

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR**

**DIAGNÓSTICO DA CONCENTRAÇÃO DE HPAs E  
ÍONS METÁLICOS EM SEDIMENTOS DO LAGO DE  
ITAIPU-PR**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**MIGUEL KALWA**

**GUARAPUAVA**

**2011**

**MIGUEL KALWA**

**DIAGNÓSTICO DA CONCENTRAÇÃO DE HPAs E ÍONS METÁLICOS EM  
SEDIMENTOS DO LAGO DE ITAIPU**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Química Analítica, para a obtenção do título de Mestre.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sueli Pércio Quináia

Orientadora

Prof. Dr. Adelmo Lowe Pletsch

Coorientador

GUARAPUAVA

2011

Kalwa, Miguel  
K14d Diagnóstico da concentração de HPAs e íons metálicos em sedimentos do Lago de Itaipu-PR / Miguel Kalwa. -- Guarapuava, 2011  
xiv, 87 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em Química Analítica, 2011

Orientador: Sueli Pércio Quinária

Co-orientador: Adelmo Lowe Pletsch

Banca examinadora: Cristiano Poletto, Fábio Luiz Melquíades

#### Bibliografia

1. Química aplicada. 2. Química analítica. 3. Íons metálicos. 4. Biodisponibilidade. 5. HPAs. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada

CDD 660

A Deus, a minha família e  
ao Meio Ambiente

## AGRADECIMENTOS

- Todos meus familiares, em especial, minha esposa Avanice e meus filhos Anabelly e Eduardo, pelo apoio, incentivo e inspiração;
- À minha orientadora, Professora Sueli Pércio Quináia, pela oportunidade, apoio científico e pelos preciosos conhecimentos compartilhados;
- Ao meu coorientador, Adelmo Lowe Pletsch, pela colaboração técnica e científica e por todo o apoio e suporte na realização da coleta das amostras;
- Ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada (PPGQ)
- À Professora Yohandra e a aluna de Doutorado em Química, Daiane Finger, por conceder a oportunidade e todo o apoio técnico e científico para analisar os HPAs, utilizando o HPLC no laboratório de pesquisa em Orgânica;
- À Meridiana, pela valiosa ajuda na coletas das amostras;
- A todos os familiares da Meridiana e do meu coorientador, pela hospedagem durante do período de coleta das amostras;
- À aluna de iniciação científica, Laura Techy, por todo o apoio técnico para extração e determinação dos íons metálicos utilizando FAAS;
- Ao professor Marcelo, pela acessibilidade, oportunidade e apoio técnico junto ao laboratório de solos do departamento de Agronomia, para análise da granulometria das amostras de sedimentos;
- À professora Maria Lurdes, pela contribuição significativa na área estatística para correlação dos resultados.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> HPAs prioritários em estudos ambientais de acordo com a Agência de Proteção Ambiental do Canadá .....	17
<b>Figura 2:</b> Componentes principais de um espectrômetro de absorção atômica .....	24
<b>Figura 3:</b> Representação esquemática de classificação do vários métodos cromatográficos.....	25
<b>Figura 4:</b> Mapa de localização dos pontos de coleta .....	30
<b>Figura 5:</b> Imagens das praias artificiais da região em estudo .....	32
<b>Figura 6:</b> Fluxograma do procedimento de extração ácida para estudo dos íons metálicos biodisponíveis .....	33
<b>Figura 7:</b> Fluxograma do procedimento de digestão ácida para estudo dos íons metálicos pseudo-totais .....	34
<b>Figura 8:</b> Fluxograma do procedimento de extração e determinação de HPAs em sedimentos .....	36
<b>Figura 9:</b> Comparação dos teores de alumínio para ambas as coletas nas frações: a) Biodisponíveis; b) Pseudo-Totais .....	49
<b>Figura 10:</b> Comparação dos teores de cádmio para ambas as coletas nas frações: a) Biodisponíveis; b) Pseudo-Totais .....	50
<b>Figura 11:</b> Comparação dos teores de cromo para ambas as coletas nas frações: a) Biodisponíveis; b) Pseudo-Totais .....	51
<b>Figura 12:</b> Comparação dos teores de cobre para ambas as coletas nas frações: a) Biodisponíveis; b) Pseudo-Totais .....	52
<b>Figura 13:</b> Comparação dos teores de ferro para ambas as coletas nas frações: a) Biodisponíveis; b) Pseudo-Totais .....	53
<b>Figura 14:</b> Comparação dos teores de manganês para ambas as coletas nas frações: a) Biodisponíveis; b) Pseudo-Totais .....	54
<b>Figura 15:</b> Comparação dos teores de níquel para ambas as coletas nas frações: a) Biodisponíveis; b) Pseudo-Totais .....	55
<b>Figura 16:</b> Comparação dos teores de chumbo para ambas as coletas nas frações: a) Biodisponíveis; b) Pseudo-Totais .....	56

<b>Figura 17:</b> Comparação dos teores de zinco para ambas as coletas nas frações: a) Biodisponíveis; b) Pseudo-Totais .....	57
<b>Figura 18:</b> Cromatograma do padrão misto de HPAs em coluna C18 .....	58
<b>Figura 19</b> a) Cromatograma da adição padrão para o Naftaleno (pico 1); b) Curva analítica do naftaleno .....	59
<b>Figura 20:</b> Curva de calibração para determinação de $P_T$ .....	65
<b>Figura 21:</b> a) Pesos; b) Escores da primeira e segunda componentes principais para as amostras de sedimentos superficiais em relação aos metais biodisponíveis...	71
<b>Figura 22:</b> a) Pesos; b) Escores da primeira e segunda componentes principais para as amostras de sedimentos superficiais em relação aos metais pseudo-totais.....	72
<b>Figura 23:</b> a) Pesos; b) Escores da primeira e segunda componentes principais para as amostras de sedimentos superficiais em relação aos HPAs.....	74

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Valores-Guias de Qualidade de Sedimento Canadense (VGQS) de metais-traço em sedimentos dragados de água doce (mg.Kg <sup>-1</sup> , base seca) .....	9
<b>Tabela 2:</b> Concentração de HPAs associados aos efeitos biológicos adversos .....	18
<b>Tabela 3:</b> Propriedades Físico-químicas dos HPAs prioritários estabelecidos pela USEPA .....	19
<b>Tabela 4:</b> Razão entre HPAs usados na interpretação de possíveis origens .....	21
<b>Tabela 5:</b> Descrição dos pontos de coleta de amostras de sedimentos do Lago de Itaipu .....	31
<b>Tabela 6:</b> Parâmetros experimentais de medida dos íons metálicos por FAAS .....	35
<b>Tabela 7:</b> Gradiente da fase móvel .....	37
<b>Tabela 8:</b> Comprimentos de onda no detector de fluorescência .....	37
<b>Tabela 9:</b> Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para os íons metálicos .....	42
<b>Tabela 10:</b> Determinação dos teores de íons metálicos em Material de Referência Certificados através do método de digestão pseudo-total .....	43
<b>Tabela 11:</b> Concentrações de metais biodisponíveis nas amostras de sedimento (primeira coleta, 2008) em mg.Kg <sup>-1</sup> .....	44
<b>Tabela 12:</b> Concentrações de metais pseudo-totais nas amostras de sedimento (primeira coleta, 2008) em mg.Kg <sup>-1</sup> .....	45
<b>Tabela 13:</b> Concentrações de metais biodisponíveis nas amostras de sedimento (segunda coleta, 2009) em mg.Kg <sup>-1</sup> .....	46
<b>Tabela 14:</b> Concentrações de metais pseudo-totais nas amostras de sedimento (segunda coleta, 2009) em mg.Kg <sup>-1</sup> .....	47
<b>Tabela 15:</b> Dosagens de adição padrão para quantificação dos HPAs em sedimento .....	59
<b>Tabela 16:</b> Teores de HPAs quantificados nos sedimentos das praias artificiais do Lago de Itaipu .....	60
<b>Tabela 17:</b> Estudo das possíveis fontes e/ou origens dos HPAs identificados na região de estudo .....	61
<b>Tabela 18:</b> Valores de LD e LQ para os HPAs .....	63



<b>Tabela 19:</b> Recuperação para HPAs nas amostras de sedimentos .....	64
<b>Tabela 20:</b> Teores de fósforo total ( $P_T$ ) nos sedimentos .....	65
<b>Tabela 21:</b> Análise da granulometria das amostras de sedimentos .....	66
<b>Tabela 22:</b> Valores de pH determinados nos sedimentos .....	67
<b>Tabela 23:</b> Caracterização das amostras de sedimento superficial das praias do Lago de Itaipu em função de MO e $CO_T$ .....	68
<b>Tabela 24.</b> Análise de Variância (ANOVA) de dois fatores para os metais biodisponíveis .....	69
<b>Tabela 25:</b> Análise de variância (ANOVA) de dois fatores para os metais pseudo-totais .....	69
<b>Tabela 26.</b> Resultados do teste Tukey no nível de 95% de confiança para os metais biodisponíveis .....	70
<b>Tabela 27.</b> Resultados do teste Tukey no nível de 95% de confiança para os metais pseudo-totais .....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS

ACP	Análise dos Componentes Principais
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
CG	Cromatografia Gasosa
CGAR	Cromatografia Gasosa de Alta Resolução
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CO <sub>T</sub>	Carbono Orgânico Total
CP	Cromatografia em Papel
ETAAS	Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
ISQG	Interim Sediment Quality Guidelines
IUPAC	União Internacional para a Química Pura e Aplicada
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MO	Matéria Orgânica
MRC	Material de Referência Certificado
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
PEL	Probable Effect Level
P <sub>T</sub>	Fósforo total
TEL	Threshold Effect Level
USEPA	United States Environment Protection Agency

## RESUMO

Os sedimentos são um compartimento ambiental de grande interesse em ecossistemas aquáticos, já que são capazes de acumular e remobilizar espécies contaminantes que entram nos corpos d'água através de diversas fontes naturais e antrópicas. Uma parte destes contaminantes se adsorvem nos sedimentos, por exemplo, os HPAs e os elementos metálicos. Os HPAs são considerados poluentes orgânicos prioritários em estudos ambientais por apresentarem ações mutagênicas e tumorais em sistemas biológicos. A presença dos elementos metálicos no meio ambiente possibilita a bioacumulação e a biomagnificação na cadeia alimentar, proporcionando distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos. Este trabalho teve como objetivo diagnosticar o grau de contaminação por íons metálicos, utilizando FAAS e a extração e quantificação de HPAs empregando HPLC em amostras de sedimentos coletadas em nove pontos ao longo do Lago de Itaipu. Avaliou-se as concentrações dos elementos Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd, Ni e Cr juntamente com os 16 HPAs considerados prioritários, em função de suas carcinogenicidades. Determinou-se também parâmetros físicos-químicos (pH, CO<sub>T</sub>, MO, P<sub>T</sub> e granulometria) para caracterização das amostras. Foram analisadas as frações de íons metálicos ambientalmente biodisponíveis, utilizando como extrator o HCl 0,1mol.L<sup>-1</sup>, e as frações pseudo-totais empregando HNO<sub>3</sub> concentrado e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% v/v. A quantificação de íons metálicos biodisponíveis pelo sedimento revelou teores sempre inferiores ao limite PEL, para o qual se associa efeitos biológicos prováveis ao ambiente aquático. Para a fração pseudo-total, os elementos Cr, Cu e Ni excederam a este limite. A análise dos HPAs mostrou que, mesmo com baixas concentrações, estas substâncias orgânicas estão presentes na região de estudo, sem no entanto exceder aos valores de referência NEP, acima do qual são esperados os efeitos biológicos adversos. Estudos da razão entre as concentrações dos HPAs indicaram fontes pirolíticas e petrogênicas destes contaminantes na região em estudo. Verificou-se através da análise granulométrica que os pontos 1, 3, 5, e 8 são classificados como arenosos, enquanto que os pontos 2, 4, 6, 7 e 9 são argilosos. Os sedimentos da região se apresentaram em orgânicos para os pontos 2, 6, 7 e 9 e inorgânicos para os demais pontos. Os teores de fósforo total variaram de 28,12 a 155,73 mg.Kg<sup>-1</sup>.

**Palavras-Chave:** sedimentos, íons metálicos, biodisponibilidade, HPAs.

## ABSTRACT

Sediments are an environmental segment of great interest in aquatic ecosystems, since they can accumulate and remobilize contaminant species that enter bodies of water through various natural and man-made sources. Some of these contaminants are adsorbed in the sediments, for example the HPAs and the metallic elements. The HPAs are considered priority organic pollutants in environmental studies because they can cause mutations and tumors in biological systems. The presence of metallic elements in the environment permits bioaccumulation and biomagnification in the food chain, causing disturbances in the metabolic processes of living organisms. The object of this study was to diagnose the degree of contamination by metal ions, using FAAS and the extraction and quantification of HPAs through HPLC in samples of sediment collected at nine separate points along the Lago de Itaipu (Lake Itaipu). Concentrations of the elements Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd, Ni and Cr were evaluated, along with the 16 HPAs considered to be priority in function of their carcinogenic nature. Physicochemical parameters (pH, CO<sub>T</sub>, MO, P<sub>T</sub> and granulometry) were determined for characterization of the samples. The fractions of environmentally biodisponible metallic ions were analyzed using HCl 0,1mol.L<sup>-1</sup> as an extractor, and the pseudo-total fractions using concentrated HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% v/v. The quantification of metal biodisponibility ions in the sediment revealed levels that were always below the PEL limit, at which there are likely biological effects to the aquatic environment. For the pseudo-total fraction, the elements Cr, Cu and Ni exceeded this limit. Analysis of the HPAs showed that these organic substances were present in low concentrations in the region of study, but did not exceed the NEP reference value, above which adverse biological effects are expected. Studies of the ratio between the concentrations of the HPAs indicated pyrolitics and petrogenic sources for these contaminants in the region studied. It was established through granulometric analysis that points 1, 3, 5 and 8 were sand-based, while points 2, 4, 6, 7 and 9 were clay-based. The sediments of the region were organic at collection points 2, 6, 7 and 9 and inorganic all the other points. The levels of total phosphorus varied from 28,12 to 155,73 mg.Kg<sup>-1</sup>.

**Key words:** sediments, metal ions, biodisponibility, HPAs.

## SUMÁRIO

<b>Lista de Figuras</b> .....	i
<b>Lista de Tabelas</b> .....	iii
<b>Lista de Abreviaturas</b> .....	v
<b>Resumo</b> .....	vi
<b>Abstract</b> .....	vii
<b>1. Introdução</b> .....	1
<b>2. Objetivos</b> .....	3
2.1 Gerais .....	3
2.2 Específicos .....	3
<b>3. Referencial Teórico</b> .....	4
3.1 Sedimentos .....	4
3.2 Metais .....	8
3.2.1 Alumínio .....	9
3.2.2 Cádmio .....	10
3.2.3 Chumbo .....	10
3.2.4 Cobre .....	11
3.2.5 Cromo .....	12
3.2.6 Ferro .....	13
3.2.7 Manganês .....	14
3.2.8 Níquel .....	15
3.2.9 Zinco .....	15
3.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos .....	16
3.4 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama .....	23
3.5 Cromatografia .....	25
3.5.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência .....	26
3.6 Área de Estudo .....	28
<b>4. Material e Métodos</b> .....	29
4.1 Instrumentação .....	29
4.2 Reagentes .....	29
4.3 Amostragem .....	30
4.4 Determinações analíticas .....	33
4.4.1 Determinações dos íons metálicos .....	33
4.4.1.1 Extração ácida para determinação dos íons metálicos biodisponíveis .....	33
4.4.1.2 Extração ácida para determinação dos íons metálicos pseudo-totais .....	34
4.4.1.3 Calibração e parâmetros experimentais para análise dos íons metálicos .....	35
4.4.2 Extração e determinações de HPAs .....	36
4.4.3 Validação dos procedimentos de análise de íons metálicos e HPAs .....	37
4.4.4 Determinação do potencial hidrogeniônico (pH) .....	38
4.4.5 Determinação de fósforo total (P <sub>T</sub> ) .....	39
4.4.6 Determinação da granulometria dos sedimentos .....	39
4.4.6.1 Preparação e análise das amostras .....	39

4.4.6.2 Prova em branco (calibração do hidrômetro) .....	40
4.4.6.3 Cálculos .....	40
4.4.7 Determinação de matéria orgânica (MO) .....	40
4.4.8 Determinação de carbono orgânico total (CO <sub>T</sub> ) .....	40
4.4.9 Técnica de análise das correlações entre os parâmetros avaliados .....	41
<b>5. Resultados e Discussões</b> .....	<b>42</b>
5.1 Íons metálicos .....	42
5.1.1 Validação do método .....	42
5.1.1.1 Limite de detecção e quantificação .....	42
5.1.1.2 Estudo de recuperação .....	43
5.1.2 Quantificação dos metais biodisponíveis e pseudo-totais .....	43
5.1.2.1 Estudo de monitoramento para o Alumínio .....	49
5.1.2.2 Estudo de monitoramento para o Cádmio .....	50
5.1.2.3 Estudo de monitoramento para o Cromo .....	51
5.1.2.4 Estudo de monitoramento para o Cobre .....	52
5.1.2.5 Estudo de monitoramento para o Ferro .....	53
5.1.2.6 Estudo de monitoramento para o Manganês .....	54
5.1.2.7 Estudo de monitoramento para o Níquel .....	55
5.1.2.8 Estudo de monitoramento para o Chumbo .....	56
5.1.2.9 Estudo de monitoramento para o Zinco .....	57
5.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos .....	58
5.2.1 Separação cromatográfica .....	58
5.2.2 Quantificação .....	59
5.2.3 Validação do método .....	63
5.2.3.1 Limites de detecção e quantificação .....	63
5.2.3.2 Estudo de recuperação dos HPAs .....	64
5.3 Fósforo total .....	65
5.4 Granulometria .....	66
5.5 Potencial hidrogeniônico (pH) .....	67
5.6 Matéria Orgânica (MO) e Carbono Orgânico Total (CO <sub>T</sub> ) .....	67
5.7 Análises estatísticas .....	69
5.7.1 Análise de Variância para os metais biodisponíveis e pseudo-totais .....	69
5.7.2 Teste de Tukey para íons metálicos biodisponíveis e pseudo-totais .....	70
5.7.3 Estudo de Análise de Componentes Principais para os íons metálicos biodisponíveis e pseudo-totais .....	71
5.7.4 Estudo da Análise Componentes Principais para HPAs .....	74
<b>6. Conclusões</b> .....	<b>75</b>
<b>7. Referências Bibliográficas</b> .....	<b>76</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial estimula o aumento das atividades industriais, comerciais e agropecuárias. O desenvolvimento dessas atividades, de forma não sustentável, contribui para a contaminação dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos em decorrência do lançamento de rejeitos contendo metais, matéria orgânica, fertilizantes, agrotóxicos, óleos, percolados tóxicos de lixões, entre outros [MANAHAN, 1991].

Muitas dessas substâncias emitidas são tóxicas por natureza e/ou pelas concentrações inadequadas em que são introduzidas ao meio, provocando efeitos crônicos e até letais a biota. Os efeitos deletérios pode compreender alteração de comportamento, enfermidades que impedem a reprodução, anomalias nos descendentes, alta mortalidade em algumas espécies e aumento populacional em outras. Uma investigação minuciosa do ecossistema pode prever quando uma comunidade inteira será perturbada ainda que apenas uma parcela dos seus organismos seja sensível à toxicidade dos elementos lançados, já que os demais serão afetados de forma indireta, devido a mudanças na cadeia alimentar [DOMINGUES & BERTOLETTI, 2006].

Estudos que contribuam para um melhor entendimento da relação causa-efeito, entre os processos produtivos e seu impacto ambiental em ecossistemas aquáticos são cada vez mais importantes e indispensáveis [MANAHAN, 1991].

O monitoramento ambiental foi durante anos baseado em análises químicas, que quantificam concentrações de poluentes. Todavia, apesar de importantes, é preciso reconhecer a limitação de tais metodologias, pois podem ser insuficientes para a real compreensão das interações dessas substâncias com o sistema biológico [ESPÍNDOLA, 2003]. Tal preocupação se baseia no fato de que, desde a gênese até a deposição no leito do rio, reservatório ou lago, os contaminantes podem se associar a certas partículas tornando-se prontamente disponíveis para o ecossistema, sofrer transformações originando formas mais ou menos tóxicas, ou então migrar, via rede trófica, do sedimento para os organismos bentônicos e para coluna d'água [ARAÚJO, 2006]. Portanto níveis elevados de contaminantes persistentes no sedimento podem ou não acarretar efeitos para a biota aquática, dependendo de uma série de fatores que alteram a biodisponibilidade e a toxicidade dos mesmos [ZAGATTO & BERTOLETTI, 2006].

