostras com baixa concentração dos analitos (THOMPSON *et al.*, 2002).

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração do analito que pode ser medida através de um determinado procedimento experimental (RIBANI *et al.*, 2004). Este pode ser determinado como 10 vezes o desvio padrão da análise de pelo menos seis amostras com baixa concentração dos analitos.

Uma maneira de avaliar a precisão do método é por meio da repetitividade, podendo ser expressa através da estimativa do desvio padrão relativo (DPR), o qual é obtido através de várias medições de uma mesma amostra em diferentes preparações (RIBANI *et al.*, 2004).

Desta maneira, para se determinar os limites de detecção e quantificação do método e a repetitividade, sete réplicas de uma amostra de sedimento seco (10 g) fortificadas com uma mistura padrão dos HPAs na concentração final de 0,10 mg L⁻¹ foram extraídas em banho de ultrassom utilizando a condição de extração selecionada por meio do planejamento fatorial.

A partir das concentrações dos HPAs obtidas nas replicatas, os valores de LD e LQ, para cada analito, foram calculados de acordo com as Equações 2 e 3, respectivamente:

$$LD = 3 \times s \quad \text{(Equação 2)}$$

$$LQ = 10 \times s \quad \text{(Equação 3)}$$

Sendo: LD = Limite de detecção.

LQ = Limite de quantificação.

s = desvio padrão obtido na análise de 7 réplicas .

3.2.7. Quantificação dos HPAs

A quantificação dos analitos foi realizada por curva analítica com padrão interno utilizando como padrões *surrogate* 5 HPAs deuterados, são eles: Naftaleno-d8, Acenafteno-d10, Fenantreno-d10, Criseno-d12 e Pireno-d12. Como forma de controle dos padrões *surrogate* foi utilizado como padrão interno o Fluoranteno- d10.

O padrão interno (PI) e o padrão *surrogate* (PS) são utilizados para controle do desempenho do método e no auxílio da quantificação dos analitos. O padrão interno é adicionado à amostra antes da injeção no GC/MS e é utilizado para compensar as flutuações de sinal ao longo das análises cromatográficas e para calcular a recuperação do padrão *surrogate*.

O padrão *surrogate* deve ser submetido a todo o processo de tratamento da amostra, desta forma, ele é adicionado à amostra antes da extração logo após a sua pesagem. Sua recuperação é calculada através da Equação 4, cujo critério para valores de recuperação estabelecido neste trabalho foi de 40% a 150% (LAUENSTEIN e CANTILLO 1996).

$$R \% (PS) = \frac{C_m (PS) \times C_a (PI)}{C_m (PI) \times C_a (PS)} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Sendo:

R = percentual de recuperação

C_m = concentração medida na amostra

C_a = concentração adicionada na amostra

PS = padrão *surrogate*

PI = padrão interno

Aplicando o método do padrão interno, o padrão *surrogate* é utilizado no cálculo das concentrações dos analitos, uma vez que as curvas analíticas são construídas com a razão entre a área do analito e área do PS em função da razão entre a concentração do analito e

concentração do PS. Sendo assim, quando são comparadas as razões das áreas (analito/PS) e as razões das concentrações (analito/PS) obtidas para os padrões da curva analítica e as amostras, a concentração dos analitos na amostra é automaticamente corrigida em função da recuperação do padrão *surrogate*.

3.2.7.1. Curvas analíticas

Considerando a faixa estimada para os níveis de concentração das amostras, foi obtida uma curva analítica para os todos os HPAs nos seguintes níveis de concentração: 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 e 1,25 mg L⁻¹. A todos os pontos da curva foram adicionados os padrões surrogate e o padrão interno na concentração final de 0,75 mg L⁻¹ para cada.

Os parâmetros de controle de qualidade foram estabelecidos baseando-se em critérios propostos pelo NOAA (LAUENSTEIN e CANTILLO, 1996) para análise de substâncias orgânicas em amostras de sedimento, são eles:

- O coeficiente de Pearson (r) deve ser maior ou igual a 0,995.
- O DPR entre os fatores de resposta (FR) do analito deve ser maior ou igual a 15 %.

O fator de resposta (FR) é um parâmetro da curva analítica cujo valor é calculado de acordo com a Equação 5, para casos em que a quantificação dos analitos é realizada por curva analítica com padrão interno.

$$FR = \frac{S_A \times C_{PS}}{S_{PS} \times C_A} \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo:

S_A = sinal do analito

S_{PS} = sinal do padrão *surrogate*

C_A = concentração do analito

C_{PS} = concentração do padrão *surrogate*

Desta maneira, quando a resposta do método é linear, ou seja, o sinal é diretamente proporcional à concentração, o FR não deve variar entre os níveis de concentração da curva analítica, já que seu valor é dado pela razão entre o sinal do analito e sua concentração.

3.2.8. Otimização da análise por GC/MS

A metodologia de análise foi otimizada em um cromatógrafo à gás acoplado a um espectrômetro de massas da marca SHIMADZU (GCMS-QP2010 plus), com injetor automático PAL, equipado com o software GCMSsolutions, empregando uma coluna capilar com fase estacionária 5% difenil e 95% dimetilpolissiloxano - Rtx-5MS (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm de espessura de filme).

3.3. DETERMINAÇÃO DE METAIS

Como mencionado anteriormente, nas últimas décadas ocorreram desastres ambientais envolvendo o rio Paraibuna, que resultaram na introdução dos metais Cu, Cd, Pb e Zn neste ecossistema. Além disso, tem-se conhecimento da ocorrência destes metais nas águas do rio provenientes de indústrias, principalmente siderúrgica e têxtil, localizadas em Juiz de Fora.

O presente trabalho teve como objetivo principal a determinação de HPAs em sedimentos do rio Paraibuna. Porém, diante dos fatores mencionados acima, de forma complementar, realizou-se a análise dos metais Cu, Cd, Pb e Zn com o intuito de avaliar a atual situação do rio Paraibuna com relação a estes contaminantes.

3.3.1. Reagentes e soluções

No tratamento ácido das amostras de sedimento utilizou-se ácido clorídrico supra puro 37 % (m/m), peróxido de hidrogênio 30 % (m/m) e ácido nítrico 65 % (m/m), todos da marca Vetec. Todas as soluções foram preparadas com água ultra pura, obtida em sistema Milli-Q® da Millipore.

A partir das soluções padrões estoque dos metais Cu, Cd, Pb, e Zn 1000 mg L⁻¹ (marcas Vetec e SpecSol) foi preparada uma solução intermediária contendo os metais na concentração de 100 mg L⁻¹ a qual foi utilizada para a obtenção das curvas analíticas. Todas as soluções foram preparadas em meio de ácido nítrico 0,1 % (v/v).

3.3.2. Limpeza dos materiais para análise de metais

Todo material utilizado na análise de metais, incluindo o utilizado na coleta de amostras, foi descontaminado por 24 h em solução de ácido nítrico 10 % (v/v), e posteriormente enxaguado com água corrente e água deionizada. Depois de seco a temperatura ambiente, o material descontaminado foi armazenado em potes plásticos com tampa, a fim de evitar a contaminação por deposição de poeira.

3.3.3. Curvas analíticas

Os metais foram quantificados por padronização externa, cujas curvas analíticas foram obtidas para o Cu, Cd, Pb e Zn, em triplicata, nos níveis de concentração 0,10; 0,50; 1,00; 1,50 e 2,00 mg L⁻¹.

3.3.4. Limite de detecção e limite de quantificação

Para a análise de metais, o limites de detecção e quantificação foram calculados com base em parâmetros das curvas analíticas obtidas para Cu, Cd, Pb e Zn de acordo com as Equações 7 e 8 (MENDHAM *et. al.*, 2008):

$$LD = 3 \times \frac{s}{a} \quad (\text{Equação 7})$$

$$LQ = 10 \times \frac{s}{a} \quad (\text{Equação 8})$$

Sendo: LD = Limite de detecção.

LQ = Limite de quantificação.

s = erro padrão do intercepto da curva analítica.

a = inclinação da curva analítica.

3.3.5. Extração da amostra para determinação de metais

A EPA indica o método 3050B como oficial para análise de metais “ambientalmente disponíveis” em amostras de sedimento e solo (EPA, 1996). Desta forma, este foi o método selecionado para a determinação dos metais Cu, Cd, Pb e Zn nas amostras de sedimento do rio Paraibuna.

Cerca de 1 g de sedimento seco (n=3) juntamente com 10 mL de solução HNO₃ 7 mol L⁻¹ foram aquecidos a 95 °C, sem ebulição, sob refluxo por 10 minutos. Após o resfriamento,

adicionou-se 5 mL de HNO_3 concentrado e a solução foi mantida novamente sob refluxo por 30 minutos a $95\text{ }^\circ\text{C}$. Esta etapa foi repetida até que não fosse mais observado o desprendimento de NO_2 (gás de cor marrom). Posteriormente, a amostra foi evaporada a volume aproximado de 5 mL, sem ebulição. Depois de resfriada, adicionou-se à amostra 2 mL de água e 3 mL de H_2O_2 30 % (m/m) e a solução foi aquecida até a efervescência cessar. Alíquotas de 1 mL de H_2O_2 30 % (m/m) foram adicionadas, seguidas de aquecimento sob refluxo, até que não fosse mais observada efervescência da solução. A amostra foi evaporada a volume aproximado de 5 mL, sem ebulição. Após resfriamento, adicionou-se 10 mL de HCl concentrado e a amostra foi submetida novamente a aquecimento sob refluxo durante 15 minutos, sem atingir a fervura. Por fim, ao atingir a temperatura ambiente, a amostra foi filtrada, transferida para balão volumétrico de 50,0 mL, cujo volume foi completado com água deionizada. O esquema de extração dos metais descrito acima encontra-se representado na Figura 13. Vale ressaltar que juntamente com a extração das amostras de sedimento também foi obtido um branco de extração, que consistiu em uma extração contendo somente os reagentes, sem adição de amostra.

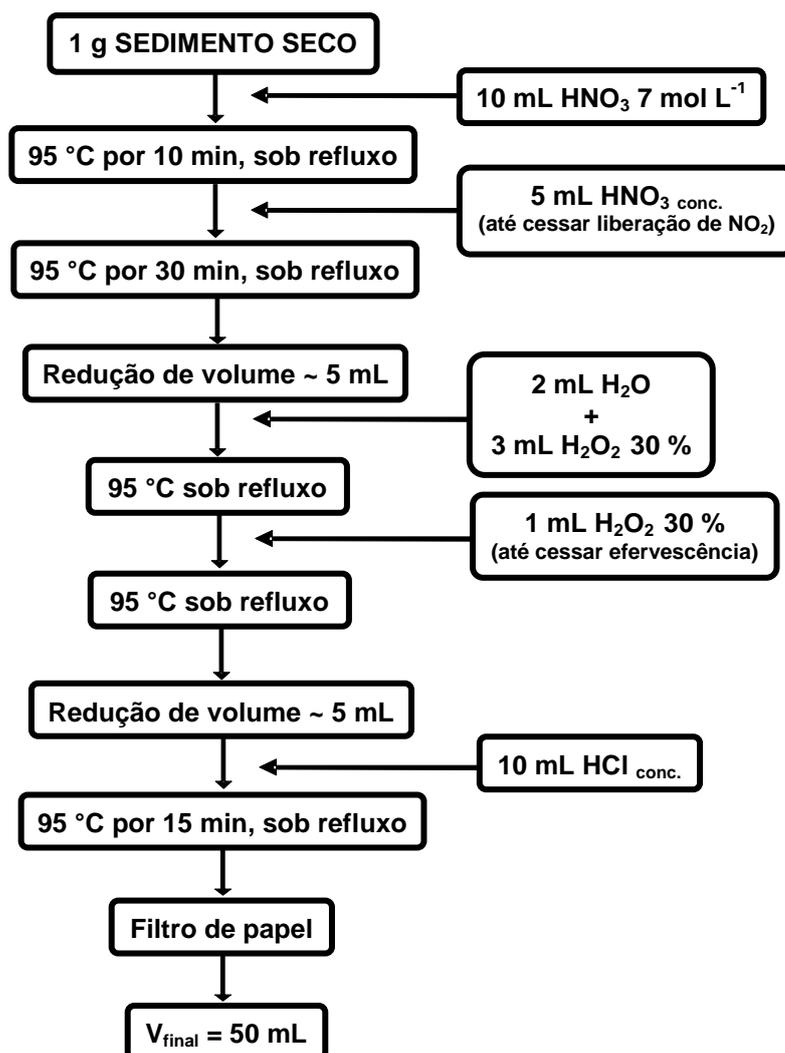


Figura 13: Esquema de representação de extração da amostra para a determinação dos metais Cu, Cd, Pb e Zn em amostras de sedimento do rio Paraíba.

3.3.6. Recuperação da amostra fortificada

A avaliação da exatidão do método foi realizada através de ensaios de recuperação no processo de extração de uma amostra de sedimento seco e da mesma fortificada com uma mistura padrão metais. O estudo de recuperação foi conduzido em dois níveis de concentração final dos metais na amostra, foram eles: 0,50 mg L⁻¹ (nível baixo) e 1,50 mg L⁻¹ (nível alto). Cada nível de concentração foi analisado em duplicata seguindo o procedimento de extração descrito no item 3.3.5.

3.3.7. Condições de análise de Cu, Cd, Pb e Zn por FAAS

A determinação dos metais foi realizada por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). Utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica com chama da Thermo Scientific, modelo Solaar Série M5, equipado com lâmpadas de cátodo oco monoelementares (Photron Lamps) e microcomputador dotado de software SOLAAR AA 11.02. As condições de análise para os metais Cu, Cd, Pb e Zn no FAAS estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Condições de análise para os metais Cu, Cd, Pb e Zn no FAAS

Parâmetro	Metal			
	Cu	Cd	Pb	Zn
λ (nm)	324,8	228,8	217,0	213,9
Fenda (nm)	0,5	0,5	0,5	0,5
Composição da chama	Ar- CH ₂ CH ₂			
Vazão de gás (mL min ⁻¹)*	1,1	1,2	1,1	1,2
Altura do queimador (mm)	7	7	7	7

λ : Comprimento de onda; CH₂CH₂: Acetileno

* Fluxo de Acetileno

3.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

O teor de carbono presente em sedimentos é dividido em duas frações: carbono originado por plantas e animais, denominado carbono orgânico, e o carbono presente na forma de carbonato de cálcio, denominado carbono inorgânico. O conhecimento do teor de carbono orgânico total presente em amostras de sedimento é de grande valia para um melhor entendimento do processo de acúmulo de contaminantes por este compartimento (LAUENSTEIN e CANTILLO, 1996).

Para se determinar o teor de carbono orgânico total (COT) em amostras de sedimento, primeiramente é necessário realizar um tratamento ácido a fim de eliminar o carbonato de

cálcio presente na amostra. No presente trabalho, este tratamento ácido foi realizado de acordo com Ramaswamy *et. al.* (2008) e Sasaki (2012).

Logo, cerca de 1 g de amostra de sedimento seco foram pesados em tubos de ensaio, foram adicionados 2 mL de HCl 1 mol L⁻¹, a solução foi homogeneizada com o auxílio de um vórtex e mantida em repouso durante a noite para permitir a acidificação de todo o sedimento. Posteriormente, adicionou-se HCl concentrado até total dissolução do CaCO₃. Em seguida, as amostras foram lavadas com 8 mL de água deionizada, sendo homogeneizadas com o auxílio de um vórtex, centrifugadas por 10 minutos a 2000 rpm e o sobrenadante coletado. O pH deste foi verificado com papel universal de pH, e o procedimento de limpeza repetido até que todo o ácido fosse retirado do sedimento.

As amostras foram então secas em estufa a 60 °C por 72 h e pesadas para determinar o teor de CaCO₃ presente no sedimento. Posteriormente, as amostras foram homogeneizadas em gral de porcelana, armazenadas em microtubos, etiquetadas e encaminhadas para a determinação do COT por análise elementar.

A análise elementar de CNH foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em analisador elementar de carbono e nitrogênio da Perkin-Elmer, modelo CHN 2400.

De posse dos valores de % CaCO₃ e % COT do sedimento acidificado obtido por análise elementar, o teor de carbono orgânico total presente nas amostras de sedimento foi calculado através da Equação 6:

$$\% COT = \% COT_1 \times \left(1 - \left(\frac{\% CaCo_3}{100} \right) \right) \quad \text{(Equação 6)}$$

Sendo: % COT = teor de carbono orgânico total.

 % COT₁ = teor de carbono orgânico total do sedimento acidificado obtido por análise elementar.

3.5. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO SEDIMENTO DO RIO PARAIBUNA

A composição granulométrica do sedimento é uma variável importante na avaliação da presença de contaminantes, uma vez que as concentrações destes podem estar correlacionadas com o tamanho de partícula do sedimento (LAUENSTEIN e CANTILLO, 1996).

A classificação granulométrica das amostras de sedimento do rio Paraibuna foram realizadas no Laboratório de Física dos Solos, do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, seguindo o procedimento de peneiramento e pipetagem descrito pela Embrapa (1997).

Este método baseia-se na velocidade de queda das partículas que compõem o sedimento, no qual, fixa-se o tempo para o deslocamento vertical na suspensão do sedimento com água, após a adição de um dispersante químico. Desta maneira, um volume da suspensão foi pipetado no tempo afixado para determinação da argila que, após seca em estufa, foi pesada. As frações grosseiras (areia fina e grossa) foram separadas por peneiramento e pesadas para obtenção dos respectivos percentuais. Por fim, o silte foi obtido por diferença das outras frações em relação à amostra original, sendo corresponde ao complemento dos percentuais para 100%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Tanto a composição granulométrica quanto teor de carbono orgânico total (COT) do sedimento são importantes parâmetros na avaliação da introdução de contaminantes em ecossistemas aquáticos. Podendo haver uma correlação entre os dois primeiros e a ocorrência de compostos como HPAs e metais nestes compartimentos (LAUENSTEIN e CANTILLO, 1996).

Os teores de carbono orgânico total (% COT) presente nas amostras de sedimento do rio Paraibuna encontram-se na Tabela 10, juntamente com classificação granulométrica das amostras a qual foi realizada baseando-se nos seguintes parâmetros:

- *Areia grossa*: 2 a 0,2 mm.
- *Areia fina*: 0,2 a 0,05 mm.
- *Silte*: 0,05 a 0,002 mm.
- *Argila*: menor do que 0,002 mm.

Com base nos dados granulométricos obtidos, foi possível determinar a classe textural da amostra utilizando o Triângulo Textural apresentado na Figura 14 (SANTOS *et al.*, 2005). Raramente solos e sedimentos são constituídos por uma única fração, logo, o uso deste tipo de classificação textural é interessante, pois fornece uma idéia acerca da distribuição das partículas de acordo com seu tamanho, bem como propriedades do solo, uma vez que possui 13 classes texturais dentre arenosos, argilosos e francos (BRADY e WEIL, 2013).

Tabela 10: Teores de carbono orgânico total (% COT) e classificação granulométrica das amostras de sedimento do rio Paraibuna, Juiz de Fora, MG.

Amostra	Teor (%)						Classe textural
	COT	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	Silte+Argila	
P1	1,06	46	28	6	20	26	Franco-arenosa
P2	0,45	34	53	3	10	13	Areia-franca
P3	0,12	46	45	4	5	9	Areia
P4	0,16	17	76	3	4	7	Areia
P5	0,65	22	64	4	10	14	Areia-franca
P6	0,37	67	21	3	9	12	Areia-franca
P7	0,55	10	78	3	9	12	Areia-franca
P8	2,09	7	67	8	18	26	Franco-arenosa
P9	1,25	14	61	5	20	25	Franco-arenosa
P10	0,49	31	59	3	7	10	Areia
P11	1,15	7	72	5	16	21	Franco-arenosa
P12	1,31	62	20	7	11	18	Areia-franca
P13	3,47	5	28	30	37	67	Franco-argilosa
P14	0,50	31	57	3	9	12	Areia-franca
P15	1,44	20	49	9	22	31	Franco-argilo-arenosa
P16	1,56	20	53	11	16	27	Franco-arenosa

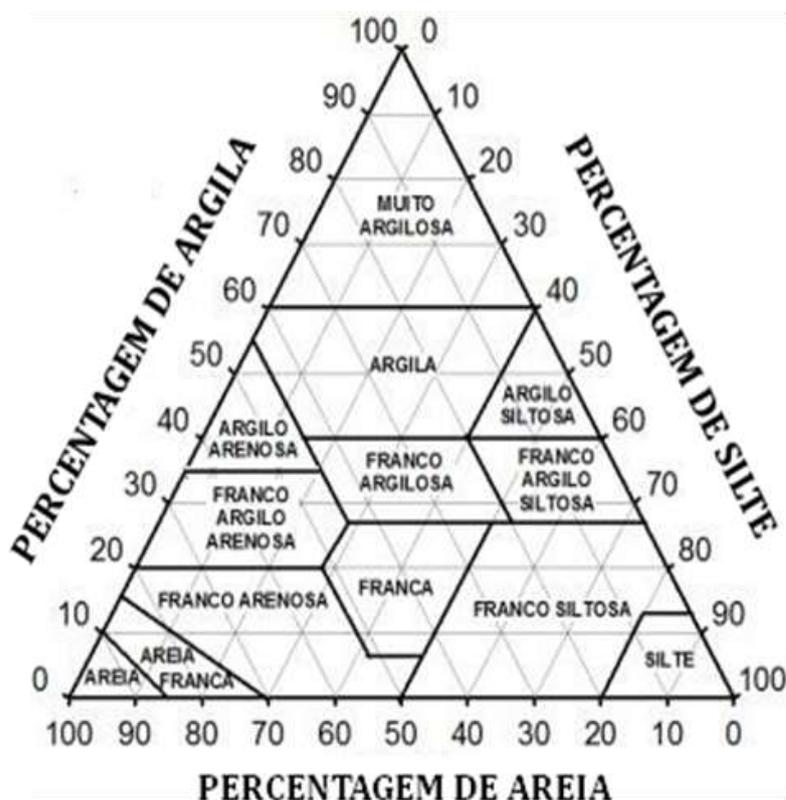


Figura 14: Triângulo Textural utilizado para a determinação das classes de textura das amostras de sedimento do rio Paraibuna. (Adaptado de Santos *et al.*, 2005)

Nota-se que somente as amostras P3, P4 e P10 são predominantemente arenosas, cujo percentual de areia total (areia fina + areia grossa) foi maior ou igual a 90 %. As demais apresentaram teores de areia, argila e silte suficientes para serem enquadradas como sedimentos francos. Uma textura franca é definida como uma mistura de areia, silte e argila que exibe as propriedades destas frações em proporções semelhantes, porém não significa que as três frações estão presentes em quantidades iguais. Isto ocorre porque uma percentagem relativamente pequena de argila é suficiente para atribuir ao solo uma propriedade argilosa, enquanto que pequenas quantidades de areia e silte possuem pouca influência sobre o comportamento do solo (BRADY e WEIL, 2013).

Apesar de apresentarem uma textura franca, nas amostras P2, P5, P6, P7, P12 e P14 os teores de areia foram maiores que 80 % e os de silte + argila variaram entre 12 e 18 %, o que as inclui na classe areia-franca. As demais amostras apresentaram teores significativos de silte e argila, com destaque para a amostra P13, classificada como franco-argilosa, que possui 67 % de silte + argila. Esta amostra foi coletada próximo a uma ponte que liga a Avenida Francisco Valadares a uma via não pavimentada onde localiza-se ainda uma empresa que comercializa pedras. Logo, notou-se no momento da coleta, que neste local há uma grande presença de poeira e material particulado, o que pode contribuir para a presença de grãos menores que 0,05 mm, os quais podem ser introduzidos no rio por deposição atmosférica ou por escoamento durante as chuvas.

No que refere ao percentual de carbono orgânico total presente nas amostras de sedimento do rio Paraibuna, notou-se uma tendência das amostras com maiores teores de silte + argila apresentarem maiores % COT (Tabela 10 e Figura 15), havendo uma correlação positiva entre estes dois parâmetros como observado na Figura 16. Esta correlação positiva ($r = 0,9503$) sugere que o aumento no teor de silte + argila resulta em uma maior capacidade de retenção de matéria orgânica pelo sedimento. Desta maneira, as amostras P3 e P4 que possuem maior quantidade de areia, foram as que apresentaram menor % COT, com 0,12 e 0,16 %, respectivamente. Já a amostra P13, com apenas 33 % de areia, foi a que apresentou maior % COT, com 3,47%.

De acordo com Brady e Weil (2013), a areia apresenta alto potencial de lixiviação de poluentes, permite uma rápida decomposição da matéria orgânica e baixa capacidade de retenção desta e de nutrientes. Por outro lado, a fração argila apresenta altos teores de matéria orgânica, cuja taxa de degradação é lenta, além de baixo potencial de lixiviação de poluentes.

Assim, tais propriedades destas frações podem explicar o comportamento observado nas amostras analisadas.

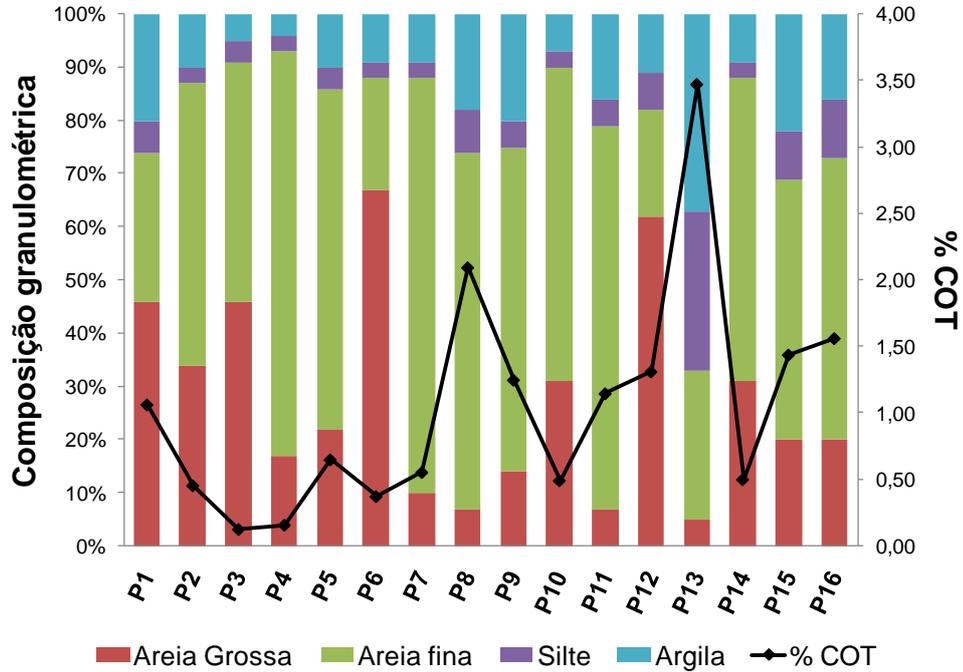


Figura 15: Composição granulométrica e % COT das amostras de sedimento do rio Paraíba.

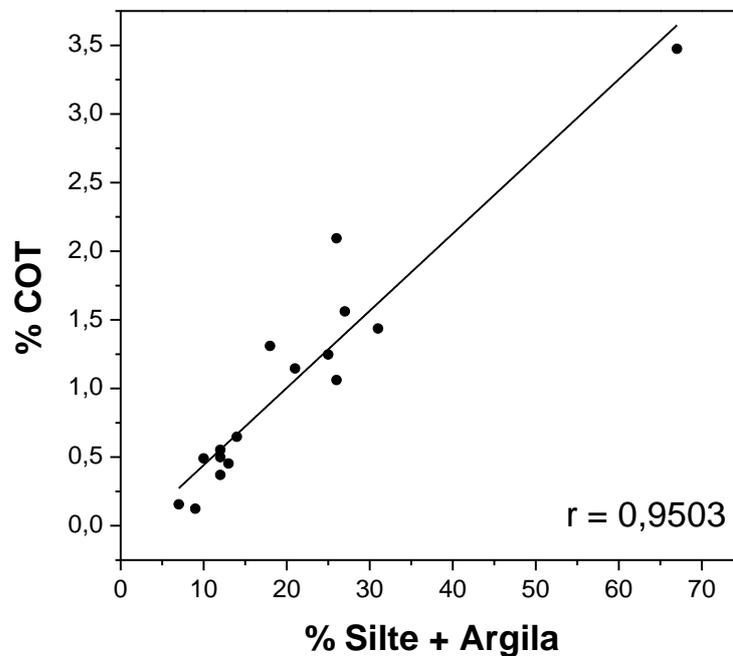


Figura 16: Correlação entre % COT e % Silte + Argila das amostras de sedimento do rio Paraíba.

4.2. DETERMINAÇÃO DE HPAS

4.2.1. Otimização da análise por GC/MS

Durante a otimização da metodologia, foram avaliados alguns parâmetros cromatográficos, dentre eles: tempo de retenção, resolução e tempo total de análise. Todas as injeções realizadas nos testes de otimização foram no modo sem divisão de fluxo (*splitless*) e com o espectrômetro operando no modo SCAN com impacto de elétrons de 70 eV.

Para determinar a temperatura na qual os compostos eluem, uma primeira programação de temperatura do forno foi testada com base no método descrito por Martins (2005), cuja programação de aquecimento do forno encontra-se esquematizada na Figura 17.

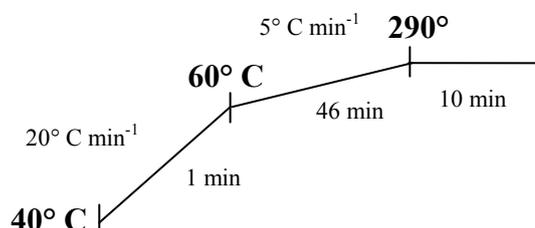


Figura 17: Programação de aquecimento do forno da condição 1.