Uma alternativa que é importante e complementar são os ensaios ecotoxicológicos, os quais consideram interações bióticas e abióticas e medem as frações biodisponíveis dos contaminantes para o ambiente através da simulação, em campo ou em laboratório, de alguns eventos biológicos que ocorreriam nos ecossistemas examinados. Nesse caso as amostras, cujas análises se realizam em laboratórios, terão uma resposta para os organismos aquáticos selecionados para os ensaios com fenômenos possivelmente similares àqueles correspondentes em meio natural. Isto é, haverá mudanças fisiológicas e/ou comportamentais. Sob essa perspectiva, o resultado do teste de toxicidade auxilia tanto no diagnóstico como no estabelecimento de limites permissíveis de substâncias químicas que podem estar presentes no ecossistema, ou seja, concentrações em que a biota não é afetada [ARAÚJO, 2006].

Diversos estudos são realizados hoje para avaliar toxicidade em atividades industriais e para monitoramento das águas. Porém em grandes corpos d'água nem sempre é possível identificar efeitos agudos e mesmo crônico embora muitas vezes esse ambiente já esteja muito comprometido, com elevada depreciação do oxigênio dissolvido, que é fator limitante para a vida aquática, entre outros problemas associados aos contaminantes em si [BORRELY et al., 2002].

Os ambientes continentais e costeiros são os que recebem as maiores cargas de contaminantes, seguidos dos rios e lagos. As partículas em suspensão na coluna de água acabam, em algum momento, decantando e assim se forma cobertura sedimentar que recobre o fundo. Como resultado, ao longo do tempo as camadas sedimentares vão sendo depositadas, registrando parte da composição química do ambiente na época da deposição. A camada superficial reflete a condição atual da área estudada em uma forma de integração temporal dos processos de contaminação atuantes no presente. À medida que se desce na coluna sedimentar, podem ser encontrados materiais que foram depositados em épocas anteriores, deste modo, ao se determinar a composição desses sedimentos é possível conhecer os processos de contaminação aquática atuantes do passado [COTTA, et al., 2006].



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Gerais**

Diagnosticar o grau de contaminação por íons metálicos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, a partir da análise de suas concentrações nos sedimentos das praias artificiais localizadas no Lago de Itaipu, empregando as técnicas de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) para análise dos íons metálicos e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), para análise de HPAs.

### **2.2 Específicos**

- Extrair e quantificar (por FAAS) íons metálicos na fração biodisponível e pseudo-total a partir de amostras de sedimentos coletadas no ano de 2008 e 2009;
- Verificar a eficiência de extração dos íons metálicos (pseudo-total) através da análise de um material de referência certificado;
- Avaliar os parâmetros: pH, matéria orgânica (MO), carbono orgânico total (CO<sub>T</sub>), fósforo total (P<sub>T</sub>) e granulometria das amostras de sedimentos coletadas no ano de 2009;
- Extrair e quantificar os HPAs nas amostras de sedimentos coletadas em 2009, empregando HPLC;
- Avaliar a eficiência de extração dos HPAs, a partir de amostra fortificada, empregando acetona como solvente de extração;
- Fazer estudo sobre as fontes e/ou origens dos HPAs determinados, através da razão de concentração entre estes;
- Comparar os teores de íons metálicos e HPAs encontrados, com os limites de tolerância estabelecidos por Agências Ambientais Internacionais;
- Correlacionar os resultados experimentais utilizando Análise dos Componentes Principais.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Sedimentos

Nos ambientes aquáticos, os sedimentos constituem uma fase mineralógica com partículas de tamanhos, formas e composição química distintas. Esses materiais, em sua maioria, são depositados nos rios, nos lagos ou no fundo dos oceanos ao longo dos anos [SILVA, 2002].

Os sedimentos desempenham um papel importante com relação ao destino de xenobióticos (compostos químicos estranhos à biota) em ambientes aquáticos, pois refletem a quantidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após seu lançamento em águas superficiais [COTTA et al., 2006]. Os sedimentos são considerados de grande importância na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos, devido não só a sua capacidade em acumular metais, mas também, por serem reconhecidos como transportadores de compostos poluentes, já que tal compartimento ambiental pode também, liberar espécies contaminantes [LIMA et al., 2001]. Tais espécies são geralmente liberadas do leito do sedimento devido a alterações nas condições ambientais e físico-químicas (pH, potencial redox, ação microbiana, entre outras), podendo contaminar a água, tendo como consequência alterações na qualidade da mesma e a bioacumulação através da transferência na cadeia trófica [JESUS et al., 2004].

Os contaminantes entram nos corpos d'água através de diversas fontes, tais quais, efluentes domésticos e industriais, agricultura, vazamentos de reservatórios de óleos, queima de combustíveis entre outros. Uma parte destes contaminantes se adsorvem nos sedimentos, sendo de maior preocupação os hidrocarbonetos halogenados (PCBs, dioxinas, alguns pesticidas, etc.), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (naftaleno, pireno, etc), outros orgânicos (benzeno) e também os elementos metálicos (mercúrio, chumbo, cádmio, etc.). Muitos contaminantes orgânicos degradam-se com o tempo, mas as taxas de degradação são geralmente baixas e estes compostos tendem a permanecer nos sedimentos por longos períodos de tempo aumentando o impacto destes no ambiente [USEPA, 1991].

No ambiente aquático, os elementos-traço estão distribuídos na fase aquosa (coluna d'água e água intersticial), na fase sólida (suspensa e sedimentada) e nos organismos aquáticos. A troca entre estas fases é dinâmica e varia de um ecossistema para outro. O tempo

de residência dos elementos-traço nestes ambientes depende de vários processos no meio, os quais promovem a sua fixação ou remobilização [RIBEIRO, 2002].

Dependendo da forma qual o metal liga-se ao sedimento, é possível detectar se o mesmo acumula-se ou é liberado para a coluna d'água. A fração metálica mais fortemente ligada ao retículo cristalino dos minerais do sedimento tem sido considerada como inerte, de forma que os elementos-traço não são solubilizados para o meio por processos físico-químicos naturais. Este caráter de fixação ou remobilização vai definir o tempo de residência destes elementos no sedimento, dependendo do ecossistema considerado [FÖRSTNER, 1984].

Os estudos granulométricos servem para determinar a distribuição percentual das várias frações granulométricas de um sedimento, sendo importante elemento de diagnose das condições de transporte e sedimentação prevalectante no momento da deposição. Por exemplo, na proposta de WENTWORTH (1922), argilas são as partículas cuja dimensão é inferior a 0,0039mm, o silte corresponde ao conjunto de partículas de dimensões entre 0,004mm a 0,00625mm, a fração de areia fica entre 0,00626 a 1mm [FRAGOSO et al., 2004]

Estudos sugerem que os metais pesados tem preferência pelas frações granulométricas mais finas dos sedimentos. Isto porque observa-se uma maior afinidade dos metais com estas frações e, conseqüentemente, constituem-se em bons indicadores do grau de poluição dos sedimentos [FÖRSTNER & WITTMANN, 1981].

A troca de íons da coluna d'água com o sedimento aumenta na fração de argila, não só pela existência de uma maior área superficial, como também porque nesta fração ocorrem argilominerais de diferentes grupos, alguns com elevada capacidade de troca de cátions. Fatores como tamanho da partícula e grau de cristalinidade dos argilominerais influenciam a sorção e a retenção de contaminantes na superfície das partículas. A tendência observada é que, quando o grão diminui, as concentrações de nutrientes e contaminantes aumentam no sedimento de fundo [LEMES et al., 2003].

O ciclo do fósforo nos sedimentos é influenciado pela concentração de oxigênio presente na água de contato. Desta maneira, se a coluna d'água for aeróbica, o fósforo é precipitado no sedimento, enquanto que se esta for anaeróbica, o fósforo é liberado novamente para a coluna d'água [LIBES, 1992]. Esse ciclo é determinado pela influência de processos biológicos e geoquímicos, como adsorção-dessorção e precipitação-dissolução. A preferência por um destes processos depende de fatores físicos como a entrada de nutrientes,

turbidez, tempo de residência e a ocorrência de estratificação na coluna d'água [JONGE et al., 2002]. A presença do fósforo também é fortemente influenciada pela ciclagem de restos biológicos, de ferro e possivelmente de manganês, assim como a concentração de oxigênio das águas de fundo e precipitação de minerais autigênicos [RUTTENBERG & BEMMER, 2003].

O fósforo encontra-se ligado a diferentes frações, tais como fração inorgânica, ligado aos óxidos e hidróxidos de alumínio, ferro e manganês, associado ao cálcio e ao material orgânico. O somatório destas fases gera o fósforo total. Nem todas estas frações podem ser liberadas dos sedimentos para a coluna d'água [WANG et al., 2005]. As argilas absorvem o fósforo através de ligações químicas específicas entre os ânions  $\text{PO}_4^{3-}$  e os elementos ionizados  $\text{Al}^{3+}$  de suas arestas. Ligações desta magnitude ocorrem também entre o elemento e óxidos de alumínio, hidróxido de ferro e magnésio [ANDREOLI & CARNEIRO, 2005].

O conteúdo de carbono orgânico nos sedimentos superficiais depende de fatores como características granulométricas, produtividade da coluna d'água, taxa de degradação microbiana e condições locais [BARCELLOS et al., 2003].

Com relação à matéria orgânica presente nos sedimentos, a decomposição pode ocorrer tanto por processos aeróbios como anaeróbios. O processo de decomposição desses materiais pode ocorrer ainda na coluna de água, durante o processo de sedimentação. Estes processos ocorrem de forma mais significativa nas camadas mais profundas da coluna de água, consumindo parte ou totalmente o oxigênio disponível neste ambiente. Com a degradação da matéria orgânica são liberados novamente para o meio líquido os nutrientes nela presentes, como nitrogênio, fósforo, cátions e outros. Esses elementos normalmente são liberados em formas solúveis e são rapidamente incorporados à dinâmica físico-química da água intersticial do sedimento [ANDREOLI & CARNEIRO, 2005].

A dinâmica da degradação da matéria orgânica influencia a ciclagem dos nutrientes diretamente através da disponibilização de formas prontamente disponíveis destes elementos para a biota do ecossistema, e indiretamente, através do consumo de oxigênio e redução do potencial redox do meio. Sob condições de baixo potencial redox, alguns elementos minerais, como ferro, alumínio e manganês podem precipitar, limitando sua própria disponibilidade. Desta maneira, outros elementos que podem estar fixados no material precipitado são arrastados para o sedimento [ANDREOLI & CARNEIRO, 2005].

Um efeito imediato no aumento do teor de matéria orgânica é o incremento dos sítios de adsorção, diminuindo a concentração na fase aquosa e gasosa do poluente. A adsorção é afetada por dois fatores, a hidrofobicidade do poluente (dificuldade em dissolver-se na água) e a fração da matéria orgânica no sedimento (conteúdo de carbono orgânico). De acordo com vários estudos, muitos compostos hidrofóbicos podem ser altamente adsorvidos [MACKAY et al., 1985]. Em muitos sistemas aquáticos mais de 50% dos elementos-traço estão associados à matéria orgânica, por complexação ou por adsorção. As substâncias húmicas representam cerca de 20% do carbono orgânico dissolvido em água do mar, 60% em rios e em torno de 70% em pântanos e outras áreas alagadas [RESENDE et al., 2002]. As substâncias húmicas são formadas durante a transformação bioquímica da matéria orgânica e constituem a maior parte do material orgânico sedimentar [PEMPKOWIAK et al., 2006].

A matéria orgânica tem um importante papel no transporte dos elementos-traço uma vez que ela pode ligar traços de metais e abrigar a ocorrência de processos diagenéticos depois da deposição. Além do mais, há evidências de que as partículas suspensas em águas naturais estão cobertas por filmes orgânicos, os quais determinam a grande extensão do seu comportamento hidrológico como também as características de adsorção [FERREIRA, 2001].

O pH é importante parâmetro de acompanhamento do processo de decomposição dos resíduos sólidos urbanos, indicando a evolução da degradação microbológica da matéria orgânica e a evolução global do processo de estabilização da massa de resíduos. É um fator-chave para a dissolução de certos elementos minerais quando do contato líquido-sólido. Pode afetar a solubilidade por deslocamento do equilíbrio físico-químico no qual intervêm os íons  $H^+$  ou  $OH^-$ , por reação química direta destes íons sobre a matéria sólida e por influência sobre o estado de óxido-redução do sistema. Deste modo, o pH tem influência direta para com a mobilidade da maioria dos metais pesados, uma vez que a disponibilidade dos mesmos é relativamente baixa em valores de pH ao redor de 6,5 a 7,0 [KABATA & PENDIAS, 1987].

### 3.2 Metais

A ocorrência de metais tóxicos em ambientes aquáticos, principalmente os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn têm causado muita preocupação quanto à sua influência sobre ecossistemas. Esses poluentes encontram-se amplamente disseminados no ambiente aquático, e podem ser provenientes tanto de processos naturais como das atividades humanas (origem antrópica) [IUPAC, 1988].

Com os avanços tecnológicos nas últimas décadas, aumentaram as quantidades destes elementos na hidrosfera. A acumulação destes elementos tóxicos pelos animais, plantas e formas menores de vida aquática representa uma das maiores influências das atividades do homem sobre a biosfera [ADAMS et al., 1992].

A detecção e determinação destes metais em águas naturais são de considerável importância, não só como uma forma de estabelecer sua influência nos vários ecossistemas, mas também para monitorar e controlar as vias críticas pelas quais eles atingem a hidrosfera [ADAMS et al., 1992].

Alguns estudos revelam que as concentrações de metais em sedimentos podem, em alguns casos, exceder em cinco vezes as ordens de grandezas presentes nas águas, e que a transformação em compostos organometálicos pode ainda aumentar em muito a sua toxicidade, principalmente do caso do chumbo e do mercúrio [BRYAM & LANGSTOM, 1992].

Nos últimos 20 anos surgiram modelos estatísticos que relacionavam as concentrações de metais com as frequências de danos causados à comunidade aquática através de estudos em organismos-testes, a fim de gerar limites teóricos para os valores guias da qualidade de sedimentos. Fazem parte dessa linha de abordagem os “efeitos limiares” estabelecidos pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente onde emprega os valores de TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level) [CCME, 1999]. Esses valores foram obtidos através da análise de compilação de dados de efeito e não-efeito para cada elemento metálico individual. As concentrações abaixo do TEL são aquelas em que a frequência de efeitos adversos observados foi rara. Concentrações acima do PEL, os efeitos adversos observados foi provável. Na faixa entre TEL e PEL situam-se os valores onde ocasionalmente espera-se a ocorrência de tais efeitos [HORTELLANI et al., 2008].

No Brasil, estes critérios para qualidade de sedimentos são monitorados pela resolução do CONAMA nº 344 de 25 de março de 2004, qual emprega os mesmos valores guias (Tabela 1) utilizados pelo Conselho Canadense do Meio Ambiente e denomina-se o indicador TEL como nível 1 e o indicador PEL como nível 2 [CONAMA, 2004].

**Tabela 1:** Valores-Guias de Qualidade de Sedimento Canadense (VGQS) de metais-traço em sedimentos dragados de água doce (mg.Kg<sup>-1</sup>, base seca).

Indicador	Metais								
	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>TEL</b>	*	0,6	37,3	35,7	*	*	18,0	30,24	123,0
<b>PEL</b>	*	3,5	90,0	197,0	*	*	35,9	112,8	315,0

FONTE: CCME, 1999

\* Dados inexistentes para sedimentos de rios e lagos

TEL: (Threshold Effect Level). Valor abaixo dos quais efeitos adversos são raramente esperados

PEL: (Probable Effect Level). Níveis de efeitos prováveis

### 3.2.1 Alumínio

O alumínio é o elemento metálico mais abundante e constitui cerca de 8% da crosta terrestre, ocorrendo naturalmente no meio ambiente como silicatos, óxidos, hidróxidos e combinados com outros elementos. Este metal é usado como material na construção, na indústria automotiva, em aeronaves, na produção de ligas metálicas, na indústria elétrica, em utensílios domésticos e em embalagens para alimentos [LUTGENS & TARBUCK, 1989].

A concentração de alumínio em águas naturais pode variar significativamente dependendo de vários fatores mineralógicos e físico-químicos. O pH, por exemplo, é um destes fatores. Em águas com valores de pH próximo ao neutro, a concentração de alumínio dissolvido varia de 0,001 a 0,05 mg.L<sup>-1</sup>, mas sobe para uma faixa de 0,5 mg.L<sup>-1</sup> em águas mais ácidas ou ricas em matéria orgânica [HEM, 1985].

Como os elementos traço tendem a se adsorver na superfície das argilas, suas concentrações naturalmente aumentam em sedimentos com maior proporção de material fino. Como um componente central da argila, o alumínio pode servir como uma medida da quantidade de argila de uma amostra de sedimento [SCHROPP et al., 1990].

### 3.2.2 Cádmio

O cádmio se encontra vastamente distribuído na crosta terrestre. É quimicamente similar ao zinco, ocorrendo naturalmente em depósitos de sulfetos. A partir de 1950, o cádmio começou a ser usado em maior quantidade como estabilizante e como pigmentos em plásticos, em placas elétricas, em soldas e outras ligas metálicas. Atualmente é bastante utilizado na produção de baterias elétricas juntamente com o níquel [CLARK, 2001].

A solubilidade do cádmio na água é influenciada em grande parte pela sua acidez, sendo que quando ligado ao sedimento ou em suspensão pode se dissolver pelo aumento da acidez. Em águas naturais, o cádmio é encontrado em sedimentos de fundo e partículas em suspensão [FRIBERG et al., 1986].

Os rins são os órgãos mais sensíveis a uma exposição crônica de cádmio, sendo que o primeiro sintoma é um aumento na excreção urinária de proteínas de baixo peso molecular, conhecidas como proteinúria tubular. Outros efeitos possíveis incluem aminoacidúria, glicosúria e fosfatúria, respectivamente teores de aminoácidos, glicose e fosfato na urina. Também podem ocorrer pedras nos rins e osteomalacia (deficiência de calcinação da matriz óssea determinando o amolecimento do esqueleto). Também existem evidências de que o cádmio seja carcinogênico através da inalação [W.H.O., 1996].

### 3.2.3 Chumbo

A produção mundial de chumbo é de aproximadamente 43 milhões de toneladas por ano. Na forma metálica ele geralmente é recuperado e reciclado, mas a maior parte do chumbo usado na forma de composto é perdida para o meio ambiente. Cerca de 10% da produção mundial é usado como aditivo de gasolina [CLARK, 2001]. A partir de 1920, descobriu-se que o chumbo tetraetil tornava a combustão da gasolina mais eficiente. A gasolina com chumbo permitia maior compressão à mistura combustível-ar, e com isso aumentava seu poder de saída. [HEM, 1985]. Hoje em dia o chumbo ainda é adicionado à gasolina na Europa Oriental e em muitos países em desenvolvimento, sendo que na América do Norte e Europa Ocidental seu uso já foi excluído devido ao problemas ambientais causados [W.H.O., 1996]. No Brasil, segundo a Resolução nº 01 de 31 de janeiro de 1989 do Conselho Nacional de Petróleo, a gasolina padrão para ensaios de consumo e emissões veiculares deve



conter no máximo  $0,013\text{g.L}^{-1}$  de chumbo [FAKAYODE & OLU-OWOLABI, 2003]. O chumbo é vastamente utilizado na produção de baterias, soldas, ligas metálicas, protetor de cabos, pigmentos, inibidor de ferrugem, munição e estabilizantes plásticos [CLARK, 2001].

Apesar de sua vasta aplicação, o chumbo é um metal pesado acumulativo, sendo que os mais susceptíveis a problemas de saúde são as crianças, fetos e mulheres grávidas. Seus efeitos no sistema nervoso central podem ser particularmente sérios. Os sinais de intoxicação aguda incluem sonolência, inquietação, irritabilidade, dores de cabeça, tremor muscular, cólicas abdominais, danos aos rins, alucinações, perda de memória e encefalopatias [W.H.O., 1996].

O chumbo residual (que faz parte da matriz mineral das partículas de sedimento) em locais não contaminados, está associado principalmente com aluminossilicatos, minerais de sulfetos e barita ( $\text{BaSO}_4$ ), podendo representar até 80% do chumbo total. Este chumbo residual é imóvel e não biodisponível [LORING, 1982].

Em sedimentos oxidados, o chumbo não residual parece estar associado principalmente aos óxidos de ferro e manganês que cobrem as partículas de argila, conforme indicado pela forte correlação positiva entre as concentrações de alumínio e de chumbo no sedimento [SCHROPP et al., 1990].

#### 3.2.4 Cobre

O cobre foi um dos primeiros metais a ser usado pelo homem, em grande parte porque este elemento ocorre na forma metálica na superfície. Em 4000 aC este elemento já era fundido a partir de seus minérios em Israel e em outras partes do Oriente Médio. Ele ocorre na natureza em uma grande variedade de minerais dos quais o sulfeto calcopirita é o mais comum [KESLER, 1994].