À partir do cromatograma obtido foi possível verificar que alguns picos apresentaram uma sobreposição parcial, com valores de resolução menores que 0,9, dentre eles, os pares Naftaleno-d8/ Naftaleno, Criseno-d12/ Criseno e Perileno-d12/ Perileno. Sendo assim, uma nova condição foi então testada, na qual a temperatura inicial da programação de aquecimento foi 60°C (Figura 18).

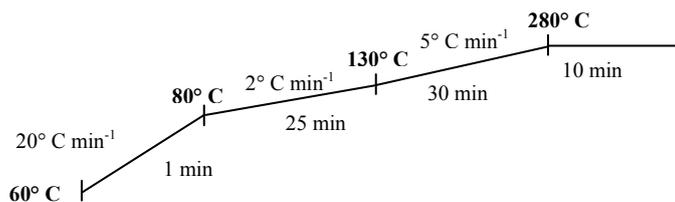


Figura 18: Programação de aquecimento do forno da Condição 2.

No cromatograma obtido para a Condição 2 observou-se uma melhora na resolução de alguns analitos. De acordo com McMaster (2008), para tentar resolver picos que coeluem, deve-se calcular a variação de tempo (Δt) que eles eluíram, ou seja, calcular o Δt entre o fim do segundo pico e o começo do primeiro e então fixar a temperatura na região de coeluição pelo tempo igual ao Δt . Aplicando este princípio, e tendo como base os resultados obtidos na Condição 2, diferentes condições de programação de aquecimento do forno foram testadas.

A programação de aquecimento do forno que possibilitou a separação do maior número de analitos, com melhores valores de resolução e menor tempo de análise está representada na Figura 19. Nesta condição foi possível resolver 42 dos 51 HPAs estudados, cujo cromatograma obtido para a injeção da solução contendo os 51 HPAs na condição otimizada encontra-se na Figura 20. E na Tabela 11 estão apresentados a ordem de eluição dos compostos e seus respectivos tempos de retenção, que foram confirmados através da injeção das soluções individuais de cada analito e de seus espectros de massas.

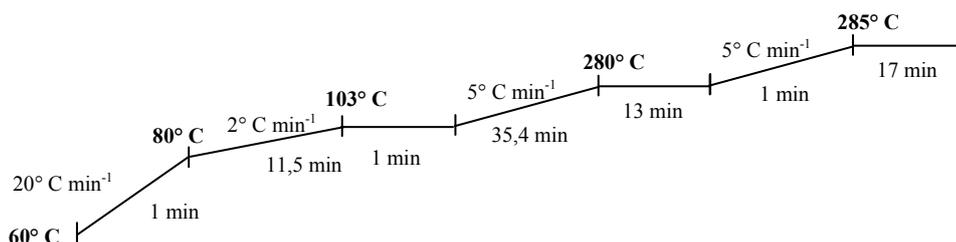


Figura 19: Programação de aquecimento do forno otimizada para a análise dos 51 HPAs por GC/MS.

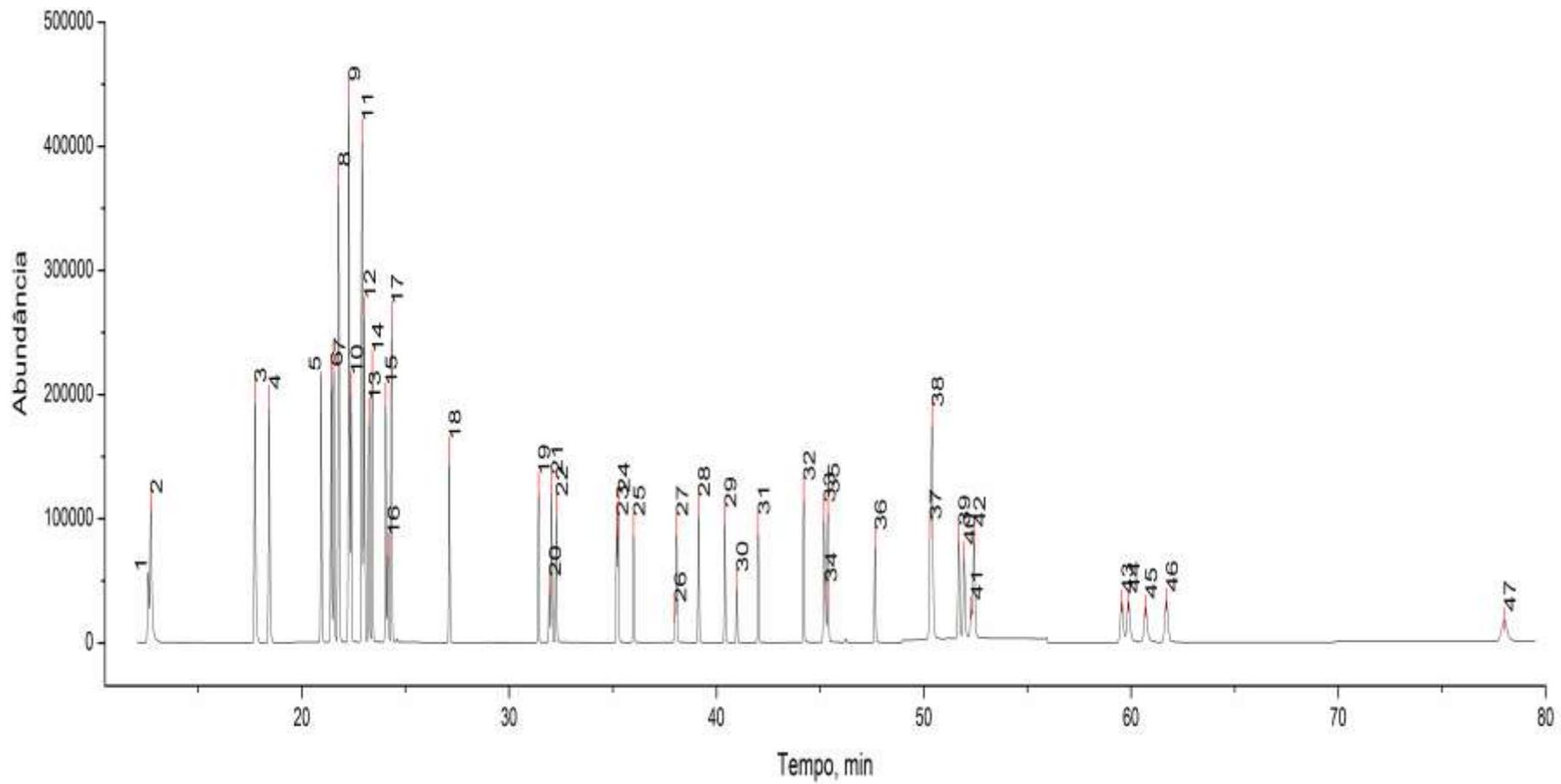


Figura 20: Cromatograma obtido para a injeção da solução contendo os 51 HPAs na condição otimizada no GC/MS.

Tabela 11: Valores de tempos de retenção (Tr) obtidos para os analitos na Condição 2.

Pico	Analito	Tr (min)	Pico	Analito	Tr (min)
1	Naftaleno-d8	12,533	24	1-metilfenantreno	35,233
2	Naftaleno	12,658	25	9-metilantraceno	35,975
3	2-metilnaftaleno	17,692	26	Fluoranteno-d10	37,967
4	1-metilnaftaleno	18,375	27	Fluoranteno	38,05
5	Bifenil	20,892	28	Pireno	39,108
6	2-etilnaftaleno	21,375	29	2-metilfluoranteno	40,375
7	1-etilnaftaleno	21,508	30	Reteno	40,958
8	2,6-dimetilnaftaleno	21,733	31	1-metilpireno	41,983
	2,7-dimetilnaftaleno		32	Benzo(c)fenantreno	44,183
9	1,7-dimetilnaftaleno	22,225	33	Benzo(a)antraceno	45,15
	1,3-dimetilnaftaleno		34	Criseno-d12	45,225
10	1,6-dimetilnaftaleno	22,333	35	Criseno	45,35
11	2,3-dimetilnaftaleno	22,867	36	6-metilcriseno	47,625
	1,4-dimetilnaftaleno		37	Benzo(b)fluoranteno	50,325
12	1,5-dimetilnaftaleno	22,975	38	Benzo(k)fluoranteno	50,367
13	Acenaftileno	23,192		Benzo(j)fluoranteno	
14	1,2-dimetilnaftaleno	23,358	39	Benzo(e)pireno	51,65
15	1,8-dimetilnaftaleno	24,008	40	Benzo(a)pireno	51,908
16	Acenafteno-d10	24,125	41	Perileno-d12	52,25
17	Acenafteno	24,292	42	Perileno	52,383
18	Fluoreno	27,083	43	Indeno(1,2,3-cd)fluoranteno	59,492
19	Dibenzotiofeno	31,392	44	Dibenz(a,h)antraceno	59,817
20	Fenantreno-d10	31,917	45	Benzo(b)criseno	60,642
21	Fenantreno	32,017	46	Benzo(ghi)perileno	61,633
22	Antraceno	32,242	47	Coroneno	77,883
23	1-metilantraceno	35,158			

É possível observar na Tabela 11 quatro pares de analitos em destaque que coeluem, dos quais, três pares são de dimetilnaftalenos e o outro par refere-se ao benzo(j)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno. No caso dos metilados, o interesse é quantificar o total destes analitos, sendo assim, o fato deles coeluirem não interfere no resultado esperado, uma vez que este será representado como o somatório da concentração de metilados de naftaleno.

Porém, no caso do par benzo(j)fluoranteno-benzo(k)fluoranteno o interesse maior é a avaliação da presença do benzo(k)fluoranteno, devido ao fato deste ser um dos 16 HPAs prioritários listados pela EPA. Mas é interessante saber que estes analitos coeluem, pois ao

aplicar o método em amostras reais a concentração obtida para o benzo(k)fluoranteno pode ter uma contribuição proveniente de benzo(j)fluoranteno.

4.2.1. 1. Monitoramento no modo SIM

Como citado anteriormente, a otimização do método de separação foi realizada com o espectrômetro operando no modo de varredura SCAN, no qual o analisador de massas monitora um intervalo de massas que compreende os íons moleculares e dos fragmentos previstos para os analitos presentes da amostra. Porém, outra forma de monitoramento freqüentemente utilizado é o modo de monitoramento selecionado de íons ou modo SIM (do inglês *selected-ion monitoring*).

Neste método, o analisador de massas é ajustado para amostrar valores fixos de m/z no decorrer da análise. Este modo permite aumentar a sensibilidade em até três ordens de grandeza, dependendo da faixa de massa, uma vez que o instrumento não detecta valores de m/z indesejados. Além disso, como o pico base do analito é normalmente escolhido como o m/z a ser monitorado, esta técnica é útil no caso de analitos que são parcialmente resolvidos, já que o íon escolhido pode não ser produzido pela espécie que coelui (GROB e BARRY, 2004).

Desta maneira, o modo SIM possibilita uma boa seletividade aliada a sensibilidade para análise de compostos por GC/MS. Devido a estas vantagens, este método foi selecionado para as análises, e os valores de m/z selecionados para cada HPA estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Valores de m/z dos HPAs estudados monitorados pelo modo SIM.

Analito	m/z	Analito	m/z
Naftaleno-d8	136, 134	1-metilfenantreno	192, 191
Naftaleno	128, 127	9-metilantraceno	192, 191
2-metilnaftaleno	142, 141	Fluoranteno-d10	212, 208
1-metilnaftaleno	142, 141	Fluoranteno	202, 200
Bifenil	154, 153	Pireno	202, 200
2-etilnaftaleno	141, 156	2-metilfluoranteno	216, 215
1-etilnaftaleno	141, 156	Reteno	219, 234
2,6-dimetilnaftaleno	156, 141	1-metilpireno	216, 215
2,7-dimetilnaftaleno		Benzo(c)fenantreno	228, 226
1,7-dimetilnaftaleno	156, 141	Benzo(a)antraceno	228, 226
1,3-dimetilnaftaleno		Criseno-d12	240, 236
1,6-dimetilnaftaleno	156, 141	Criseno	228, 226
2,3-dimetilnaftaleno	156, 141	6-metilcriseno	242, 241
1,4-dimetilnaftaleno		Benzo(b)fluoranteno	252, 250
1,5-dimetilnaftaleno	156, 141	Benzo(k)fluoranteno	252, 126
Acenaftileno	152, 151	Benzo(j)fluoranteno	
1,2-dimetilnaftaleno	156, 141	Benzo(e)pireno	252, 250
1,8-dimetilnaftaleno	156, 141	Benzo(a)pireno	252, 250
Acenafteno-d10	162, 164	Perileno-d12	264, 260
Acenafteno	153, 154	Perileno	252, 252
Fluoreno	166, 165	Indeno(1,2,3-cd)fluoranteno	276, 138
Dibenzotiofeno	184, 139	Dibenz(a,h)antraceno	278, 276
Fenantreno-d10	188, 160	Benzo(b)criseno	278, 276
Fenantreno	178, 176	Benzo(ghi)perileno	276, 138
Antraceno	178, 176	Coroneno	300, 150
1-metilantraceno	192, 191		

4.2.1.2. Condição otimizada para análise no GC/MS

A condição final de análise está apresentada abaixo:

- ✘ *Coluna capilar:* Fase estacionária composta por 5% difenil e 95% dimetilpolissiloxano - Rtx-5MS (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm de espessura de filme).
- ✘ *Programação de aquecimento do forno:* Temperatura inicial de 60° C aumentando até 80° C na taxa de 20° C min⁻¹, a partir deste ponto a temperatura aumentou até 103° C a uma taxa de 2° C min⁻¹ permanecendo por 1 minuto. A taxa foi alterada para 5° C min⁻¹ até chegar a 280° C, na qual permaneceu por 13 minutos. Posteriormente, a temperatura foi elevada a 285° C a uma taxa de 5° C min⁻¹, na qual permaneceu por 17 minutos (Figura 19).
- ✘ *Tempo total da análise:* 79,9 minutos.
- ✘ *Gás de arraste:* He ultra puro.
- ✘ *Vazão da fase móvel:* 1 mL minuto⁻¹.
- ✘ *Vazão da purga:* 3 mL minuto⁻¹.
- ✘ *Vazão total:* 44 mL minuto⁻¹.
- ✘ *Deteção:* Espectrômetro de massas operando no modo SIM com impacto de elétrons de 70 eV.
- ✘ *Temperatura da fonte de íons:* 230° C.
- ✘ *Modo de injeção:* Splitless (tempo de amostragem: 1,25 min).
- ✘ *Temperatura do injetor:* 280° C.

4.2. 2. Curvas analíticas

Como mencionado no item 3.2.7.1 os parâmetros de controle de qualidade utilizados na avaliação das curvas analíticas foram o coeficiente de Pearson (r) e o DPR entre os fatores de resposta (DPR_{FR}). Os valores destes parâmetros obtidos para todos os HPAs estão apresentados na Tabela 13, juntamente suas respectivas equações da reta. Enquanto que nas Figuras 21 e 22 estão mostradas as curvas analíticas dos 16 HPAs prioritários.

Observando a Tabela 13, as curvas analíticas obtidas para os analitos foram lineares na faixa de concentração de 0,10 a 1,25 mg L⁻¹, uma vez que atenderam aos critérios qualidade adotados. As curvas analíticas de todos os analitos apresentaram coeficientes de Pearson (r) menores ou igual a 0,995, com valores que variaram de 0,9950 (1,2 - dimetilnaftaleno) a 0,9994 (1 - metilantraceno).

Com relação aos DPR entre os fatores de resposta, os valores variaram de 4 % (naftaleno e perileno) a 15 % (1,2-dimetilnaftaleno, dibenzotiofeno, 9-metilantraceno, reteno, 1-metilpireno, indeno(1,2,3-cd)fluoranteno, dibenz(a,h)antraceno).

Para o padrão interno, fluoranteno-d10, os valores de r e DPR_{FR} variaram entre 0,9987 e 0,9996 e entre 1 e 4 %, respectivamente.

Tabela 13: Equações da reta, coeficientes de Pearson (r) e desvio padrão relativo (DPR) dos fatores de resposta (FR) obtidos para os HPAs.

PS	Analito	Equação da reta	r	DPR _{FR}
Naftaleno-d8	Naftaleno	RA = 0,8655 × RC - 0,0115	0,9988	4
	2-metilnaftaleno	RA = 0,5211 × RC - 0,0214	0,9970	8
	1-metilnaftaleno	RA = 0,5209 × RC - 0,0235	0,9965	9
	Bifenil	RA = 0,5003 × RC - 0,0261	0,9959	11
	2-etilnaftaleno	RA = 0,6044 × RC - 0,0352	0,9956	13
	1-etilnaftaleno	RA = 0,6833 × RC - 0,0333	0,9958	10
	2,6 + 2,7-dimetilnaftaleno	RA = 0,9030 × RC - 0,0468	0,9961	12
	1,7 + 1,3-dimetilnaftaleno	RA = 0,9676 × RC - 0,0456	0,9971	11
	1,6 -dimetilnaftaleno	RA = 0,4137 × RC - 0,0221	0,9957	12
	2,3 + 1,4-dimetilnaftaleno	RA = 1,1075 × RC - 0,0623	0,9958	13
	1,5-dimetilnaftaleno	RA = 0,5495 × RC - 0,0322	0,9958	13
	Acenaftileno	RA = 0,6270 × RC - 0,0356	0,9965	14
	1,2-dimetilnaftaleno	RA = 0,5437 × RC - 0,0344	0,9950	15
	1,8-dimetilnaftaleno	RA = 0,3741 × RC - 0,0207	0,9964	13
	Fluoranteno-d10	RA = 0,3388 × RC	0,9987	2
Acenafteno-d10	Acenafteno	RA = 1,3588 × RC - 0,0565	0,9981	10
	Fluoreno	RA = 0,9578 × RC - 0,0523	0,9966	14
	Dibenzotiofeno	RA = 1,0189 × RC - 0,0590	0,9972	15
	Fluoranteno-d10	RA = 1,0819 × RC	0,9960	4
Fenantreno-d10	Fenantreno	RA = 1,1284 × RC - 0,0585	0,9965	12
	Antraceno	RA = 0,8989 × RC - 0,0443	0,9973	14
	1-metilantraceno	RA = 0,5326 × RC - 0,0179	0,9994	13
	1-metilfenantreno	RA = 0,6768 × RC - 0,0322	0,9983	13
	9-metilantraceno	RA = 0,5714 × RC - 0,0321	0,9972	15
	Fluoranteno-d10	RA = 1,0503 × RC	0,9986	2
	Fluoranteno	RA = 0,8916 × RC - 0,0422	0,9969	10
	Pireno	RA = 1,1135 × RC - 0,0665	0,9958	14
	2-metilfluoranteno	RA = 0,6448 × RC - 0,0380	0,9965	14
	Reteno	RA = 0,3223 × RC - 0,0201	0,9960	15
	1-metilpireno	RA = 0,7052 × RC - 0,0449	0,9957	15
	Benzo(c)fenantreno	RA = 0,6180 × RC - 0,0283	0,9965	9
	Benzo(a)antraceno	RA = 0,9074 × RC - 0,0154	0,9959	6
Criseno-d12	Criseno	RA = 0,9735 × RC - 0,0247	0,9987	5
	6-metilcriseno	RA = 0,8473 × RC - 0,0242	0,9982	8
	Benzo(b)fluoranteno	RA = 1,0299 × RC - 0,0343	0,9970	8
	Benzo(k)+Benzo(j)fluoranteno	RA = 2,9443 × RC - 0,0913	0,9990	8
	Benzo(e)pireno	RA = 1,0219 × RC - 0,0240	0,9982	7
	Benzo(a)pireno	RA = 0,8943 × RC - 0,0473	0,9958	13
	Fluoranteno-d10	RA = 1,0442 × RC	0,9996	1
Perileno-d12	Perileno	RA = 1,1567 × RC - 0,0186	0,9987	4
	Indeno(1,2,3-cd)fluoranteno	RA = 1,1124 × RC - 0,0513	0,9967	15
	Dibenz(a,h)antraceno	RA = 0,9214 × RC - 0,0397	0,9986	15
	Benzo(b)criseno	RA = 0,8238 × RC - 0,0353	0,9978	13
	Benzo(ghi)perileno	RA = 1,0998 × RC - 0,0350	0,9980	10
	Coroneno	RA = 0,8797 × RC - 0,0148	0,9969	10
Fluoranteno-d10	RA = 1,0437 × RC	0,9964	3	

RA: Área analito / Área padrão surrogate; RC: Concentração analito / Concentração padrão surrogate
 : 16 HPAs prioritários.

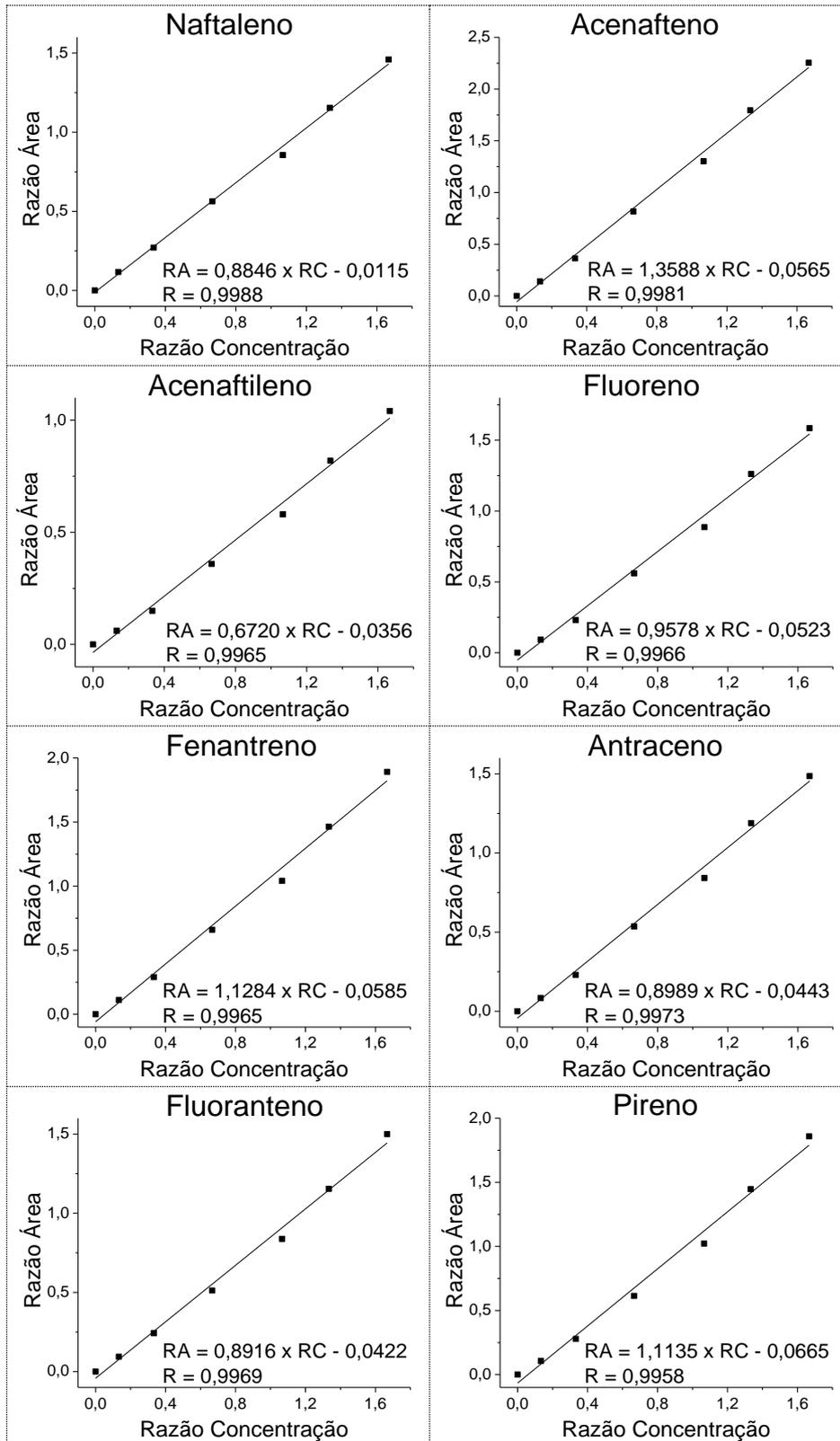


Figura 21: Curvas analíticas do naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluorenteo e pireno.

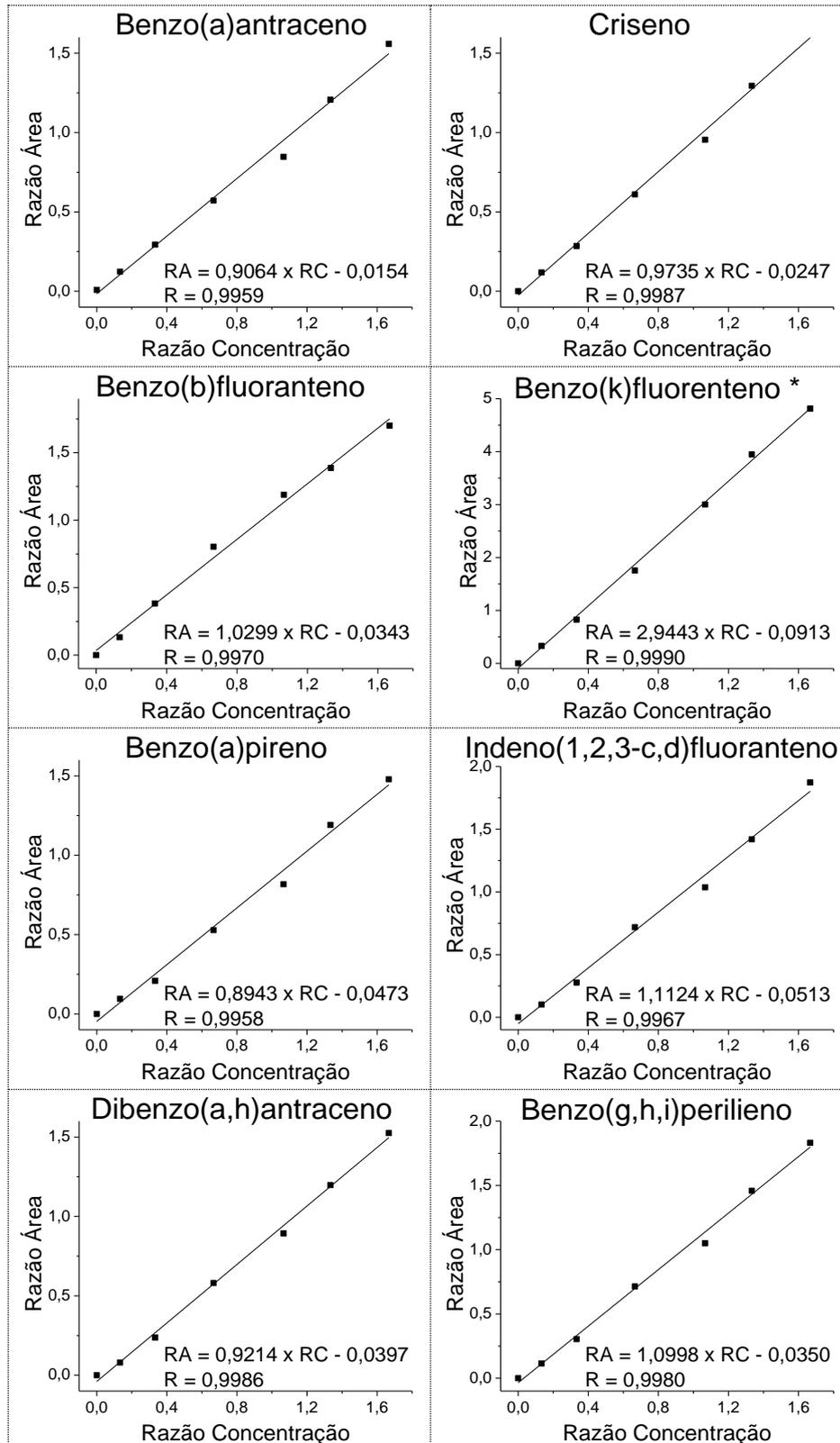


Figura 22: Curvas analíticas do benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k) + benzo(j)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)fluoranteno, dibenzo(a)antraceno, benzo(g,h,i)perileno.

4.2.3. Avaliação do volume de solventes para eluição dos analitos

No estudo realizado para definir o volume da mistura de n-hexano/DCM (8:2) necessário para eluir os analitos pela coluna de sílica e alumina, as frações foram coletadas, evaporadas e analisadas por GC/MS. Na Figura 23 está representado o gráfico contendo os valores de recuperação obtidos para os 16 HPAs prioritários em cada fração eluída.

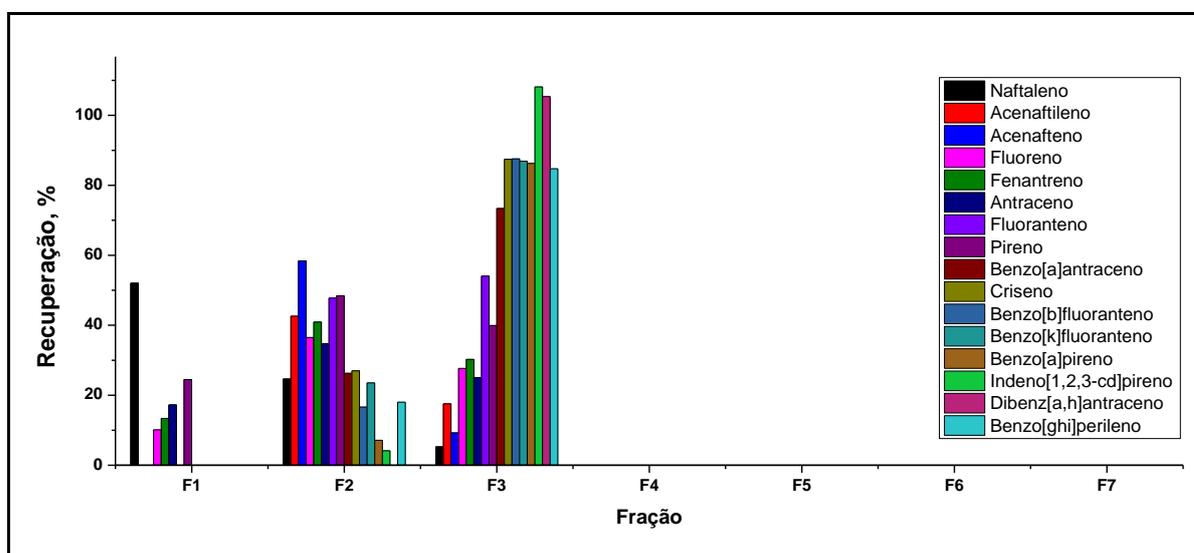


Figura 23: Gráfico com os valores de recuperação obtidos para os 16 HPAs prioritários em cada fração na eluição do branco fortificado pela coluna de sílica e alumina.

Nota-se no gráfico uma distribuição dos 16 HPAs entre as frações em função do peso molecular, os compostos que apresentam menor peso molecular e menor caráter hidrofóbico eluem mais rapidamente se comparados com os aqueles de maior caráter hidrofóbico. Este comportamento pode ser explicado pelo fato da coluna cromatográfica ser composta por sílica e alumina, sendo que esta última possui maior capacidade de retenção de substâncias hidrofóbicas. Apesar da sílica não ser tão eficiente no que se refere à retenção de substâncias hidrofóbicas, esta permite a separação dos HPAs em grupos (CLAYES, 1974, apud. MATOS, 2002). Desta maneira, as substâncias mais hidrofóbicas acabam ficando mais retidas na coluna e, conseqüentemente, eluindo por último.

Observou-se que tanto os analitos quanto os padrões *surrogate* foram eluídos até a fração F3, sendo que somente cinco HPAs foram detectados na fração F1, com uma média de

recuperação de 7 ± 14 %. Já na F2 eluíram 15 HPAs e na F3 eluíram 16, com médias de recuperação de 29 ± 17 % e 58 ± 36 %, respectivamente. Sendo assim, a recuperação média total somando as três frações foi de 94%. A partir da fração F4 nenhum sinal referente aos analitos foi detectado, totalizando um volume de 14 mL de solução. Devido à possibilidade de serem eluídos compostos na fração F4 em quantidade não detectável, por segurança, 2/3 do volume desta foram somados ao volume final, resultando em um volume total de otimizado para eluição de 16mL.

Uma vez definido o volume de eluição, para avaliar a recuperação dos analitos utilizando este volume, outro estudo foi realizado eluindo com 16 mL da mistura de n-hexano/DCM (8:2) o extrato de uma amostra (n=2), o extrato de uma amostra fortificada com $0,50 \mu\text{g}$ de cada HPA (n=2) e o branco fortificado com $0,50 \mu\text{g}$ de cada HPA (n=2).

Os percentuais de recuperação obtidos para a amostra e o branco fortificados estão apresentados no gráfico da Figura 24, cujos valores variaram de 76 % (benzo(g,h,i)perileno) a 131 % (fluoreno) para o branco fortificado, com média de recuperação total de 101 %. E para a amostra fortificada os valores variaram de 66 % (benzo(b)fluoranteno) a 128 % (fluoreno), com média de recuperação total de 98 %.

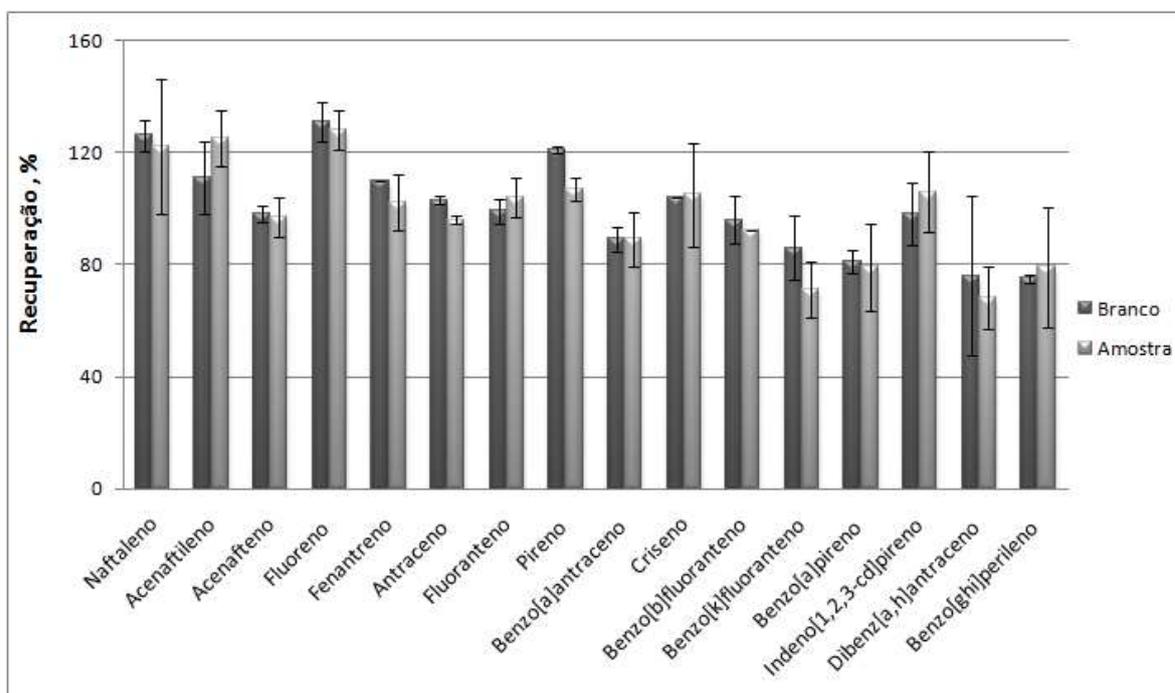


Figura 24: Gráfico com os percentuais de recuperação obtidos para os 16 HPAs na amostra e branco fortificados eluídos pela coluna de sílica e alumina com 16 mL da mistura de n-hexano/DCM (8:2).

4.2.3.1. Avaliação da capacidade de retenção da MOE

O total de MOE da amostra foi obtido conforme o item 3.2.4.2, e por diferença foi possível determinar a fração da MOE que ficou retida na coluna, ou seja, que foi removida do extrato da amostra.

Em uma massa de amostra de sedimento de 20,1208 g, foram extraídos 0,0006 g de matéria orgânica, que equivale a 0,0030% m/m da amostra. Ao eluir o extrato pela coluna de sílica e alumina, observou-se que a MOE só foi detectada após a eluição com 23 mL da mistura n-hexano/DCM (8:2) (Tabela 14).

Tabela 14: Valores de MOE eluída pela coluna de sílica e alumina.

Volume de eluato recolhido (mL)	MOE_{eluída} (mg)	MOE_{eluída} (%)
4	0	0
8	0	0
11	0	0
14	0	0
17	0	0
20	0	0
23	0,402	67

Como foram eluídos 0,402 mg de MOE, conclui-se que a coluna foi capaz de reter 0,198 mg de MOE, que corresponde 33 % m/m da MOE. Vale ressaltar que o volume de solvente selecionado no item 4.2.3 para eluir os analitos foi de 16 mL e, de acordo com a tabela acima, com este volume de eluente toda a MOE ficou retida na coluna.

4.2.4. Otimização da extração da amostra

O planejamento Box-Behnken 3^3 com triplicata no ponto central é um tipo de planejamento fatorial especial, no qual fixa-se uma variável no ponto central e realiza-se um

planejamento 2^2 entre as outras duas variáveis. Desta forma, são realizados 12 ensaios além da triplicata no ponto central, sendo que esta última possibilita a determinação do erro experimental e, portanto, a construção de uma superfície de resposta.

Como citado no item 3.2.5, para cada ensaio foram extraídas uma amostra e uma amostra fortificada na concentração final de $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ de cada um dos 16 HPAs prioritários. Na Tabela 15 está representada a matriz de planejamento, na qual observa-se as combinações dos níveis das variáveis, bem como a ordem de execução dos ensaios. Para a construção do modelo de previsão, a resposta avaliada levou em consideração os valores de percentuais de recuperação médios dos 16 HPAs prioritários para cada ensaio (Tabela 15).

Tabela 15: Matriz do planejamento Box-Behnken 3^3 para otimização de extração em ultrassom usando a mistura de solventes n-hex/DCM e os valores de recuperação média obtida para os 16 HPAs prioritários.

Ensaio (Ordem de execução)	% n-HEX (X1)	Tempo (min) (X2)	Volume (mL) (X3)	REC (%)
1 (2)	-1	-1	0	59
2 (8)	+1	-1	0	87
3 (11)	-1	+1	0	67
4 (6)	+1	+1	0	67
5 (5)	-1	0	-1	61
6 (3)	+1	0	-1	71
7 (1)	-1	0	+1	66
8 (15)	+1	0	+1	73
9 (7)	0	-1	-1	88
10 (14)	0	+1	-1	51
11(4)	0	-1	+1	74
12 (12)	0	+1	+1	43
13 (9)	0	0	0	129
14 (13)	0	0	0	84
15 (10)	0	0	0	118

% n-HEX: (-) 25 ; (0) 50; (+) 75; Tempo (min): (-) 10 ; (0) 20; (+) 30; Volume (mL): (-) 8 ; (0) 10; (+) 12

Utilizando os valores de recuperação média dos 16 HPAs prioritários obtidos para cada ensaio foram determinados os efeitos de cada um dos parâmetros, além de suas interações, como mostrado na Tabela 16.

Tabela 16: Valores dos efeitos e seus respectivos erros, obtidos para o planejamento Box-Behnken 3³.

Coefficientes	Efeito	Erro
M	110,317	13,668
% n-HEX	5,493	8,370
t	-9,994	8,370
V	-1,779	8,370
% n-HEX²	-18,270	12,320
t²	-22,038	12,320
V²	-24,209	12,320
% n-HEX × t	-7,102	11,837
% n-HEX × V	-0,966	11,837
t × V	1,267	11,837

M: média; t: tempo; V: volume; n-HEX: n-hexano

A partir dos valores dos efeitos foi construído um modelo de previsão para extração dos 16 HPAs prioritários descrito pela Equação 9.

$$\% \text{ Rec} = 110,317(\pm 13,668) + 5,493 (\pm 8,370) * \% \text{ n-HEX} - 9,994(\pm 8,370) * t - 1,779 (\pm 8,370) * V - 18,270(\pm 12,320) * \% \text{ n-HEX}^2 - 22,038(\pm 12,320) * t^2 - 24,209(\pm 12,320) * V^2 - 7,102 (\pm 11,837) * \% \text{ n-HEX} * t - 0,966 (\pm 11,837) * \% \text{ n-HEX} * V + 1,267 (\pm 11,837) * \text{tempo} * V$$

(Equação 9)

Para avaliar o modelo foi realizado o teste da análise de variância (ANOVA), cujos resultados são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17: Quadro ANOVA para avaliar o modelo obtido.

SQ_{faj}	SQ_{ep}	MQ_{faj}	MQ_{ep}	F_{calc}
513,1029	1120,918	171,0343	560,4588	0,3015

Considerando que o número de graus de liberdade para a média quadrática de falta de ajuste (MQ_{faj}) é 3 e para a média quadrática de erro puro (MQ_{ep}) é 2, tem-se que o valor de F_{tabelado, 95%} é 19,6. Desta forma, verificou-se que não houve falta de ajuste do modelo, uma vez que F_{calculado} (0,305) foi menor que F_{tabelado}.

Para verificar qual efeito é significativo no processo de extração dos analitos, foram determinados os valores de t_{calc} utilizando a Equação 10 cujos valores obtidos estão apresentados na Tabela 18.

$$t_{calc} = \frac{\eta}{s_{efeito}} \quad (\text{Equação 10})$$

Sendo: η = valor do efeito.

$s_{(efeito)}$ = erro do efeito.

Tabela 18: Valores dos efeitos e seus respectivos t_{calc} .

Coefficientes	Efeito	t_{calc}
M	110,317	8,071
% n-HEX	5,493	0,656
t	-9,994	1,194
V	-1,779	0,213
% n-HEX²	-18,270	1,483
t²	-22,038	1,789
V²	-24,209	1,965
% n-HEX × t	-7,102	0,600
% n-HEX × V	-0,966	0,082
t × V	1,267	0,107

M: média; t: tempo; V: volume; n-HEX: n-hexano

Considerando o valor de $t_{tabelado, 95\%} = 4,303$, foi possível concluir que nenhum dos efeitos são significativos dentro do intervalo estudado, uma vez que para todos eles o valor de t_{calc} foi menor que $t_{tabelado}$. Sendo assim, para selecionar a melhor condição de extração optou-se por construir duas superfícies de resposta, uma relacionando a interação entre o tempo de sonicação e a proporção de n-hexano (Figura 25A), e outra relacionando a interação entre o tempo de sonicação e o volume da mistura de solventes (Figura 25B).

Em ambas as superfícies nota-se uma região ótima para a extração dos HPAs, sendo de 13 a 22 min na Figura 25A e de 14 a 24 min na Figura 25B. Uma vez que há um intervalo de tempo coincidente entre as duas superfícies, é possível escolher dentro desta região uma condição que forneça melhores valores de recuperação aliados a uma maior frequência

analítica. Sendo assim, a condição de extração estabelecida envolve três etapas de sonicação de 15 minutos com 10 mL de uma mistura de solventes composta por n-hexano/ DCM (55:45).

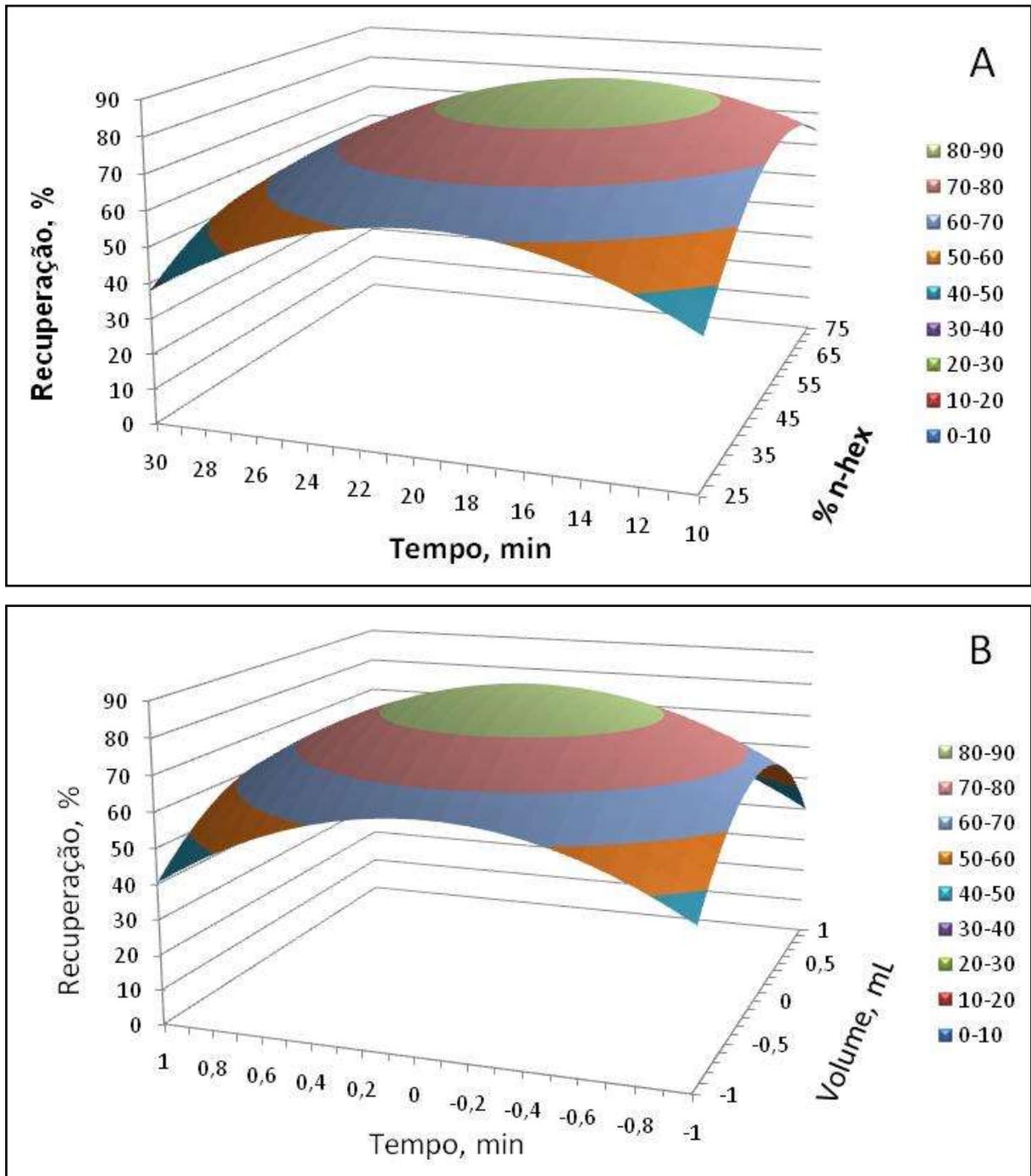


Figura 25: Superfícies de resposta obtidas pelo planejamento Box-Behnken 3^3 . **A:** Interação entre o tempo de sonicação e a proporção de n-hexano; **B:** Interação entre o tempo de sonicação e o volume da mistura de solventes.

4.2.5. Estudo de recuperação de amostra e branco fortificados

Para avaliar a condição de extração escolhida através do planejamento fatorial foi realizado um estudo de recuperação de amostra e branco fortificados, ambos com uma mistura padrão contendo os analitos na concentração final de $0,75 \text{ mg L}^{-1}$ (Item 3.2.6.1).

Outra proposta foi utilizar a acetona em substituição ao DCM na mistura de solventes, uma vez que compostos orgânicos clorados são danosos à saúde e órgãos regulamentadores incentivam a substituição do uso de tais compostos por outros menos tóxicos. Por exemplo, a EPA cita no método 3540c de extração por Soxhlet de substâncias voláteis e semivoláteis de amostras de solo/sedimento e lodo, que uma mistura composta por n-hexano/acetona (1:1) é menos tóxica e apresenta menor custo para descarte se comparada com uma solução composta por DCM/acetona (1:1).

Sendo assim, outro estudo foi realizado utilizando a condição de extração selecionada através do planejamento fatorial, porém simplesmente substituindo o DCM por acetona na mistura de solventes. Desta maneira, amostra ($n=2$), amostra fortificada ($n=4$) e branco fortificado ($n=4$), ambos com uma mistura padrão contendo os analitos na concentração final de $0,75 \text{ mg L}^{-1}$, foram extraídos com uma mistura de solventes composta por n-hexano/acetona (55:45).

Os resultados de recuperação para os analitos, com exceção do coroneno, obtidos na extração da amostra e branco fortificados utilizando as duas misturas de solvente estão mostrados na Tabela 19. E, a fim de resumir os dados, na Figura 26 estão os gráficos contendo somente os valores de recuperação obtidos para os 16 HPAs prioritários.

Na Figura 27 estão apresentados os cromatogramas obtidos para este estudo de fortificação, onde encontram-se destacados os picos referentes aos 16 HPAs prioritários.

Tabela 19: Percentuais de recuperação e desvio padrão relativo (n=4) para os HPAs obtidos para a extração da amostra fortificada e branco fortificado utilizando n-HEX/DCM (55:45) e n-HEX /acetona (55:45).

Analito	n-HEX / DCM				n-HEX / acetona			
	Fortificação				Fortificação			
	Amostra		Branco		Amostra		Branco	
	Média (%)	DPR (%)	Média (%)	DPR (%)	Média (%)	DPR (%)	Média (%)	DPR (%)
Naftaleno	94	4	96	14	137	7	161	10
2-metilnaftaleno	109	4	91	6	108	2	120	7
1-metilnaftaleno	110	3	88	4	98	2	109	5
Bifenil	92	3	88	5	89	6	96	2
2-etilnaftaleno	108	3	95	8	94	6	106	2
1-etilnaftaleno	141	5	115	4	118	5	137	5
2,6-dimetilnaftaleno	114	5	102	8	101	8	107	2
1,7 + 1,3-dimetilnaftaleno	109	5	99	9	96	8	106	1
1,6-dimetilnaftaleno	97	4	90	8	88	8	97	2
2,3 + 1,4-dimetilnaftaleno	106	5	96	8	93	9	102	2
1,5-dimetilnaftaleno	98	4	90	10	86	9	96	2
Acenaftileno	80	3	77	7	73	8	83	2
1,2-dimetilnaftaleno	95	4	87	10	84	9	95	2
1,8-dimetilnaftaleno	98	4	96	11	89	9	98	2
Acenafteno	78	6	88	2	87	4	91	1
Fluoreno	90	4	91	6	89	6	105	2
Dibenzotiofeno	96	4	106	10	96	10	129	2
Fenantreno	68	11	86	4	97	5	92	2
Antraceno	71	3	77	3	79	3	80	2
1-metilantraceno	86	4	89	4	86	6	89	2
1-metilfenantreno	82	2	100	3	83	5	94	2
9-metilantraceno	75	3	88	5	75	7	76	3
Fluoranteno	69	22	97	5	102	13	112	3
Pireno	81	15	97	6	109	8	112	6
2-metilfluoranteno	79	2	90	8	82	6	106	2
Reteno	102	4	80	12	93	8	108	3
1-metilpireno	95	2	95	6	94	5	115	2
Benzo(c)fenantreno	109	3	92	8	108	6	105	2
Benzo(a)antraceno	94	12	98	3	95	7	117	2
Criseno	78	12	98	2	91	5	96	1
6-metilcriseno	83	3	93	7	78	16	100	1
Benzo(b)fluoranteno	88	10	97	13	101	2	109	2
Benzo(k) + Benzo(j)fluoranteno	83	6	96	4	87	7	98	1
Benzo(e)pireno	83	10	87	5	86	6	93	1
Benzo(a)pireno	80	11	84	3	92	1	86	2
Perileno	73	5	88	2	79	3	95	1
Indeno(1,2,3-cd)fluoranteno	78	9	70	8	83	2	103	2
Dibenz(a,h)antraceno	94	6	97	6	109	2	116	2
Benzo(b)criseno	102	5	101	5	116	3	116	3
Benzo(ghi)perileno	76	9	87	3	83	3	100	3

DPR: Desvio padrão relativo; : 16 HPAs prioritários.

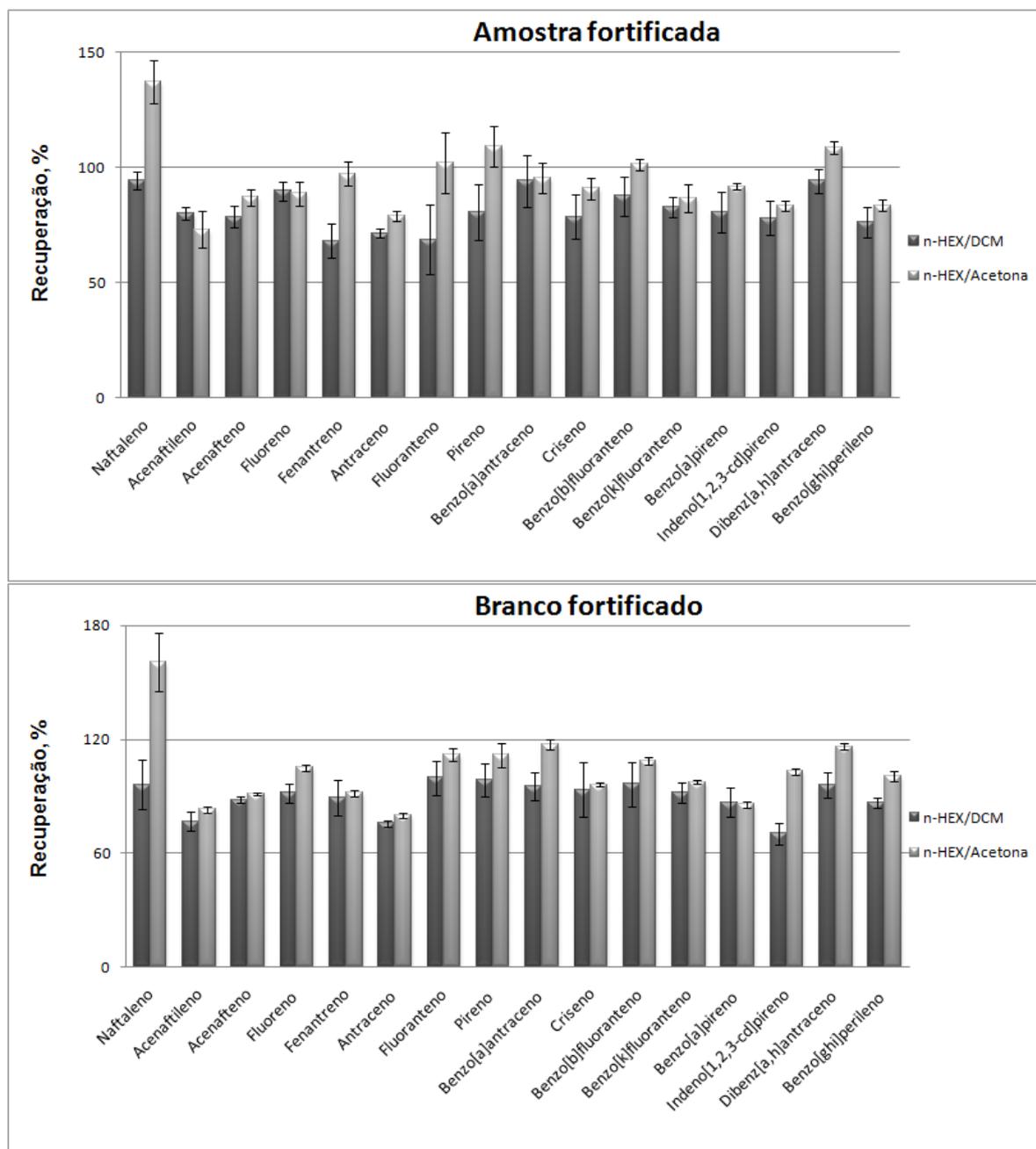
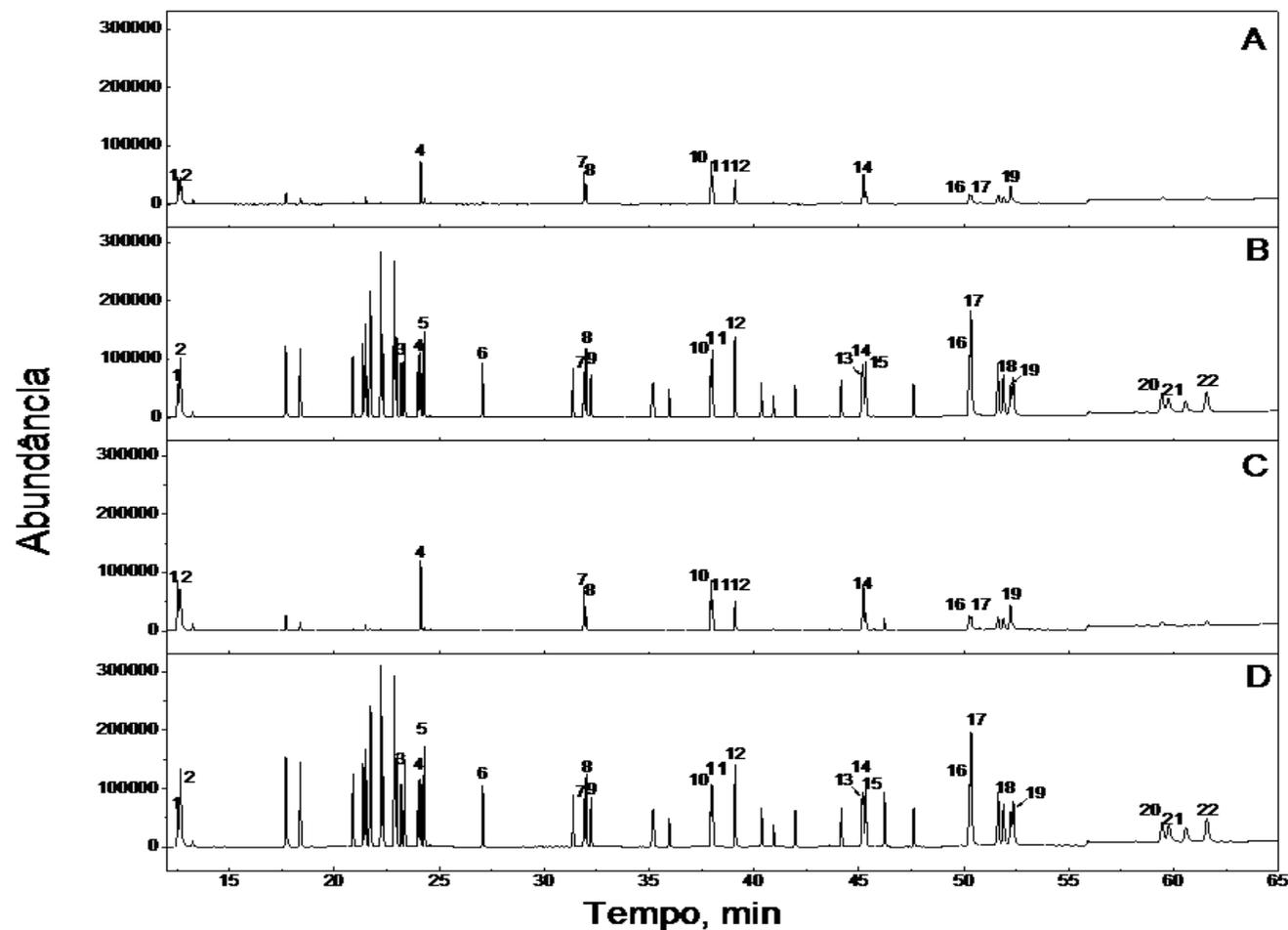


Figura 26: Percentuais de recuperação para os 16 HPAs prioritários obtidos para a extração da amostra fortificada e branco fortificado utilizando n-HEX/DCM (55:45) e n-HEX/acetona (55:45).