Este metal apresenta várias aplicações, sendo usado em equipamentos elétricos, encanamentos, utensílios domésticos, ligas metálicas, como catalisador químico, em pinturas para cascos de navios, como algicidas, fungicidas e inseticidas, e como conservantes de madeiras. Vários destes usos resultam na transferência do cobre para o meio ambiente. O esgoto urbano, por exemplo, contém uma quantidade significativa de cobre, e isto se reflete nas suas altas concentrações encontradas em sedimentos [CLARK, 2011]. O destino do cobre na água é complexo sendo influenciado pelo pH, oxigênio dissolvido, e pela presença de

agentes oxidantes e compostos ou íons complexantes. Os íons de cobre dissolvidos são removidos da solução por sorção pelas argilas, minerais e sólidos orgânicos ou por precipitação [W.H.O., 1996].

Grandes doses de cobre ingeridas podem causar hemorragia gastrointestinal, hematúria, hemólise intravascular, metahemoglobinemia, toxicidade hepatocelular, deficiência renal aguda e oligúria [W.H.O., 1996].

A quantidade de matéria orgânica apresenta uma grande influência na forma como o cobre se encontra no sedimento. Quando o sedimento contém baixas concentrações de matéria orgânica, a maior parte do cobre que ele contém se encontra na fração residual associada à rede silicática das argilas [CHESTER et al., 1986]. Em sedimentos contendo altas concentrações de matéria orgânica, o cobre se associa principalmente aos sulfetos e à matéria orgânica [NAVFAC, 2000]. O restante do cobre em sedimentos oxidados encontra-se associado com óxidos de ferro e manganês [PROHIC & KNIEWALD, 1987].

Em sedimentos desprovidos de oxigênio, o cobre pode reagir com diferentes espécies orgânicas e inorgânicas de enxofre, formando uma grande variedade de complexos solúveis e insolúveis. As formas dominantes de cobre na fase sólida do sedimento incluem calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), covelita ( $\text{CuS}$ ), e possivelmente calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). Estes sulfetos apresentam baixa mobilidade e biodisponibilidade [SHEA & HELZ, 1988].

### 3.2.5 Cromo

O cromo encontra-se vastamente distribuído na crosta terrestre, podendo existir nos estados de oxidação +2 a +6. Solos e rochas podem conter pequenas quantidades de cromo quase sempre no estado trivalente. O cromo e seus sais são usados na indústria de curtume de couro, na manufatura de catalisadores, pigmentos e tintas, fungicidas, fabricação de peças e artefatos cerâmicos refratários, em fotografias e ligas metálicas. É um elemento essencial para se fazer o aço inoxidável, o metal mais barato que resiste à corrosão [KESLER, 1994].

O cromo no seu estado de oxidação trivalente ( $\text{Cr}^{+3}$ ), encontrado na cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) e em outros minerais naturais, é um nutriente essencial. As necessidades diárias de cromo para adultos estão estimadas entre 0,5 a 2  $\mu\text{g}$  de  $\text{Cr}^{+3}$  absorvível. Sua principal função é a de manter o metabolismo da glicose normal. As deficiências de cromo podem levar a problemas de circulação da insulina, bem como possíveis riscos de doenças cardiovasculares. Já a forma

hexavalente ( $\text{Cr}^{+6}$ ), que é amplamente usada em compostos químicos, tem sido implicada em problemas de saúde como irritações de pele e câncer de pulmão [KESLER, 1994].

Geralmente  $\text{Cr}^{+3}$  é mais abundante do que o  $\text{Cr}^{+6}$  em sedimentos. O  $\text{Cr}^{+6}$  é um forte agente oxidante, e é reduzido rapidamente pela matéria orgânica e por alguns metais nos sedimentos. As pequenas quantidades de  $\text{Cr}^{+6}$  em sedimentos geralmente estão firmemente ligadas à matéria orgânica e ao óxido de ferro que cobre as partículas de argila [SCHROPP et al., 1990]. Sedimentos de granulação mais grossa contêm uma maior proporção de cromo total na fração orgânica biodisponível [PROHIC & KNIEWALD, 1987].

### 3.2.6 Ferro

O ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, com 5% do peso total da mesma [LUTGENS & TARBUCK, 1989]. Sua forma elementar raramente é encontrada na natureza, já que os íons  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  se combinam facilmente com compostos contendo oxigênio e enxofre para formar óxidos, hidróxidos, carbonatos e sulfetos, sendo mais comumente encontrado na natureza na forma de óxidos [KESLER, 1994].

Este metal é essencial para a civilização industrial, sendo empregado de forma múltipla em ligas com outros metais, resultando em uma grande variedade de tipos de aço indispensáveis ao desenvolvimento e manutenção da sociedade moderna. Os óxidos de ferro hidratados são também explorados para a elaboração de pigmentos em cerâmica e vidro [TEIXEIRA et al., 2000].

O ferro é um elemento traço essencial nos organismos vivos, estimando-se a necessidade diária de 10 a 20 mg, dependendo da idade, sexo, status fisiológicos etc. É o componente central da hemoglobina nos seres humanos, sendo também encontrado na composição de enzimas envolvidas no metabolismo da energia [W.H.O., 1996]. Sua carência contribui para a anemia e reduz a resistência à infecções. Contrariamente, o excesso de ferro facilita a formação de placas nas artérias, levando a um aumento do risco de doenças cardíacas [GURZAU et al., 2003].

O ferro presente na forma de oxihidróxidos representa um importante componente das rochas e solos, totalizando aproximadamente 2,1% do peso dos sedimentos oxidados transportados para ambientes lacustres e marinhos em uma escala global [POULTON et al., 2002]. A superfície dos óxidos de ferro em ambientes naturais apresenta aspectos químicos

importantes, influenciando a coagulação e floculação, além de afetar as taxas de sedimentação, as interações com outras partículas, e talvez a disponibilidade do ferro para os organismos vivos [FORBES et al., 1976].

### 3.2.7 Manganês

O manganês é um dos metais mais abundantes na crosta terrestre, ocorrendo geralmente com o ferro [HEM, 1985]. Os compostos de manganês mais importantes do ponto de vista ambiental são aqueles que contêm  $Mn^{+2}$ ,  $Mn^{+4}$  e  $Mn^{+7}$  [W.H.O., 1996].

Este elemento é usado principalmente na manufatura do ferro, aço e outras ligas metálicas. O dióxido de manganês e outros compostos são usados em produtos como baterias, vidro e fogos de artifício [W.H.O., 1996].

Em águas superficiais, o manganês ocorre em ambas formas dissolvida e em suspensão. A forma divalente predomina em águas cujo pH varie de 4 a 7, mas formas mais oxidadas podem ocorrer em valores de pH mais elevados. O manganês pode se bioacumular em organismos inferiores, mas não nos superiores, desta forma a biomagnificação nas cadeias alimentares não é considerada significativa [W.H.O., 1996].

O manganês é um elemento essencial para muitos organismos vivos, incluindo o ser humano. Portanto, efeitos adversos à saúde podem ser causados por sua ingestão inadequada. Animais que possuem deficiência deste elemento apresentam crescimento insuficiente, anormalidades ósseas, deficiências reprodutivas e no metabolismo de lipídios e carboidratos. Por outro lado, o excesso de manganês pode causar problemas neurológicos quando inalado. A síndrome conhecida como “manganismo” é caracterizada por fraqueza, anorexia, dores musculares, apatia, fala lenta, tom monótono de voz, expressão facial sem emotividade, movimentos desajeitados de pernas e braços, sendo que em geral, estes efeitos são irreversíveis [W.H.O., 1996].

### 3.2.8 Níquel

O níquel é muito empregado na fabricação de aço e outras ligas metálicas, placas elétricas e baterias, além de ser usado como catalisador. Os combustíveis fósseis são geralmente ricos em níquel, e a combustão de óleo e carvão resulta em uma contribuição significativa para a deposição atmosférica deste elemento [W.H.O., 1996].

A maior parte do níquel encontra-se na forma particulada, havendo uma grande deposição em estuários. O níquel é um contaminante significativo de sedimentos em áreas industrializadas. A toxicidade do níquel varia amplamente e é influenciada pela salinidade e pela presença de outros íons, sendo tido como um elemento moderadamente tóxico [CLARK, 2001]. Em seres humanos, os principais sintomas de intoxicação relatados são náusea, vômito, diarreia, vertigens, fraqueza, dor de cabeça e falta de ar [W.H.O., 1996]. A concentração deste elemento encontra-se com frequência correlacionada positivamente com a quantidade de argila dos sedimentos [BOWEN, 1979].

### 3.2.9 Zinco

O zinco ocorre em pequenas quantidades em quase todas as rochas ígneas. Seus principais depósitos são sulfetos sob a forma de esfalerita (ZnS). É vastamente usado na metalurgia, principalmente como constituinte do latão e bronze, na galvanização, em que é depositado como uma camada para inibir a corrosão do aço. Também é usado extensivamente como pigmento branco (óxido de zinco) em tintas e borrachas [TEIXEIRA et al., 2000]. Estas aplicações tendem a dispersar vastamente o elemento pelo ambiente, e sua disponibilidade em solução na água tem aumentado pela moderna civilização industrial [HEM, 1985].

O zinco é considerado um elemento essencial no metabolismo de plantas e animais. Deficiências nutricionais deste elemento em seres humanos têm sido relatadas em muitos estudos [W.H.O., 1996].

Problemas relacionados à toxicidade aguda ocorrem pela ingestão de quantidades excessivas de sais de zinco, acidentalmente ou deliberadamente como suplemento nutricional. Os sintomas mais frequentes são vômito, febre, náuseas, cólicas abdominais e diarreia [W.H.O., 1996].

### 3.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os HPAs constituem uma família de compostos orgânicos, que possuem em comum propriedades carcinogênicas e mutagênicas. Suas estruturas são caracterizadas por possuírem 2 ou mais anéis aromáticos condensados. Estas substâncias, bem como seus derivados nitrados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais [NETTO et al., 2000].

Dentre os hidrocarbonetos, os HPAs são os compostos que apresentam maior toxicidade ao ambiente e à saúde humana e animal, podendo causar irritações e dermatite na pele, na mucosa e olhos, distúrbios no fígado, no sistema imunológico, nos tecidos ósseos (medula óssea) e no sistema nervoso, leucemia, câncer e tumores no pulmão e estômago [VARANASI et al., 1989]. De maneira geral, tanto os HPAs quanto seus derivados estão associados ao aumento da incidência de diversos tipos de câncer no homem [NETTO et al., 2000].

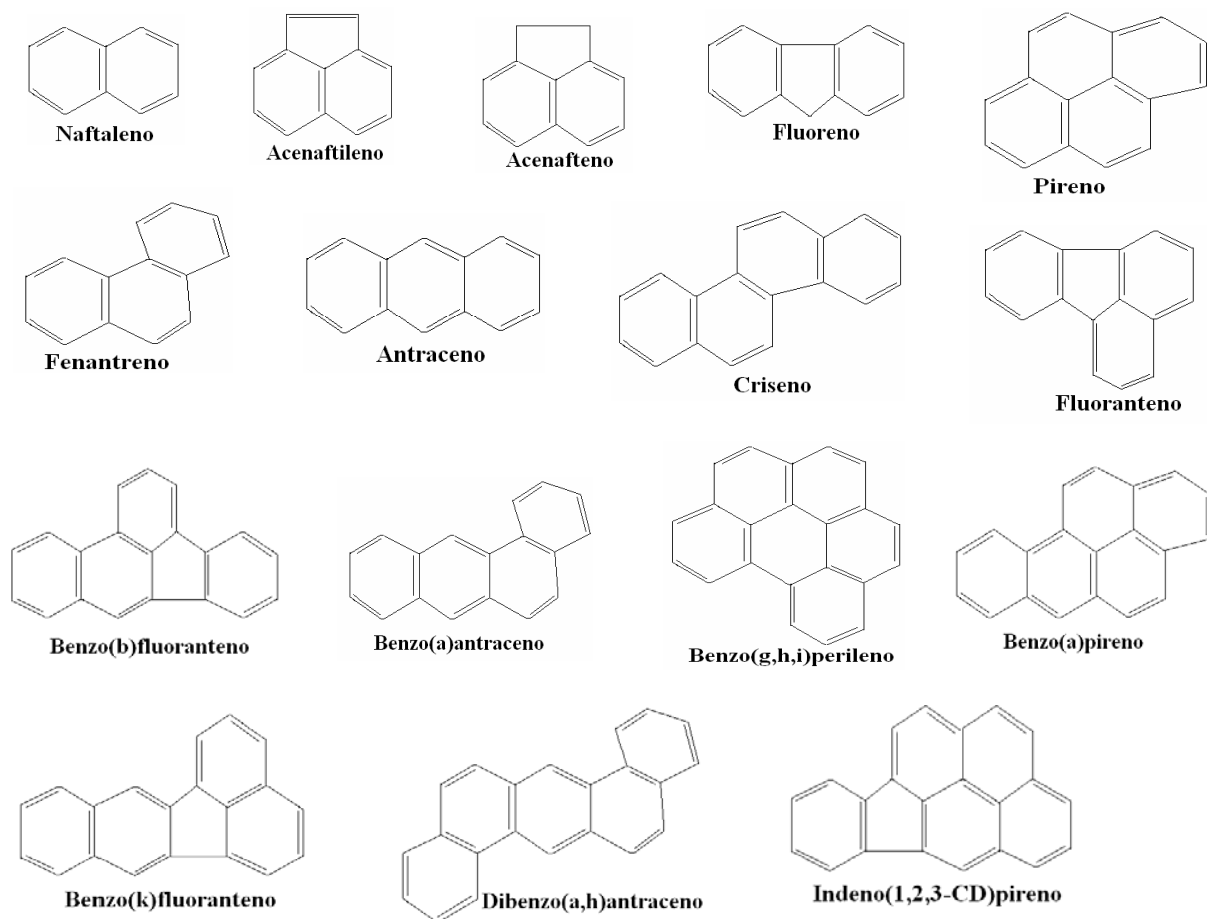
A elevada taxa de mortalidade (cerca de 6,5 milhões de pessoas morrem de câncer anualmente) e o fato de que os tratamentos para estas doenças são dispendiosos, demorados e normalmente trazem muito sofrimento aos doentes, expõem claramente os benefícios potenciais que o entendimento, a avaliação e o controle da exposição humana à substâncias que possuam atividade carcinogênica/mutagênica podem trazer, particularmente quando sabe-se que a grande maioria dos cânceres resulta de interações genéticas e ambientais, sendo as causas externas (ambientais), em conjunção com fatores de suscetibilidade adquirida, as mais importantes. No caso dos HPAs e seus derivados, isto é feito geralmente através do monitoramento dos níveis ambientais destas substâncias, do conhecimento das suas vias de inclusão no organismo, de seu metabolismo, bem como da avaliação precoce de seus efeitos biológicos. A quantidade absorvida por inalação varia de acordo com o grau de contaminação atmosférico, que está diretamente relacionado com a urbanização, tráfego de veículos automotores (principalmente motores a diesel) e com o tipo e a industrialização da área [NETTO et al., 2000].

Existe uma imensa variedade de HPAs no meio ambiente, grande parte deles possuindo características estruturais e propriedades muito similares, sendo comum a existência de estruturas isoméricas. Muitas vezes certos isômeros são mais carcinogênicos ou mutagênicos do que outros [RIBEIRO, 2001].

O transporte desses poluentes no ambiente se dá principalmente por via atmosférica associado ao material particulado fino, o que permite uma ampla distribuição desses compostos no ambiente. Uma vez emitidos na atmosfera, os HPAs podem ser depositados sob a forma seca (vapor ou particulado) ou úmida (precipitação sob a forma dissolvida ou particulada) sobre sistemas aquáticos ou terrestres [GARBAN et al., 2002].

A maioria dos HPAs que entra nos sistemas aquáticos permanece relativamente próximos às suas fontes, decrescendo de forma gradativa com a distância de origem. Assim a grande maioria dos HPAs encontrados está localizado em rios, estuários e águas costeiras [GARBAN et al., 2002].

De acordo com o Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente [CCME, 2002], 16 hidrocarbonetos poliaromáticos são considerados particularmente importantes no monitoramento ambiental de poluentes orgânicos prioritários, em função de sua carcinogenicidade e ocorrência. A Figura 1 apresenta as estruturas destes compostos.



**Figura 1:** HPAs prioritários em estudos ambientais de acordo com a Agência de Proteção Ambiental do Canadá.

Existem algumas legislações internacionais específicas criadas pelos órgãos regulamentadores quanto à quantificação de HPAs em sedimentos de estuários, que poderiam comprometer a qualidade de ecossistemas aquáticos. Em regiões temperadas, estas concentrações são estipuladas por suas respectivas agências ambientais, porém o clima destes países é distinto do Brasil. Este fato exige cautela nas avaliações destes critérios, levando-se em conta que os processos de distribuição e concentração dos HPAs são dependentes do clima da região. O Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente [CCME, 2002] estabelece padrões de qualidade para sedimentos com relação aos níveis de HPAs, onde emprega os parâmetros ISQG (Interim Sediment Quality Guidelines) e PEL (Probable Effect Level) apresentados na Tabela 2. Efeitos biológicos adversos normalmente não são observados para valores de concentração inferiores ao ISQG, enquanto que são frequentes para concentrações maiores que o PEL. Em concentrações intermediárias entre ISQG e PEL, os efeitos biológicos são ocasionalmente observados [VEIGA, 2003]. Na legislação brasileira, o órgão que regulamenta a qualidade de sedimentos quanto aos teores de HPAs é a resolução do CONAMA n° 344, que adota os valores empregados pela agência ambiental canadense e classifica os parâmetros ISQG em nível 1 e PEL como nível 2 [CONAMA, 2004].

**Tabela 2:** Concentração de HPAs associados aos efeitos biológicos adversos

HPAs	Indicadores	
	ISQG ( $\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$ )	PEL ( $\mu\text{g}\cdot\text{Kg}^{-1}$ )
Naftaleno	34,6	391
Acenaftileno	5,87	128
Fenantreno	41,9	515
Fluoreno	21,2	144
Acenafteno	6,71	88,9
Antraceno	46,9	245
Fluoranteno	111	2355
Pireno	53	875
Criseno	57,1	862
Benzo[a]antraceno	31,7	385
Benzo[a]pireno	31,9	782
Dibenzo[a,h]antraceno	6,2	135
Benzo[k]fluoranteno	*	*
Benzo[b]fluoranteno	*	*
Indenol[1,2,3-cd]pireno	*	*
Benzo[g,h,i]perileno	*	*

Fonte: CCME, 2002

\*Dados inexistentes



As propriedades físico-químicas dos HPAs são em grande parte determinadas por seus sistemas de duplas conjugadas, que variam com o número de anéis e, portanto, com sua massa molecular [PEREIRA NETTO et al., 2000]. Algumas destas propriedades mais importantes para se entender o comportamento ambiental e biológico dos representantes do grupo dos HPAs são apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3:** Propriedades Físico-químicos dos 16 HPAs prioritários estabelecidos pela USEPA

Composto	Peso Molecular (g/mol)	Fórmula química	Log $K_{ow}$	Solubilidade em água (mg/L)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)
Naftaleno	128,17	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	3,40	30	80,6	218
Acenaftileno	152,20	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	4,07	3,93	94	265
Fenantreno	178,23	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	4,50	1,29	99,5	340
Fluoreno	166,22	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	4,18	1,98	116	295
Acenafteno	154,21	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	3,92	3,47	95	279
Antraceno	178,12	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	4,60	7,0 x 10 <sup>-2</sup>	217	370
Fluoranteno	202,26	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	4,58	2,6 x 10 <sup>-1</sup>	110,8	375
Pireno	202,26	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	5,18	1,4 x 10 <sup>-1</sup>	156	404
Criseno	228,29	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	5,91	2,0 x 10 <sup>-3</sup>	255	448
Benzo[a]antraceno	228,29	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	5,61	1,4 x 10 <sup>-2</sup>	159,8	437,6
Benzo[a]pireno	252,31	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	6,50	3,8 x 10 <sup>-3</sup>	176	495
Dibenzo[a,h]antraceno	278,35	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	6,50	5,0 x 10 <sup>-3</sup>	266	524
Benzo[k]fluoranteno	252,32	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	6,84	5,5 x 10 <sup>-4</sup>	215,17	480
Benzo[b]fluoranteno	252,32	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	6,12	1,2 x 10 <sup>-3</sup>	167	357
Indenol[1,2,3-cd]pireno	276,23	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	6,58	6,2 x 10 <sup>-2</sup>	162,5	536
Benzo[g,h,i]perileno	276,23	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	7,10	2,6 x 10 <sup>-4</sup>	278	500

Estas substâncias são hidrofóbicas e, em geral, sua solubilidade em água diminui como o aumento do número de anéis aromáticos. O coeficiente de partição octanol-água (log  $K_{ow}$ ) descreve a tendência de partição de um composto entre uma fase orgânica e uma fase aquosa. Este parâmetro tem sido correlacionado com fatores de bioconcentração em organismos aquáticos, já que simula a partição da substância entre água e o tecido adiposo. Os HPAs apresentam log  $K_{ow}$  maior que 1, demonstrando grande afinidade lipofílica, que aumenta com o número de anéis aromáticos na molécula. Por outro lado, a volatilidade destes compostos diminui com o aumento da massa molar e, conseqüentemente, HPAs de massas

molares menores são mais voláteis e apresentam maior pressão de vapor que os mais pesados. Como consequência destas propriedades, estas substâncias podem ser encontradas na atmosfera tanto em fase gasosa como adsorvidas no material constituinte e ficam retidos nas camadas superiores [PEREIRA NETTO et al., 2000].

A introdução de HPAs no meio ambiente pode ocorrer por fontes naturais e antrópicas. A combustão acidental em florestas, materiais orgânicos diversos, erupções vulcânicas e combustíveis fósseis são considerados fontes naturais. As fontes antrópicas incluem a queima de combustíveis fósseis, produção de plásticos, borrachas sintéticas, fibras e fertilizantes [PALM et al., 2004].

Vazamentos de petróleo tão comuns atualmente, apesar de provocarem grandes impactos ambientais localizados, não são os maiores responsáveis pela presença destes hidrocarbonetos na contaminação de ambientes. Processos industriais relacionados a combustíveis fósseis, sua exaustão e escoamento ainda depositam uma quantidade maior destes compostos no meio ambiente [MAZZERA et al., 1999].

Diferentes estudos vêm utilizando razões de HPAs individuais com o intuito de identificar e calcular possíveis fontes de origem desses contaminantes. A utilização dessas razões está baseada na temperatura de formação dos HPAs, levando-se em conta a estabilidade química individual de cada composto [READMAN et al., 2002; YUNKER et al., 2003].

O uso destes “índices ambientais” permite identificar (considerando os possíveis erros experimentais), se a contaminação de um sítio é de origem petrogênica (acidentes com derramamento de petróleo cru, óleos, etc.) ou de origem pirolítica (combustão de matéria orgânica complexa como petróleo, óleo, carvão, madeira, etc.) [SOCLO et al., 2000].

Para exemplificar tal relação podem ser considerados os isômeros fenantreno e antraceno. O antraceno se forma geralmente através da combustão de materiais orgânicos complexos, enquanto que o fenantreno está presente no petróleo em quantidades consideráveis, através da razão entre as concentrações destes compostos em determinado ambiente, pode-se estimar a origem da contaminação de tais HPAs. Se esta relação resulta em fenantreno/antraceno  $> 10$ , a contaminação será relacionada a derramamento de petróleo ou óleo, enquanto se resulta em valor inferior a este, a fonte provável será de origem pirolítica. Além desta relação, muitas outras são utilizadas pela comunidade científica para determinar a

origem da contaminação pelos HPAs (Tabela 4). Essas razões dão suporte às interpretações dos dados analíticos obtidos [SOCLO et al., 2000].

Para identificar as razões mais apropriadas para cada tipo de ambiente é importante considerar os possíveis HPAs presentes, baseando-se nas diferentes fontes (biogênica, pirolítica e petrogênica) observadas na área de interesse. O perileno é largamente encontrado em sedimentos marinhos, lacustres e estuários, sendo considerado um dos mais importante HPAs diagenéticos. A grande abundância de tal composto quando comparada aos demais HPAs pode ser usada como indicativo de origem natural deste composto [READMAN et al., 2002].

**Tabela 4:** Razões entre HPAs usadas na interpretação de possíveis origens

<b>Razões entre HPAs</b>	<b>Interpretação da Origem</b>
Fenantreno / Antraceno < 10	Pirolítica
Fenantreno / Antraceno > 10	Petrogênica
Fluoranteno / Pireno < 1	Pirolítica
0,9 > Fluoranteno / Pireno > 0,6	Óleo combustível
Antraceno / (Antraceno + Fenantreno) > 0,1	Pirolítica
Antraceno / (Antraceno + Fenantreno) < 0,1	Petrogênica: contaminação por petróleo
Fluoranteno / (Fluoranteno + Pireno) > 0,5	Pirolítica: combustão de vegetais, madeira e carvão
Fluoranteno / (Fluoranteno + Pireno) < 0,4	Contaminação por petróleo
0,5 > Fluoranteno / (Fluoranteno + Pireno) > 0,4	Petrogênica: combustão de petróleo
Benzo[g,h,i]perileno / Indeno[1,2,3-cd]pireno ≈ 3,5	Queima de gasolina
Benzo[g,h,i]perileno / Indeno[1,2,3-cd]pireno ≈ 1,1	Queima de diesel
Benzo[a]antraceno / Benzo[a]pireno ≈ 0,5	Queima de gasolina
Benzo[a]antraceno / Benzo[a]pireno ≈ 1,1	Queima de diesel
Benzo[a]antraceno / (Benzo[a]antraceno + criseno) < 0,2	Petrogênica
Benzo[a]antraceno / (Benzo[a]antraceno + criseno) > 0,35	Pirolítica
(Benzo[b]fluoranteno + Benzo[k]fluoranteno) / Benzo[a]pireno < 1	Petrogênica
(Benzo[b]fluoranteno + Benzo[k]fluoranteno) / Benzo[a]pireno > 1	Pirolítica
Baixo peso Molecular / Alto peso Molecular > 1	Petrogênica ou queima artesanal de carvão
Baixo peso Molecular / Alto peso Molecular < 1	Pirolítica
Indeno[1,2,3-cd]pireno / Benzo[g,h,i]perileno < 0,5	Pirolítica: combustão de carvão, capim, madeira
0,2 > Indeno[1,2,3-cd]pireno / Benzo[g,h,i]perileno > 0,5	Pirolítica: combustão do petróleo

Fonte: SOCLO et al., 2000; READMAN et al., 2002; YUNGER et al., 2003

Uma outra relação que pode ser usada para identificar as origens de tais poluentes é através da razão entre os HPAs de baixa e alta massa molecular, com exceção do perileno. Os HPAs com alta massa molecular (criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, Indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno), estão relacionados a

processos de origem pirolítica, devido a combustão de matéria orgânica a altas temperaturas. Consequentemente os HPAs com baixa massa molecular, formados por 2 a 3 anéis aromáticos, estão diretamente relacionados a fontes de origem petrogênica [LUO et al., 2005]. Este fato ocorre porque os processos de evaporação, dissolução e biodegradação são mais efetivas sobre os compostos aromáticos de baixa massa molecular e são usados como índices para avaliar o estado do intemperismo do petróleo [SOCLO et al., 2000].

### 3.4 Espectrometria de absorção atômica

O princípio fundamental da espectrometria de absorção atômica envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental. A espectrometria de absorção atômica utiliza esse fenômeno para a determinação quantitativa de elementos (metais, semi-metais e alguns não metais) em uma ampla variedade de amostras, tais como materiais biológicos (tecidos e fluídos), ambientais (águas, solos, sedimentos e plantas) e alimentos. Os dois tipos de atomizadores mais usados são a chama e o forno de grafite. A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS – Flame Atomic Absorption Spectrometry) é a técnica mais utilizada para análises elementares em níveis de  $\text{mg.L}^{-1}$ , enquanto que a espectrometria com atomização eletrotérmica em forno de grafite (ETAAS - Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry) é utilizada para determinações de baixas concentrações ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) [WELZ, 1999].

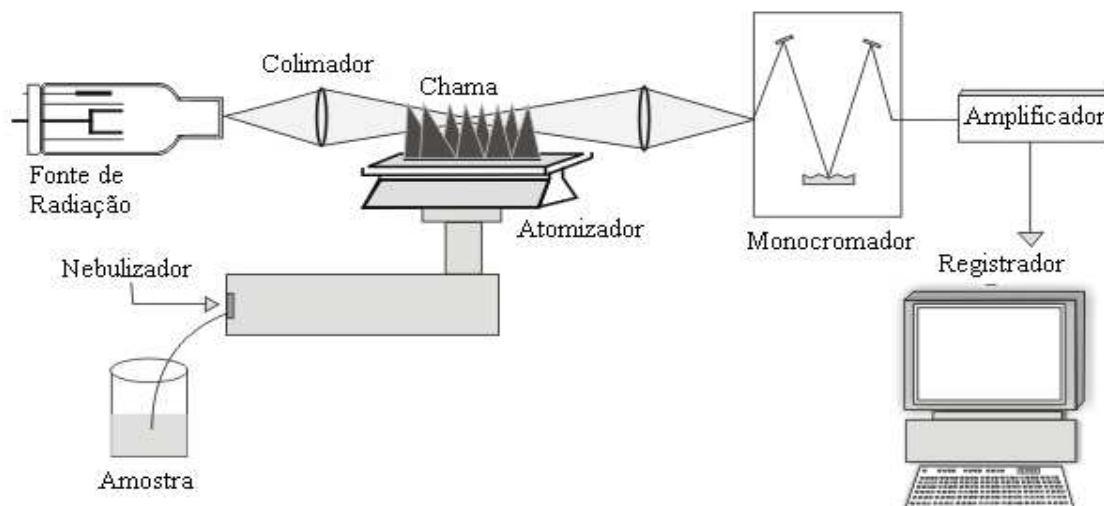
A espectrometria de absorção atômica com chama é uma técnica notável devido a sua alta especificidade e seletividade, proporcionando uma análise com razoável precisão e exatidão [MELO et al, 2000]. Em relação à forma de atomização, a FAAS apresenta um sistema de detecção relativamente simples, quando comparada com outras técnicas, como por exemplo, a ETAAS, que requer equipamento mais sofisticado e também pode ser mais sensível à transferência de matriz [WELZ, 1999]. Também tem sido uma das técnicas mais aplicadas para a determinação de elementos inorgânicos em uma variedade de amostras, pois está disponível nas maiorias dos laboratórios [TAO et al., 2003]. Contudo, esta técnica apresenta algumas limitações com relação à sensibilidade do equipamento, devido à eficiência de amostragem limitada e ao tempo de residência curto do analito na chama, que é menor do que 1 ms. A eficiência de amostragem pobre ocorre porque apenas uma pequena parte da solução nebulizada alcança a chama. Por causa destes fatores, a FAAS apresenta limites de quantificação na faixa de  $\text{mg.L}^{-1}$  [LEMOS et al., 2001].

Em determinações analíticas por FAAS, uma amostra líquida é aspirada e nebulizada para a formação de um aerossol, resultante de uma mistura da solução amostra e os gases combustível e comburente. A mistura é então conduzida até a chama, cuja temperatura varia de 2100 a 2800°C, onde os átomos do elemento de interesse são convertidos ao estado atômico fundamental gasoso, os quais absorvem radiação de comprimentos de onda

característicos. Esta radiação absorvida pelo analito pode ser medida, e a quantidade do analito é determinada através de uma curva de calibração [WELZ, 1999].

O fenômeno de absorção atômica somente ocorrerá quando uma população de átomos estiver no estado fundamental gasoso, que irá receber a energia quantizada suficiente para resultar a excitação do elemento. No processo de excitação do átomo, o seu elétron de valência sofre uma transição para um orbital mais externo. A diferença de energia, nesta transição eletrônica, corresponde a um determinado comprimento de onda ou frequência, que é considerado como uma linha espectral no espectro de absorção. Portanto, a relação entre o sinal incidente e o sinal emitido deve ser proporcional à população dos átomos do estado fundamental gasoso [LAJUNEN, 2002].

Espectrômetro é a combinação de todos os dispositivos ópticos e mecânicos requeridos para a geração, condução, dispersão, isolamento e a detecção da energia radiante. Um espectrômetro de absorção atômica com chama é basicamente constituído por uma fonte de radiação eletromagnética, um sistema nebulizador-queimador, um sistema óptico e um sistema fotomultiplicador-detector. O esquema básico de um espectrômetro é mostrado na Figura 2.

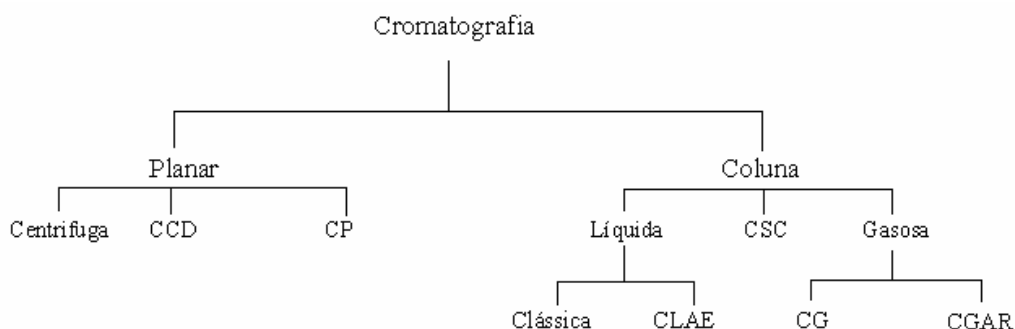


**Figura 2:** Os componentes principais de um espectrômetro de absorção atômica

### 3.5 Cromatografia

A cromatografia é um método físico-químico de separação no qual os constituintes da amostra interagem com duas fases, uma estacionária e a outra um fluido insolúvel que percola através da primeira. A fase estacionária empregada pode ser um sólido, um líquido ou, mais recentemente, fases quimicamente ligadas. A fase móvel pode ser um fluido líquido, um gás ou um gás supercrítico (acima da temperatura crítica e a altas pressões) [CIOLA, 1998]. A grande variedade de combinações entre as fases móveis e estacionárias a torna uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação. A cromatografia é utilizada para a separação de substâncias que estão presentes em uma mistura. Essa separação é realizada com fins analíticos de identificação, quantificação ou fins preparativos, ou seja, para obter quantidades de compostos de interesse na forma pura. A cromatografia como método de identificação baseia-se na comparação dos tempos de retenção dos analitos com o tempo de retenção de padrões puros. Com o desenvolvimento de técnicas hífenadas de análise como cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/MS), cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas (HPLC/MS), cromatografia líquida com detector de fluorescência, tem sido aliado o alto poder de resolução da cromatografia de alta eficiência com técnicas de análise espectroscópica de alta especificidade, o que permite a identificação sem ambigüidades e a quantificação de diversos analitos [COLLINS et al., 1993].

As diferentes formas de cromatografia podem ser classificadas considerando-se alguns critérios. A classificação pela forma física do sistema cromatográfico, pela fase móvel empregada, pela fase estacionária utilizada e pelo modo de separação. Para se ter uma visão mais ampla dos diferentes tipos de cromatografia, os mesmos estão dispostos no diagrama da Figura 3.



**Figura 3:** Representação esquemática de classificação dos vários métodos cromatográficos

Para a escolha de um método cromatográfico deve-se levar em conta aspectos como: custo da análise, necessidade de reprodutibilidade do método, exatidão requerida, tempo de análise, natureza da amostra [DEGANI et al., 1998].

### 3.5.1 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

O grande avanço na cromatografia em coluna foi o desenvolvimento e a utilização de suportes com partículas diminutas responsáveis pela alta eficiência, as quais tornam necessário o uso de bombas de alta pressão para a eluição da fase móvel, devido à baixa permeabilidade da fase estacionária. As fases móveis utilizadas em CLAE devem possuir alto grau de pureza e estar livres de oxigênio ou outros gases dissolvidos, sendo filtradas e desgaseificadas antes do uso. A bomba deve proporcionar ao sistema vazão contínua sem pulsos com alta reprodutibilidade, possibilitando a eluição da fase móvel a um fluxo adequado. As válvulas de injeção usadas possuem uma alça de amostragem para a introdução da amostra com uma seringa e duas posições, uma para preenchimento da alça e outra para a sua liberação para a coluna. Existem alças de diversos volumes, sendo utilizadas geralmente alças na faixa de 5 – 50  $\mu$ L para injeções analíticas e 0,5 – 2 mL para preparativas [DEGANI et al., 1998].

As colunas utilizadas em CLAE são geralmente de aço inoxidável, com diâmetro interno de cerca de 0,45 cm para separações analíticas e na faixa de 2,2 cm para preparativas. O comprimento é variável, sendo comuns colunas analíticas de 10–25 cm e preparativas em torno de 25–30 cm. Essas colunas são reaproveitáveis, sendo empacotadas com suportes de alta resolução, não sendo necessária sua regeneração após cada separação [DEGANI et al., 1998].

O detector mais utilizado para separações por CLAE é o detector de ultravioleta, sendo também empregados detectores de fluorescência, de índice de refração, eletroquímicos entre outros. O registro de dados pode ser feito através de um registrador, um integrador ou um microcomputador [DEGANI et al., 1998].

A versatilidade desta técnica reside no grande número de fases estacionárias existentes, as quais possibilitam análises e separações de uma ampla gama de compostos com alta eficiência. As técnicas de análise cromatográfica têm sido utilizadas em várias áreas da ciência, acompanhamento de sínteses, em análises de pesticidas, feromônios, no isolamento



de produtos naturais e sintéticos e na produção e controle de medicamentos, dentre outras aplicações [DEGANI et al., 1998].

As separações em CLAE podem se dar por adsorção, partição ou ambos. O suporte mais comumente utilizado é a sílica. O uso de fases estacionárias líquidas adsorvidas a um suporte não tem grande aplicação devido à perda de fase estacionária, mas o uso de suportes modificados, os quais foram desenvolvidos como consequência do problema acima, possibilita a produção de uma imensa variedade de colunas com diferentes propriedades e tipos de seletividade. As fases assim obtidas são chamadas de quimicamente ligadas. Essas fases, dependendo da modificação feita ao suporte, podem atuar no modo normal, reverso ou ambos. Na cromatografia em fase normal, a fase estacionária é mais polar que a fase móvel, e na cromatografia em fase reversa, a fase móvel é mais polar [DEGANI et al., 1998].

Separações analíticas são predominantemente realizadas em fase reversa, sendo a fase C18 (octadecil-sílica) a mais usada, ao passo que são preferidas fases que atuem no modo normal para fins preparativos, em vista de que separações no modo reverso utilizam fases móveis aquosas [DEGANI et al., 1998].

Entre as fases quimicamente ligadas, merecido destaque deve ser dado às fases estacionárias quirais, as quais possibilitam a separação direta de enantiômeros. Para tanto, é necessária a presença de um seletor quiral como parte integrante da fase estacionária [DEGANI et al., 1998].

### 3.6 Área de estudo

A Usina Hidrelétrica de Itaipu, uma das maiores represas do planeta, possui uma forte relação com o seu entorno e com a inserção regional, tendo como objetivo primordial a geração de energia. Os fins secundários consistem nos usos múltiplos da área alagada para navegação, recreação e turismo, pesca, captação de água para fins industriais, urbanos e irrigação da agricultura [PLETSCH, 2002].

A Hidrelétrica de Itaipu aproveita o potencial do Rio Paraná no trecho contíguo aos territórios brasileiro e paraguaio. Assim, o domínio daquele recurso natural é compartilhado pelos dois países. O local da barragem está a 23,5 km da foz do Rio Iguazu que, por sua vez estabelece o limite de fronteiras entre Brasil e Argentina [PLETSCH, 2002].

O volume médio do reservatório é de 20 bilhões de m<sup>3</sup>, com profundidade média de 21,5 m, tempo de residência da água de 40 dias e a velocidade média superficial de 0,6 m.s<sup>-1</sup>. Soma-se um total de 66 ilhas, com uma área de proteção de 63.000 hectares ao longo de toda divisa das terras de Itaipu, no lado brasileiro, com cerca de 1.400 km de extensão. Foi plantada mata ciliar as margens do lago com mais de 1 milhão de mudas, formada por grupos de árvores nativas de rápido crescimento [ITAIPU, 1993].

O clima da região é sub-tropical, com temperatura média anual de 21°C, observando-se uma amplitude de máximas de 40°C e mínimas de - 4°C. A precipitação média anual é de 1.650 mm, com uma média de evaporação da ordem de 1.000 mm [Itaipu, 1993].

A geologia regional é típica da Serra Geral, que ocupa grande parte do sudoeste e sul do Brasil e leste do Paraguai. Caracteriza-se por ser notadamente uniforme, de espessos derrames basálticos horizontais intercalados uniformemente por camadas de brecha, também conhecida por “Trap do Paraná” [ITAIPU, 1993].

No local da obra, as vertentes do canal, acima do nível das águas do rio, são muito íngremes, com cerca de 70 m de altura, quando a topografia, em ambas as margens se torna suave e ondulada até alcançar o planalto na altura 250 m ao nível do mar [ITAIPU, 1993].