Pico	HPA
1	Naftaleno-d8
2	Naftaleno
3	Acenaftileno
4	Acenafteno-d10
5	Acenafteno
6	Fluoreno
7	Fenantreno-d10
8	Fenantreno
9	Antraceno
10	Fluoranteno-d10
11	Fluoranteno
12	Pireno
13	Benzo(a)antraceno
14	Criseno-d12
15	Criseno
16	Benzo(b)fluoranteno
17	Benzo(k)+Benzo(j)fluoranteno
18	Benzo(a)pireno
19	Perileno-d12
20	Indeno(1,2,3-cd)fluoranteno
21	Dibenz(a,h)antraceno
22	Benzo(ghi)perileno

Figura 27: Cromatogramas obtidos para (A) branco fortificado extraído com n-HEX/DCM, (B) amostra fortificada extraída com n-HEX/DCM (55:45), (C) branco fortificado extraído com n-HEX/acetona e (D) amostra fortificada extraída com n-HEX/acetona (55:45).

De acordo com a Agência Americana Nacional de Oceanos e Atmosfera (NOAA), os percentuais de recuperação para amostra fortificada devem variar entre 50 e 120 %. Também é citado que o valor de desvio padrão relativo (DPR) entre réplicas deve ser menor que 30 % (KIMBROUGH *et al.*, 2006).

É possível observar na Tabela 19 que os percentuais de recuperação obtidos para a extração com n-HEX/DCM (55:45) para a amostra fortificada variaram de 68 % (fenantreno) a 114 % (2,6 dimetilnaftaleno), com percentual médio de recuperação de 90 %. Porém, o 1-etilnaftaleno apresentou um valor de recuperação acima do intervalo recomendado pelo NOAA, que foi de 141 %. Já no branco fortificado extraído com n-HEX/DCM (55:45) os valores de recuperação para todos os analitos ficaram dentro do intervalo recomendado, variando de 70 % (indeno(1,2,3-cd)fluoranteno) a 115 % (1-etilnaftaleno), com percentual médio de recuperação para todos os analitos de 92%. Vale destacar que mais uma vez, o 1-etilnaftaleno apresentou o maior percentual de recuperação.

Tal comportamento para o 1-etilnaftaleno se repetiu na extração do branco e amostra fortificados com n-HEX/acetona, apresentando os maiores valores principalmente no branco fortificado (137%). Além deste, observou-se que os percentuais de recuperação obtidos para o naftaleno, também utilizando esta mistura de solventes, ficaram acima do intervalo aceitável, sendo eles 137 % para amostra fortificada e 161 % para o branco fortificado.

Verificando os brancos de extração obtidos utilizando as duas misturas de solventes, observou-se que ambos estavam contaminados com naftaleno e com 1-etilnaftaleno. Este tipo de contaminação pode ter ocorrido no laboratório, em qualquer fase de preparação da amostra e análise, podendo ser proveniente de recipientes e reagentes ou do próprio meio ambiente (MITRA, 2003). Testes com os solventes (acetona, DCM e n-hexano), lâ de vidro, sílica, alumina e sulfato de sódio demonstraram que estes não eram as fontes de contaminação. Ao refazer os brancos, após nova limpeza de todos os materiais, notou-se que tal problema persistiu, concluindo que esta contaminação é sistemática, cuja fonte não foi identificada.

Sendo assim, com exceção destes dois analitos, os percentuais de recuperação obtidos para a extração com n-HEX/acetona (55:45) também estão dentro do intervalo recomendado pela NOAA, cujo intervalo para a amostra fortificada foi de 75 % (9-metilantraceno) a 116 % (Benzo(b)criseno). Já no branco fortificado o intervalo foi de 76 % (9-metilantraceno) a 129 % (Dibenzotiofeno). Para esta mistura de solventes os valores médios de recuperação entre todos os analitos foram de 92% para a amostra e de 101% para o branco.

Quanto aos valores de DPR entre as réplicas, estes ficaram abaixo de 30 % para ambas misturas de solvente. Porém, os valores obtidos foram menores para a extração utilizando n-HEX/acetona (55:45), variando de 1 a 16 % para a amostra fortificada e de 1 a 10 % para o branco fortificado. Enquanto que na extração com n-HEX/DCM (55:45), os valores de DPR foram entre 2 e 22 % para a amostra fortificada e de 2 a 14 % para o branco fortificado.

Analisando somente os 16 HPAs prioritários, os valores médios de recuperação para a extração com n-HEX/DCM (55:45) foram de 81 % para a amostra fortificada e de 90 % para o branco fortificado. No que se refere aos valores de DPR entre as réplicas de cada analito, estes variam de 2 a 22 % para a amostra fortificada e de 3 a 14 % para o branco fortificado. É importante destacar que os valores de recuperação média para os 16 HPAs fornecida pelas superfícies de resposta das Figuras 24A e 24B foram de 84% e 82%, respectivamente. Assim, o valor obtido experimentalmente foi muito próximo do valor previsto, o que indica que o modelo obtido foi válido para selecionar uma condição para a extração de HPAs em amostras de sedimentos.

Quanto à extração com n-HEX/acetona (55:45) os valores médios de recuperação foram de 95% e 104% para a amostra e o branco fortificados, respectivamente. E os valores de DPR% entre as réplicas de cada analito, variam de 1 a 13 % para a amostra fortificada e de 1 a 10% para o branco fortificado.

Diante destes valores foi possível verificar que a extração utilizando n-HEX/acetona (55:45) resultou em um maior percentual de recuperação dos analitos, principalmente para os 16 HPAs prioritários (Figura 25) e maior precisão, uma vez que os valores de DPR foram menores para a maioria dos analitos.

Além disso, de acordo com Mitra (2003) a escolha do solvente depende da natureza deste, sendo que a utilização de uma mistura de solventes miscíveis em água (acetona) com não miscíveis (DCM ou n-hexano) é vantajosa. Isso porque os solventes miscíveis em água podem penetrar na camada de umidade da superfície das partículas sólidas da amostra, facilitando a extração dos analitos pelos solventes hidrofóbicos dependendo de sua polaridade, sendo que o DCM extrai as substâncias mais polares e o n-hexano, as mais apolares. Desta maneira, ao utilizar uma mistura composta por n-HEX/acetona a extração dos HPAs é favorecida, uma vez que estes apresentam um caráter apolar.

Desta forma, conclui-se que a acetona pode ser utilizada em substituição ao DCM na mistura de solventes, por apresentar maior eficiência na extração dos analitos, além de menor custo e ser um solvente menos tóxico.

4.2.6. Metodologia de extração otimizada para a determinação de HPAs por GC/MS em amostras de sedimento de rio

O procedimento de tratamento das amostras de sedimento consistiu na extração de aproximadamente 10 g de sedimento seco, adicionado de 0,75 µg de cada padrão surrogate (Naftaleno-d8, Acenafteno-d10, Fenantreno-d10, Criseno-d12 e Pireno-d12), com 10 mL da mistura de solvente n-HEX/acetona (55:45) em ultrassom por 15 minutos. Os extratos foram recolhidos com auxílio de pipeta Pasteur e transferidos para balões de fundo chato. A extração foi realizada em três etapas com combinação dos extratos. Em seguida, estes foram deixados em contato com cobre por 2 h, para a remoção de sulfetos presentes na amostras, os quais podem interferir no sinal analítico. Após a retirada do cobre, o volume dos extratos foi reduzido a aproximadamente 1 mL em evaporador rotativo com banho termostatizado a 50°C. Posteriormente, os extratos foram purificados por cromatografia de adsorção em coluna contendo 3,2 g de sílica gel 5 % (m/m) desativada, 2 g de alumina 5 % (m/m) desativada e cerca de 1 cm de sulfato de sódio anidro, a qual foi eluída com 16 mL da mistura de solvente n-hexano/DCM (8:2). Os eluatos foram recolhidos em balão de fundo chato, seu volume foi novamente reduzido em evaporador rotativo, adicionou-se 0,75 µg do padrão interno (Fluoranteno-d10) e o volume final completado para 1 mL com n-hexano. As amostras foram transferidas para vials e analisadas por GC/MS.

Na Figura 28 encontra-se representado o esquema contendo todo o processo de extração e tratamento da amostra otimizados para a determinação de HPAs em amostras de sedimento de rio.

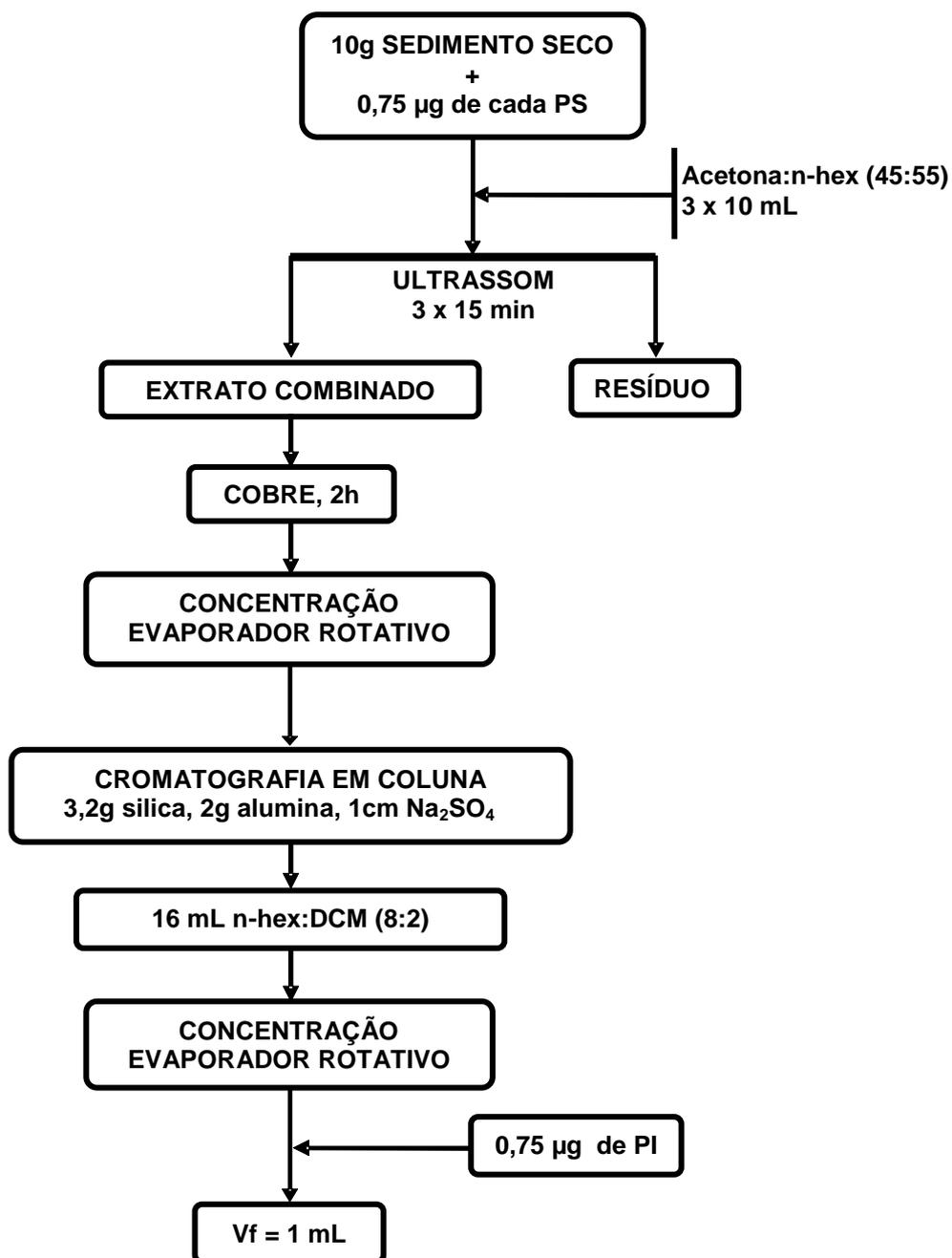


Figura 28: Esquema de representação do processo de extração e tratamento da amostra de sedimento otimizados para determinação de HPAs.

4.2.7. Limite de detecção, limite de quantificação e repetitividade

Os limites de detecção do método (LD) e de quantificação do método (LQ) obtidos a partir de uma amostra de sedimento fortificada com os analitos na concentração final de 0,10 mg L⁻¹ estão dispostos na Tabela 20. Os valores de LD variaram de 0,005 mg L⁻¹ (pireno e fenantreno) a 0,015 mg L⁻¹ (naftaleno) e os de LQ variaram de 0,016 mg L⁻¹ (pireno) a 0,050 mg L⁻¹ (naftaleno).

A repetitividade foi avaliada através do percentual do desvio padrão relativo (DPR) obtido para 7 réplicas de uma amostra de sedimento fortificada com os analitos na concentração final de 0,10 mg L⁻¹ (Tabela 20), cujos valores variaram de 0,3 % (fluoranteno e pireno) a 3,4 % (benzo(b)criseno).

Utilizando a Equação 11, proposta por Horwitz. (1982), é possível obter o valor máximo de DPR aceitável para amostras de diferentes concentrações. Sendo que, para amostras com níveis de concentração na faixa de ng g⁻¹, o valor de DPR sugerido por ela é de aproximadamente 45 %. Logo, conclui-se que o método de extração otimizado no presente trabalho mostrou-se bastante preciso, mesmo a baixas concentrações, com valores de DPR (n = 7) menores que 5 %.

$$\% \text{ DPR} = 2^{1-0,5 \log C} \quad (\text{Equação 11})$$

Sendo: C = Concentração do analito expressa em g g⁻¹

Tabela 20: Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e repetitividade (n = 7) obtidos para os HPAs estudados.

Analito	LD (mg L⁻¹)	LQ (mg L⁻¹)	DPR (%)
Naftaleno	0,015	0,050	0,7
2-metilnaftaleno	0,008	0,025	0,8
1-metilnaftaleno	0,009	0,031	1,3
Bifenil	0,010	0,034	2,1
2-etilnaftaleno	0,007	0,023	1,5
1-etilnaftaleno	0,013	0,044	1,6
2,6-dimetilnaftaleno	0,013	0,045	3,1
1,7-dimetilnaftaleno	0,010	0,035	2,5
1,6-dimetilnaftaleno	0,011	0,036	2,3
2,3-dimetilnaftaleno	0,010	0,034	2,7
1,5-dimetilnaftaleno	0,010	0,032	2,4
Acenaftileno	0,007	0,024	1,7
1,2-dimetilnaftaleno	0,009	0,029	1,9
1,8-dimetilnaftaleno	0,008	0,025	1,8
Acenafteno	0,008	0,027	1,6
Fluoreno	0,010	0,033	1,8
Dibenzotiofeno	0,008	0,027	1,9
Fenantreno	0,005	0,018	0,4
Antraceno	0,007	0,022	1,6
1-metilantraceno	0,008	0,027	1,7
1-metilfenantreno	0,008	0,027	1,9
9-metilantraceno	0,006	0,021	1,6
Fluoranteno	0,007	0,024	0,3
Pireno	0,005	0,016	0,3
2-metilfluoranteno	0,010	0,035	2,1
Reteno	0,007	0,024	1,2
1-metilpireno	0,007	0,024	1,6
Benzo(c)fenantreno	0,009	0,030	1,6
Benzo(a)antraceno	0,010	0,032	0,9
Criseno	0,008	0,026	0,7
6-metilcriseno	0,010	0,032	2,8
Benzo(b)fluoranteno	0,011	0,037	1,0
Benzo(k)fluoranteno	0,010	0,034	1,6
Benzo(e)pireno	0,009	0,030	0,8
Benzo(a)pireno	0,012	0,041	1,2
Perileno	0,008	0,027	1,8
Indeno(1,2,3-cd)fluoranteno	0,008	0,028	1,1
Dibenz(a,h)antraceno	0,006	0,021	1,5
Benzo(b)criseno	0,010	0,034	3,4
Benzo(ghi)perileno	0,010	0,034	1,4

: 16 HPAs prioritários

4.2.8. Determinação de HPAs em amostras de sedimento do rio Paraibuna

A metodologia otimizada foi então aplicada para a determinação de HPAs nas amostras de sedimento do rio Paraibuna, extraíndo 10 g de sedimento seco de cada amostra, em duplítica. Porém, as concentrações obtidas foram abaixo do limite de quantificação estabelecido, sendo necessário alterar a quantidade de amostra extraída para 20 g.

As concentrações individuais de HPAs, em ng g^{-1} peso seco, juntamente com os valores de desvio padrão relativo (DPR), calculados para as amostras encontram-se nas Tabelas 21, 22 e 23. Na Figura 29 estão os cromatogramas obtidos para as amostras P8, P11, P15 e P16 onde encontram-se destacados os 15 HPAs prioritários estudados.

Na Tabela 24 encontram-se as faixas de concentração de cada HPA quantificado nas amostras de sedimento do rio Paraibuna, equanto que, na Figura 30, está representada de maneira comparativa a soma das concentrações de HPAs totais e dos HPAs prioritários. Vale ressaltar que no presente trabalho, a soma das concentrações de HPAs totais refere-se à soma das concentrações dos 41 HPAs estudados, e a soma das concentrações de HPAs prioritários refere-se à soma das concentrações dos 15 HPAs prioritários listados pela EPA, com exceção do naftaleno.

Tabela 21: Concentrações de HPAs, em ng g^{-1} peso seco, encontradas nas amostras de sedimento P1, P2, P3, P4 e P5 do rio Paraíba.

Analito	P1		P2		P3		P4		P5	
	C (ng g^{-1})	DPR (%)								
2-metilnaftaleno	5,28	5	nd	-	< LQ	-	< LQ	-	< LQ	-
1-metilnaftaleno	3,20	11	nd	-	nd	-	0,62	12	nd	-
Bifenil	< LQ	-	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-
2-etilnaftaleno	nd	-								
2,6-dimetilnaftaleno	nd	-								
1,7 + 1,3-dimetilnaftaleno	nd	-								
1,6-dimetilnaftaleno	nd	-								
2,3 + 1,4-dimetilnaftaleno	nd	-								
1,5-dimetilnaftaleno	< LQ	-								
Acenaftileno	nd	-								
1,2-dimetilnaftaleno	nd	-								
1,8-dimetilnaftaleno	nd	-								
Acenafteno	2,91	3	3,10	7	ND	-	2,84	3	3,03	2
Fluoreno	nd	-								
Dibenzotiofeno	nd	-								
Fenantreno	1,80	9	2,07	21	nd	-	nd	-	2,61	14
Antraceno	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	3,47	6
1-metilantraceno	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	< LQ	-
1-metilfenantreno	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	< LQ	-
9-metilantraceno	nd	-								
Fluoranteno	4,83	3	8,37	21	4,88	2	5,30	1	8,75	14
Pireno	6,22	8	5,02	27	2,45	2	3,26	11	6,36	13
2-metilfluoranteno	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	4,04	4
Reteno	< LQ	-	nd	-	nd	-	< LQ	-	3,27	12
1-metilpireno	3,69	1	4,41	1	nd	-	nd	-	5,19	3
Benzo(c)fenantreno	nd	-								
Benzo(a)antraceno	nd	-	< LQ	-	nd	-	nd	-	< LQ	-
Criseno	< LQ	-	2,99	23	< LQ	-	< LQ	-	3,81	16
6-metilcriseno	nd	-								
Benzo(b)fluoranteno	nd	-	3,91	22	< LQ	-	nd	-	4,16	20
Benzo(k) + Benzo(j)fluoranteno	nd	-	< LQ	-	< LQ	-	nd	-	< LQ	-
Benzo(e)pireno	nd	-	< LQ	-	< LQ	-	nd	-	3,79	19
Benzo(a)pireno	nd	-	< LQ	-	< LQ	-	nd	-	< LQ	-
Perileno	8,14	12	8,48	12	3,06	3	4,69	18	7,66	15
Indeno(1,2,3-cd)fluoranteno	nd	-								
Dibenz(a,h)antraceno	nd	-								
Benzo(b)criseno	nd	-								
Benzo(ghi)perileno	< LQ	-	nd	-	< LQ	-	nd	-	nd	-
Σ HPAs totais	36,07		38,35		10,40		16,71		56,13	
Σ HPAs prioritários	15,76		25,46		7,34		11,40		32,18	

nd: Valores menores que o LD ou iguais a zero; < LQ: Valores entre LD e LQ.

■ : HPAs prioritários.

Tabela 22: Concentrações de HPAs, em ng g^{-1} peso seco, encontradas nas amostras de sedimento P6, P7, P8, P9 e P10 do rio Paraíba.

Analito	P6		P7		P8		P9		P10	
	C (ng g^{-1})	DPR (%)								
2-metilnaftaleno	< LQ	-	2,72	13	3,92	4	3,45	-	7,70	4
1-metilnaftaleno	0,62	9	< LQ	-	< LQ	-	< LQ	-	4,61	4
Bifenil	nd	-	< LQ	-						
2-etilnaftaleno	nd	-	nd	-	< LQ	-	nd	-	< LQ	-
2,6-dimetilnaftaleno	nd	-	nd	-	< LQ	-	nd	-	< LQ	-
1,7 + 1,3-dimetilnaftaleno	nd	-	nd	-	< LQ	-	nd	-	< LQ	-
1,6-dimetilnaftaleno	< LQ	-	< LQ	-	< LQ	-	nd	-	5,33	4
2,3 + 1,4-dimetilnaftaleno	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	< LQ	-
1,5-dimetilnaftaleno	< LQ	-	< LQ	-	3,22	2	< LQ	-	3,73	2
Acenaftileno	nd	-								
1,2-dimetilnaftaleno	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	< LQ	-
1,8-dimetilnaftaleno	nd	-								
Acenafteno	nd	-	2,93	1	3,58	7	3,12	1	3,43	1
Fluoreno	nd	-	nd	-	< LQ	-	nd	-	< LQ	-
Dibenzotiofeno	nd	-								
Fenantreno	2,55	3	3,86	1	11,77	10	5,14	1	7,84	6
Antraceno	nd	-	3,08	5	4,73	15	3,51	16	nd	-
1-metilantraceno	< LQ	-	< LQ	-	4,79	11	< LQ	-	8,45	10
1-metilfenantreno	< LQ	-	< LQ	-	3,36	10	< LQ	-	5,47	7
9-metilantraceno	nd	-								
Fluoranteno	7,65	9	9,81	7	23,95	4	14,82	12	11,10	11
Pireno	5,66	3	4,94	1	16,01	3	9,48	9	10,11	12
2-metilfluoranteno	nd	-	3,65	3	4,67	3	4,00	8	3,89	3
Reteno	2,85	4	3,90	17	3,54	17	6,81	6	3,67	11
1-metilpireno	5,17	2	5,35	10	6,34	2	5,24	3	5,41	2
Benzo(c)fenantreno	nd	-								
Benzo(a)antraceno	nd	-	< LQ	-	6,30	2	< LQ	0	< LQ	-
Criseno	3,16	-	4,81	4	8,81	1	5,56	10	5,04	11
6-metilcriseno	< LQ	-								
Benzo(b)fluoranteno	< LQ	-	4,69	1	8,44	7	6,45	13	4,42	19
Benzo(k) + Benzo(j)fluoranteno	< LQ	-	< LQ	-	4,71	2	3,56	4	< LQ	-
Benzo(e)pireno	3,12	6	4,43	3	7,97	3	5,73	17	4,18	15
Benzo(a)pireno	< LQ	-	< LQ	-	6,91	2	< LQ	-	< LQ	-
Perileno	4,01	7	6,00	2	11,23	5	12,65	16	2,97	7
Indeno(1,2,3-cd)fluoranteno	3,46	3	4,26	7	6,58	-	4,90	5	3,33	19
Dibenz(a,h)antraceno	nd	-	nd	-	nd	-	3,63	5	nd	-
Benzo(b)criseno	nd	-	nd	-	3,60	4	3,43	4	< LQ	-
Benzo(ghi)perileno	nd	-	5,39	8	7,72	7	5,99	4	nd	-
Σ HPAs totais	38,24		69,82		162,16		107,47		100,67	
Σ HPAs prioritários	22,48		43,76		109,52		66,15		45,26	

nd: Valores menores que o LD ou iguais a zero; < LQ: Valores entre LD e LQ.

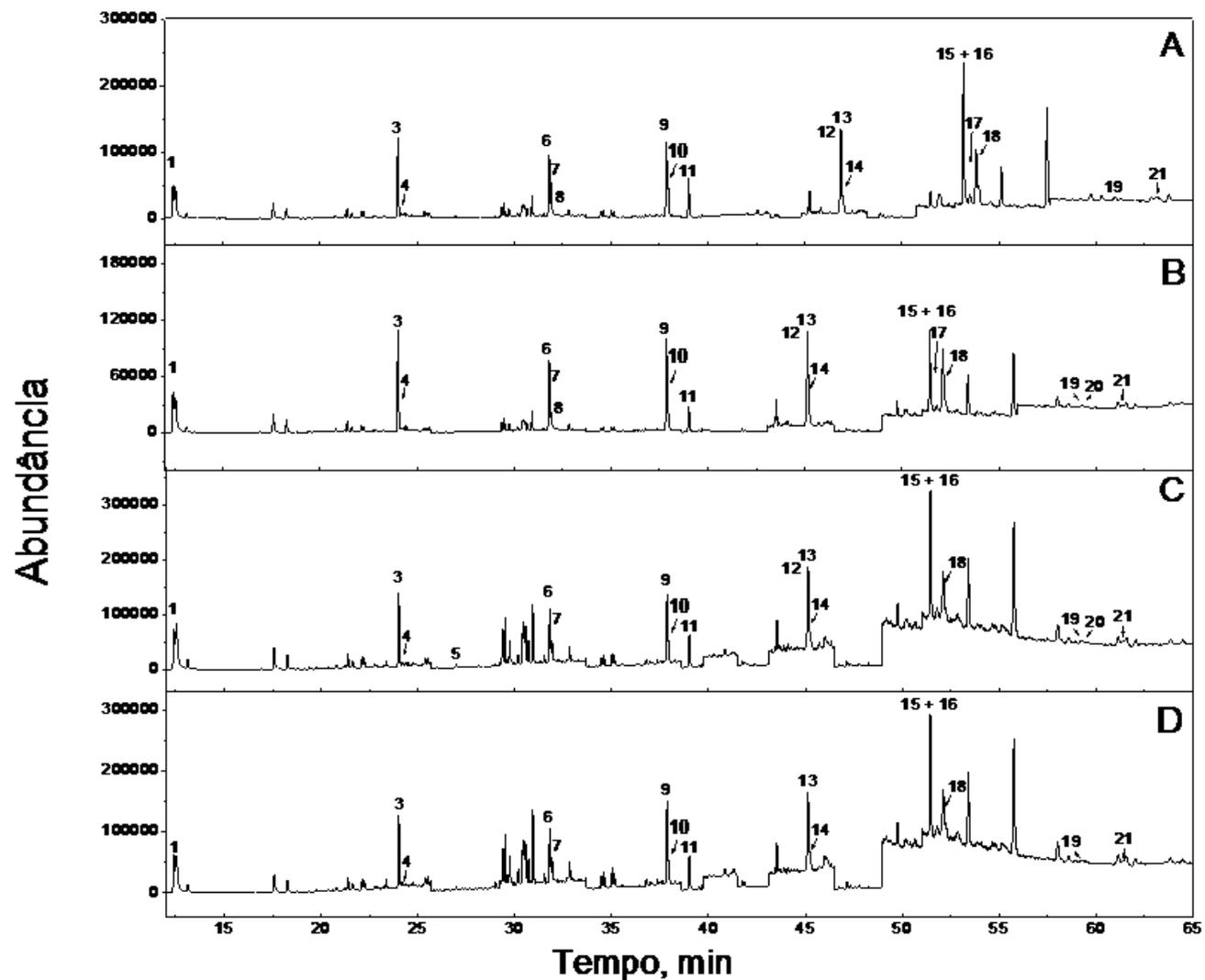
: HPAs prioritários.

Tabela 23: Concentrações de HPAs, em ng g^{-1} peso seco, encontradas nas amostras de sedimento P11, P12, P13, P14, P15 e P16 do rio Paraíba.

Analito	P11		P12		P13		P14		P15		P16	
	C (ng g^{-1})	DPR (%)										
2-metilnaftaleno	4,86	6	2,59	11	6,34	13	6,05	2	11,78	11	11,32	9
1-metilnaftaleno	< LQ	-	< LQ	-	3,22	4	3,40	3	6,67	11	6,56	10
Bifenil	< LQ	-										
2-etilnaftaleno	nd	-	< LQ	-	nd	-	< LQ	-	< LQ	-	< LQ	-
2,6-dimetilnaftaleno	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	< LQ	-	< LQ	-
1,7 + 1,3-dimetilnaftaleno	nd	-	< LQ	-	nd	-	< LQ	-	< LQ	-	< LQ	-
1,6-dimetilnaftaleno	< LQ	-	4,40	9	< LQ	-	< LQ	-	4,77	8	4,90	-
2,3 + 1,4-dimetilnaftaleno	nd	-	< LQ	-	ND	-	< LQ	-	< LQ	-	< LQ	-
1,5-dimetilnaftaleno	< LQ	-	3,47	3	3,27	2	3,33	1	3,96	6	4,16	3
Acenaftileno	nd	-										
1,2-dimetilnaftaleno	nd	-	< LQ	-	nd	-	nd	-	< LQ	-	< LQ	-
1,8-dimetilnaftaleno	nd	-										
Acenafteno	3,65	1	3,38	4	3,09	2	3,12	1	3,59	1	3,64	3
Fluoreno	< LQ	-	3,42	11	< LQ	-						
Dibenzotiofeno	nd	-										
Fenantreno	11,07	5	16,97	11	7,93	7	6,42	2	16,24	4	14,09	7
Antraceno	5,37	1	3,49	8	3,26	2	3,12	4	4,44	21	ND	-
1-metilantraceno	3,84	12	9,35	5	4,45	1	5,23	2	13,40	11	14,35	1
1-metilfenantreno	2,74	4	6,38	7	3,45	1	3,70	1	9,07	7	9,18	2
9-metilantraceno	nd	-										
Fluoranteno	38,58	9	35,97	13	15,15	16	12,34	9	28,62	17	19,72	6
Pireno	28,61	8	22,46	8	14,53	12	13,57	3	31,82	15	23,13	5
2-metilfluoranteno	5,31	2	4,96	11	3,92	10	3,64	1	5,01	18	4,46	3
Reteno	3,68	7	5,08	6	2,80	7	4,75	2	9,11	12	7,96	2
1-metilpireno	6,24	4	6,45	9	5,21	2	4,80	2	6,80	1	6,66	1
Benzo(c)fenantreno	nd	-										
Benzo(a)antraceno	17,42	11	5,81	12	< LQ	-	< LQ	-	9,19	27	< LQ	-
Criseno	15,28	9	11,70	9	6,71	9	5,71	6	11,37	6	9,36	4
6-metilcriseno	< LQ	-	3,43	1	3,34	3						
Benzo(b)fluoranteno	16,53	4	9,27	11	7,13	10	5,35	2	12,09	16	6,85	1
Benzo(k) + Benzo(j)fluoranteno	7,05	11	4,58	2	3,82	15	< LQ	-	4,94	21	3,70	3
Benzo(e)pireno	11,59	3	7,67	7	5,71	14	5,43	4	10,36	11	7,46	3
Benzo(a)pireno	14,49	9	5,95	4	5,80	10	nd	-	nd	-	nd	-
Perileno	7,95	12	10,24	3	8,15	10	6,34	1	10,30	10	8,65	3
Indeno(1,2,3-cd)fluoranteno	12,17	6	6,47	2	4,81	13	4,26	-	7,76	14	5,27	4
Dibenz(a,h)antraceno	5,13	11	3,70	8	3,63	11	nd	-	4,35	15	nd	-
Benzo(b)criseno	5,04	8	nd	-	3,49	8	< LQ	-	3,99	18	nd	-
Benzo(ghi)perileno	12,21	3	7,62	2	5,95	11	5,19	3	9,88	13	7,19	1
Σ HPAs totais	238,81		197,96		131,81		105,75		246,36		181,95	
Σ HPAs prioritários	187,56		137,37		81,80		59,08		147,70		92,94	

nd: Valores menores que o LD ou iguais a zero; < LQ: Valores entre LD e LQ.

: HPAs prioritários.



Pico	Analito
1	Naftaleno-d8
2	Acenaftileno
3	Acenafteno-d10
4	Acenafteno
5	Fluoreno
6	Fenantreno-d10
7	Fenantreno
8	Antraceno
9	Fluoranteno-d10
10	Fluoranteno
11	Pireno
12	Benzo(a)antraceno
13	Criseno-d12
14	Criseno
15	Benzo(b)fluoranteno
16	Benzo(k)+Benzo(j)fluoranteno
17	Benzo(a)pireno
18	Perileno-d12
19	Indeno(1,2,3-cd)fluoranteno
20	Dibenz(a,h)antraceno
21	Benzo(ghi)perileno

Figura 29: Cromatogramas obtidos para amostras de sedimento do rio Paraíba: (A) amostra P8, (B) amostra P11, (C) amostra P15 e (D) amostra P16.

Tabela 24: Faixa de concentração dos HPAs, em ng g^{-1} peso seco, quantificados nas amostras de sedimento do rio Paraibuna.

Analito	Faixa de concentração
2-metilnaftaleno	2,59 a 11,78 ng g^{-1}
1-metilnaftaleno	0,62 a 6,67 ng g^{-1}
Bifenil*	-
2-etilnaftaleno*	-
2,6-dimetilnaftaleno*	-
1,7 + 1,3-dimetilnaftaleno*	-
1,6-dimetilnaftaleno	4,40 a 5,33 ng g^{-1}
2,3 + 1,4-dimetilnaftaleno*	-
1,5-dimetilnaftaleno	3,22 a 4,16 ng g^{-1}
Acenaftileno*	-
1,2-dimetilnaftaleno*	-
1,8-dimetilnaftaleno*	-
Acenafteno	2,84 a 3,65 ng g^{-1}
Fluoreno	3,42 ng g^{-1}
Dibenzotiofeno *	-
Fenantreno	1,80 a 16,97 ng g^{-1}
Antraceno	3,08 a 5,37 ng g^{-1}
1-metilantraceno	3,84 a 14,35 ng g^{-1}
1-metilfenantreno	2,74 a 9,18 ng g^{-1}
9-metilantraceno	-
Fluoranteno	4,83 a 38,58 ng g^{-1}
Pireno	2,45 a 31,82 ng g^{-1}
2-metilfluoranteno	3,64 a 5,31 ng g^{-1}
Reteno	2,80 a 9,11 ng g^{-1}
1-metilpireno	3,69 a 6,80 ng g^{-1}
Benzo(c)fenantreno*	-
Benzo(a)antraceno	5,81 a 17,42 ng g^{-1}
Criseno	2,99 a 15,28 ng g^{-1}
6-metilcriseno	3,34 a 3,43 ng g^{-1}
Benzo(b)fluoranteno	3,91 a 16,53 ng g^{-1}
Benzo(k) + Benzo(j)fluoranteno	3,56 a 7,05 ng g^{-1}
Benzo(e)pireno	3,12 a 11,59 ng g^{-1}
Benzo(a)pireno	5,80 a 14,49 ng g^{-1}
Perileno	2,97 a 12,65 ng g^{-1}
Indeno(1,2,3-cd)fluoranteno	3,33 a 12,17 ng g^{-1}
Dibenz(a,h)antraceno	3,63 a 5,13 ng g^{-1}
Benzo(b)criseno	3,43 a 5,04 ng g^{-1}
Benzo(ghi)perileno	5,19 a 12,21 ng g^{-1}

*Analitos cujos valores de concentração foram iguais a zero ou menores que o LD ou LQ.

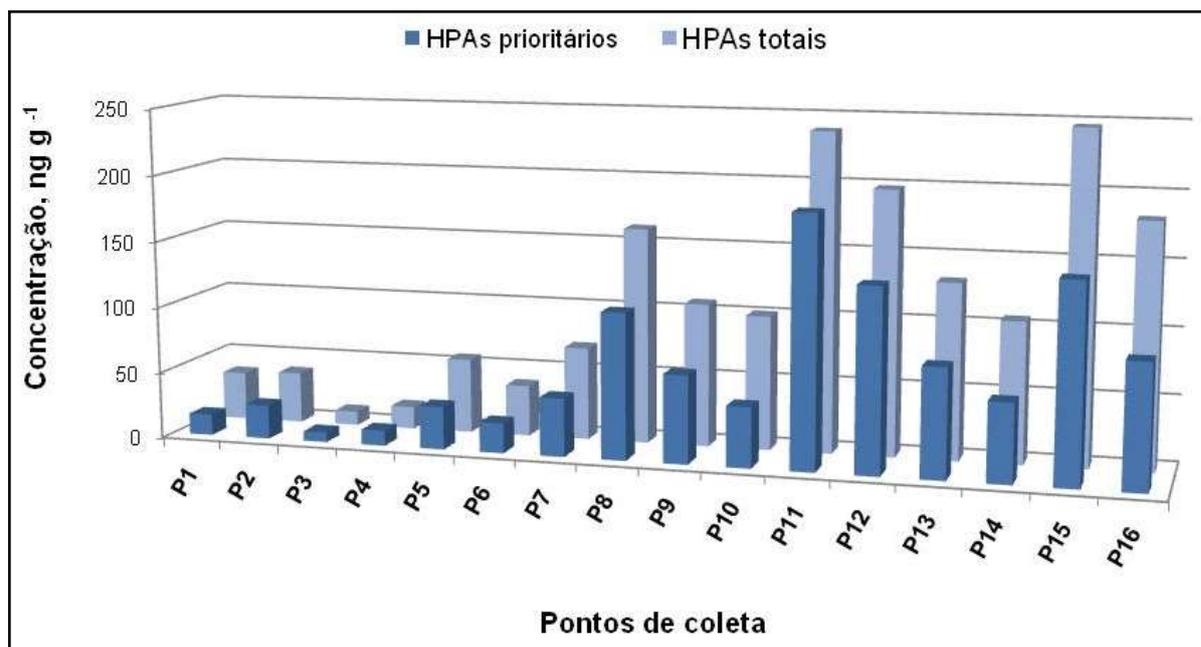


Figura 30: Concentrações de HPAs totais e dos HPAs prioritários encontradas nos sedimentos do rio Paraibuna.

Dentre os compostos estudados, observou-se que o acenaftileno, dibenzotiofeno, 1,8-dimetilnaftaleno, 9-metilantraceno e benzo(c)fenantreno não foram detectados nas amostras de sedimento analisadas. Alguns HPAs como o bifenil e derivados do naftaleno, dentre eles o 2-etilnaftaleno, 2,6-dimetilnaftaleno, 1,7 + 1,3-dimetilnaftaleno, 2,3 + 1,4-dimetilnaftaleno e 1,2-dimetilnaftaleno, não foram quantificados, uma vez que em algumas amostras não foram detectados e em outras, suas concentrações foram menores que o limite de quantificação.

O analito de menor ocorrência foi o fluoreno, o qual foi detectado em sete amostras, porém foi quantificado apenas na amostra P15. O benzo(a)antraceno e o benzo(a)pireno foram quantificados em quatro amostras, apesar de terem sido detectados em oito e seis amostras, respectivamente.

Por outro lado, fluoranteno, pireno e perileno, foram os HPAs de maior ocorrência, sendo quantificados em todas as amostras. Fluoranteno e pireno foram também os compostos que apresentaram as maiores concentrações, cujos valores máximos foram 38,58 ng g⁻¹ peso seco (P11) e 31,82 ng g⁻¹ peso seco (P15), respectivamente. Já o acenafteno, fenantreno e 1-metilpireno foram quantificados em 14 das 16 amostras analisadas, enquanto que o reteno, que é de origem biogênica, está presente em 11 amostras.

As concentrações de HPAs totais variaram de 10,40 ng g⁻¹ peso seco na amostra P3 a 246,36 ng g⁻¹ peso seco na amostra P15, enquanto que, as concentrações de HPAs prioritários

variaram de 7,34 ng g⁻¹ peso seco na amostra P3 a 187,56 ng g⁻¹ peso seco na amostra P11. Na Tabela 25 encontram-se as faixas de concentração de HPAs totais encontrados nos sedimentos do rio Paraíba e em sedimentos de diferentes ecossistemas aquáticos localizados no Brasil e em outros países.

Tabela 25: Níveis de concentração de HPAs totais encontrados em sedimentos de ecossistemas aquáticos localizados em diferentes países.

Local	Faixa de concentração	Número HPAs ^a	Referência
Rio Paraíba, MG, Brasil	10,40 a 246,36 ng g⁻¹	28^b	Presente trabalho
Rio Kuala Selangor, Malásia	563 a 1037 ng g ⁻¹	26	MASOOD <i>et al.</i> , 2014
Rio Shenzhen, Shenzhen, China	1028 a 1120 ng g ⁻¹	16	DENG <i>et al.</i> , 2014
Rio Calabar, Delta do Níger, Níger, Nigeria	1670 a 20100 ng g ⁻¹	28	OYO-ITA <i>et al.</i> , 2013
Rio Danúbio, Venek, Hungria	8,3 a 1202,5 ng g ⁻¹	16	NAGY <i>et al.</i> , 2013
Rio Paraíba do Sul, e estuário RJ, Brasil	87,10 a 9344,29 ng g ⁻¹	16	MAIOLI <i>et al.</i> , 2010
Rio Shinano, Niigata, Japão	160 a 3530 ng g ⁻¹	20	HORI <i>et al.</i> , 2009
Rios Cocó e Ceará, CE, Brasil	96,4 a 2234,76 ng g ⁻¹	16	CAVALCANTE <i>et al.</i> , 2008
Lago Michigan, Estados Unidos	213 a 1291 ng g ⁻¹	14	HUANG <i>et al.</i> , 2014
Lago Manzal, Egito	246 a 9910 ng g ⁻¹	39	BARAKAT <i>et al.</i> , 2013
Canal de São Sebastião, SP, Brasil	5,2 a 370 ng g ⁻¹	21 + alquilados ^c	SILVA e BÍCEGO, 2010
Baía de Guanabara, RJ, Brasil	77 a 7751 ng g ⁻¹	16	SILVA <i>et al.</i> , 2007
Estuários de Santos e São Vicente, SP, Brasil	22,6 a 68630 ng g ⁻¹	19 + alquilados ^d	BÍCEGO <i>et al.</i> ; 2006
Estuário da Lagoa de Patos, RS, Brasil	37,7 a 11779,9 ng g ⁻¹	23	MEDEIROS <i>et al.</i> , 2005

^a total de HPAs utilizados para o cálculo da somatória;

^b total de HPAs quantificados no presente trabalho;

^c Σ metilnaftalenos, Σ dimetilnaftalenos, Σ trimetilnaftalenos e Σ metilfenantrenos;

^d Σ alquil-naftalenos, Σ alquil-fenantrenos e Σ alquil-dibenzotiofenos.

Nota-se que os sedimentos do rio Paraibuna apresentaram concentrações menores que as encontradas nos sedimentos dos rios Kuala Selangor (Malásia), Shenzhen (China) e Calabar (Nigéria), apesar das diferenças existentes entre os HPAs utilizados por cada autor para a obtenção do somatório de HPAs totais. Com relação aos rios localizados no Brasil, observa-se que as concentrações máximas encontradas nos rios Cocó e Ceará (Ceará), calculadas pelo somatório dos 16 HPAs prioritários, foram bem maiores que a faixa de concentração de HPAs (totais e prioritários) obtida para o rio Paraibuna. O mesmo é observado quando comparadas as concentrações encontradas no rio Paraíba do Sul e sua região estuária, o qual faz parte da bacia do rio Paraíba do Sul, juntamente com o Paraibuna.

A fim de avaliar se há uma correlação entre as concentrações de HPAs totais, HPAs prioritários, dados de granulometria e o teor de carbono orgânico total, realizou-se uma análise de correlação de Spearman, cujos valores encontram-se na Tabela 26.

Tabela 26: Análise de correlação de Spearman entre HPAs totais, HPAs prioritários, dados de granulometria e % COT para amostras de sedimento do rio Paraibuna.

	HPAs totais	HPAs prioritários	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	Silte + argila	% COT
HPAs totais	1,000							
HPAs prioritários	0,994*	1,000						
Areia grossa	-0,441	-0,471	1,000					
Areia fina	0,0059	0,0457	-0,637*	1,000				
Silte	0,631*	0,611*	-0,349	-0,335	1,000			
Argila	0,621*	0,612*	-0,395	-0,258	0,827*	1,000		
Silte + argila	0,669*	0,649*	-0,398	-0,267	0,891*	0,970*	1,000	
% COT	0,803*	0,797*	-0,535	-0,102	0,882*	0,870*	0,918*	1,000

*Correlação significativa ao nível de confiança de 0,05.

Os teores de carbono orgânico total (COT), de silte + argila, silte e argila apresentaram correlações positivas e significativas com as concentrações de HPAs totais e HPAs prioritários. Estes resultados indicam que quanto maiores os teores de COT, silte e argila presentes no sedimento, maior é a sua capacidade de retenção dos HPAs. Sendo que, a maior correlação entre o % COT e ambas as concentrações de HPAs pode ser justificada pelo fato dos HPAs encontrarem-se adsorvidos pela matéria orgânica presente no sedimento.

Os valores de correlações das concentrações de HPAs totais e HPAs prioritários com os teores de silte e argila individuais foram próximos, porém, os mesmos foram menores que as correlações obtidas entre os HPAs e silte + argila.

Apesar de não serem significativas, as correlações negativas entre os teores de areias e as concentrações de HPAs demonstram um comportamento inverso ao observado com silte e argila, ou seja, maior teor de areia reflete em uma menor capacidade do sedimento para acumular poluentes.

4.2.8.1. Avaliação da distribuição espacial de HPAs totais nos sedimentos do rio Paraibuna

Como os pontos de coleta foram ordenados de acordo com o curso do rio Paraibuna, pode-se dizer que o ponto P1 é o mais à montante e o P16 o mais à jusante. Assim, de uma maneira geral, notou-se uma tendência no aumento das concentrações dos HPAs à medida que os pontos de coleta se distanciaram da montante do rio. Este aumento foi notável a partir da região central da cidade, ou seja, do ponto P8 em diante, sendo que este aumento pode ser devido à localização dos pontos aliado a um fator acumulativo.

Uma possível justificativa para este comportamento é o fato de que os HPAs que se encontram na fração solúvel ou no material em suspensão nas águas do rio ou ainda, depositados no leito, estão sujeitos a serem levados pela correnteza podendo depositar-se em regiões distantes do local da sua introdução no rio. Logo, este fenômeno pode ocasionar um gradiente de concentração ao longo do seu curso, resultando em maiores concentrações destes compostos em pontos mais distantes de sua origem.

A fim de avaliar a distribuição de HPAs totais e similaridades nas amostras de sedimento do rio Paraibuna, foi realizada uma análise de agrupamento utilizando os dados de HPAs totais, % COT e silte + argila, uma vez que estes apresentaram as correlações mais significativas, cujo dendograma está apresentado na Figura 31.

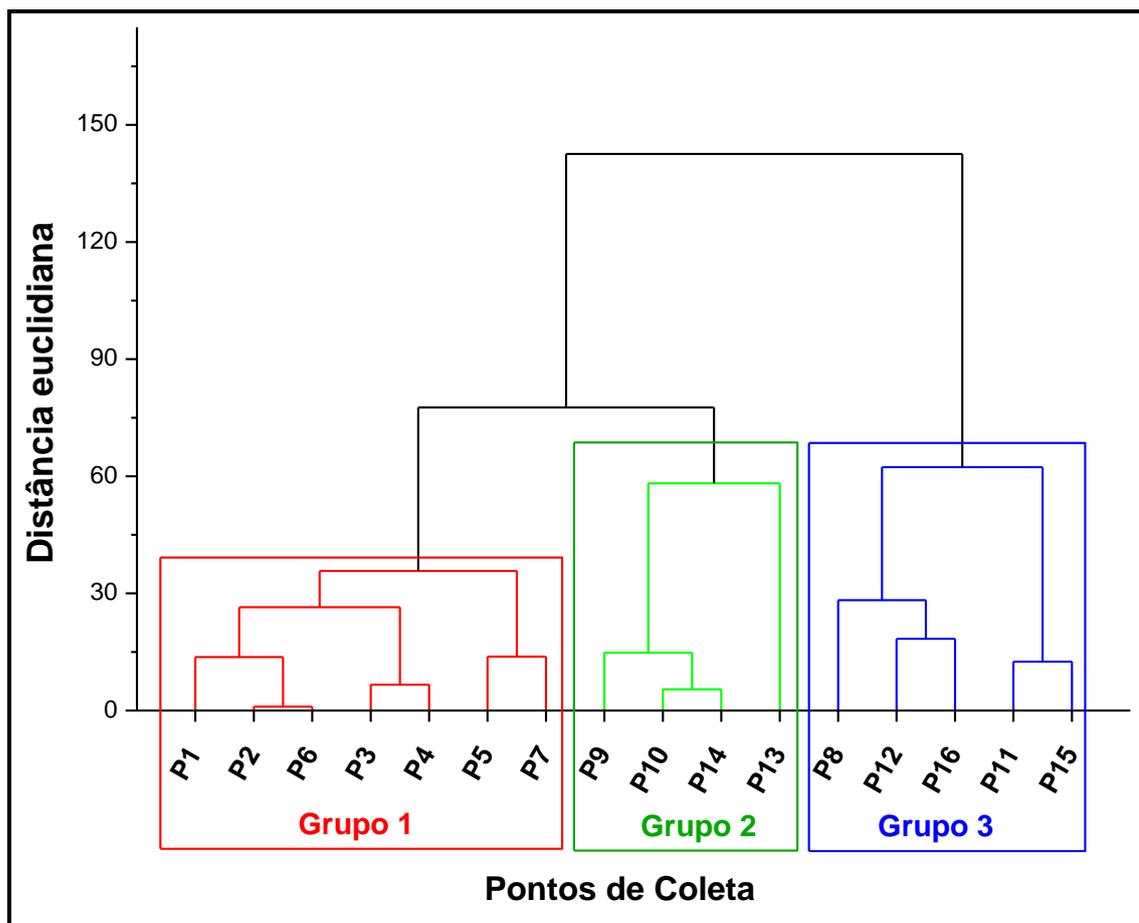


Figura 31: Dendrograma das amostras de sedimento do rio Paraibuna obtido com os dados de HPAs totais, % COT e silte + argila.

Nota-se no dendrograma que as amostras foram divididas em 3 grupos principais e este agrupamento foi influenciado, principalmente, pela concentração de HPAs totais. No Grupo 1 encontram-se as amostras com menores concentrações de HPAs totais e no Grupo 3 as amostras com maiores concentrações.

O Grupo 1 englobou todas as amostras cujos pontos de coleta se localizam mais próximos à montante do rio Paraibuna. Os pontos das amostras P1 (Chapéu D'Uvas), P2 (Dias Tavares) e P3 (Distrito Industrial) situam-se no extremo norte do município, numa região de baixa densidade demográfica. É interessante ressaltar que estas três amostras foram coletadas lançando a draga de Petersen da margem do rio Paribuna. Já as amostras P4 e P6, apesar de terem sido coletadas de cima de pontes, o tráfego de veículos sobre estas é bem menor, se comparado com os demais pontos de coleta (P5 e P7 em diante).

As amostras P3 e P4, foram aquelas que apresentaram menores concentrações de HPAs totais cujos valores foram $10,40 \text{ ng g}^{-1}$ peso seco e $16,71 \text{ ng g}^{-1}$ peso seco,

respectivamente. A amostra P3 foi coletada próximo à Br-040 e à linha férrea, no bairro Distrito Industrial, onde localizam-se principalmente indústrias, não havendo em sua proximidade muitas residências. A coleta foi realizada em frente à estação de tratamento de esgoto (ETE) Barreira do Triunfo, que apesar de atender ao bairro Barreira do Triunfo e adjacências, incluindo uma importante fábrica de caminhões, é responsável por menos de 1 % do esgoto tratado de Juiz de Fora (SEPLAG, 2010). Já o ponto P4 foi coletado em área residencial, porém próximo a algumas indústrias e à linha férrea. Justamente estes dois pontos são aqueles que também apresentaram menores teores de silte + argila e de carbono orgânico total, o que pode resultar em uma baixa capacidade de retenção de HPAs, justificando as menores concentrações destes.

As amostras P1, P2 e P6 apresentaram concentrações de HPAs totais muito semelhantes. A amostra P1 foi coletada próximo à represa de Chapéu D'Uvas, em uma área rural, distante do centro urbano, destinada basicamente a atividades agropecuárias. Apesar de ser uma área com baixa intervenção humana, o tipo de sedimento, composto por 26 % de silte + argila, juntamente com um teor de carbono orgânico significativo (1,06 %), podem contribuir para o acúmulo de poluentes. Dias Tavares (P2) também se localiza distante do centro urbano, porém com maior tráfego veicular, devido à presença do Porto Seco de Juiz de Fora, além da estação ferroviária de uma empresa de logística responsável por controlar a Malha Sudeste da Rede Ferroviária Federal. A amostra P6 foi coletada em local mais próximo do centro urbano, em uma ponte de acesso à Mata do Krambeck, a qual é uma área de proteção ambiental, cujo tráfego de veículos sobre esta é pequeno.

Dentro do Grupo 1, destacam-se ainda as amostras P5 e P7, que foram as que apresentaram maiores concentrações de HPAs totais neste grupo, cujos valores foram 56,13 ng g^{-1} peso seco e 69,82 ng g^{-1} peso seco, respectivamente. A amostra P5 foi coletada no bairro Barbosa Lage, próximo à ponte de acesso à principal ETE em operação em Juiz de Fora. De acordo com a SEPLAG (2010), a área de abrangência da ETE Barbosa Lage vai desde o bairro Ponte Preta até Barbosa Lage, representando 14% do esgoto da cidade. Vale ressaltar que apenas as ETES Barreira do Triunfo e Barbosa Lage estavam em funcionamento até a data da coleta das amostras para o presente estudo, totalizando cerca de 15 % do esgoto sendo coletado e o restante lançado diretamente no rio Paraibuna e seus afluentes.

O ponto de coleta da amostra P7, por sua vez, localiza-se numa região mais central, próximo ao local onde o córrego São Pedro deságua no rio Paraibuna. Esta foi coletada de cima de uma ponte com alto tráfego de veículos, o que, aliado à proximidade com o córrego,

pode ser uma justificativa para uma maior concentração de HPAs totais dentre as amostras do Grupo 1.

Nos Grupos 2 e 3 estão as amostras cujos locais de coleta encontram-se principalmente no centro de Juiz de Fora, região caracterizada por um intenso tráfego veicular e alta densidade demográfica. Nesta região localizam-se principais afluentes do rio Paraibuna dentro da malha urbana, que introduzem neste uma grande quantidade de esgoto doméstico e resíduos sólidos. De acordo com a CESAMA (2001), entre os pontos P8 (Manoel Honório) e P11 (Poço Rico 1), há uma sensível elevação do fundo do rio, agravada pela decantação de descargas sólidas, provenientes do córrego Matirumbide e do Ribeirão do Yung, que deságuam na margem esquerda do Paraibuna próximo aos pontos P8 e P10, respectivamente.

Apesar de valores distintos de teor de silte + argila e COT, as amostras P9, P10, P13 e P14 foram agrupadas no Grupo 2, uma vez que apresentaram concentrações de HPAs totais entre 100,67 ng g⁻¹ peso seco (P10) e 131,81 ng g⁻¹ peso seco (P13). O que pode ter influenciado na maior concentração de HPAs totais na amostra P13 foram os altos teores de silte + argila (67 %) e COT (3,47 %). As amostras P9 e P10 foram coletadas de cima de uma ponte com tráfego veicular não muito intenso e de cima de uma passarela, respectivamente, porém ambas ligam os dois lados da Av. Brasil, importante via de Juiz de Fora que interliga a região Norte ao Sul/Sudeste da cidade. Já a amostra P13 foi coletada da margem do rio Paraibuna e a P14 de cima de uma ponte, ambas na BR-267, caracterizada por tráfego de carros e caminhões.

No Grupo 3 estão agrupadas as amostras P8, P11, P12, P15 e P16, cujas concentrações de HPAs totais variaram de 162,16 ng g⁻¹ peso seco (P8) e 246,36 ng g⁻¹ peso seco (P15). Além de maiores concentrações de HPAs estas amostras apresentaram teores significativos de silte + argila e COT, podendo estes contribuir para o maior acúmulo de poluentes. O local de coleta da amostra P8 foi de cima da ponte do Manoel Honório, onde se encontra o cruzamento entre as duas avenidas mais importantes de Juiz de Fora: Rio Branco e Brasil. Este ponto caracteriza-se por intenso tráfego veicular, uma vez que é o principal acesso das regiões norte e nordeste ao centro da cidade.

As amostras P11 e P12 também foram coletadas de cima de pontes, ambas no bairro Vila Ideal, sendo que a P11 foi a segunda amostra com maior concentração de HPAs totais. Apesar de ser a amostra com menor % COT do Grupo 3, o que pode ter contribuído para as altas concentrações é o fato deste ponto localizar-se sob uma ponte com intenso tráfego

veicular, após a foz do Ribeirão Yung e próximo à linha férrea, a qual passa sobre o rio Paraibuna.

Assim como a P14, as amostras P15 e P16 também foram coletadas de cima de pontes na BR-267, porém em bairros mais afastados da região central de Juiz de Fora, após o rio Paraibuna ter atravessado praticamente todo o perímetro urbano e ter recebido mais de 90 % de todo o esgoto. A amostra P15 destaca-se por ter apresentado a maior concentração de HPAs dentre as amostras analisadas, além de estar entre as três amostras com os maiores teores de silte + argila e COT. Vale ressaltar que o local de coleta desta localiza-se após a foz do Ribeirão Teixeiras, o qual de acordo com Silva (2011) recebe alta carga de esgoto proveniente dos bairros nos quais se encontra inserido.

Além da influencia da localização dos pontos de coleta na concentração de HPAs, deve-se levar em consideração o transporte destes através de material particulado atmosférico, sendo este um dos principais mecanismos de dispersão de poluentes orgânicos voláteis e semivoláteis no meio ambiente. Assim, uma vez emitidos na atmosfera, os HPAs adsorvidos ao material particulado podem ser transportados por correntes de ar, depositando-se em regiões distantes de sua origem. Desta maneira, a existência de um corredor preferencial de deslocamento de massas de ar que se dirige para o centro urbano da cidade, pode justificar a ocorrência de maiores concentrações de HPAs na região central de Juiz de Fora.