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Instrumentação

- Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama, marca Varian, modelo Spectra AA-220;
- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência, marca Watters, modelo 600 Controller com detector Fluorescência marca Watters modelo 2475;
- Coluna Waters X-terra C18 (4,6 x 250 mm, 5µm);
- Banho Ultrassom marca Unique;
- Forno Mufla marca Quimis, modelo Q – 318;
- Balança analítica marca Shimadzu, modelo AY – 220;
- Chapa aquecedora marca Quimis, modelo Q – 313A;
- Espectrofotômetro UV-Vis marca Varian, modelo Cary 50;
- Centrífuga Marca Presvac, modelo DCS – 16 RV;
- pHmetro Marca Digimed, modelo DM – 20.

### 4.2 Reagentes

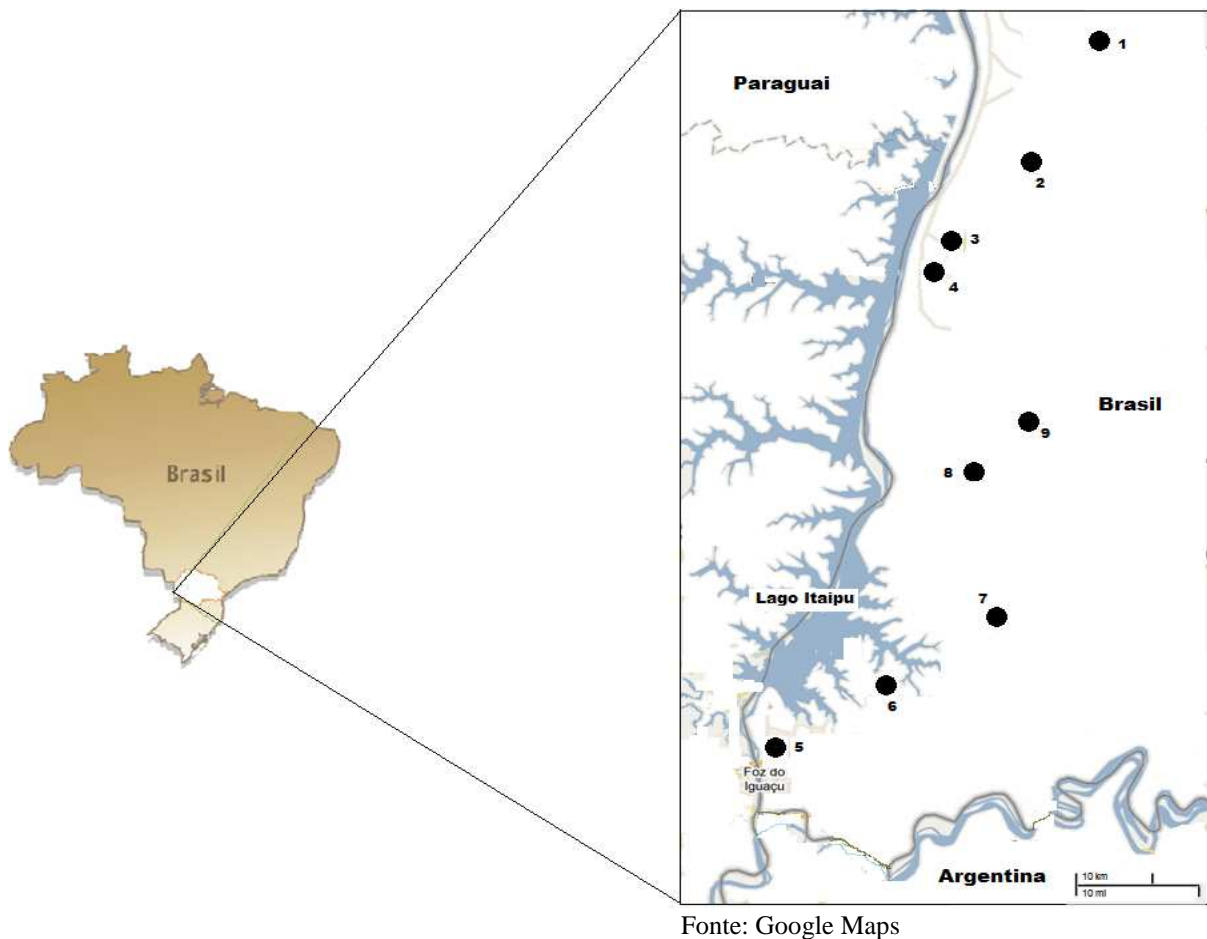
Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico; a água destilada-deionizada (Human UP900®) foi usada em todos os procedimentos.

Para determinação dos íons metálicos e HPAs utilizou-se soluções estoque, 1000mg/L (BIOTEC), padrão misto de HPAs (SUPELCO) e amostra de sedimento certificada (MRC – PACs 2).

Todo o material utilizado nas coletas e ensaios laboratoriais foi previamente descontaminado em banho de ácido nítrico 10% v/v por 24 h.

### 4.3 Amostragem

A coleta das amostras de sedimentos foram realizadas em duas etapas. A primeira etapa de coleta foi realizada nos meses de março e maio de 2008, enquanto que segunda etapa foi realizada no final de outubro de 2009. Na região de estudo existem quantidades significativas de areia, colocada artificialmente para apresentar características semelhantes às praias naturais, desta forma as coletas foram feitas em locais próximos para se evitar que o material coletado não fosse composto somente de areia. A localização dos pontos de coleta é apresentado no mapa da Figura 4:



**Figura 4:** Mapa de localização dos pontos de coleta das amostras de sedimentos

As localidades envolvidas na amostragem foram divididas em 9 pontos ao longo do Lago de Itaipu, onde estão situados os terminais turísticos conhecidos como praias artificiais listados na Tabela 5.

A profundidade da coleta do sedimento superficial foi de, aproximadamente, 80cm da coluna d'água. As amostras coletadas para análise de HPAs foram retiradas com espátula de metal e armazenadas em embalagens de alumínio e as amostras para análise dos íons metálicos foram retiradas com espátula de plástico e armazenadas em sacos plásticos. Estes procedimentos foram rápidos para reduzir-se ao máximo o contato do material coletado com o ar atmosférico. Ambas frações de sedimentos foram acondicionadas em caixa de isopor, depois foram congeladas e encaminhadas ao laboratório.

O preparo das amostras de sedimentos para as determinações analíticas seguiu as seguintes etapas:

- Secagem em temperatura ambiente;
- Desagregação homogênea das partículas;
- Maceração em almofariz;
- Separação das partículas em malha de Teflon de 70  $\mu\text{m}$ ;
- Armazenagem em frascos de vidro com tampa de teflon e mantidas sob refrigeração.

**Tabela 5:** Descrição dos pontos de coleta das amostras de sedimentos do Lago de Itaipu

<b>Pontos</b>	<b>Local</b>
Ponto 1	Terminal Turístico de Porto Mendes - Marechal Cândido Rondon
Ponto 2	Terminal Turístico de Entre Rios - Entre Rios do Oeste
Ponto 3	Balneário de Santa Helena - Santa Helena
Ponto 4	Porto Internacional de Santa Helena - Santa Helena
Ponto 5	Terminal Turístico de Três Lagoas - Foz do Iguaçu
Ponto 6	Terminal Turístico Alvorada de Itaipu - Santa Terezinha de Itaipu
Ponto 7	Terminal Turístico Vila Ipiranga - São Miguel do Iguaçu
Ponto 8	Terminal Turístico Linha Jacutinga - Itaipulândia
Ponto 9	Terminal Turístico Vila Natal - Missal

As localidades da região em estudo são caracterizadas em geral pela intensa movimentação de banhistas, fluxo de pequenas embarcações e lanchas, com exceção do Porto Internacional de Santa Helena que apresenta fluxo constante de embarcações de grande e

pequeno porte. Como pode ser visto na Figura 5, que apresenta as imagens da região em estudo, existe infraestrutura adequada para proporcionar lazer e prática de navegação.



Fonte: [http://www.itaipu.gov.br/turismo/lago\\_e\\_praias](http://www.itaipu.gov.br/turismo/lago_e_praias)

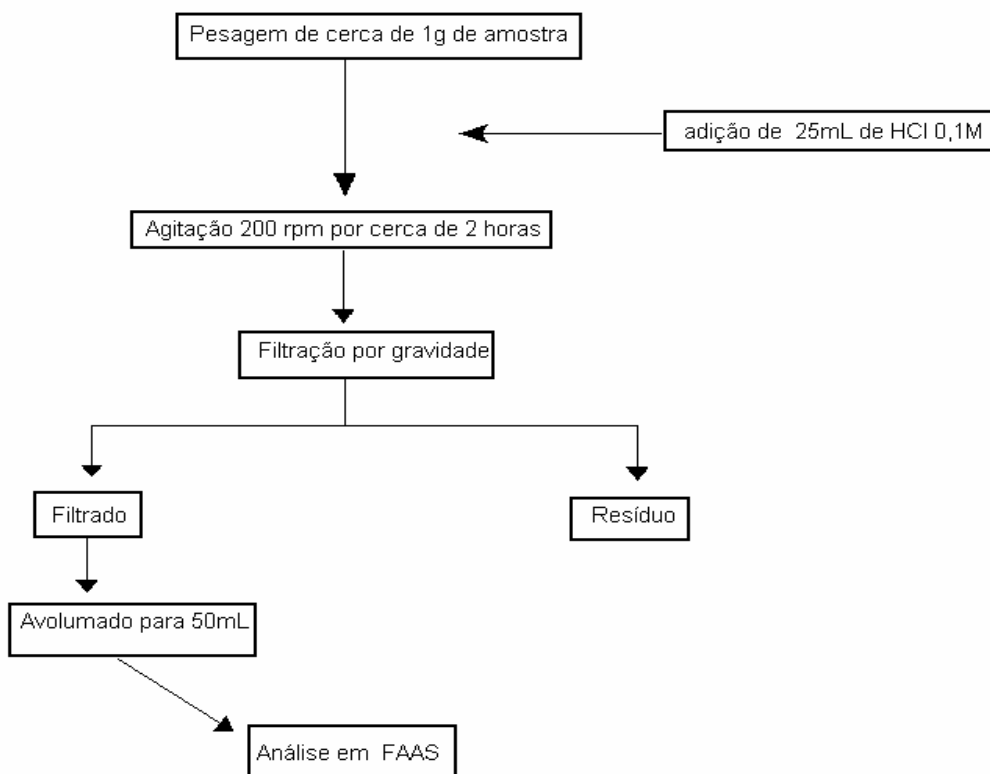
**Figura 5:** Imagens das praias artificiais da região em estudo; a) Linha Jacutinga; b) Três Lagoas; c) Alvorada de Itaipu; d) Entre Rios; e) Santa Helena; f) Vila Ipiranga; g) Porto Internacional de Santa Helena; h) Vila Natal; i) Porto Mendes

## 4.4 Determinações analíticas

### 4.4.1 Determinações dos íons metálicos por FAAS

#### 4.4.1.1 Extração ácida para determinação dos íons metálicos biodisponíveis

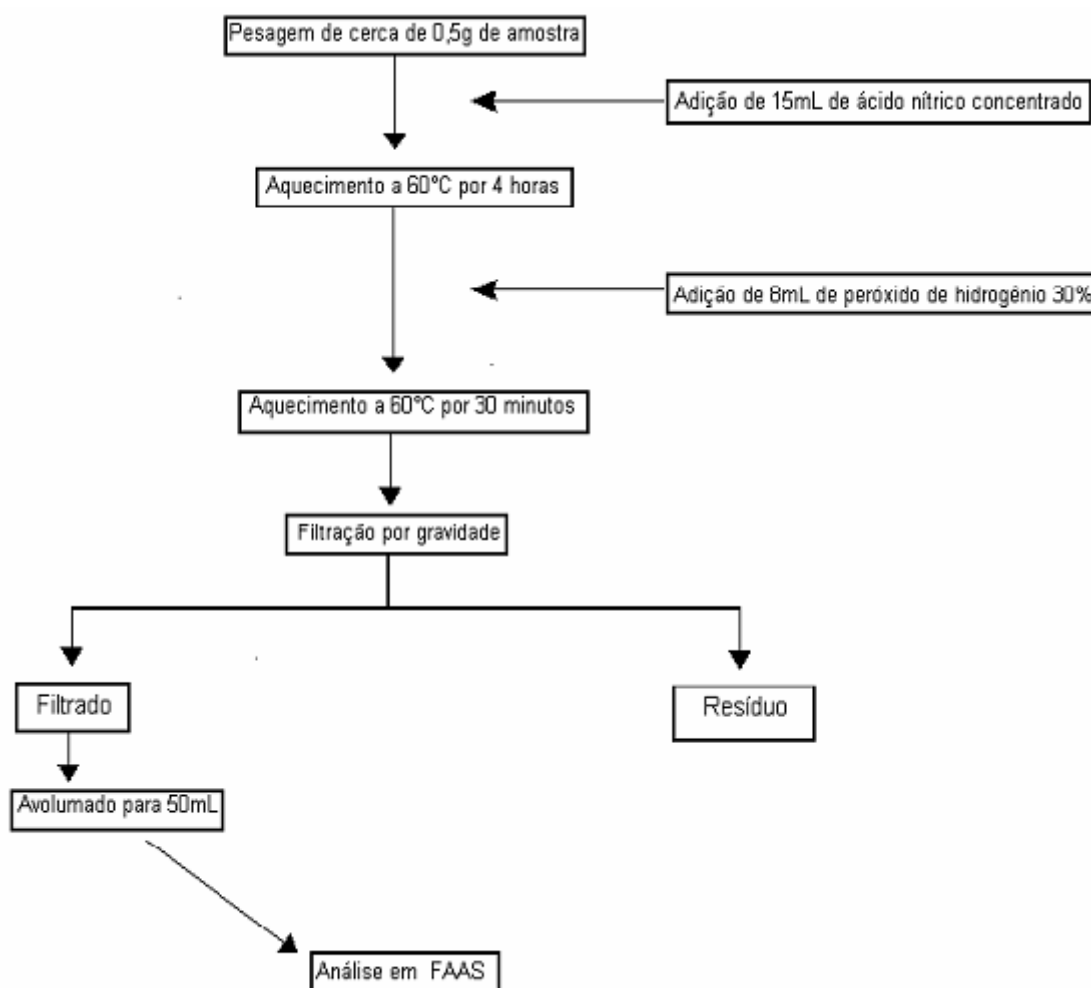
Para quantificar os teores de metais biodisponíveis, empregou-se a extração ácida das amostras de sedimentos com  $\text{HCl } 0,1\text{mol.L}^{-1}$  [COTTA et al., 2006]. Este ataque ácido, descrito no fluxograma apresentado na Figura 6, dispõe em meio aquoso apenas a fração de metais ambientalmente disponíveis. Estas extrações foram feitas em duplicatas.



**Figura 6:** Fluxograma do procedimento de extração ácida para estudo dos íons metálicos biodisponíveis nos sedimentos

#### 4.4.1.2 Extração ácida para determinação dos íons metálicos pseudo-totais

Para avaliar os teores de metais pseudo-totais, empregou-se ataque ácido mais severo, utilizando-se ácido nítrico concentrado e peróxido de hidrogênio [Cotta et al., 2006]. Esta digestão ácida, descrita no fluxograma da Figura 7, deve trazer para solução a quantidade pseudo-total de metais das amostras de sedimentos. Estas extrações foram feitas em duplicatas.



**Figura 7:** Fluxograma do procedimento de digestão ácida para estudo dos metais pseudo-totais



#### 4.4.1.3 Calibração e parâmetros experimentais para determinações dos íons metálicos

A calibração do Espectrômetro de Absorção Atômica foi feita a partir de soluções padrões estoque (1000 ppm) contendo os íons metálicos Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Estas foram diluídas e avolumadas em balão volumétrico de 50 mL, utilizando água ultrapura nas concentrações convenientes, verificando a faixa ótima de trabalho do aparelho, para se obter uma relação linear entre a absorvância e a concentração do analito. As medidas de absorvância foram realizadas no modo integração de área, através do método da curva de calibração com os padrões dos metais avaliados.

Os parâmetros experimentais do aparelho de Absorção Atômica empregados para cada íon metálico são apresentados na Tabela 6.

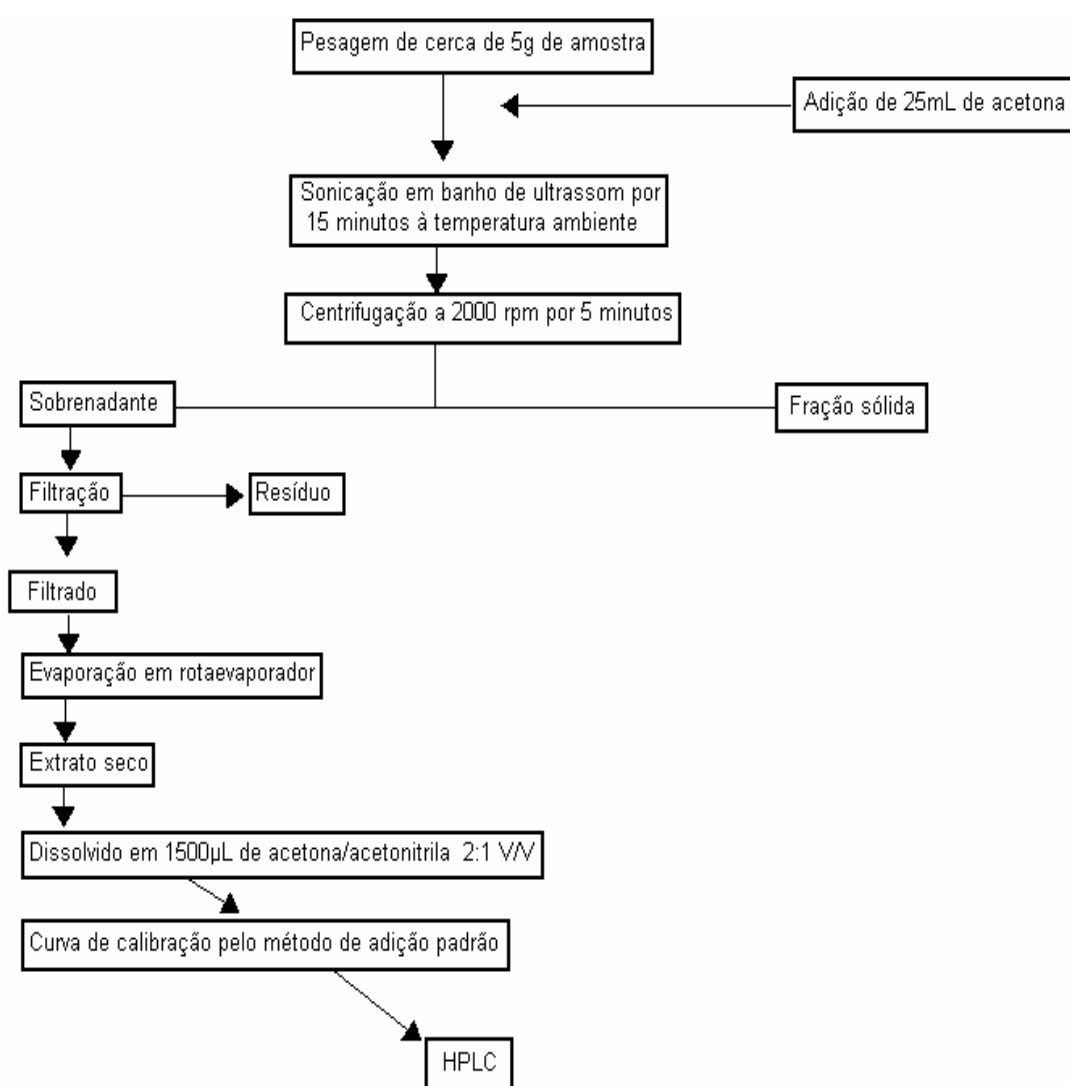
Para quantificação dos íons metálicos nos sedimentos por FAAS, preparou-se amostras em “branco” sob as mesmas condições empregadas para as extrações dos íons biodisponíveis e pseudo-totais, sem a presença do analito.

**Tabela 6:** Parâmetros experimentais de medida dos íons metálicos por FAAS

Metais	$\lambda$ (nm)	i lâmpada (mA)	Fenda (nm)	Chama
Al	309,3	10	0,5	N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Cd	228,8	4	0,5	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Cr	357,9	7	0,2	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Cu	324,7	4	0,5	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Fe	248,3	5	0,2	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Mn	279,5	5	0,2	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Ni	232,0	4	0,2	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Pb	217,0	5	1,0	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Zn	213,9	5	1,0	Ar/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>

#### 4.4.2 Extração e determinações de HPAs

Para a escolha de método de extração de HPAs a partir de amostras sólidas, leva-se em conta vários aspectos como seletividade para os componentes de interesse, recuperação do analito, volume do solvente orgânico necessário, toxicidade do solvente, tempo de extração e número de passos de clean-up requeridos após a extração. A metodologia utilizada para extração e determinação de HPAs [COTTA et al., 2009] está descrita na Figura 8. Todas as medidas foram realizadas em duplicata.