4.2.8.2. Avaliação da distribuição de HPAs prioritários nos sedimentos do rio Paraibuna

As concentrações dos HPAs prioritários encontradas nas amostras de sedimento do rio Paraibuna foram bem menores que as concentrações máximas estabelecidas pela Resolução nº 454/2012 do CONAMA (Tabela 5). Lembrando que os valores orientadores estabelecidos por esta foram baseados em dados da CCME, a qual propõe valores orientadores de referência da qualidade dos sedimentos, Nível 1 da Resolução do CONAMA, e níveis de concentração com prováveis efeitos adversos à biota (PEL), Nível 2 da Resolução do CONAMA. Desta maneira, apesar de detectar a ocorrência de HPAs nos sedimentos do rio Paraibuna, pode-se dizer que

os níveis de concentrações encontrados são relativamente baixos se comparados com os estabelecidos pelo CONAMA.

Assim como foi observado na avaliação dos HPAs totais, as amostras P3 e P4 foram as que apresentaram menores concentrações de HPAs prioritários, com 7,34 e 10,40 ng g⁻¹ peso seco, respectivamente. Da mesma maneira, P11 e P15 também foram as amostras com maiores concentrações, porém neste caso, o maior valor foi encontrado na P11, com 187,56 ng g⁻¹ peso seco, enquanto que na P15 os valor foi de 171,32 ng g⁻¹ peso seco.

Na Figura 32 encontra-se o dendograma obtido ao realizar a análise de agrupamento utilizando os dados de HPAs prioritários, % COT e silte + argila, onde nota-se novamente que as concentrações de HPAs foi o fator que mais influenciou no agrupamento. Porém, nota-se que apesar de não estar no grupo das amostras com maiores concentrações de HPAs prioritários, a amostra P13 se destacou das demais por apresentar os maiores teores de silte + argila e carbono orgânico total.

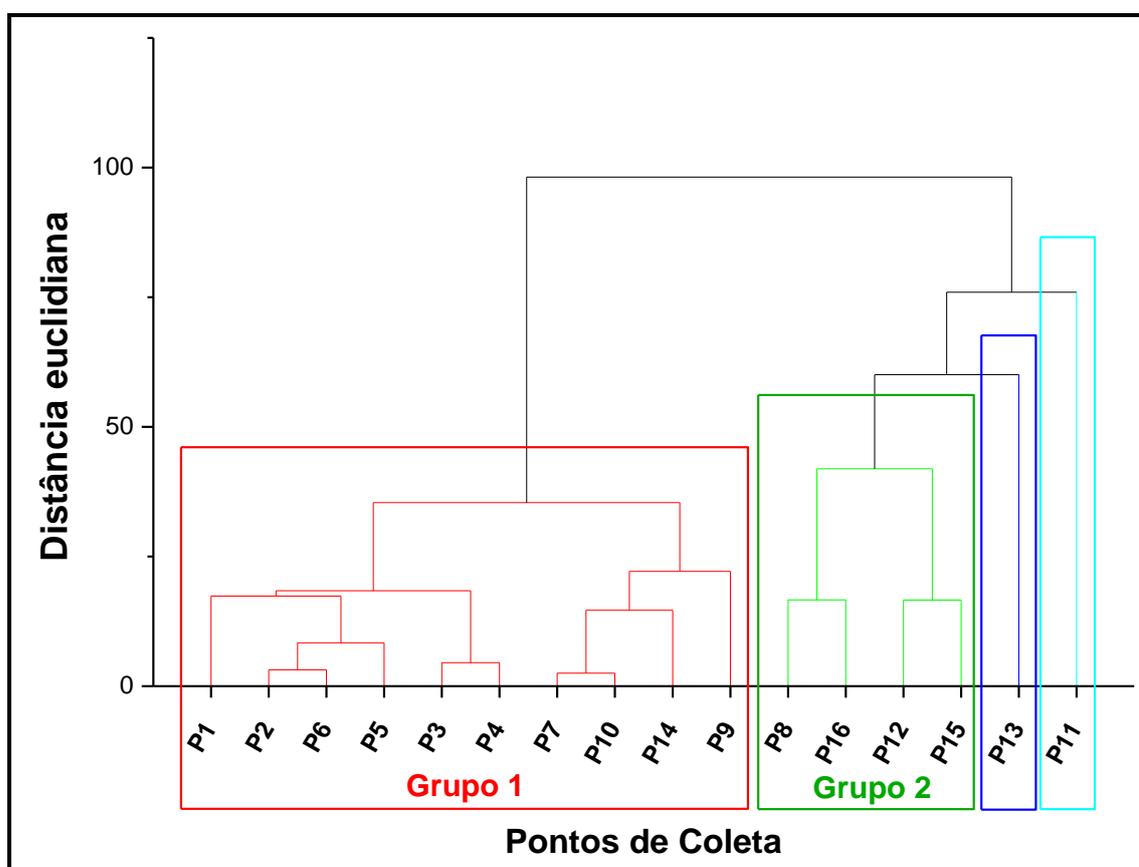


Figura 32: Dendograma das amostras de sedimento do rio Paraibuna obtido com os dados de HPAs prioritários, % COT e silte + argila.

As outras amostras foram divididas em 2 grupos principais: Grupo 1, que englobou as amostras com faixa de concentração variando de 7,34 ng g⁻¹ peso seco (P3) a 66,15 ng g⁻¹ peso seco (P9), e Grupo 2, contendo as amostras cuja faixa de concentração foi de 81,80 ng g⁻¹ peso seco (P8) a 137,37 ng g⁻¹ peso seco (P12).

Pode-se ainda dizer que no Grupo 1 se destacaram dois subgrupos, um composto pelas amostras P1 a P6, com concentrações variando de 7,34 ng g⁻¹ peso seco (P3) a 32,18 ng g⁻¹ peso seco (P5), e outro composto pelas amostras P7, P9, P10 e P14, com concentrações variando de 43,76 ng g⁻¹ peso seco (P7) 66,15 ng g⁻¹ peso seco (P9).

Na Figura 33 encontra-se representada a contribuição dos HPAs prioritários, em valor percentual, na concentração de HPAs totais presente em cada amostra de sedimento do rio Paraibuna.

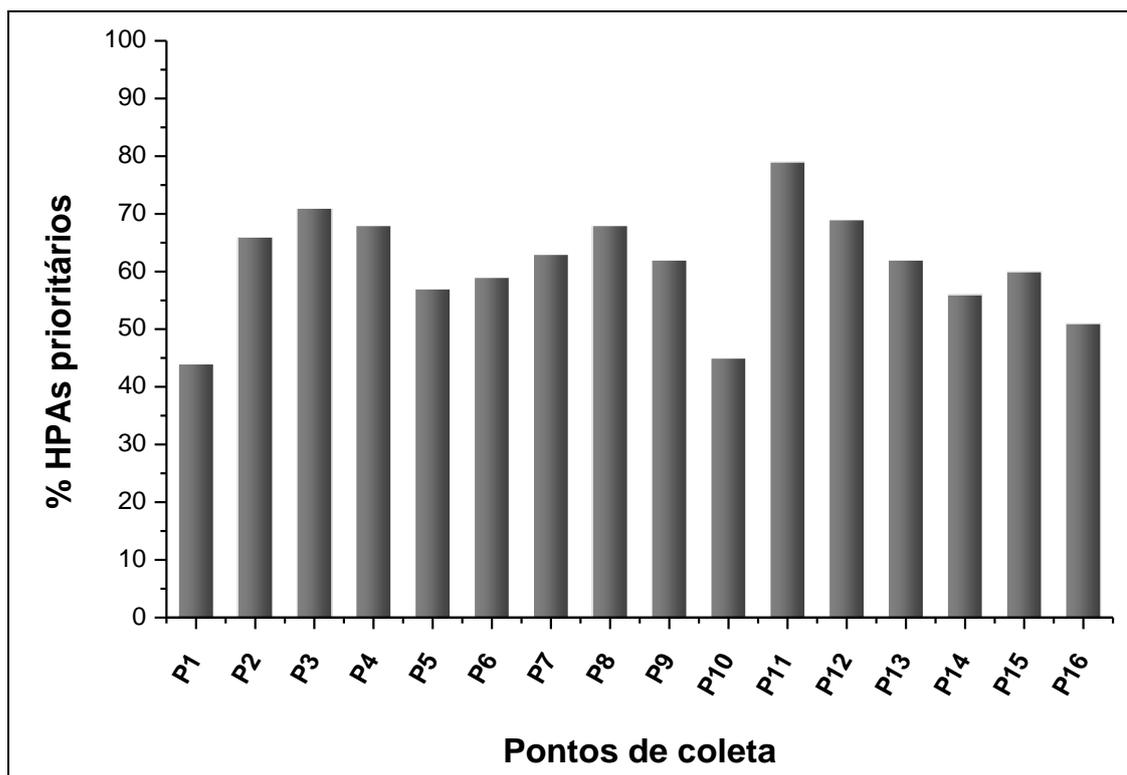


Figura 33: Gráfico com percentual de HPAs prioritários presente nas amostras de sedimentos do rio Paraibuna.

Na amostra P1, os HPAs prioritários equivalem a somente 44 % da concentração total, uma vez que nesta amostra foi encontrada uma quantidade significativa de perileno (8,14 ng g⁻¹ peso seco), que corresponde a 23 % do total. Este foi o HPA que apresentou maior

concentração dentre os detectados nesta amostra, cuja ocorrência pode ser atribuída à origem biogênica (VENKATESAN, 1988).

Apesar de terem sido quantificados 7 HPAs prioritários na amostra P10, a soma das concentrações destes equivale a somente 45 % do total. Já na amostra P3, a qual apresentou menores concentrações de HPAs totais e HPAs prioritários, foram encontrados somente três compostos, sendo dois HPAs prioritários (fluoranteno e pireno) e o perileno.

Nas amostras P11 e P15, que apresentaram as maiores concentrações de HPAs totais e prioritários, foram quantificados 13 e 12 dos 15 HPAs prioritários estudados, respectivamente. Sendo que na primeira amostra, 79 % da concentração de HPAs deve-se aos HPAs prioritários, enquanto que na segunda, este valor é de apenas 60 %.

Diante da variedade na ocorrência dos HPAs prioritários nas amostras, foi obtido o gráfico apresentado na Figura 34, com o intuito de verificar a distribuição das concentrações dos HPAs prioritários de acordo com o número de anéis nos sedimentos do rio Paraibuna.

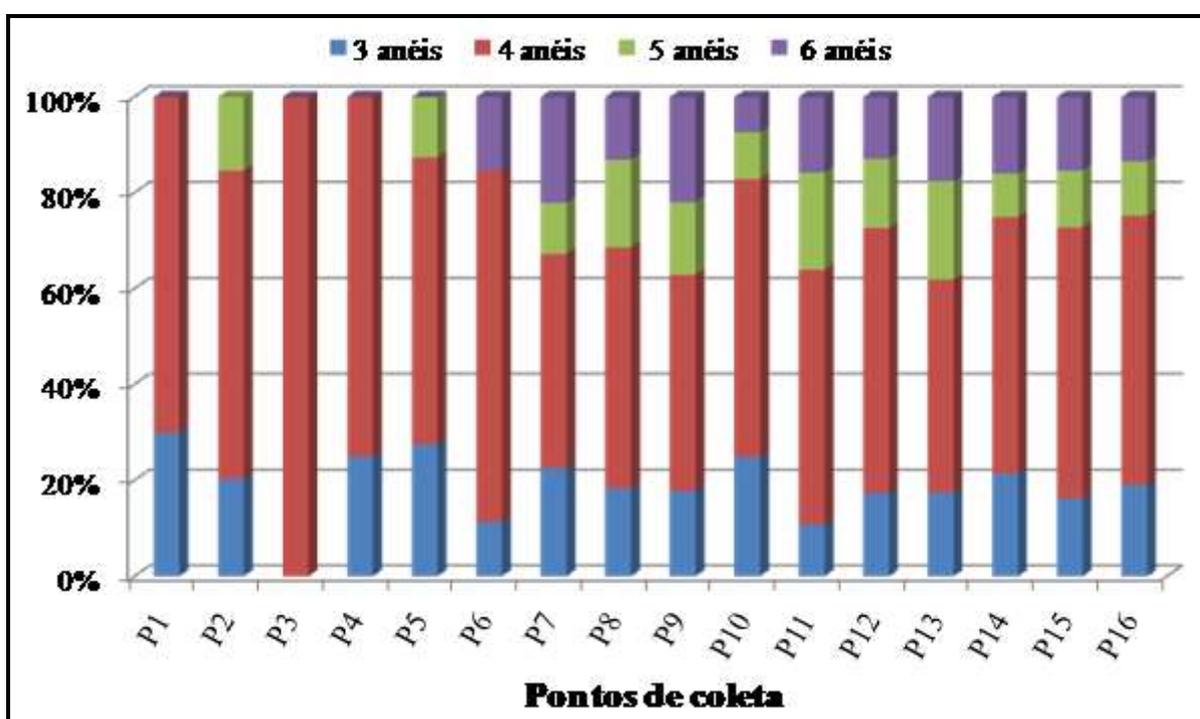


Figura 34: Distribuição das concentrações dos HPAs prioritários de acordo com o número de anéis nos sedimentos do rio Paraibuna.

Avaliando esta distribuição dos HPAs nas amostras de acordo com o número de anéis nota-se uma maior ocorrência de compostos de 4 anéis, o que pode ter sido influenciado pelo

fluoranteno e pireno, cujas concentrações em todas as amostras de sedimento foram as maiores dentre os HPAs prioritários. Esta maior predominância de compostos com 4 anéis diminui à medida que os locais de coleta se aproximam da região central de Juiz de Fora, onde observa-se que as concentrações de compostos com 5 e 6 anéis aumenta.

O benzo(b)fluoranteno foi o HPA prioritário com 5 anéis de maior ocorrência, sendo quantificado em 12 das 16 amostras de sedimento analisadas. E dentre os HPAs com 6 anéis, o dibenzo(1,2,3-cd)fluoranteno foi quantificado em 11 amostras.

4.2.8.3. Avaliação das fontes de HPAs

Como mencionado anteriormente, observou-se uma maior ocorrência de HPAs com 4 a 6 anéis aromáticos, com predominância do fluoranteno e pireno, os quais foram quantificados em todas as amostras analisadas. Este comportamento é um indicativo de que a introdução destas substâncias é de origem pirolítica.

De acordo com Yunker *et al.* (2002), compostos de massas moleculares 202 e 252 (Tabela 3) são comumente encontrados em sedimentos de áreas urbanas ou industrializadas, uma vez que dentre os HPAs, estes são os componentes principais na fuligem de gasolina e diesel e em emissões provenientes da queima de carvão. Assim, geralmente a predominância de massas moleculares de 202 indica a introdução de HPAs pirolíticos com uma origem antropogênica.

A fim de investigar melhor as fontes de introdução de HPAs nos sedimentos do rio Paraibuna, utilizou-se as relações citadas na Tabela 2 entre os pares de HPAs Indeno(1,2,3-c,d)pireno/Benzo(g,h,i)perileno e Fluoranteno/Pireno, cujos valores encontram-se na Tabela 27. A relação Benzo(a)antraceno/Criseno não foi utilizada devido aos poucos dados obtidos com relação a estes HPAs. Além destas, outra relação calculada foi entre o antraceno e fenantreno, cujo valor menor que 0,10 obtido para a razão $Antr / Antr + Fen$ indica fonte petrogênica, enquanto que valores maiores indicam fonte pirolítica. Com o mesmo intuito, a relação entre os HPAs de baixo peso molecular e alto peso molecular (BPM/APM) com valores menores que 1,0 também são indicativo de fonte pirolítica (SOCLO *et al.*, 2000).

Tabela 27: Valores das razões entre concentrações de HPAs nos sedimentos do rio Paraibuna.

Amostra	BPM/APM	Antr/Antr+Fen	Flu/Pir+Flu	InP/InP+BghiP
P1	0,43	0,00	0,44	0,00
P2	0,26	0,00	0,63	0,00
P3	0,00	0,00	0,67	0,00
P4	0,33	0,00	0,62	0,00
P5	0,38	0,57	0,58	0,00
P6	0,13	0,00	0,57	1,00
P7	0,29	0,44	0,67	0,44
P8	0,22	0,29	0,60	0,46
P9	0,22	0,41	0,61	0,45
P10	0,33	0,00	0,52	1,00
P11	0,12	0,33	0,57	0,50
P12	0,21	0,17	0,62	0,46
P13	0,21	0,29	0,51	0,45
P14	0,27	0,33	0,48	0,45
P15	0,19	0,00	0,47	0,44
P16	0,24	0,00	0,46	0,42

BPM: baixo peso molecular, APM: alto peso molecular, Antr: Antraceno, Fen: Fenantreno, Flu: Fluoranteno, Pir: Pireno, InP: Indeno(1,2,3-c,d)pireno, BghiP: Benzo(g,h,i)perileno.

Os valores obtidos para as relações BPM/APM e Antr /Antr + Fen sugerem que as principais fontes de HPAs para os sedimentos do rio Paraibuna são de origem pirolítica. Como pode ser observado na Figura 35, a mesma conclusão foi obtida para as relações Flu/Flu+Pir e InP/InP+BghiP cujos valores indicaram fontes de origem pirolítica, seja por combustão de combustível fóssil ou por queima de biomassa (madeira, grama e carvão).

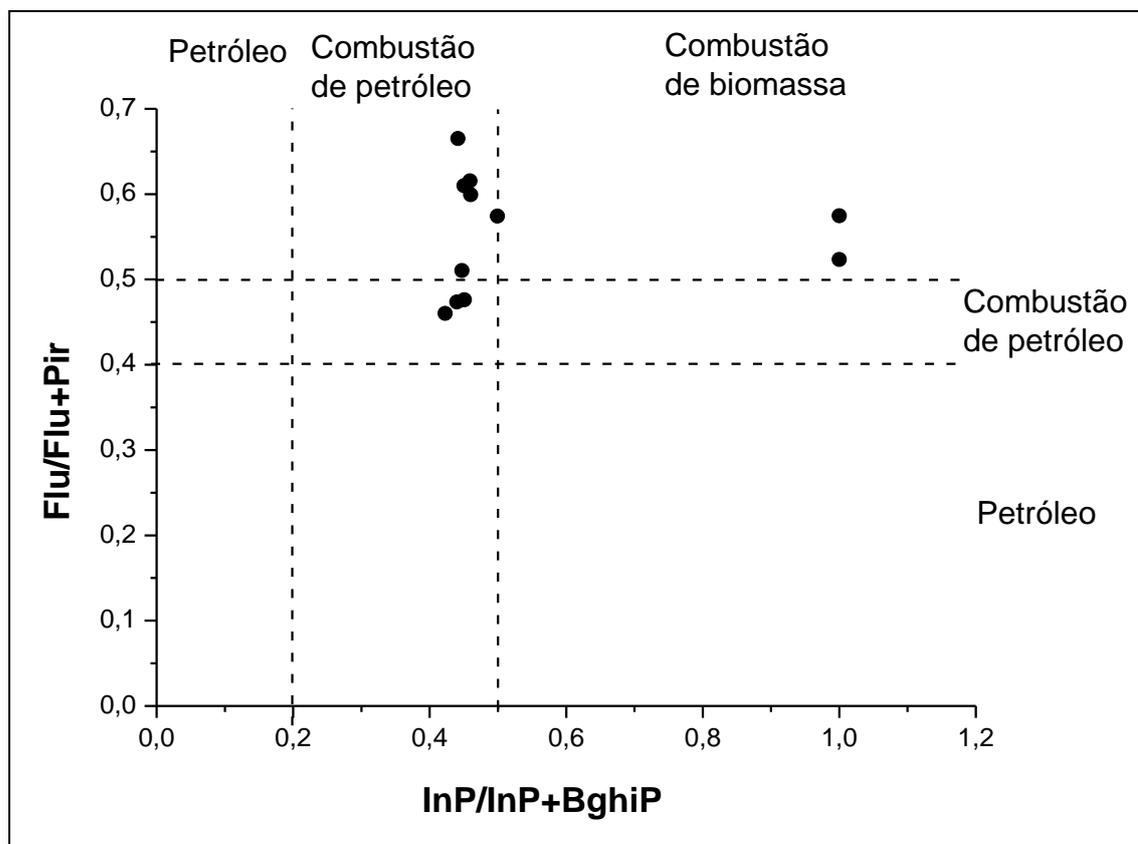


Figura 35: Gráfico obtido para a relação $\text{InP}/\text{InP+BghiP}$ versus $\text{Flu}/\text{Flu+Pir}$.

Ambas as relações $\text{Flu}/\text{Flu+Pir}$ e $\text{InP}/\text{InP+BghiP}$ indicaram que para os pontos P14, P15 e P16 a queima de combustível fóssil é a principal fonte de HPAs. Apesar dos pontos P7 a P13 estarem localizados na região central de Juiz de Fora, a relação $\text{Flu}/\text{Flu+Pir}$ sugere que a presença de HPAs nesta região é devido à queima de biomassa. Por outro lado, considerando a relação $\text{InP}/\text{InP+BghiP}$ a fonte de introdução destes compostos, com exceção do P10, é a combustão de combustível fóssil. Porém, vale ressaltar que valores para a relação $\text{InP}/\text{InP+BghiP}$ próximos do valor limite de 0,50 sugerem que há uma contribuição considerável do processo de queima de biomassa. Desta maneira, os resultados obtidos são um indicativo de que o rio Paraibuna sofre influência de ambos os tipos de fontes de HPAs.

No que se refere à introdução de HPAs através da combustão de combustíveis fósseis, os dados obtidos são condizentes com a região estudada, considerando que Juiz de Fora possui uma grande frota veicular, e conseqüentemente, intenso tráfego de veículos que contribuem para a este tipo de introdução. Outro fato relevante é que a cidade está inserida

numa região do Brasil que é considerada uma importante rota de escoamento terrestre, apresentando em seu entorno importantes rodovias estaduais e federais.

Já a contribuição por queima de biomassa pode ter como origem principal os incêndios florestais ocorridos na cidade e região. Sendo que, a partir deste tipo de fonte, deve-se considerar duas maneiras de distribuição dos HPAs no meio ambiente: a deposição atmosférica destes próxima ao local de origem e o transporte por meio aquoso ou via material particulado atmosférico.

No caso do transporte por material particulado atmosférico, deve-se considerar que a queima de biomassa resulta na emissão de material particulado principalmente na forma de fuligem, o qual é capaz de se deslocar por longas distâncias com a ajuda de ventos, podendo depositar-se em pontos afastados da localização do foco de incêndio. Lembrando que, a existência de um corredor preferencial de deslocamento de massas de ar com direção coincidente com o curso do rio, pode contribuir para a deposição sobre o Paraibuna do material particulado contendo HPAs.

Assim, observando os dados de incêndios florestais registrados em Juiz de Fora durante os anos de 1995 e 2004, (Tabela 28 - Fonte: Torres, 2006), pode-se sugerir que, devido ao alto número de casos de incêndios florestais registrados na cidade, realmente há uma contribuição considerável na introdução de HPAs a partir deste tipo de fonte.

Tabela 28: Dados de incêndios florestais registrados em Juiz de Fora nos anos de 1995 a 2004 (Fonte: Torres, 2006).

	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Jan	9	6	0	2	5	3	7	2	0	8
Fev	6	1	8	2	2	5	13	1	19	5
Mar	0	0	6	4	1	4	3	14	7	9
Abr	2	11	5	6	6	11	34	24	8	1
Mai	8	13	16	17	24	19	33	12	21	4
Jun	23	32	35	18	5	62	51	49	76	20
Jul	50	37	59	32	17	54	100	70	100	34
Ago	150	57	85	37	48	62	104	98	63	139
Set	108	27	39	35	53	3	57	29	41	177
Out	3	11	17	25	19	22	24	113	33	19
Nov	2	3	3	1	3	4	3	8	7	16
Dez	1	0	2	3	0	2	7	3	1	0
Total	362	198	275	182	183	251	436	423	376	432

Nota-se na Tabela 28 que há uma maior ocorrência de incêndios no período de inverno, entre os meses de junho e setembro, o qual é caracterizado por baixo índice pluviométrico e menor umidade do ar. De acordo com Torres (2006), a junção destes dois fatores resulta em uma maior quantidade de material seco combustível, que aliada à maior incidência de radiação solar causada pela baixa nebulosidade registrada neste período, implica no aumento da propensão de ocorrência de incêndios.

No que se refere à ocorrência anual de incêndios florestais entre os anos de 1995 a 2004 (Figura 36) é possível observar que nos anos de 2001 a 2004 houve um aumento considerável no total de casos registrados em Juiz de Fora. Estes frequentes casos de incêndio são fatores que podem contribuir para uma maior introdução de HPAs no ambiente, os quais possuem baixa biodegradabilidade, favorecendo o acúmulo destes nos sedimentos do rio Paraibuna.

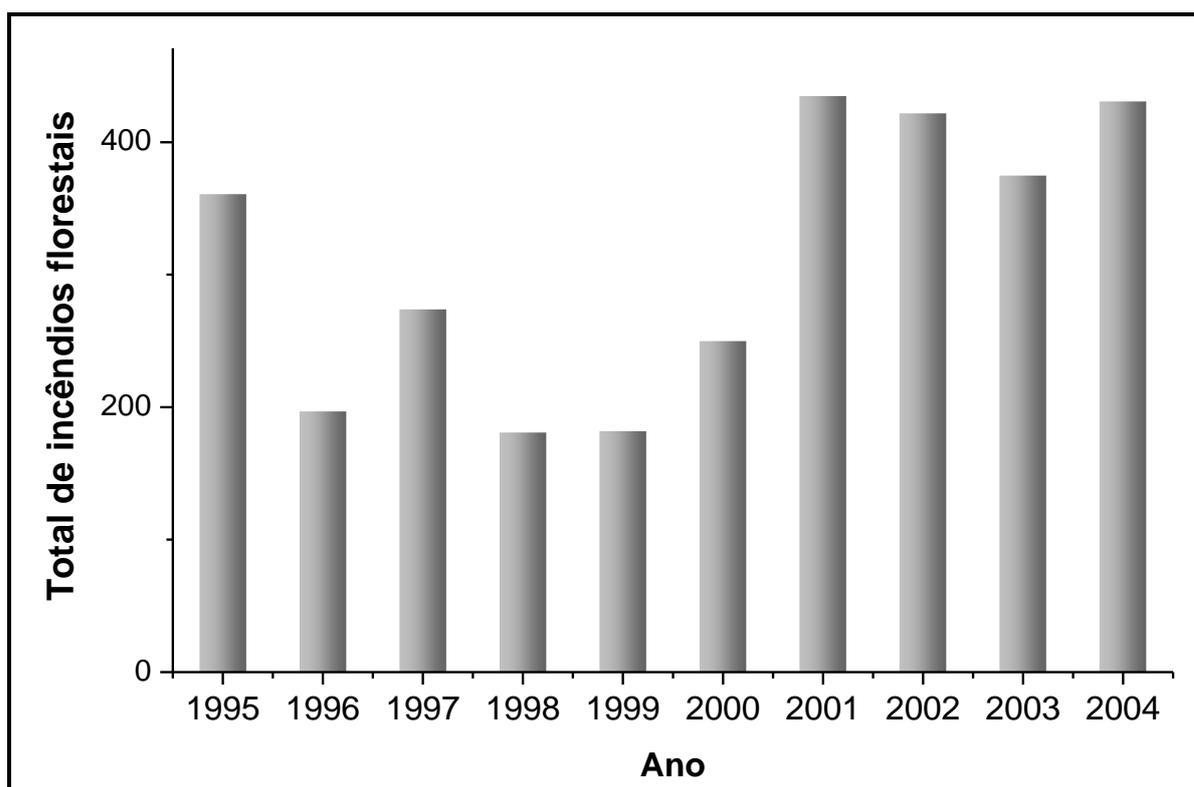


Figura 36: Total de incêndios florestais referente aos anos de 1995 a 2004 (Fonte: Torres, 2006).

4.3. DETERMINAÇÃO DE METAIS

4.3.1. Curvas analíticas

As curvas analíticas obtidas para os metais estudados estão apresentadas na Figura 37, as quais foram lineares na faixa de concentração de 0,10 a 2,00 mg L⁻¹.