**Figura 8:** Fluxograma do procedimento de extração e determinação de HPAs em sedimentos

Durante o processo de eliminação do solvente de extração, em rotaevaporador, manteve-se temperatura em torno de 35°C, para evitar perdas por volatilização e/ou oxidação dos compostos orgânicos.

A fase móvel, utilizada na cromatografia, foi composta pela mistura de água/acetonitrila com diferentes gradientes (Tabela 7) e com fluxo constante de 0,8mL/min. Esses gradientes foram otimizados para obter a melhor separação dos compostos orgânicos. O volume da alça (loop) utilizado foi de 5µL. O volume de injeção das amostras foi de 20µL. A Tabela 8 apresenta os comprimentos de onda utilizados na fluorescência de emissão e excitação para determinação dos HPAs.

**Tabela 7:** Gradiente da fase móvel utilizada na separação de HPAs por HPLC

Tempo (min)	Acetonitrila (%)	Água (%)
0 - 12	60	40
12 - 22	90	10
22 - 25	100	0
25 - 26	60	40

**Tabela 8:** Comprimentos de onda utilizados na detecção de HPAs (fluorescência)

Excitação (nm)	Emissão (nm)
240	398
280	330
300	466

#### 4.4.3 Validação dos procedimentos de análise de íons metálicos e HPAs

Os limites de detecção e quantificação [FERREIRA, 2001] empregados para todos os íons metálicos estudados foram calculados a partir da curva analítica e o desvio padrão do branco após 10 medidas deste, de acordo com as equações 1 e 2:

$$\text{Eq. 1: } LD = 3 \cdot \sigma B / b$$

$$\text{Eq. 2: } LQ = 10 \cdot \sigma B / b$$

Onde:

- $\sigma B$  → é o desvio padrão calculado após 10 medidas do branco;
- $b$  → é a inclinação da curva analítica.

A validação do procedimento da extração pseudo-total foi monitorada com Material de Referência Certificado (PACs 2), qual apresenta concentrações exatamente conhecidas de todos os íons metálicos analisados, no intuito de se conhecer então a recuperação de cada metal.

Os limites de detecção e limites de quantificação para os HPAs foram calculados pelos desvios padrão dos coeficientes lineares da equação da reta da curva analítica [RIBANI., et al 2004], através das seguintes equações:

$$\text{Eq. 3: } LD = 3 \cdot \sigma b / a$$

$$\text{Eq. 4: } LQ = 10 \cdot \sigma b / a$$

Onde:

- $\sigma b$  - é o desvio padrão de  $y$  no intercepto com a regressão linear;
- $a$  - é o coeficiente angular da curva analítica.

Foi realizado teste de adição e recuperação de HPAs em amostra de sedimento através de fortificação com quantidades exatamente conhecidas do padrão misto de HPAs antes do procedimento de extração (equação 5).

$$\text{Eq. 5: } R\% = \frac{C_1 - C_2}{C_3} \cdot 100$$

Onde:

- $C_1$  - concentração determinada na amostra fortificada;
- $C_2$  - concentração determinada na amostra não fortificada;
- $C_3$  - concentração adicionada.

#### 4.4.4 Determinação do potencial hidrogeniônico (pH)

O pH das amostras de sedimento foi determinado pela estimativa da atividade dos íons  $H^+$  na suspensão do sedimento. Foram transferidos  $8 \text{ cm}^3$  de sedimento para um béquer de poliuretano de 50 mL e adicionados 20 mL de  $\text{CaCl}_2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  para manter o equilíbrio iônico da solução, a qual foi agitada durante 15 minutos com ajuda de um agitador magnético e a leitura foi então efetuada utilizando-se um pHmetro, previamente calibrado com as soluções tampão pH 7,0 e 4,0. [PAVAN et al., 1992].

#### 4.4.5 Determinação de fósforo total ( $P_T$ )

O fósforo total foi determinado utilizando uma solução extratora de Mehlich-1 ( $H_2SO_4$  0,025 mol.L<sup>-1</sup>; HCl 0,05 mol.L<sup>-1</sup>) e quantificação em espectrofotômetro UV-Vis (Varian, Cary 50), no comprimento de onda de 660 nm, através da reação com o molibdato de amônia [TEDESCO et al.,1995].

Adicionou-se 10 mL da solução de Mehlich-1 a 1,0g de sedimento que então permaneceu em repouso por 12 horas. Após este período, acrescentou-se 5 mL de solução de molibdato de amônio 4,85 mmol.L<sup>-1</sup>, uma ponta de espátula de ácido ascórbico em pó e misturou-se. A leitura em UV-VIS foi feita após 1 hora de repouso. A curva de calibração foi preparada a partir da diluição de uma solução padrão estoque de fósforo 100 mg.L<sup>-1</sup> para as concentrações 1, 2, 4, 8 e 12 mg.L<sup>-1</sup>. A concentração de fósforo total nas amostras de sedimentos foi então determinada a partir da curva de calibração.

#### 4.4.6 Determinação da granulometria dos sedimentos

A determinação da textura das amostras de sedimentos foi executada empregando-se a metodologia do densímetro [EMBRAPA, 1997], de acordo com os procedimentos descritos nos seguintes sub-itens:

##### 4.4.6.1 Preparação e análise das amostras

- Em 50g de amostra de sedimentos (seco), adicionou-se 50mL de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup> e 300mL de água destilada deixando em repouso por 10 minutos;
- Agitou-se por 15 minutos em agitador elétrico;
- Transferiu-se a solução para uma proveta de 1000mL e completou-se o volume com água destilada e realizou-se agitação manual por 1 minuto;
- Cessou-se a agitação (tempo zero), introduziu-se o hidrômetro na suspensão e efetuou-se leitura após 4 minutos (argila + silte). Retirou-se o hidrômetro e anotou-se a temperatura;
- Realizou-se nova leitura com o hidrômetro ao final de 2 horas (argila), verificando-se a temperatura correspondente a cada leitura.

#### 4.4.6.2 Prova em branco (calibração do hidrômetro)

- Adicionou-se 50mL de NaOH  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  em uma proveta de 1000mL e completou com água destilada;
- Agitou-se por 1 minuto e registrou-se as leituras e temperaturas nos mesmos intervalos de tempo das leituras da suspensão;
- Corrigiu-se as leituras usando a tabela de correção da leitura em função da temperatura.

#### 4.4.6.3 Cálculos

- % de areia = peso da areia seca em estufa / peso da amostra x 100;
- % de argila = peso da argila corrigido / peso da amostra x 100;
- % de silte =  $100 - (\% \text{ de areia} + \% \text{ de argila})$ .

#### 4.4.7 Determinação de matéria orgânica (MO)

O teor de matéria orgânica foi determinada pela técnica de gravimetria [KIEHL, 1985]. Alíquotas de aproximadamente 1g de amostra foram pesadas em balança analítica com quatro casas decimais em cadinhos de porcelana previamente tarados e levados à mufla a  $500^{\circ}\text{C}$  por 4 horas, pesou-se a massa do resíduo após a calcinação. A fração perdida na calcinação refere-se à matéria orgânica.

#### 4.4.8 Determinação de carbono orgânico total ( $\text{CO}_T$ )

O carbono orgânico total foi obtido dividindo-se os teores de matéria orgânica pelo fator de Van Bemmelen (1,724). Este método [KIEHL, 1985], tem sido utilizado para estimar quantitativamente a fração orgânica de solo e sedimentos, pois se baseia no pressuposto de que a matéria orgânica é constituída por 58% de carbono orgânico total.

#### 4.4.9 Técnica de análise das correlações entre os parâmetros avaliados

A análise dos componentes principais (ACP) é uma técnica muito aplicada para reconhecimento de padrão, sendo possível explicar a discrepância de um grande número de variáveis correlacionadas. Indica também as associações entre variáveis reduzindo assim, a dimensão do número de dados. A partir da ACP podem-se extrair os autovalores e os autovetores da matriz de covariância de um grupo de variáveis originais. As componentes principais (CPs) são as variáveis não correlacionadas, obtidas multiplicando-se as variáveis correlacionadas originalmente com os autovetores (loadings). Os autovalores dos CPs são as medidas das discrepâncias associadas à participação das variáveis originais nas CPs e são determinados pelos “loadings”. Os elementos de transformação das novas variáveis são chamados de escores.

Com o objetivo de se estudar possíveis relações entre os teores dos metais, HPAs e os parâmetros físico-químicos encontrados nos sedimentos, foram calculados as correlações entre os resultados. Para se identificar grupos de elementos com comportamento similar e o comportamento geral dos dados, foi utilizada a técnica quimiométrica de classificação, a ACP, avaliando-se o conjunto de dados obtidos e obtendo-se uma redução da dimensão dos mesmos, conservando a maior parte das informações estatísticas úteis presentes nos dados originais. Estas operações estatísticas foram realizadas através do programa Statistic versão 6.0.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Íons metálicos

#### 5.1.1 Validação do método

##### 5.1.1.1 Limite de detecção e quantificação

O procedimento para determinação do limite de detecção (LD) permite uma estimativa da concentração em que a detecção de um analito pode ser distinguida do ruído de fundo de forma confiável. O valor limite que define a concentração de uma amostra que pode ser detectada e quantificada com elevada precisão estatística, sendo este valor acima do LD, é chamado de limite de quantificação (LQ) [RIBANI et al., 2004].

A Tabela 9 apresenta os valores de LD e LQ calculados para as determinações dos íons metálicos.

**Tabela 9:** Limites de Detecção e Quantificação para os íons metálicos

Metal	LD (mg.L <sup>-1</sup> )	LQ (mg.L <sup>-1</sup> )
Al	0,5809	1,9364
Cd	0,0030	0,0101
Cr	0,0059	0,0197
Cu	0,0032	0,0106
Fe	0,0654	0,2180
Mn	0,0106	0,0354
Ni	0,0226	0,0753
Pb	0,0432	0,1441
Zn	0,0045	0,0151



### 5.1.1.2 Estudo de recuperação

A metodologia utilizada na extração pseudo-total dos analitos foi monitorada com Material de Referência Certificado (PACs 2). A Tabela 10 apresenta os valores certificados e recuperados dos íons metálicos após aplicação do procedimento de extração do sedimento certificado. As menores recuperações foram observadas para os íons metálicos Mn, Fe e Al (76,77 a 79,15%). Segundo SAHUQUILLO et al., (2002), os elementos provenientes de origem natural estão principalmente ligados aos silicatos. Já aqueles elementos incorporados a partir de atividades antrópicas estão ligados a outras fases do sedimento, como carbonatos, óxidos, hidróxidos e sulfetos.

**Tabela 10:** Determinação de íons metálicos em Material de Referência Certificado através do método de digestão pseudo-total

<b>Metal</b>	<b>Concentração certificada mg.Kg<sup>-1</sup></b>	<b>Concentração extraída mg.Kg<sup>-1</sup></b>	<b>Quantidade extraída (%)</b>
Al	*6,62 ± 0,32	5,24 ± 0,40	79,15%
Cd	2,11 ± 0,15	1,75 ± 0,14	82,94%
Cr	90,7 ± 4,6	80,49 ± 2,43	88,74%
Cu	310 ± 12	284,41 ± 1,26	91,74%
Fe	*4,09 ± 0,06	3,14 ± 0,38	76,77%
Mn	440 ± 19	344,34 ± 9,44	78,26%
Ni	39,5 ± 2,3	40,52 ± 1,64	102,58%
Pb	183 ± 12	192,31 ± 6,11	105,09%
Zn	364 ± 23	336,17 ± 17,51	92,35%

\*Para os metais Al e Fe a concentração foi expressa em %.

### 5.1.2 Quantificação dos metais biodisponíveis e pseudo-totais

Os resultados de quantificação obtidos por FAAS foram expressos em mg.L<sup>-1</sup> (ou ppm) e então foram convertidos para mg.Kg<sup>-1</sup>, levando-se em consideração o volume do balão volumétrico onde o extrato foi avolumado, e a massa de sedimento utilizada. As determinações foram realizadas em duplicatas e os resultados, que representam a média destas medidas com seus respectivos desvios padrão, encontram-se nas Tabelas 11 e 12 para as

amostras coletadas na primeira batelada (2008), e nas Tabelas 13 e 14 para as amostras coletadas na segunda batelada (2009).

**Tabela 11:** Concentrações de metais biodisponíveis nas amostras de sedimento (primeira coleta, 2008) em mg.Kg<sup>-1</sup>

Pontos de coleta	Metais								
	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Ponto 1	158,18 ± 30,33	0,37 ± 0,03	1,51 ± 0,18	15,75 ± 0,08	367,05 ± 20,31	183,74 ± 2,77	<LD	5,20 ± 0,38	6,59 ± 0,73
Ponto 2	6,99 ± 2,12	<LD	2,10 ± 0,14	18,26 ± 0,52	379,52 ± 20,63	104,80 ± 8,62	<LD	4,25 ± 0,35	13,94 ± 0,40
Ponto 3	216,78 ± 18,92	0,18 ± 0,02	2,60 ± 0,14	28,20 ± 1,14	695,10 ± 9,12	90,31 ± 5,02	<LD	2,99 ± 0	58,15 ± 2,86
Ponto 4	109,72 ± 22,24	0,17 ± 0,03	2,77 ± 0,46	16,25 ± 5,52	277,77 ± 15,53	125,82 ± 16,56	<LD	3,25 ± 0,35	9,68 ± 0,75
Ponto 5	570,91 ± 38,14	0,21 ± 0,01	<LD	17,02 ± 1,03	429,79 ± 21,44	75,45 ± 4,64	<LD	3,25 ± 0	3,02 ± 0,53
Ponto 6	638,87 ± 0,09	<LD	<LD	9,35 ± 0,21	676,74 ± 42,07	101,53 ± 7,42	<LD	<LD	3,43 ± 0,31
Ponto 7	186,41 ± 9,97	<LD	<LD	15,24 ± 0,30	1025,67 ± 56,37	178,97 ± 6,56	<LD	<LD	23,26 ± 1,58
Ponto 8	676,05 ± 16,71	0,19 ± 0,01	0,87 ± 0,11	12,94 ± 1,06	204,23 ± 25,27	92,70 ± 5,02	<LD	4,00 ± 0	2,91 ± 0,20
Ponto 9	862,66 ± 25,23	0,27 ± 0,03	0,57 ± 0,11	26,54 ± 0,50	1343,19 ± 79,53	368,0 ± 13,09	<LD	2,75 ± 0,33	14,17 ± 0,19

**Tabela 12:** Concentrações de metais pseudo-totais nas amostras de sedimento (primeira coleta, 2008) em mg.Kg<sup>-1</sup>

Pontos de coleta	Metais								
	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Ponto 1	15675,49 ± 1082,33	1,70 ± 0,14	43,11 ± 6,48	94,20 ± 3,71	5775,89 ± 302,51	895,71 ± 103,37	7,49 ± 0,15	39,96 ± 1,46	49,32 ± 2,58
Ponto 2	11811,80 ± 414,94	1,73 ± 0,33	33,92 ± 6,26	120,77 ± 13,88	5863,15 ± 27,57	831,97 ± 33,22	8,08 ± 0,54	44,57 ± 6,49	129,28 ± 17,42
Ponto 3	9193,62 ± 251,21	1,35 ± 0,21	86,19 ± 9,22	137,40 ± 28,35	5926,31 ± 181,91	543,05 ± 87,04	8,59 ± 1,13	62,95 ± 5,62	155,97 ± 15,56
Ponto 4	14878,19 ± 718,15	1,40 ± 0,14	49,63 ± 3,20	182,80 ± 3,54	6033,69 ± 8,921	1055,18 ± 35,60	8,70 ± 0,28	50,48 ± 0,73	123,57 ± 6,46
Ponto 5	8066,60 ± 120,77	1,20 ± 0,14	93,17 ± 2,93	147,95 ± 11,25	6067,68 ± 6,11	484,20 ± 5,37	8,95 ± 0,91	65,48 ± 4,98	93,56 ± 0,42
Ponto 6	18558,75 ± 1149,40	0,75 ± 0,07	348,01 ± 12,45	80,42 ± 0,82	6076,57 ± 5,05	561,68 ± 5,69	4,95 ± 0,07	56,47 ± 2,08	75,94 ± 7,10
Ponto 7	13480,78 ± 1991,74	0,84 ± 0,20	55,34 ± 1,16	79,96 ± 5,97	5835,38 ± 89,61	562,28 ± 50,31	5,19 ± 0,14	43,45 ± 4,97	126,22 ± 3,03
Ponto 8	5800,25 ± 444,17	1,19 ± 0,14	42,22 ± 2,06	136,19 ± 12,62	6049,16 ± 8,78	1076,90 ± 25,80	6,43 ± 0,80	52,85 ± 8,65	91,54 ± 3,84
Ponto 9	4404,27 ± 177,55	1,44 ± 0,06	254,04 ± 16,82	149,64 ± 8,49	6085,28 ± 44,69	1073,81 ± 67,27	6,78 ± 0,30	67,76 ± 2,58	131,87 ± 11,20

**Tabela 13:** Concentrações de metais biodisponíveis nas amostras de sedimento (segunda coleta, 2009) em mg.Kg<sup>-1</sup>

Pontos de coleta	Metais								
	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Ponto 1	265,80 ± 1,99	0,22 ± 0,03	27,98 ± 2,06	6,57 ± 0,46	567,21 ± 14,16	119,31 ± 16,80	2,10 ± 0,35	8,49 ± 0,70	10,98 ± 1,26
Ponto 2	574,87 ± 30,53	0,30 ± 0,14	40,25 ± 0,80	44,67 ± 0,41	1715,51 ± 30,22	329,08 ± 1,53	1,84 ± 0,09	8,50 ± 0,70	20,26 ± 2,86
Ponto 3	363,22 ± 13,94	0,20 ± 0	25,93 ± 3,26	7,14 ± 2,11	590,75 ± 39,77	78,66 ± 1,76	1,22 ± 0,18	7,49 ± 0	22,41 ± 1,60
Ponto 4	633,96 ± 3,13	0,22 ± 0,03	30,86 ± 4,13	14,39 ± 1,27	458,12 ± 27,07	192,04 ± 7,54	1,82 ± 0,11	5,99 ± 0,70	6,42 ± 0,68
Ponto 5	308,85 ± 26,0	<LD	25,79 ± 1,68	9,22 ± 1,02	847,54 ± 30,61	35,53 ± 1,36	1,52 ± 0,02	7,00 ± 0	6,90 ± 0,92
Ponto 6	628,66 ± 21,15	<LD	22,48 ± 1,06	3,97 ± 0,60	109,18 ± 6,08	29,88 ± 0	1,45 ± 0	8,99 ± 0	6,12 ± 0,08
Ponto 7	559,30 ± 40,84	0,27 ± 0,03	36,21 ± 0,93	26,12 ± 1,30	549,76 ± 40,91	326,54 ± 0,07	2,25 ± 0,07	8,49 ± 0,71	46,88 ± 0,18
Ponto 8	263,34 ± 37,28	0,25 ± 0,14	35,51 ± 1,21	3,10 ± 0,64	543,89 ± 8,35	63,20 ± 5,77	2,10 ± 0,07	5,99 ± 1,40	18,34 ± 1,59
Ponto 9	506,72 ± 9,01	0,32 ± 0,03	28,17 ± 1,77	17,23 ± 0,27	897,85 ± 12,27	190,62 ± 2,09	2,75 ± 0,28	12,49 ± 0	11,86 ± 1,09

**Tabela 14:** Concentrações de metais pseudo-totais nas amostras de sedimento (segunda coleta, 2009) em mg.Kg<sup>-1</sup>

Pontos de coleta	Metais								
	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Ponto 1	10142,40 ± 462,50	2,19 ± 0,42	70,43 ± 5,15	44,50 ± 4,54	6599,90 ± 1,10	372,67 ± 8,13	18,48 ± 1,39	37,45 ± 11,97	43,50 ± 2,83
Ponto 2	17977,70 ± 1082,83	1,44 ± 0,05	41,49 ± 0,01	179,91 ± 3,71	6844,75 ± 51,61	815,36 ± 8,93	47,39 ± 0,55	50,57 ± 1,99	132,11 ± 2,63
Ponto 3	7510,37 ± 439,84	0,799 ± 0,001	29,10 ± 0,80	37,87 ± 5,07	6289,61 ± 59,19	188,77 ± 5,01	13,84 ± 2,62	29,48 ± 7,78	44,07 ± 0,55
Ponto 4	20515,13 ± 1396,91	1,60 ± 0,14	49,43 ± 1,08	140,96 ± 6,28	6923,42 ± 6,47	884,68 ± 6,48	53,98 ± 0,12	58,48 ± 3,51	76,77 ± 1,89
Ponto 5	14286,37 ± 862,20	0,50 ± 0,14	29,74 ± 1,47	40,14 ± 2,03	6406,55 ± 115,33	119,81 ± 20,24	15,94 ± 0,36	27,49 ± 6,35	32,76 ± 0,12
Ponto 6	25254,62 ± 1263,77	1,75 ± 0,07	52,18 ± 1,58	112,05 ± 8,28	6947,72 ± 7,46	263,94 ± 2,61	54,53 ± 4,99	67,97 ± 0,04	68,47 ± 6,40
Ponto 7	17405,72 ± 1294,42	1,93 ± 0,04	93,30 ± 1,03	208,89 ± 11,18	7258,98 ± 331,67	1723,70 ± 50,68	103,23 ± 5,26	64,25 ± 0,92	53,37 ± 6,71
Ponto 8	6670,73 ± 398,11	0,65 ± 0,07	36,67 ± 0,64	49,04 ± 3,20	6274,92 ± 1,00	211,82 ± 2,32	14,36 ± 1,32	26,92 ± 2,92	28,51 ± 1,71
Ponto 9	8064,0 ± 976,15	1,69 ± 0,14	220,56 ± 14,58	108,16 ± 21,40	7635,08 ± 116,36	615,97 ± 26,15	41,07 ± 9,45	59,31 ± 10,78	89,95 ± 9,62

Para a fração ambientalmente disponível, qual pode ser disponibilizada ao ambiente aquático por processos naturais, verificou-se que nenhum íon metálico excedeu ao limite PEL onde associa-se ocorrência dos efeitos biológicos. Os íons metálicos cobre e o cromo apresentaram valores acima do TEL no ponto 2 da coleta realizada em 2009, que representa uma possível ocorrência de algum efeito à biota aquática. Os demais íons metálicos apresentaram teores menos expressivos de um modo geral.

Observa-se principalmente na análise da fração pseudo-total para as duas coletas (Tabelas 12 e 14), como era de se esperar, teores maiores em relação à fração ambientalmente disponível. Verifica-se que a maior parte dos íons metálicos quantificados, situaram-se numa faixa entre TEL e PEL. Somente o cobre, cromo e o níquel avançaram ao limite PEL (pontos destacados em vermelho nas Tabelas 12 e 14). Porém esta fração, que está fortemente ligada ao sedimento, não vai ser transferida à coluna de água com facilidade e pode ser considerada inerte ao ambiente aquático, levando-se em conta que dificilmente existirá condições tão severas nestes meios.

Os elevados teores de alumínio, ferro e manganês podem ser provenientes da composição mineralógica da região em estudo e pelo fato destes íons metálicos serem abundantes na crosta terrestre.

Os valores guias foram também comparados com a resolução do CONAMA n° 344 (2004), que prevê limites de tolerância para íons metálicos em sedimentos dragados e verificou-se que estes são os mesmos empregados pelo protocolo canadense para a qualidade da vida aquática, pois no Brasil não existe ainda valores guias próprios para qualidade de sedimentos visando a proteção aquática. Deste modo, ao utilizar os valores guias de referência empregados pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente tanto de metais como para outros contaminantes em sedimentos, deve ser levar em conta que existem diferenças nas condições climáticas, na composição mineralógica, na flora e na fauna dos ambientes aquáticos do Brasil, pois estes valores guias são derivados de amplos estudos baseados em ensaios ecotoxicológicos em ambientes canadenses.

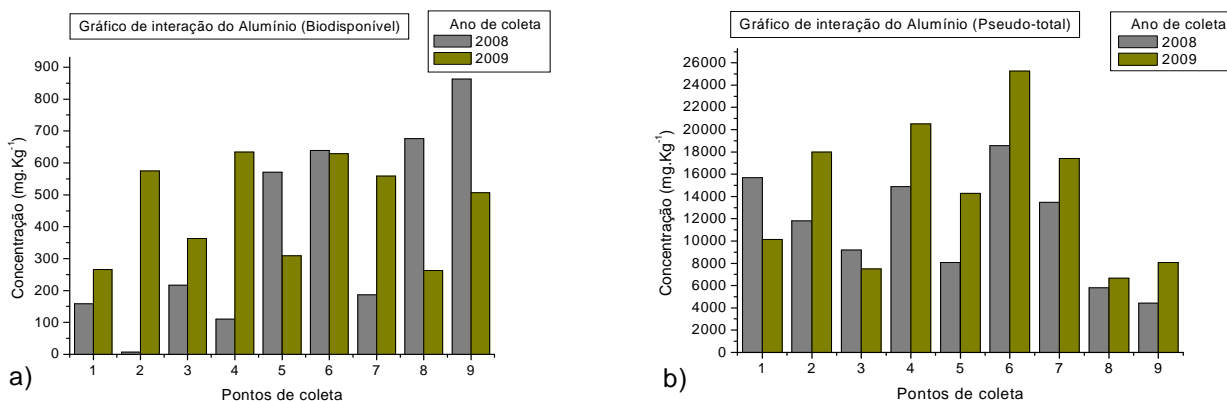
Para melhor visualização da concentração dos metais nos pontos de amostragem do Lago de Itaipu, foi realizada uma distribuição espacial dos metais avaliados durante o período de monitoramento, conforme estudo a seguir.

### 5.1.2.1 Estudo de monitoramento para o Alumínio

Verifica-se que para os teores de alumínio, na fração biodisponível (Figura 9a), houve um ligeiro aumento para o período compreendido entre 2008 e 2009 nos pontos 1, 2, 3, 4 e 7. Para os pontos 5, 8 e 9 notou-se um decréscimo nestes teores, enquanto que o ponto 6 manteve a mesma concentração entre as duas coletas.

Para os pontos 5, 8 e 9 notou-se um decréscimo nestes teores, enquanto que o ponto 6 manteve a mesma concentração entre as duas coletas.

Na análise da fração pseudo-total, como pode ser visto no gráfico da Figura 9b, pode-se constatar de um modo geral, com exceção dos pontos 1 e 3, que houve um aumento proporcional nos teores de alumínio no ano de 2009.

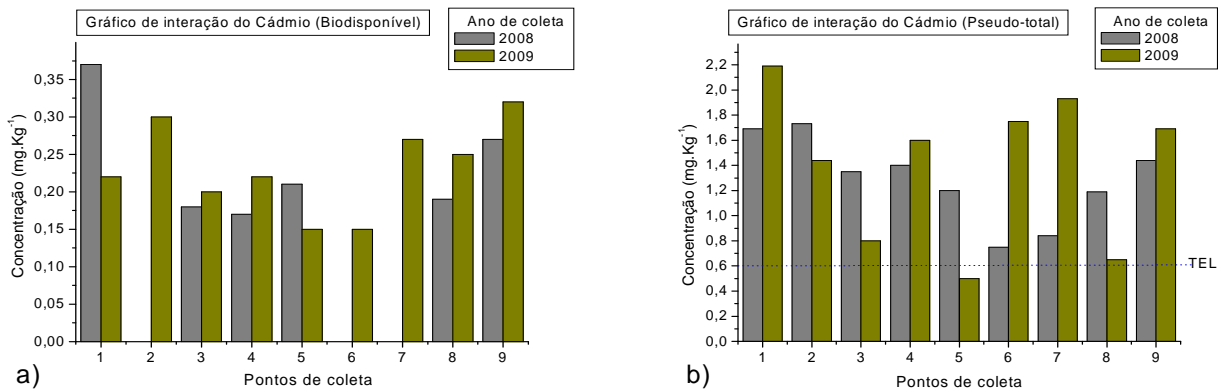


**Figura 9:** Comparação dos teores de alumínio para as coletas de 2008 e 2009 nas frações: a) Biodisponíveis; b) Pseudo-Totais

Os teores quantificados deste íon metálico não foram relacionados com os limites de tolerância TEL e PEL porque o alumínio não está incluído na lista dos valores guias do protocolo canadense de proteção da vida aquática.

### 5.1.2.2 Estudo de monitoramento para o Cádmi

Os teores de cádmio na maioria dos pontos, pela fração biodisponível (Figura 10a), apresentaram um leve acréscimo, com exceção do ponto 7 onde houve um aumento mais expressivo. Do ponto de vista quantitativo, este elemento apresentou baixos teores, e até mesmo abaixo do LD para alguns pontos (2, 6 e 7 da coleta de 2008; 5 e 6 da coleta de 2009), na fração biodisponível. Na fração pseudo-total (Figura 10b) os pontos 1, 4, 6, 7 e 9 obtiveram um enriquecimento deste elemento, enquanto os pontos 2, 3, 5 e 8 apresentaram teores menores que o ano anterior.



**Figura 10:** Comparação dos teores de cádmio para as coletas de 2008 e 2009 nas frações: a) Biodisponíveis; b) Pseudo-Totais

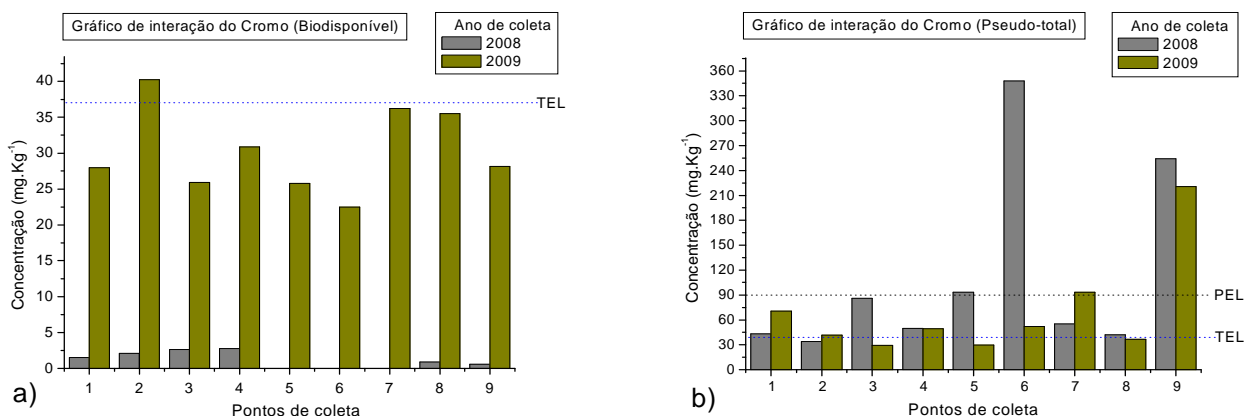
Com relação aos valores-guias, observou-se que todos os pontos, nas coletas de 2008 e 2009 para a fração pseudo-total, com exceção do ponto 5 da segunda coleta, apresentaram teores acima do nível TEL.



### 5.1.2.3 Estudo de monitoramento para o Cromo

Verificou-se na coleta de 2008 para a fração biodisponível uma distribuição mais uniforme quanto aos teores de cromo em todos os pontos. Os pontos 5, 6 e 7 ficaram com teores abaixo do LD. No entanto, houve um aumento significativo na coleta realizada em 2009, onde os teores se aproximaram do nível TEL, destacando o ponto 2 desta coleta qual avançou a este limite em 8%. (Figura 11a).

A fração pseudo-total, de acordo com o gráfico da Figura 11b, apresentou tendência diferente em relação à fração biodisponível para o período de monitoramento. Observa-se que vários pontos da coleta de 2008 e de 2009 apresentaram teores elevados, acima do nível TEL, no entanto, apenas os pontos 5, 6 e 9 da coleta de 2008 e pontos 7 e 9 da coleta de 2009 avançaram ao nível PEL para a fração pseudo-total.

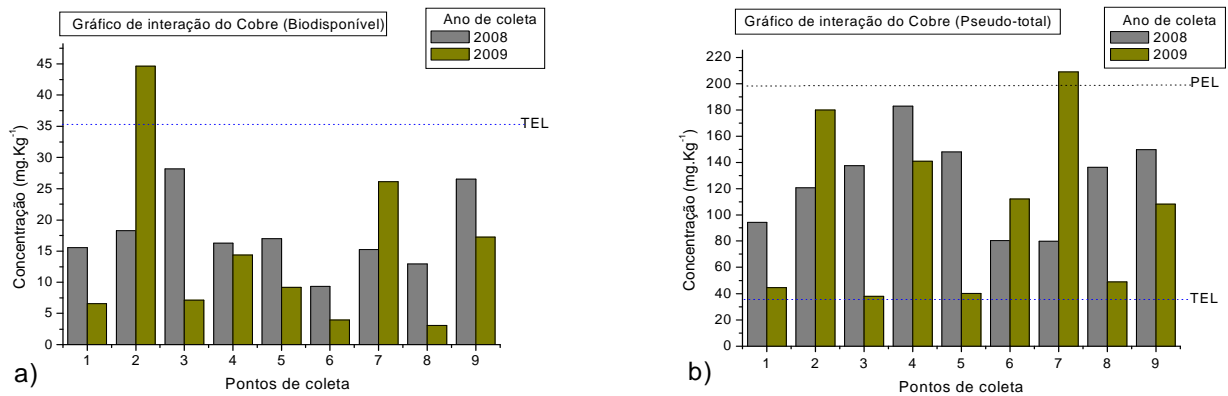


**Figura 11:** Comparação dos teores de cromo para as coletas de 2008 e 2009 nas frações: a) Biodisponíveis; b) Pseudo-Totais

#### 5.1.2.4 Estudo de monitoramento para o Cobre

A fração ambientalmente disponível para o cobre (Figura 12a), apresentou pouca alteração de um ano para o outro, se destacando apenas o ponto 2, qual apresentou aumento mais evidente e acima do nível TEL em 25%.

Na fração pseudo-total, mostrada no gráfico da Figura 12b, este elemento apresentou redução dos teores para maioria dos pontos e um ligeiro aumento para os pontos 2 e 7 no período de estudo. Com relação aos valores-guias para esta fração, percebe-se que os teores de cobre para todos os pontos de ambas as coletas, situaram-se entre o nível TEL e PEL, com exceção do ponto 7 (coleta 2009), o qual excedeu ao limite PEL.

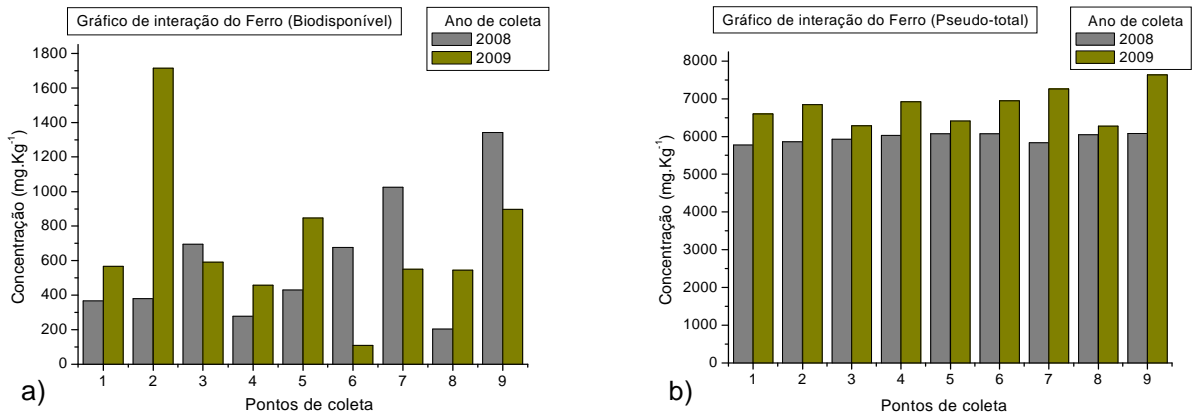


**Figura 12:** Comparação dos teores de cobre para as coletas de 2008 e 2009 nas frações: a) Biodisponíveis; b) Pseudo-Totais

### 5.1.2.5 Estudo de monitoramento para o Ferro

A quantificação de ferro, de um modo geral para todos os pontos, revelou altos teores, que deve ser pelo fato deste elemento ser abundante na crosta terrestre. O monitoramento para a fração biodisponível (Figura 13a) mostrou um aumento significativo apenas para o ponto 2.

A fração pseudo-total (Figura 13b) teve um acréscimo proporcional para todos os pontos de coleta.



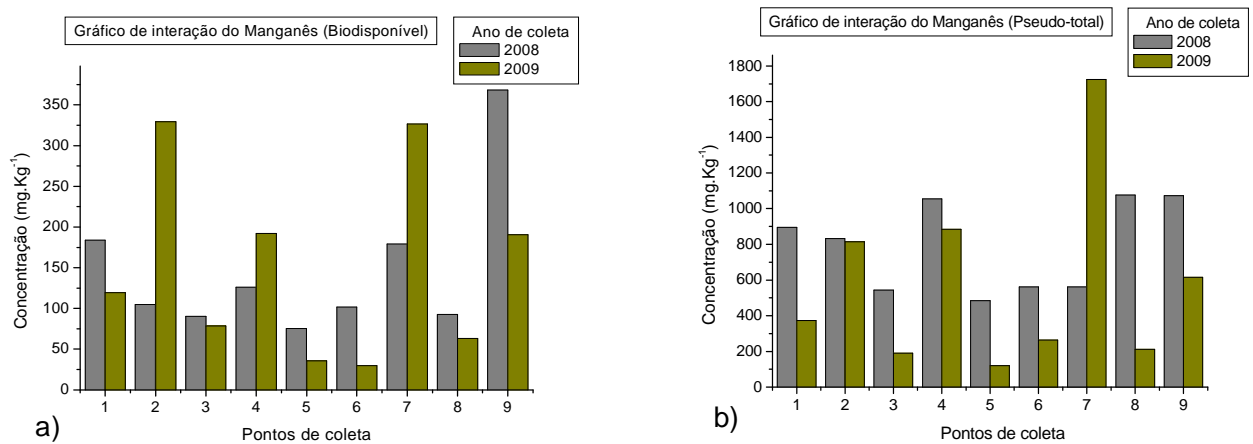
**Figura 13:** Comparação dos teores de ferro para as coletas de 2008 e 2009 nas frações: a) Biodisponíveis; b) Pseudo-Totais

Este elemento não consta na listagem dos metais monitorados pelo protocolo canadense para a qualidade da vida aquática, mas comparando-se com valores-guias para outros compartimentos ambientais, como é o caso de sedimentos marinhos, regulamentados pela National Oceanic and Atmospheric Administration (NOOA, 2003) qual apresenta limite de tolerância para o ambientes aquáticos igual a  $2,2 \cdot 10^5$  mg.Kg<sup>-1</sup> justificando então o baixo potencial tóxico causado pelo ferro em ecossistemas aquáticos de um ponto de vista geral.

### 5.1.2.6 Estudo de monitoramento para o Manganês

O manganês é um elemento, que semelhantemente ao alumínio e ferro, ocorre na natureza de forma expressiva e também não pertence ao grupo de elementos controlados pela agência de proteção ambiental canadense. O estudo de comparação para os teores do manganês na fração biodisponível entre o ano de 2008 e 2009 (Figura 14a), mostra que a concentração deste elemento aumentou nos pontos 2, 4 e 7 enquanto que nos demais pontos houve um leve decréscimo.

Na fração pseudo-total (Figura 14b) o ponto 2 e o 4 não tiveram mudanças significativas, o ponto 7 apresentou acúmulo deste elemento, enquanto os demais revelaram quantidades inferiores de manganês neste período de monitoramento.

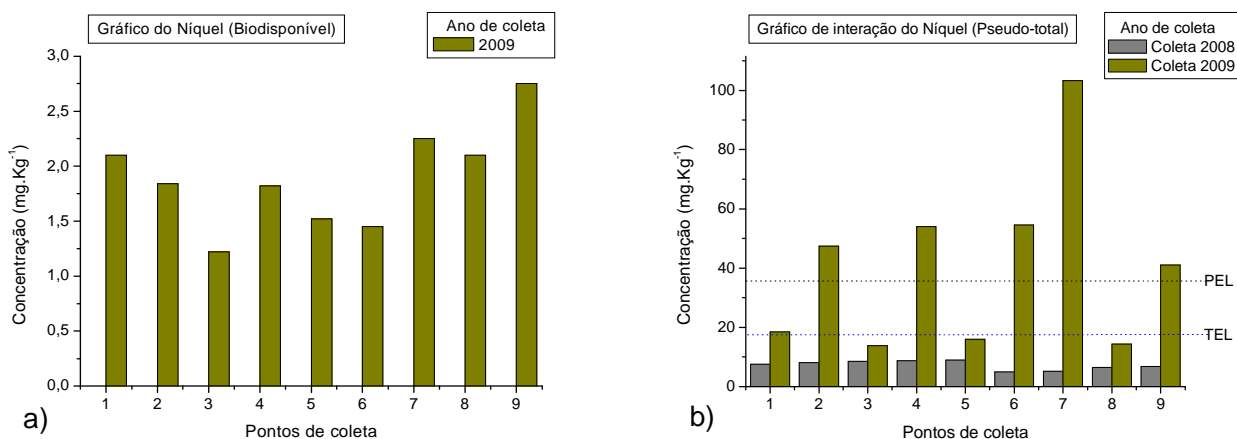


**Figura 14:** Comparação dos teores de manganês para as coletas de 2008 e 2009 nas frações: a) Biodisponíveis; b) Pseudo-Totais

### 5.1.2.7 Estudo de monitoramento para o Níquel

Na fração ambientalmente disponível (Figura 15a), as concentrações de níquel em todos os pontos referente a coleta de 2008 foram abaixo do LD, enquanto que para o ano de 2009 observou-se a presença deste elemento com baixos teores e sempre inferiores ao nível TEL em todos os pontos de amostragem, onde a concentração máxima foi encontrada no ponto 9, com  $2,75\text{mg.Kg}^{-1}$ . De acordo com LORING (1982), o níquel possui uma tendência em permanecer adsorvido ao sedimento, associado com minerais óxidos e silicatos assim a biodisponibilidade deste elemento para o meio aquático é baixa.