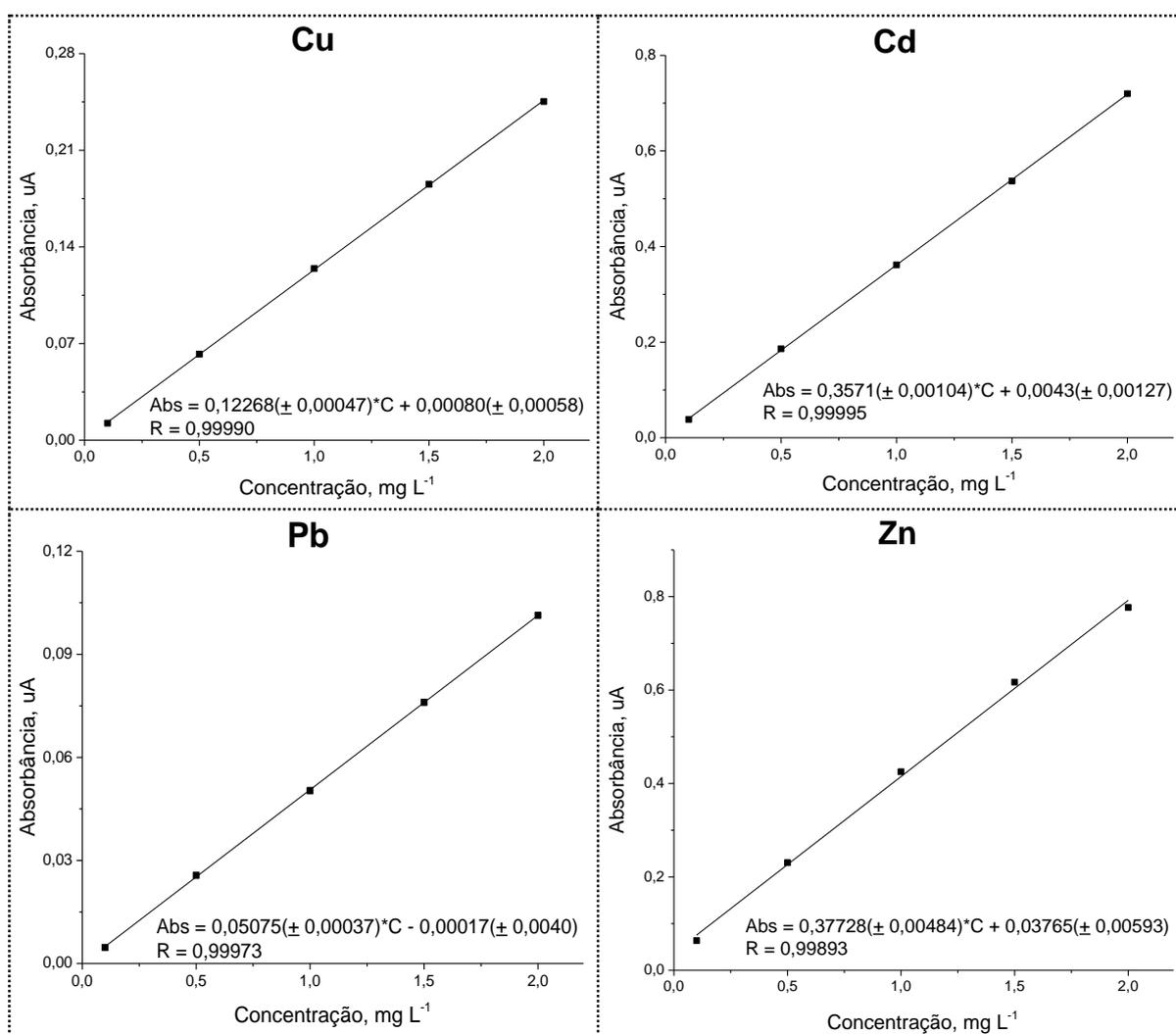


Figura 37: Curvas analíticas do cobre, cádmio, chumbo e zinco.

4.3.2. Estudo de recuperação da amostra fortificada

A avaliação da exatidão do método foi realizada através de ensaios de recuperação no processo de extração da amostra (EPA, 1996). Logo, os valores de recuperação, bem como de desvio padrão relativo (n=2), obtidos para os dois níveis de concentração estudados estão apresentados na Tabela 29.

Tabela 29: Percentuais de recuperação e desvio padrão relativo (n=2) para os metais.

Analito	Nível baixo (0,50 mg L ⁻¹)		Nível alto (1,50 mg L ⁻¹)	
	Média (%)	DPR (%)	Média (%)	DPR (%)
Cádmio	99	1	105	3
Chumbo	91	6	97	2
Cobre	85	5	95	7
Zinco	85	18	102	5

DPR: desvio padrão relativo

O método de extração apresentou uma boa exatidão, uma vez que os valores de recuperação para os níveis baixo e alto de fortificação variaram de 85 % a 99 % e 95 % a 105 %, respectivamente. Além disso, os baixos valores de desvio padrão relativo indicam que o método mostrou-se preciso na análise de amostras com níveis de concentração na faixa estudada.

4.3.3. Limite de detecção e limite de quantificação

Os limites de detecção do método (LD) e de quantificação do método (LQ) obtidos para os metais estudados estão dispostos na Tabela 30, cujos valores de LD variaram de 0,011 mg L⁻¹ (Cádmio) a 0,047 mg L⁻¹ (Zinco) e os de LQ variaram de 0,036 mg L⁻¹ (Cádmio) a 0,157 mg L⁻¹ (Zinco).

Tabela 30: Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para os metais.

Analito	LD (mg L⁻¹)	LQ (mg L⁻¹)
Cádmio	0,011	0,036
Chumbo	0,024	0,079
Cobre	0,014	0,047
Zinco	0,047	0,157

4.3.4. Determinação de metais em amostras de sedimento do rio Paraibuna

As concentrações de Cu, Cd, Pb e Zn encontradas em sedimentos do rio Paraibuna, juntamente com os valores de desvio padrão relativo (n=2), estão apresentadas na Tabela 31.

Tabela 31: Concentrações de Cu, Cd, Pb e Zn, em $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, encontradas nas amostras de sedimento do rio Paraibuna.

Amostra	Cu		Cd		Pb		Zn	
	C ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DPR (%)	C ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DPR (%)	C ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DPR (%)	C ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DPR (%)
P1	18,52	5	nd	-	12,62	4	39,35	6
P2	10,49	2	nd	-	8,99	11	54,30	7
P3	6,97	10	nd	-	4,41	13	79,81	4
P4	4,95	8	nd	-	4,74	12	54,08	10
P5	15,69	13	<LQ	-	10,66	5	204,56	7
P6	14,13	7	2,48	9	12,25	5	267,62	3
P7	19,49	9	<LQ	-	12,22	12	137,42	7
P8	26,44	1	<LQ	-	17,81	5	204,39	7
P9	23,53	6	1,84	4	14,58	8	140,37	5
P10	17,42	6	nd	-	10,32	6	58,61	4
P11	22,31	2	1,97	5	15,80	1	181,87	2
P12	23,48	6	2,35	10	18,80	5	198,35	3
P13	39,16	2	4,99	0	40,04	5	306,88	1
P14	12,93	5	1,84	4	7,03	0	118,57	3
P15	39,86	3	2,16	4	25,02	4	333,74	2
P16	40,20	1	2,93	14	25,25	3	344,27	5
Nível 1 _{CONAMA}	35,7		0,6		35		123	
Nível 2 _{CONAMA}	197		3,5		91,3		315	

nd: Valores menores que o LD ou iguais a zero; < LQ: Valores entre LD e LQ.

Como observado na Tabela 31 e na Figura 38, o cobre, chumbo e zinco foram encontrados em todas as amostras analisadas. As faixas de concentração destes metais foram, $4,95 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P4) a $40,20 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P16) para o Cu, de $4,41 \mu\text{g g}^{-1}$ (P3) a $40,04 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P13) para o Pb, e de $39,35 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P1) a $344,27 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P16) para o Zn. Por outro lado, o cádmio foi quantificado em somente 8 amostras, com concentrações variando de $1,84 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P9) a $4,99 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (13).

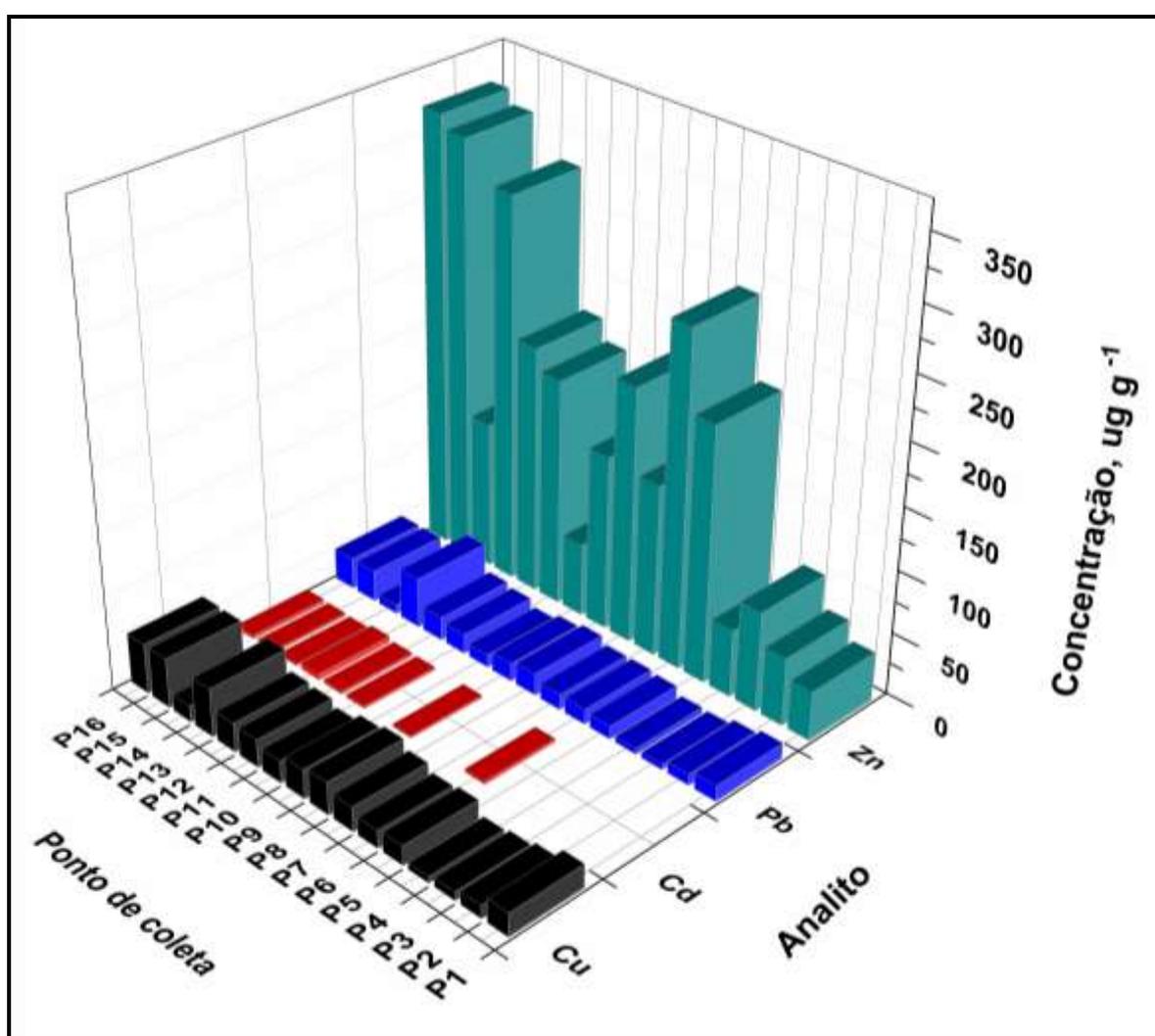


Figura 38: Concentrações de Cu, Cd, Pb e Zn encontradas nos sedimentos do rio Paraibuna.

Apesar da ocorrência de metais em sedimentos também estar relacionada ao tipo de solo, e não somente a fontes antrópicas, os níveis de concentração encontrados em algumas amostras de sedimento do rio Paraibuna também são preocupantes, principalmente no caso do

Zn e Cd. Esta conclusão é baseada nos valores orientadores estabelecidos para sedimentos pela agência canadense de proteção ambiental (CCME) e também pelo CONAMA (Resolução nº 454/2012), apresentados na Tabela 6. Lembrando que o Nível 1 refere-se aos valores orientadores de referência para qualidade dos sedimentos e o Nível 2 aos níveis de concentração com prováveis efeitos adversos à biota (PEL).

Dentre os quatro metais estudados, o Zn é o metal menos tóxico, logo as concentrações limite estabelecidas para ele são maiores e mesmo assim este foi o metal que apresentou maior número de amostras com concentrações acima destes critérios. Sendo que, as concentrações encontradas nas amostras P15 e P16 são possivelmente prejudiciais à biota, enquanto que as amostras P5 a P9 e P11 a P13 apresentaram concentrações superiores à estabelecida para no Nível 1.

A amostra P13 apresentou maior concentração de Pb, sendo a única cujo valor ficou acima da estabelecida para no Nível 1. Já para o Cu, somente 3 amostras (P13, P15 e P16) também apresentaram concentrações superiores à estabelecida para no Nível 1.

No caso do Cd as amostras P6, P12, P15 e P16 apresentaram concentrações superiores à estabelecida para no Nível 1 e a concentração encontrada na amostra P13 pode ser prejudicial à biota, uma vez que encontra-se acima do valor estabelecido para no Nível 2.

De acordo com relatório do IGAM (2008) contendo dados de qualidade das águas da Bacia do Rio Paraíba do Sul referentes ao ano de 2007, foram verificadas violações dos limites legais para o cádmio total nas águas do rio Paraíba, nos pontos de coleta localizados na ponte de acesso à represa João Penido (BS083) e à jusante de Juiz de Fora (BS017). Além destes dois pontos, o IGAM monitorou mais dois pontos do rio Paraíba na cidade de Juiz de Fora, um localizado em Chapéu D'Úvas (BS002) e outro numa ponte sobre a Br-040 (BS006). O relatório destaca ainda, que baseando-se nas médias anuais dos valores de cádmio total obtidos desde o ano de 2003, houve aumento destes em 2007 em relação aos anos anteriores, principalmente nos pontos BS083 e BS017. Sendo que, estes altos valores refletem os impactos dos lançamentos de efluentes industriais da cidade de Juiz de Fora, especialmente dos ramos têxtil, metalúrgico e siderúrgico nas águas do rio Paraíba.

Um fato interessante é que, de acordo com a descrição do IGAM, o ponto de coleta de água BS083 coincide com o ponto P5 do presente trabalho. Observando a Tabela 31, nota-se que apesar do Cd ter sido quantificado apenas nas amostras de sedimento P6, P12, P13, P15 e P16, ele foi detectado exatamente à partir do ponto P5 até o P16, com exceção do P10.

Assim, considerando a capacidade do sedimento de acumular poluentes, este resultado pode estar relacionado à ocorrência deste metal em altas concentrações nas águas do rio Paraibuna, como foi verificado pelo IGAM (2008).

Na Tabela 32 encontram-se as faixas de concentração de Cu, Cd, Pb e Zn encontradas em sedimentos de diferentes localidades no Brasil e em outros países. Dentre eles, vale ressaltar o trabalho de Jordão *et al.* (1999), no qual foram avaliados os níveis destes metais associados às diferentes frações geoquímicas, utilizando a extração seqüencial de metais, em amostras de sedimentos do ribeirão das Três Pontes e do rio Paraibuna, as quais foram coletadas próximo à Companhia Paraibuna de Metais, em Juiz de Fora. As concentrações encontradas na amostra de sedimentos do rio Paraibuna para as extrações parcial (HNO_3) e total (HF/HClO_4) foram, respectivamente, 22,70 e 34,00 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Cu, 0,95 e 2,83 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Cd, 36,03 e 42,55 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Pb e 50,54 e 78,11 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Zn. Assim, os níveis de concentração de metais encontrados nos sedimentos do rio Paraibuna no presente trabalho foram próximos aos encontrados por Jordão *et al.* (1999) para Cu, Cd e Pb, e consideravelmente maiores para o Zn.

Nota-se ainda que, se comparado com as demais localidades, as concentrações de cádmio encontradas nos sedimentos do rio Paraibuna foram maiores. Por outro lado, as concentrações de Cu, Pb e Zn deste rio foram consideravelmente menores que as encontradas em sedimentos do córrego Monte Alegre e afluentes, em Ribeirão Preto, SP (Alves *et al.*, 2010).

Tabela 32: Faixas de concentração de metais encontradas em sedimentos de ecossistemas aquáticos localizados em diferentes países.

Local	Faixa de concentração de metais				Referência
	Cd	Cu	Pb	Zn	
Rio Paraibuna, MG, Brasil	2,09 a 4,92 $\mu\text{g g}^{-1}$	4,57 a 40,07 $\mu\text{g g}^{-1}$	4,25 a 40,05 $\mu\text{g g}^{-1}$	39,35 a 344,27 $\mu\text{g g}^{-1}$	Presente trabalho
Lago East, Hubei, China	0,33 a 3,42 $\mu\text{g g}^{-1}$	7,45 a 480 $\mu\text{g g}^{-1}$	3,43 a 27,8 $\mu\text{g g}^{-1}$	124 a 583 $\mu\text{g g}^{-1}$	LIU <i>et al.</i> , 2014
Rio Soan, Punjab, Paquistão	0,3 a 2,8 $\mu\text{g g}^{-1}$	4,8 a 59 $\mu\text{g g}^{-1}$	7,5 a 78 $\mu\text{g g}^{-1}$	7,3 a 189 $\mu\text{g g}^{-1}$	NAZEER <i>et al.</i> , 2014
Rio Hugli e estuário, Índia	0,027 a 0,452 $\mu\text{g g}^{-1}$	21,1 a 36,8 $\mu\text{g g}^{-1}$	17,0 a 33,2 $\mu\text{g g}^{-1}$	61,4 a 90,7 $\mu\text{g g}^{-1}$	MASSOLO <i>et al.</i> , 2012
Rio Monjolinho e afluentes, São Paulo, Brasil	0,18 a 0,41 $\mu\text{g g}^{-1}$	2,34 a 90,90 $\mu\text{g g}^{-1}$	5,44 a 28,29 $\mu\text{g g}^{-1}$	3,20 a 190,6 $\mu\text{g g}^{-1}$	WAC <i>et al.</i> , 2011
Córrego Monte Alegre, SP, Brasil	0,134 a 0,432 $\mu\text{g g}^{-1}$	432,1 a 1569 $\mu\text{g g}^{-1}$	216,7 a 696,5 $\mu\text{g g}^{-1}$	739,6 a 1724,2 $\mu\text{g g}^{-1}$	ALVES <i>et al.</i> , 2010
Lago de Itaipu, Paraná, Brasil	não detectado	21,0 a 90,0 $\mu\text{g g}^{-1}$	12,0 a 35,0 $\mu\text{g g}^{-1}$	19,4 a 108 $\mu\text{g g}^{-1}$	BELO <i>et al.</i> , 2010
Rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil	0,11 a 1,37 $\mu\text{g g}^{-1}$	15 a 35 $\mu\text{g g}^{-1}$	10 a 38 $\mu\text{g g}^{-1}$	50 a 115 $\mu\text{g g}^{-1}$	RANGEL, 2008
Rio Almendares, Havana, Cuba	1,0 a 4,3 $\mu\text{g g}^{-1}$	71,6 a 420,8 $\mu\text{g g}^{-1}$	39,3 a 189,0 $\mu\text{g g}^{-1}$	86,1 a 708,8 $\mu\text{g g}^{-1}$	OLIVARES-RIEUMONT <i>et al.</i> , 2005
Rio Paraibuna e afluente, MG, Brasil	1,22 a 18,70 $\mu\text{g g}^{-1}$	20,13 a 134,39 $\mu\text{g g}^{-1}$	22,59 a 169,84 $\mu\text{g g}^{-1}$	42,37 a 309,34 $\mu\text{g g}^{-1}$	JORDÃO <i>et al.</i> , 1999

Desta maneira, a fim de avaliar se há uma correlação entre as concentrações dos metais com os dados de granulometria e de teor de carbono orgânico total, realizou-se uma análise de correlação de Spearman, cujos valores encontram-se na Tabela 33.

Tabela 33: Análise de correlação de Spearman entre metais, dados de granulometria, % COT, concentrações de HPAs totais e HPAs prioritários para amostras de sedimento do rio Paraíba.

	Cu	Cd	Pb	Zn
Areia Grossa	-0,485	-0,0838	-0,386	-0,270
Areia fina	-0,111	-0,619	-0,286	-0,215
Silte	0,839*	0,675	0,864*	0,616*
Argila	0,812*	0,301	0,841*	0,490
Silte+argila	0,872*	0,467	0,899*	0,608*
% COT	0,938*	0,595	0,923*	0,647*
HPAs totais	0,823*	0,0476	0,782*	0,644*
HPAs prioritários	0,800*	0,0238	0,765*	0,612*

*Correlação significativa ao nível de confiança de 0,05.

Observa-se que as concentrações de Cu e Pb apresentaram correlações positivas e significativas com os teores de silte, argila, silte + argila, % COT, concentrações de HPAs totais e HPAs prioritários. Enquanto que para o zinco, dentre estes parâmetros, não foi encontrada correlação significativa com o teor de argila. Apesar das altas concentrações deste metal nos sedimentos, este apresentou menores correlações se comparado ao Cu e Pb.

Os maiores valores de correlação obtidos entre estes metais e o teor de carbono orgânico total, sugerem que sua ocorrência está mais relacionada ao % COT do que aos dados granulométricos. O que pode ser justificado pelo fato dos metais se encontrarem complexados às substâncias húmicas que compõem a matéria orgânica do sedimento.

Já as correlações positivas e significativas encontradas entre os metais e os HPAs totais e HPAs prioritários podem estar relacionadas à questão de que ambos encontram-se associados à matéria orgânica presente no sedimento.

4.3.4.1. Avaliação da distribuição de Cu, Cd, Pb e Zn nos sedimentos do rio Paraibuna

Com o objetivo de avaliar a similaridade nas amostras de sedimento do rio Paraibuna em função das concentrações de metais, foi realizada uma análise de agrupamento entre cada metal (com exceção do Cd) e os dados de % COT e silte + argila, cujos dendogramas obtidos encontram-se na Figura 39 para o Cu, Figura 40 para o Pb e na Figura 41 para o Zn.

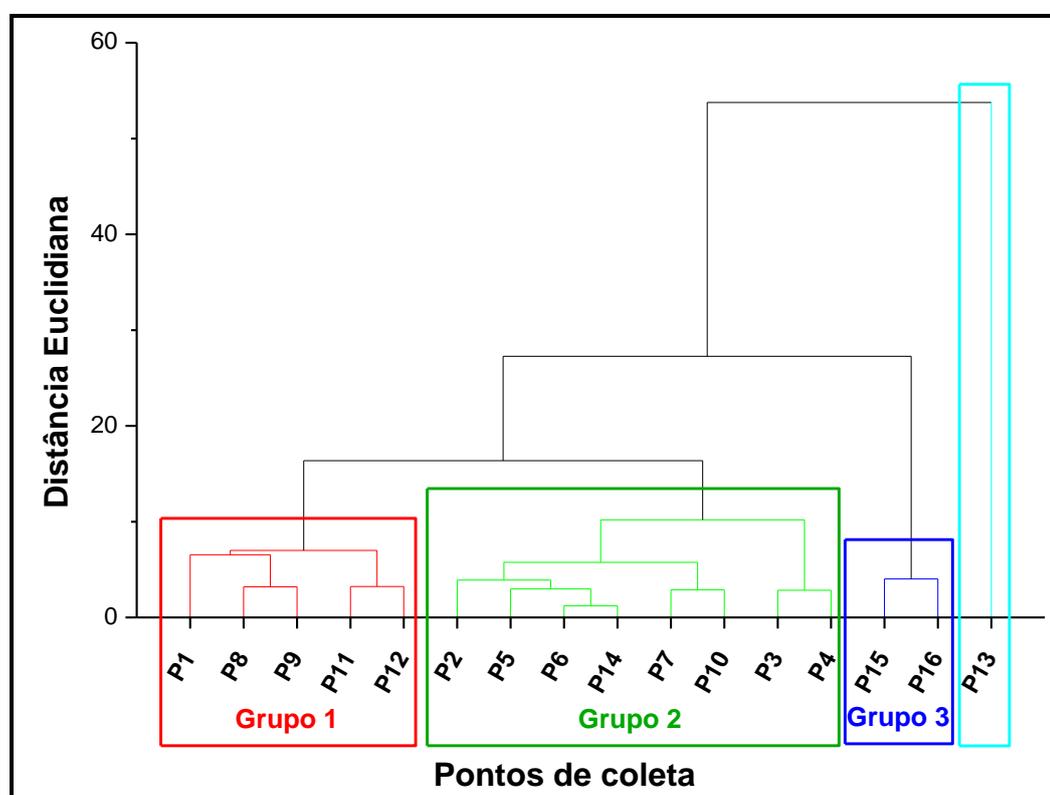


Figura 39: Dendograma das amostras de sedimento do rio Paraibuna obtido com os dados de cobre, % COT e silte + argila.

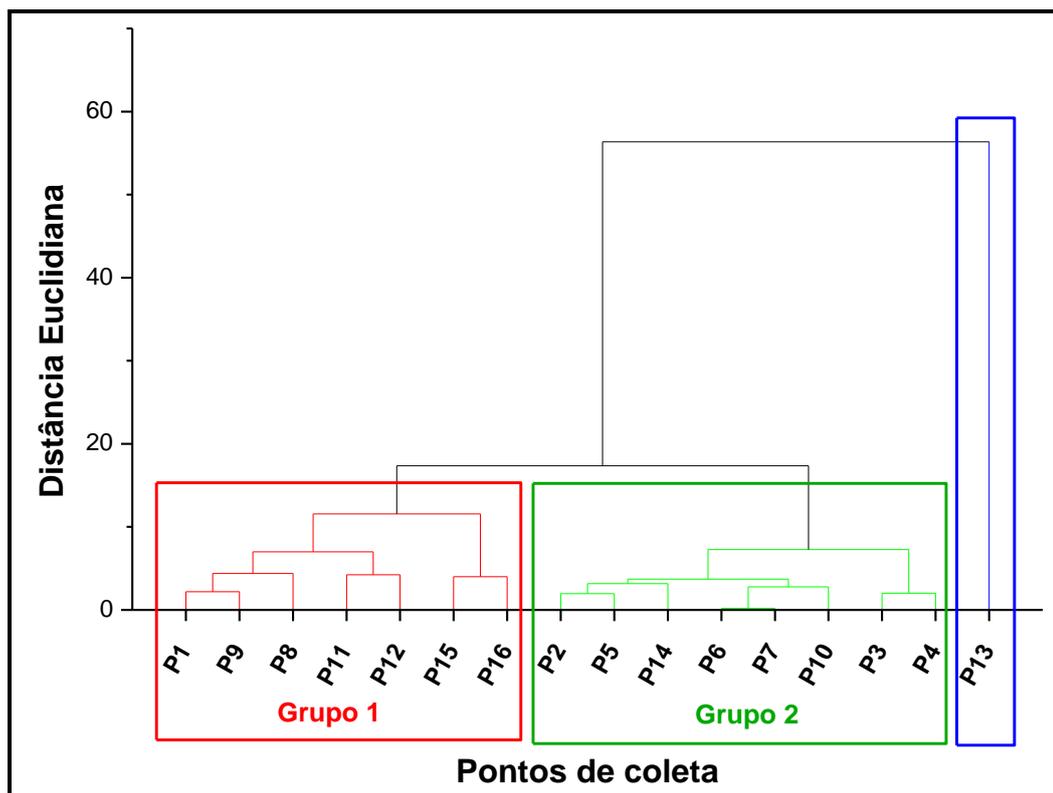


Figura 40: Dendrograma das amostras de sedimento do rio Paraibuna obtido com os dados de chumbo, % COT e silte + argila.

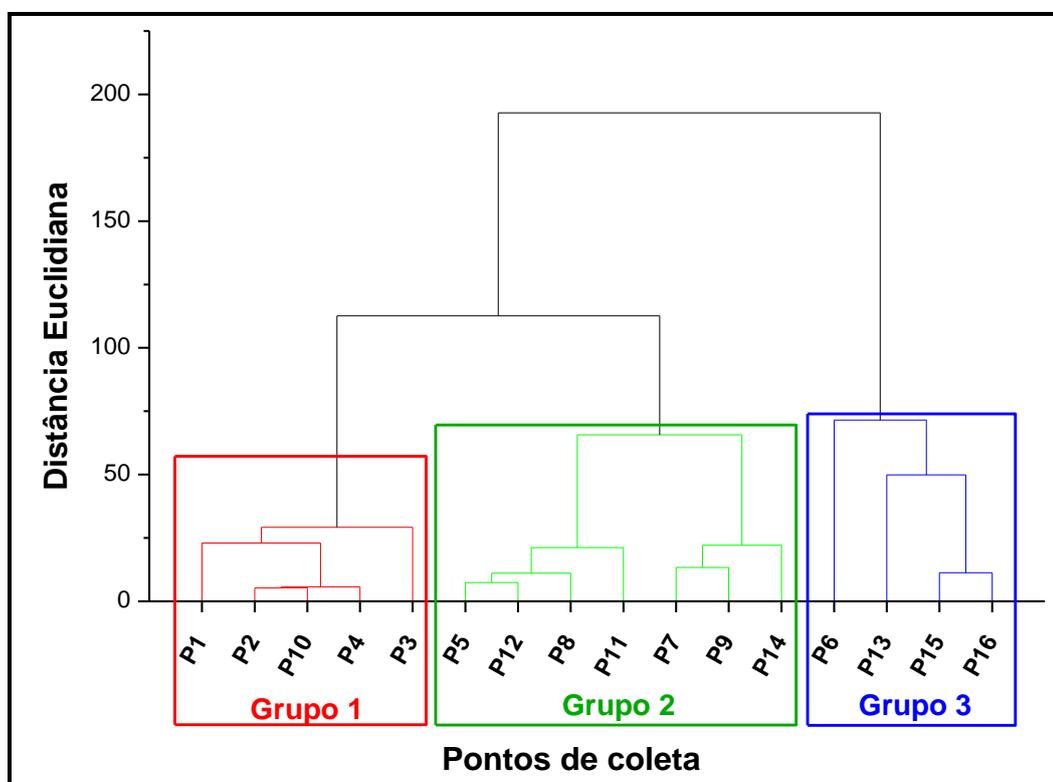


Figura 41: Dendrograma das amostras de sedimento do rio Paraibuna obtido com os dados de zinco, % COT e silte + argila.

Analisando os dendogramas obtidos para os metais Cu e Pb, nota-se que os agrupamentos das amostras foram influenciados tanto pelas concentrações dos metais, quanto pelos teores de COT e silte + argila. Este comportamento pode ser explicado pelos altos valores de correlação positiva (acima de 0,870) encontrados entre estes parâmetros e os metais em questão. Assim, em ambos dendogramas, a amostra P13 encontra-se separada das demais por apresentar maiores concentrações dos metais, bem como de % COT e silte + argila.

No caso do Cu, as amostras foram distribuídas entre três grupos. No Grupo 1, foram agrupadas as amostras com concentrações deste metal variando entre 18,52 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P1) e 26,44 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P8) e faixa dos teores de COT e silte + argila, de 1,06 a 2,09 % e de 18 a 26 %, respectivamente. Já no Grupo 2, as concentrações do Cu nas amostras variaram de 4,95 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P4) a 19,49 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P7), % COT menores que 0,66 % e teores de silte + argila menores ou iguais a 14 %. Por fim, no Grupo 3 encontram-se P15 e P16, cujos valores de concentrações de Cu, % COT e silte + argila foram, respectivamente, 39,86 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, 1,44 % e 31 % para a P15 e 40,20 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, 1,56 % e 27 % para a P16.

No dendograma do Pb observa-se dois grupos. O Grupo 1, contendo as amostras cuja faixa de concentração do metal ficou entre 12,62 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P1) e 25,25 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P16), % COT de 1,06 a 2,09 % e teores de silte + argila de 18 a 31 %. No Grupo 2, as concentrações do Pb nas amostras de 4,41 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P3) a 12,25 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P6), com % COT menores que 0,66 % e teores de silte + argila menores ou iguais a 14 % .

Devido ao fato do Zn ter sido encontrado em maiores concentrações e apresentar menor correlação com os teores de COT e silte + argila, os agrupamentos observados no dendograma obtido para este metal foram influenciados principalmente pelas suas concentrações, onde as amostras foram distribuídas entre três grupos. Assim, as faixas de concentrações do Zn nas amostras englobadas pelos Grupos 1, 2 e 3 foram, respectivamente, de 39,35 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P1) a 79,81 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P3) , de 118,57 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P14) a 204,39 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P8) e de 267,62 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P6) a 344,27 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (P16).

Dentre as principais fontes antrópicas destes metais em ecossistemas aquáticos estão os efluentes industriais. Assim, conforme mencionado anteriormente, de acordo com o IGAM (2008) pode-se relacionar a sua ocorrência no rio Paraíba à existência de indústrias têxteis e siderúrgicas em Juiz de Fora.

Como as principais indústrias destes setores estão localizadas na região norte e, considerando que estas são possíveis fontes de metais no Paraibuna, quando introduzidos nas águas do rio, eles possivelmente são arrastados pela correnteza. Sendo que parte destes metais podem continuar dissolvidos enquanto outra parte pode ficar aderida à matéria orgânica, acumulando-se no sedimento ao longo do curso do rio.

Vale ressaltar que uma das siderúrgicas instaladas na região norte da cidade atua no mercado de produção de zinco e derivados, bem como de sulfato de cobre, cádmio e chumbo, o que pode justificar a ocorrência de todos estes metais nos sedimentos do Paraibuna dentro do perímetro urbano de Juiz de Fora.

Assim, avaliando a distribuição espacial dos metais nos sedimentos do Paraibuna, observou-se que diferentemente dos HPAs, não há um padrão na distribuição das concentrações de metais de acordo com o curso do rio. De maneira que o comportamento observado não foi diretamente influenciado pela localização dos pontos de coleta, mas sim pelos teores de COT e silte + argila encontrados nas amostras.

5. CONCLUSÃO

No presente trabalho foram determinados os níveis de concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) por cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massa (GC/MS), e dos metais Cu, Cd, Pb e Zn por espectrometria de absorção atômica por chama (F AAS), em sedimentos do rio Paraibuna, na cidade de Juiz de Fora (MG).

Para a determinação de HPAs otimizou-se um método de extração rápido e com baixo consumo de solventes através de um planejamento Box-Behnken 3^3 com triplicata no ponto central. A condição ótima de extração foi selecionada através da metodologia de superfície de resposta, e consistiu em três etapas de sonicação de 15 minutos utilizando 10 mL de mistura de solventes composta por n-hexano/diclorometano (55:45). Esta foi avaliada realizando estudos de recuperação de branco e amostra fortificados, observando-se que os valores médios de recuperação entre os 16 HPAs prioritários obtidos experimentalmente foram muito próximos dos valores previstos pelo planejamento. Tais resultados indicaram que o modelo obtido por meio do planejamento foi válido para selecionar uma condição para a extração de HPAs em amostras de sedimentos.

Devido ao menor custo e menor toxicidade, foi proposta a substituição do diclorometano por acetona na composição da mistura de solventes utilizada na extração. Através dos estudos de recuperação, observou-se que a mistura composta por n-HEX/acetona (55:45) apresentou maior eficiência na extração dos HPAs. Desta maneira, o método de extração de HPAs em amostras de sedimento desenvolvido consistiu em três etapas de sonicação de 15 minutos utilizando 10 mL de mistura de solventes composta por n-HEX/acetona (55:45).

Os percentuais médios de recuperação entre todos os HPAs foram de 92 % para a amostra fortificada e de 101 % para o branco fortificado, com DPR entre réplicas menores que 16%. Os valores de LD variaram de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ (pireno e fenantreno) a $0,015 \text{ mg L}^{-1}$ (naftaleno) e os de LQ variaram de $0,016 \text{ mg L}^{-1}$ (pireno) a $0,050 \text{ mg L}^{-1}$ (naftaleno).

A metodologia de extração e quantificação de HPAs desenvolvida foi então aplicada em 16 amostras de sedimento superficial coletadas no rio Paraibuna, em Juiz de Fora (MG). As concentrações de HPAs totais variaram de 10,40 ng g⁻¹ peso seco na amostra P3 (Distrito industrial) a 246,36 ng g⁻¹ peso seco na amostra P15 (Graminha), enquanto que, as concentrações de HPAs prioritários variaram de 7,34 ng g⁻¹ peso seco na amostra P3 a 187,56 ng g⁻¹ peso seco na amostra P11 (Poço Rico).

Avaliando a distribuição espacial dos HPAs, observou-se a existência de um gradiente de concentração destes ao longo do curso do rio, onde os pontos mais à jusante apresentaram maiores concentrações de HPAs totais e prioritários. Tal comportamento pode ser justificado tanto pela localização dos pontos de coleta, quanto por fatores acumulativos, além dos teores de carbono orgânico e silte + argila presentes nas amostras.

Quanto à ocorrência dos HPAs prioritários nas amostras, notou-se a predominância de HPAs de maior peso molecular, com destaque para o fluoranteno e pireno (4 anéis) que foram quantificados em todas as amostras e apresentaram as maiores concentrações dentre os compostos analisados. As relações Flu/Flu+Pir e InP/InP+BghiP indicaram uma introdução de origem pirolítica, seja por combustão de petróleo ou por queima de biomassa (madeira, grama e carvão). Estes indicativos são condizentes com a região estudada, uma vez que Juiz de Fora possui um intenso tráfego veicular e grande número de ocorrência de queimadas na cidade e região.

No que se refere à determinação dos metais Cu, Cd, Pb e Zn em sedimentos do rio Paraibuna, as faixas de concentração encontradas foram de 4,95 a 40,20 µg g⁻¹ peso seco para o Cu, de 1,84 a 4,99 µg g⁻¹ peso seco para o Cd, de 4,41 a 40,04 µg g⁻¹ peso seco para o Pb, e de 39,35 a 344,27 µg g⁻¹ peso seco para o Zn. Foi possível notar que, diferentemente dos HPAs, não há um padrão na distribuição espacial destes metais de acordo com o curso do rio, cuja ocorrência destes metais nos sedimentos do rio Paraibuna pode estar relacionada aos acidentes ambientais que resultaram na introdução destes em suas águas e à presença de indústrias, principalmente têxteis e siderúrgicas, em Juiz de Fora.

Observou-se a existência de uma correlação positiva e significativa entre os teores de silte + argila e carbono orgânico total (COT) presentes nas amostras de sedimento, havendo também uma correlação entre estes dois parâmetros e as concentrações de HPAs totais, HPAs prioritários, Cu, Pb e Zn. Da mesma forma, correlações positivas e significativas foram observadas entre concentrações de HPAs (totais e prioritários) e as concentrações de Cu, Pb e Zn.

O presente trabalho foi primeiro a avaliar a ocorrência de HPAs nos sedimentos do rio Paraibuna em Juiz de Fora, concluindo que as concentrações de HPAs prioritários encontradas foram bem menores que as concentrações máximas estabelecidas pela Resolução nº 454/2012 do CONAMA. Por outro lado, algumas amostras de sedimento analisadas apresentaram concentrações de Zn e Cd acima dos valores estabelecidos pela mesma Resolução e pela Agência Canadense de Proteção Ambiental com prováveis efeitos adversos à biota (probable effect levels - PEL). Desta maneira, os resultados apresentados são relevantes na avaliação da atual situação do rio Paraibuna, uma vez que a determinação de HPAs e metais em sedimentos é uma importante ferramenta para estimar o grau de contaminação de um ecossistema aquático.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **BACIA DO RIO PARAÍBA DO SUL - LIVRO DA BACIA, 2001.** Brasília: ANA, 2001. Disponível em: <<http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2001/BaciadoRioParaibadoSul.pdf>>. Acessado em abril de 2014.

ANEEL - AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil.** 3ª ed. Brasília: ANEEL, 2008. 236 p. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas3ed.pdf>>. Acessado em abril de 2014.

ALVES, R. I. S. *et al.* Avaliação das concentrações de metais pesados em águas superficiais e sedimentos do Córrego Monte Alegre e afluentes, Ribeirão Preto, SP, Brasil. **Ambiente & Água**, v. 5, n. 3, p. 122-132, 2010.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004 - Resíduos Sólidos – Classificação.** Rio de Janeiro: ABNT, 1987b.

AGEVAP - ASSOCIAÇÃO PRÓ-GESTÃO DAS ÁGUAS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PARAÍBA DO SUL. **Relatório técnico - Bacia do Rio Paraíba do Sul – Subsídios às ações de melhoria de gestão - 2011.** Resende: AGEVAP, 2011. Disponível em: <<http://www.agevap.org.br/downloads/Relatorio%20Geral%20versao%20para%20site%2029dez11.pdf>>. Acessado em abril de 2014.

AIZENSHTAT, Z. Perylene and its geochemical significance. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 37, n. 3, p. 559-567, 1973.

BAIRD, C. **Química ambiental.** 2ª ed. Porto alegre, RS: Bookman, 2002.

BANJOO, D. R.; NELSON, P. K. Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. **Journal of Chromatography A**, v. 1066, n. 1-2, p. 9-18, 2005.

BARAKAT, A. O. *et al.* Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments of Lake Manzala, Egypt. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 22, n. 3, p. 315-331, 2012.

BARRA, R. *et al.* Persistent toxic substances in soils and waters along an altitudinal gradient in the Laja River Basin, Central Southern Chile. **Chemosphere**, v. 58, n. 7, p. 905-915, 2005.

BELO, A.; QUINÁIA, S. P.; PLETSCH, A. L. Avaliação da contaminação de metais em sedimentos superficiais das praias do lago de Itaipu. **Química Nova**, v. 33, p. 613-617, 2010.

BÍCEGO, M. C. *et al.* Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n. 12, p. 1804-1816, 2006.

BOYER, K. W.; HORWITZ, W.; ALBERT, R. Interlaboratory Variability in Trace Element Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 57, n. 2, p. 454-459, 1985.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R.. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. 3ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

BULL, P. C. *et al.* The Wilson disease gene is a putative copper transporting P-type ATPase similar to the Menkes gene. **Nature Genetics**, v. 5, n. 4, p. 327-337, 1993.

CCME - CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life**. Winnipeg: CCME, 2002. Disponível em: <<http://documents.ccme.ca/>>.

CAO, Z. H. *et al.* Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in reclaimed water and surface water of Tianjin, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 1-2, p. 51-59, 2005.

CAPELO-MARTÍNEZ, J. L. **Ultrasound in chemistry – Analytical Applications**. 1ª. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.

CAVALCANTE, R. M. *et al.* Extraction techniques and clean-up procedures for the determination of PAHs in sediments of the Ceara Coast. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1371-1377, 2008.

CESAMA - COMPANHIA DE SANEAMENTO MUNICIPAL. **Rio Paraibuna**. 2001. Disponível em: < <http://www.cesama.com.br/?pagina=paraibuna> >. Acessado em novembro de 2012.

_____. **Despoluição do Paraibuna - Bairro Manoel Honório recebe 300 metros de interceptores de esgoto**. 2014. Disponível em: <<http://www.cesama.com.br/?pagina=novidade&id=690>>. Acessado em maio de 2014.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional e as diretrizes para o enquadramento e controle da qualidade dos recursos hídricos. Resolução nº 20, de 18 de Junho de 1986.

_____. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.

_____. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009.

_____. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Resolução nº 454, de 1º de novembro de 2012.

D'Agostinho, A. **Estudo preliminar do comportamento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em solo por isotermas de sorção**. 2004. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

DANYI, S. *et al.* Analysis of EU priority polycyclic aromatic hydrocarbons in food supplements using high performance liquid chromatography coupled to an ultraviolet, diode array or fluorescence detector. **Analytica Chimica Acta**, v. 633, n. 2, p. 293-299, 2009.

DE LUCA, G. *et al.* Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, n. 11, p. 1223-1232, 2005.

DENG, G. *et al.* Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Shenzhen River, South China. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-7, 2014.

Desastre ecológico atingiu Paraíba do Sul, em 82, e Chagas Freitas mergulhou no rio. **O Globo**, Rio de Janeiro, 2014a. Disponível em: <<http://acervo.oglobo.globo.com/fatos-historicos/desastre-ecologico-em-1982-atingiu-rio-paraiba-do-sul-deixou-250-mil-sem-agua-11935645#ixzz2zplkqiGz>>. Acessado em abril de 2014.

Disputa sobre transposição de água entre SP e RJ pode parar no STF. Veja, 2014. Disponível em: <<http://veja.abril.com.br/noticia/economia/disputa-sobre-transposicao-de-agua-entre-sp-e-rj-pode-parar-no-stf>>. Acessado em agosto de 2014.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2^a ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Quality criteria for water**. Washington: EPA, 1986. Disponível em: <http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/aqlife/upload/2009_01_13_criteria_goldbook.pdf>.

_____. **Method 3540C – Soxhlet Extraction**. EPA, 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3540c.pdf>>.

_____. **Method 3050B - Acid digestion of sediments, sludges and soils**. EPA, 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>.

_____. **Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual**. Washington: EPA, 2001. Disponível em: <<http://water.epa.gov/polwaste/sediments/cs/upload/collectionmanual.pdf>>.

FARIELLO, D. Guerra da água: ação de São Paulo já prejudica três usinas do Paraíba do Sul. **O Globo**, 2014. Disponível em: <<http://oglobo.globo.com/economia/petroleo-e-energia/guerra-da-agua-acao-de-sao-paulo-ja-prejudica-tres-usinas-do-paraiba-do-sul-13556421>>. Acessado em agosto de 2014.

FILHO, P. J. S. *et al.* Avaliação ambiental e estudo de qualitativo hidrocarbonetos poliaromáticos da região da Colônia Z-3 - Laguna dos Patos, Pelotas - RS. **Revista Thema**, v. 07, n. 1, p. 1-11, 2010.

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

GHADERIAN, S. M.; GHOTBI RAVANDI, A. A. Accumulation of copper and other heavy metals by plants growing on Sarcheshmeh copper mining area, Iran. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 123, n. 0, p. 25-32, 2012.

GHOSH, U.; HAWTHORNE, S. B. Particle-Scale Measurement of PAH Aqueous Equilibrium Partitioning in Impacted Sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 4, p. 1204-1210, 2010.

GRASSI, M. T. Águas no planeta Terra. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola - Edição Especial**, p. 31-40, 2001.

GROB, R. L.; BARRY, E. F. **Modern Practice of Gas Chromatography**. 4^a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

HARGUINTEGUY, C. A.; CIRELLI, A. F.; PIGNATA, M. L. Heavy metal accumulation in leaves of aquatic plant *Stuckenia filiformis* and its relationship with sediment and water in the Suquia river (Argentina). **Microchemical Journal**, v. 114, p. 111-118, 2014.

HEEMKEN, O. P. *et al.* Temporal variability of organic micropollutants in suspended particulate matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 38, n. 1, p. 11-31, 2000.

HORI, T. *et al.* Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and n-Alkanes in Surface Sediments from Shinano River, Japan. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 83, n. 3, p. 455-461, 2009.

HUANG, L.; CHERNYAK, S. M.; BATTERMAN, S. A. PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), nitro-PAHs, and hopane and sterane biomarkers in sediments of southern Lake Michigan, USA. **Science of The Total Environment**, v. 487, n. 0, p. 173-186, 2014.

HUGUENIN, F. P. S. **Desastres ambientais no rio Paraíba do Sul do ponto de vista dos pescadores de Gargaú: dramas e 'ofensas' para uma antropologia política**. 2006. Dissertação (Mestrado em Políticas Sociais). Programa de Pós-Graduação em Políticas Sociais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2006.

IARC - International Agency for Research on Cancer, 2014. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1-111. Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Demográfico 2010**. IBGE, 2012. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat>>. Acessado em janeiro de 2013.

IGAM - INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS. **Monitoramento da qualidade das águas superficiais na Bacia do Rio Paraíba do Sul em 2007 - Relatório Anual**. Belo Horizonte: IGAM, 2008.

INMET - INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=home/page&page=rede_estacoes_auto_graf>. Acessado em setembro de 2014.

INSTITUTO TRATA BRASIL. **Ranking do Saneamento 2012**. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/datafiles/uploads/pdfs/relatorio-ranking.pdf>>

JORDÃO, C. P. *et al.* Contaminação de sedimentos fluviais por metais pesados nas proximidades de uma indústria metalúrgica em Minas Gerais. **Geochimica Brasiliensis**, v. 1, n. 4, p. 9-15, 1990.

KHAN, Z.; TROQUET, J.; VACHELARD, C. Sample preparation and analytical techniques for determination of polyaromatic hydrocarbons in soils. **International Journal of Environmental Science & Technology**, v. 2, n. 3, p. 275-286, 2005.

KIMBROUGH, K. L.; LAUENSTEIN, G. G.; JOHNSON, W. E. (Editors). **Organic Contaminant Analytical Methods of the National Status and Trends Program: Update 2000-2006**. NOAA Technical Memorandum NOS NCCOS 30. Silver Spring: NOAA, 2006.

KUPPITHAYANANT, N. *et al.* Enhanced sensitivity and selectivity in the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons using sequential simplex optimization, the addition of an organic modifier and wavelength programming. **Talanta**, v. 61, n. 6, p. 879-888, 2003.

LAU, E. V.; GAN, S.; NG, H. K. Extraction Techniques for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2010, 2010.

LAUENSTEIN, G. G.; CANTILLO, A. Y. (Editors). 1996. **Sampling and Analytical Methods of the National Status and Trends Program Mussel Watch Project: Update 1993-1996**. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 130. Silver Spring: NOAA, 1996.

LIU, L.-B. *et al.* Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review. **Journal of Environmental Sciences-China**, v. 19, n. 1, p. 1-11, 2007.

LIU, M. *et al.* Distribution and ecological assessment of heavy metals in surface sediments of the East Lake, China. **Ecotoxicology**, v. 23, n. 1, p. 92-101, 2014.

LOURENÇO, R. A. **Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos – Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos, Esteróis e Alquenonas**. 2003. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

MAIOLI, O. L. G. *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from two Brazilian estuarine systems. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 1543-1551, 2010.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 7^a ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. 912 p.

MENDHAM *et al.* **Vogel – Análise Química Quantitativa**. 6^a ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2008. 488p.

MARTINS, C. C. *et al.* Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and spheroidal carbonaceous particles (SCPs) in marine sediment cores from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 1, p. 192-200, 2010.

MARTINS, C. C. **Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimentos do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um resgistro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MARVIN, C. H. *et al.* A comparison of ultrasonic extraction and Soxhlet extraction of polycyclic aromatic-hydrocarbons from sediments and air particulate material. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 49, n. 4, p. 221-230, 1992.

MASSOLO, S. *et al.* Geochemical fractionation of trace elements in sediments of Hugli River (Ganges) and Sundarban wetland (West Bengal, India). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, n. 12, p. 7561-7577, 2012.

MASOOD, N. *et al.* Distribution of Petroleum Hydrocarbons in Surface Sediments from Selected Locations in Kuala Selangor River, Malaysia. In: ARIS, A. Z.; TENGKU ISMAIL, T. H., *et al.* (Ed.). **From Sources to Solution**: Springer Singapore, 2014. cap. 64, p.351-356.

MATOS, M. A. C.; **Resíduos de pesticidas organoclorados e bifenilos policlorados em sedimentos e algas de Santos e Cananéia, SP, Brasil**. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

McMASTER, M. C. **GC/MS – A Pratical User's Guide**. 2^a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

MEDEIROS, P. M. *et al.* Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environment International**, v. 31, n. 1, p. 77-87, 2005.

MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M. Aspectos ecotoxicológicos de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, p. 188-201, 2007.

MINKINA, T. M. *et al.* Ecological resistance of the soil–plant system to contamination by heavy metals. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 123, n. 0, p. 33-40, 12// 2012.

MITRA, S. **Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry**. 1^a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003. 488 p.

NAGY, A. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water and bed sediments of the Hungarian upper section of the Danube River. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 6, p. 4619-4631, 2013.

NAZEER, S.; HASHMI, M. Z.; MALIK, R. N. Heavy metals distribution, risk assessment and water quality characterization by water quality index of the River Soan, Pakistan. **Ecological Indicators**, v. 43, n. 0, p. 262-270, 2014.

OLIVARES-RIEUMONT, S. *et al.* Assessment of heavy metal levels in Almendares River sediments—Havana City, Cuba. **Water Research**, v. 39, n. 16, p. 3945-3953, 2005.

OLUSEYI, T. *et al.* Improved Analytical Extraction and Clean-up Techniques for the Determination of PAHs in Contaminated Soil Samples. **International Journal of Environmental Research**, v. 5, n. 3, p. 681-690, 2011.

ORECCHIO, S.; PAPUZZA, V. Levels, fingerprint and daily intake of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bread baked using wood as fuel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 876-883, 2009.

ORLANDO, P. H. K. **PRODUÇÃO DO ESPAÇO E GESTÃO HÍDRICA NA BACIA DO RIO PARAIBUNA (MG-RJ): uma análise crítica**. 2006. 299 f. Tese (Doutorado em Geografia). Programa de Pós-Graduação em Geografia, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 2006.

OYO-ITA, O. E. *et al.* Anthropogenic PAHs in mangrove sediments of the Calabar River, SE Niger Delta, Nigeria. **Applied Geochemistry**, v. 28, n. 0, p. 212-219, 2013.

PERUGINI, M. *et al.* Heavy metal (As, Cd, Hg, Pb, Cu, Zn, Se) concentrations in muscle and bone of four commercial fish caught in the central Adriatic Sea, Italy. **Environmental monitoring and assessment**, v. 186, n. 4, p. 2205, 2014.

POSTER, D. L. *et al.* Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, n. 4, p. 859-881, 2006.

PJF - PREFEITURA DE JUIZ DE FORA. **O Plano Diretor de Desenvolvimento Urbano**. 2000. Disponível em: <<http://www.pjf.mg.gov.br/pddu/>>. Acessado em junho de 2010.

PPG - Projeto Preparatório para o Gerenciamento dos Recursos Hídricos do Paraíba do Sul. 1999. Disponível em: <<http://www.hidro.ufrj.br/ppg/relatorios/ppg-re-01-r1.pdf>>. Acessado em agosto de 2014.

PQA - RJ - Programa Estadual de Investimentos da Bacia do rio Paraíba do Sul. Disponível em: <<http://www.hidro.ufrj.br/pqarj/geral/qualagua/diagnost/diagb/diagb.htm>>. Acessado em agosto de 2014.

PQA - Projeto Qualidade das Águas e Controle da Poluição Hídrica. 1999. Disponível em: <<http://www.hidro.ufrj.br/pqaceivap/mg/3-1-2-1-1.htm>>. Acessado em junho de 2010.

RAHMAN, M. S.; SAHA, N.; MOLLA, A. H. Potential ecological risk assessment of heavy metal contamination in sediment and water body around Dhaka export processing zone, Bangladesh. **Environmental Earth Sciences**, v. 71, n. 5, p. 2293-2308, 2014.

RANGEL, T. P. **Determinação de metais em sedimentos de fundo na região da mineradora de Mirai/MG e na bacia inferior do rio Paraíba do Sul/RJ**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciências Biológicas). Centro de Biociências e Biotecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense - Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2008.

RAMASWAMY, V. *et al* . Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopic signatures in sediments from the Ayeyarwady (Irrawaddy) continental shelf, northern Andaman Sea. **Marine Chemistry**, v. 111, n. 3-4, p. 137-150, 2008.

RIBANI, M. *et al* . Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, 2004.

ROSA, A. L. SP, Rio e MG fazem acordo sobre vazão de represas do Paraíba do Sul. **G1**, 2014. Disponível em: <<http://g1.globo.com/jornal-hoje/noticia/2014/08/sp-rio-e-mg-fazem-acordo-sobre-vazao-de-represas-do-paraiba-do-sul.html>>. Acessado em agosto de 2014.

SANTOS, R. D.; LEMOS, R. C.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 5^a ed. Viçosa: SBCS, 2005.

SASAKI, S. T. **Marcadores orgânicos moleculares como ferramentas no monitoramento ambiental: Avaliação da distribuição de Alquilbenzeno Lineares (LABs) em organismos e sedimentos, como indicativo de exposição ao esgoto em áreas costeiras**. 2012. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SEPLAG - SECRETARIA DE PLANEJAMENTO E GESTÃO ESTRATÉGICA DA PREFEITURA DE JUIZ DE FORA. **O serviço de abastecimento de água e coleta de esgoto em Juiz de Fora: Balanço e desafios**. 4^a Conferência das cidades, 2010. Disponível em: <http://www.conferenciadascidades.pjf.mg.gov.br/conferencia_quatro/textos/cesama.pdf>. Acessado em julho de 2014.

SILVA, R. C. **Análises morfométricas e hidrográficas das bacias hidrográficas do córrego Teixeira, Ribeirão das Rosas e Ribeirão Yung, afluentes do rio Paraíba, município de Juiz de Fora/MG**. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Análise Ambiental) Curso de Especialização em Análise Ambiental, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

SILVA, T. F. D.; AZEVEDO, D. D. A.; AQUINO NETO, F. R. D. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, p. 628-637, 2007.

SILVA, D. A. M.; BÍCEGO, M. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum biomarkers in São Sebastião Channel, Brazil: Assessment of petroleum contamination. **Marine Environmental Research**, v. 69, n. 5, p. 277-286, 2010.

SIVAPERUMAL, P. *et al.* Heavy metal concentrations in fish, shellfish and fish products from internal markets of India vis-a-vis international standards. **Food Chemistry**, v. 102, n. 3, p. 612-620, 2007.

SMITH, S. E.; LARSON, E. J. Zinc toxicity in rats: Antagonistic effects of copper and liver. **Journal of Biological Chemistry**, v. 163, n. 1, p. 29-38, 1946.

SOCLO, H. H.; GARRIGUES, P.; EWALD, M. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 5, p. 387-396, 2000.

SOUZA, R. C. **Metodologia para Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Sedimentos e Solos Periféricos à Represa São Pedro – Juiz de Fora, MG.** 2008. Dissertação (Mestrado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2008.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. 2^a ed. San Diego: Elsevier Science, 2003. 352 p.

SUN, F. S.; LITTLEJOHN, D.; GIBSON, M. D. Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of US EPA 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 364, n. 1-3, p. 1-11, 1998.

THOMPSON, M.; STEPHEN, L. R. E.; WOOD, R. Harmonized guidelines for singlelaboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 835–855, 2002.

TORRES, F. T. P. Relações entre fatores climáticos e ocorrências de incêndios florestais na cidade de Juiz de Fora (MG). **Caminhos de Geografia**, v. 7, n. 18, p. 162 - 171, 2006.

TUNCEL, S. G.; TOPAL, T. Multifactorial Optimization Approach for Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sea Sediments of Turkish Mediterranean Coast. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 2, n. 7, p. 783-794, 2011.

VENKATESAN, M. I. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments-a review. **Marine Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 1-27, 1988.

VEYRAND, B. *et al.* Innovative method for determination of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons in food and oil samples using gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry based on an isotope dilution approach. **Journal of Chromatography A**, v. 1149, n. 2, p. 333-344, 2007.

VUKOSAV, P. *et al.* Heavy metal contents in water, sediment and fish in a karst aquatic ecosystem of the Plitvice Lakes National Park (Croatia). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 5, p. 3826-3839, 2014.

WAC, C. *et al.* Seasonal study of contamination by metal in water and sediment in a sub-basin in the Southeast of Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 71, n. 4, p. 833-843, 2011.

WANG, Z. *et al.* Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban to rural soils: A case study in Dalian, China. **Chemosphere**, v. 68, n. 5, p. 965-971, 2007.

WANG, X. S. Magnetic properties and heavy metal pollution of soils in the vicinity of a cement plant, Xuzhou (China). **Journal of Applied Geophysics**, v. 98, n. 0, p. 73-78, 2013.

WERRES, F.; BALSAA, P.; SCHMIDT, T. C. Total concentration analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples with high suspended particulate matter content. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 12, p. 2235-2240, 2009.

WHO - World Health Organization, 1998. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>.

YUAN, H. *et al.* Distribution and contamination of heavy metals in surface sediments of the South Yellow Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 10, p. 2151-2159, 2012.

YUNKER, M. B. *et al.* Terrestrial and marine biomarkers in a seasonally ice-covered Arctic estuary — integration of multivariate and biomarker approaches. **Marine Chemistry**, v. 49, n. 1, p. 1-50, 1995.

YUNKER, M. B. *et al.* PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, n. 4, p. 489-515, 2002.