Para a fração pseudo-total (Figura 15b), a análise deste elemento para o ano de 2008 mostrou uma distribuição uniforme e com baixa concentração. Para o ano de 2009, os pontos 3, 5 e 8 não apresentaram variação significativa referente à coleta de 2008. O ponto 1 apresentou teor próximo ao nível TEL, enquanto que nos pontos 2, 4, 6, 7 e 9 avançaram ao nível PEL, com destaque para o ponto 7, qual teve um aumento considerável, na ordem de 20 vezes em relação ao período anterior.

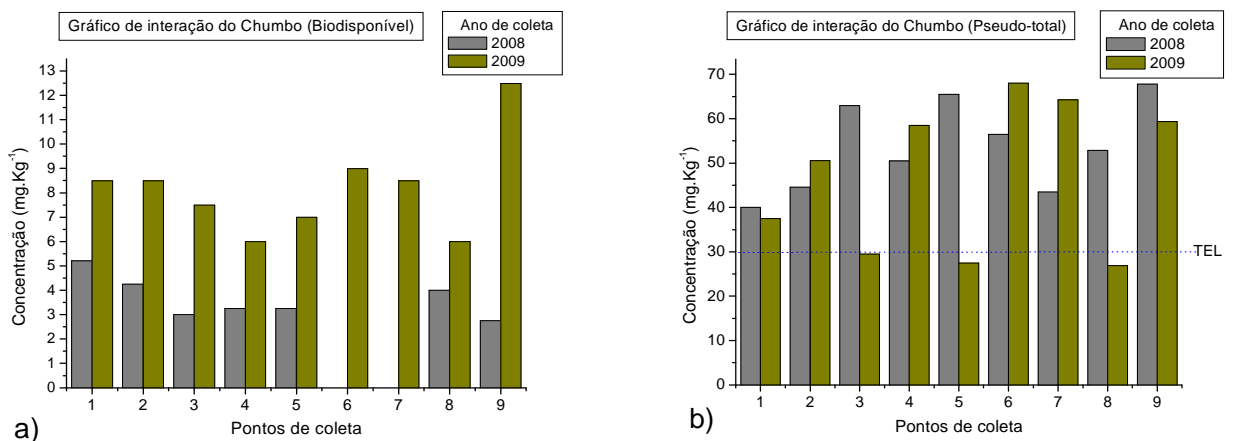


**Figura 15:** Comparação dos teores de níquel para as coletas de 2008 e 2009 nas frações: a) Biodisponíveis; b) Pseudo-Totais

### 5.1.2.8 Estudo de monitoramento para o Chumbo

De um modo geral, a quantificação do chumbo apresentou baixos teores para a fração ambientalmente disponível. Notou-se um sensível aumento entre o período de monitoramento. Os pontos 6 e 7 da coleta efetuada em 2008, apresentaram teores abaixo do LD. O maior teor deste elemento ( $12,49\text{mg.Kg}^{-1}$ ) foi observado no ponto 9 referente à coleta de 2009, que comparado com os valores-guias, é inferior ao nível TEL. Segundo OLIVEIRA (2002), a biodisponibilidade do chumbo a partir de amostras de sedimentos é baixa, o que justifica então os baixos teores deste elemento encontrados nesta fração.

Na fração pseudo-total (Figura 16b) foi observado uma oscilação muito acentuada na quantificação deste elemento entre o ano de 2008 e 2009. Verifica-se, de acordo com os valores-guias para qualidade de sedimentos, que todos os pontos da coleta realizada em 2008, apresentaram teores acima do nível TEL. A quantificação desta fração para o ano de 2009 revelou também concentrações superiores ao nível TEL para maioria dos pontos, com exceção apenas dos pontos 3, 5 e 8 quais apresentaram teores abaixo deste parâmetro. Entretanto nenhum ponto ultrapassou ao nível PEL.

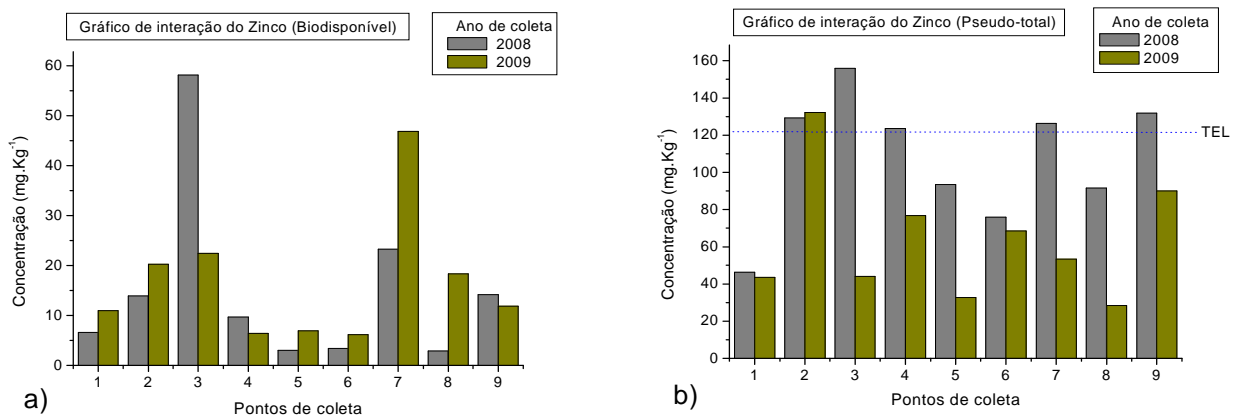


**Figura 16:** Comparação dos teores de chumbo para as coletas de 2008 e 2009 nas frações: a) Biodisponíveis; b) Pseudo-Totais

### 5.1.2.9 Estudo de monitoramento para o Zinco

No estudo comparativo do zinco para a fração biodisponível entre o período de estudo, conforme o gráfico da Figura 17a, observa-se semelhanças nos teores, para a maioria dos pontos, com duas exceções: o ponto 3, onde notou-se que o valor da concentração deste elemento diminuiu praticamente pela metade; e contrariamente no ponto 7, verificou-se que a concentração do zinco dobrou em relação ao ano anterior.

Quanto à fração pseudo-total (Figura 17b), os pontos 1, 2 e 6 apresentaram praticamente os mesmos teores para as duas coletas realizadas. Para os demais pontos, foi observado que os teores diminuíram para o período monitorado. Com relação aos valores-guias, verifica-se que os pontos 2, 3, 4, 7, 9 (2008) e o ponto 2 (2009) apresentaram teores situados entre o nível TEL e PEL, todos os demais foram abaixo do nível TEL.

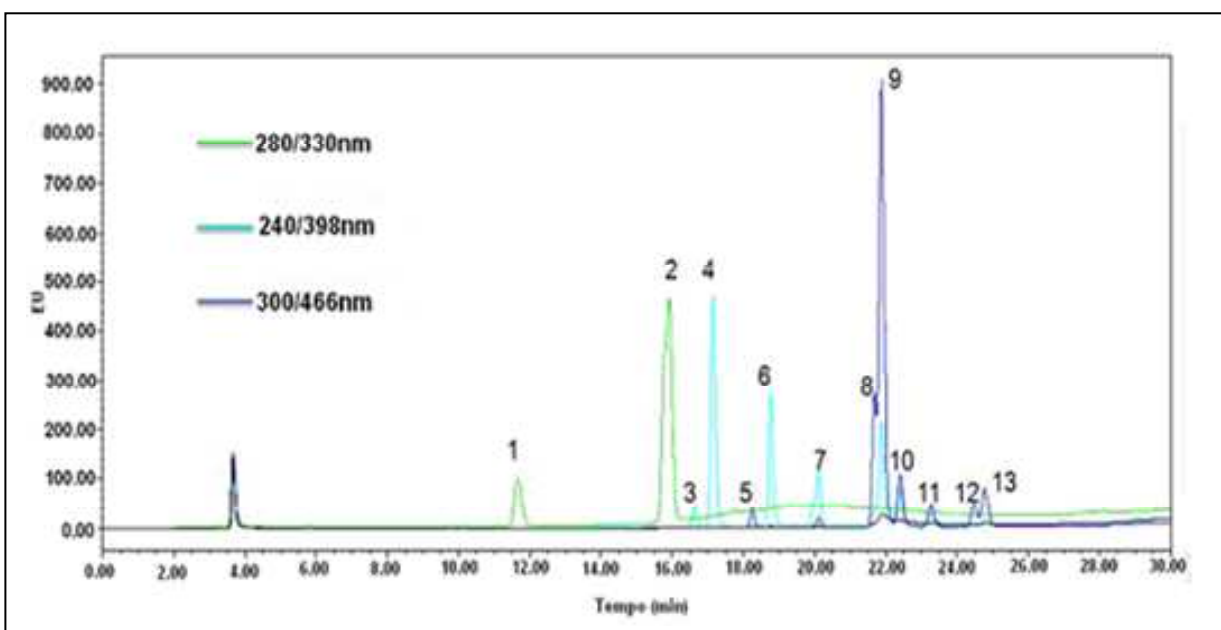


**Figura 17:** Comparação dos teores de zinco para as coletas de 2008 e 2009 nas frações: a) Biodisponíveis; b) Pseudo-Totais

## 5.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

### 5.2.1 Separação cromatográfica

Para analisar a separação cromatográfica dos compostos orgânicos, executou-se a injeção direta do padrão misto na concentração de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Utilizaram-se os três pares de excitação/emissão no detector de fluorescência. Para cada par de excitação/emissão, foi obtido um cromatograma separado, mas para facilitar a identificação e visualização, foram sobrepostos os três cromatogramas num só, como pode ser visto na Figura 18.



**Figura 18:** Cromatograma do padrão misto de HPAs em coluna C18 (4,6 x 250mm, 5 $\mu$ m).

1- Naftaleno, 2- Acenafteno/Fluoreno, 3- Fenantreno, 4- Antraceno, 5- Fluoranteno, 6- Pireno, 7-Benzo[a]antraceno/Criseno, 8-Benzo[b]fluoranteno, 9-Benzo[k]fluoranteno, 10- Benzo[a]pireno, 11- Dibenzo[a,h]antraceno, 12- Benzo[g,h,i]perileno, 13- Indeno[1,2,3-cd]pireno

A identificação dos picos dos diferentes HPAs da solução padrão foi realizada através da análise do tempo de retenção e da seqüência dos picos, segundo estudo realizado nas mesmas condições cromatográficas por COTTA et al., (2009). Não houve separação para os compostos acenafteno e fluoreno (pico 2) que apareceram no mesmo pico com o mesmo tempo de retenção, assim como também os compostos benzo[a]antraceno e criseno (pico 7).



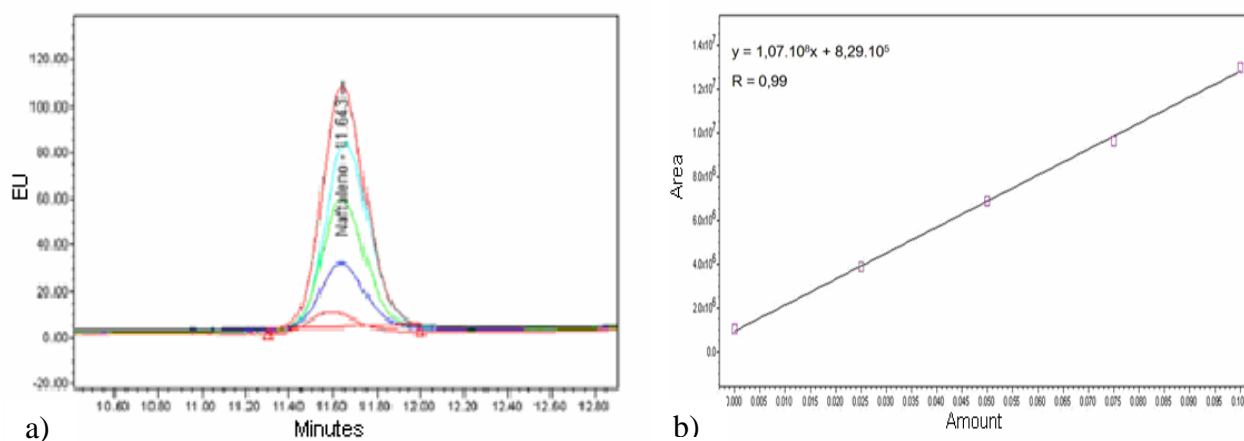
### 5.2.2 Quantificação

A quantificação foi feita pelo método de adição padrão, utilizando o padrão misto de HPAs em uma concentração de  $0,5\text{mg.L}^{-1}$  e alíquotas fixas das amostras. Este método é muito utilizado em amostras complexas para evitar problemas de interferências da matriz. Foram feitas 5 dosagens (Tabela 15), para construção da curva analítica. O solvente utilizado para avolumar o balão de  $1000\mu\text{L}$  foi acetonitrila. Alíquotas de  $20\mu\text{L}$ , em duplicata, de cada padrão foram injetadas no HPLC.

**Tabela 15:** Dosagens de adição padrão para quantificação dos HPAs em sedimento

	Balão Volumétrico (1000 $\mu\text{L}$ )				
	01	02	03	04	05
Amostra	150 $\mu\text{L}$	150 $\mu\text{L}$	150 $\mu\text{L}$	150 $\mu\text{L}$	150 $\mu\text{L}$
Padrão	0 $\mu\text{L}$	50 $\mu\text{L}$	100 $\mu\text{L}$	150 $\mu\text{L}$	200 $\mu\text{L}$
Solvente	850 $\mu\text{L}$	800 $\mu\text{L}$	750 $\mu\text{L}$	700 $\mu\text{L}$	650 $\mu\text{L}$

As quantificações foram feitas através das curvas de adição de padrão obtidas para cada composto avaliado. A Figura 19 apresenta o cromatograma e a curva de adição padrão do naftaleno como exemplo do que foi feito para cada HPA determinado.



**Figura 19:** a) Cromatograma de adição padrão para o Naftaleno (pico 1); b) Curva analítica do naftaleno

Na Tabela 16, encontram-se os teores dos HPAs determinados em  $\mu\text{g.Kg}^{-1}$  referentes às médias das quantificações realizadas em duplicatas, com seus respectivos desvios padrão. O acenaftileno não foi determinado porque não fluoresce.

**Tabela 16:** Teores de HPAs quantificados nos sedimentos das praias artificiais do Lago de Itaipu.

Compostos	Pontos de coleta								
	Concentração ( $\mu\text{g/Kg}$ de sedimento)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Naftaleno	22,49 ± 1,39	24,13 ± 0,56	26,42 ± 1,11	71,87 ± 0,98	130,95 ± 4,60	23,34 ± 2,80	28,86 ± 1,12	265,90 ± 15,62	329,19 ± 13,72
Acenafteno+fluoreno	10,55 ± 0,70	<LD	<LD	41,02 ± 0,70	44,14 ± 5,30	30,36 ± 7,13	46,65 ± 3,63	45,27 ± 0,35	52,75 ± 7,14
Fenantreno	2,17 ± 0,28	4,55 ± 0,56	9,37 ± 0,14	26,49 ± 1,96	2,96 ± 0,13	2,18 ± 0	18,58 ± 1,12	1,36 ± 0,15	8,31 ± 0,28
Antraceno	<LD	22,85 ± 4,62	44,57 ± 3,07	29,86 ± 8,67	40,30 ± 1,26	51,42 ± 3,07	55,35 ± 0	50,10 ± 0	<LD
Fluoranteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	23,82 ± 2,37	<LD	56,61 ± 7,28
Pireno	<LD	20,57 ± 0,84	10,55 ± 0,69	22,54 ± 0,83	40,50 ± 2,93	33,13 ± 4,34	43,48 ± 3,36	35,21 ± 0,69	83,43 ± 4,90
Benzo[a]antraceno+criseno	<LD	14,83 ± 0,56	11,73 ± 1,25	66,24 ± 5,03	17,04 ± 0,70	15,62 ± 4,48	16,60 ± 1,67	20,22 ± 0,14	34,14 ± 0,70
Benzo[b]fluoranteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	115,90 ± 2,24	24,90 ± 2,51	<LD	<LD
Benzo[k]fluoranteno	<LD	<LD	18,34 ± 2,51	14,03 ± 1,67	<LD	<LD	21,15 ± 2,80	26,33 ± 1,25	19,20 ± 1,68
Benzo[a]pireno	<LD	25,72 ± 4,20	16,07 ± 0,42	72,37 ± 5,87	73,01 ± 5,43	18,69 ± 4,34	25,20 ± 0,97	28,11 ± 3,76	19,40 ± 1,12
Dibenzo[a, h]antraceno	<LD	28,19 ± 4,06	41,61 ± 9,76	47,45 ± 0,56	42,17 ± 7,80	26,90 ± 2,23	51,09 ± 6,57	40,43 ± 1,39	36,82 ± 1,12
Benzo[g,h,i]perileno	<LD	21,46 ± 2,93	30,17 ± 4,19	78,59 ± 7,97	28,77 ± 1,12	40,94 ± 2,80	52,38 ± 0,28	40,43 ± 1,39	25,03 ± 0,70
Indenol[1,2,3-cd]pireno	<LD	<LD	95,54 ± 8,50	<LD	27,39 ± 3,90	26,10 ± 1,96	25,89 ± 0,56	38,56 ± 4,32	20,49 ± 1,26

Com intenção de se identificar as fontes e origens dos HPAs analisados e quantificados na região de amostragem, realizou-se estudo que utiliza a razão destes compostos, apresentados na Tabela 17, conforme estudos efetuados por SOCLO et al. (2000); READMAN et al. (2002); YUNGER et al. (2003).

**Tabela 17:** Estudo das possíveis fontes e/ou origens dos HPAs identificados na região de estudo

<b>Ponto</b>	<b>Razão dos HPAs utilizada</b>	<b>Fator obtido</b>	<b>Possível fonte e/ou origem</b>
2	Fenantreno / Antraceno	0,20	Pirolítica
	Antraceno / Antraceno + Fenantreno	0,83	Pirolítica
3	Fenantreno / Antraceno	0,21	Pirolítica
	Antraceno / Antraceno + Fenantreno	0,83	Pirolítica
	Benzo[g,h,i]perileno / Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,31	Não expressa nenhuma informação da origem
	Indeno[1,2,3-cd]pireno / Benzo[g,h,i]perileno	3,16	Não expressa nenhuma informação da origem
4	Fenantreno / Antraceno	0,88	Pirolítica
	Antraceno / Antraceno + Fenantreno	0,53	Pirolítica
5	Fenantreno / Antraceno	0,07	Pirolítica
	Antraceno / Antraceno + Fenantreno	0,93	Pirolítica
	Benzo[g,h,i]perileno / Indeno[1,2,3-cd]pireno	1,05	Queima de diesel
	Indeno[1,2,3-cd]pireno / Benzo[g,h,i]perileno	0,95	Não expressa nenhuma informação da origem
6	Fenantreno / Antraceno	0,04	Pirolítica
	Antraceno / Antraceno + Fenantreno	0,96	Pirolítica
	Benzo[g,h,i]perileno / Indeno[1,2,3-cd]pireno	1,57	Queima de diesel
	Indeno[1,2,3-cd]pireno / Benzo[g,h,i]perileno	0,63	Não expressa nenhuma informação da origem
7	Benzo[b]fluoranteno+Benzo[k]fluoranteno/ Benzo[a]pireno	6,20	Pirolítica
	Fenantreno / Antraceno	0,33	Pirolítica
	Antraceno / Antraceno + Fenantreno	0,75	Pirolítica
	Fluoranteno / Pireno	0,55	Pirolítica
	Fluoranteno / Fluoranteno + Pireno	0,35	Contaminação por petróleo
	Benzo[g,h,i]perileno / Indeno[1,2,3-cd]pireno	2,02	Não expressa nenhuma informação da origem
	Indeno[1,2,3-cd]pireno / Benzo[g,h,i]perileno	0,49	Pirolítica: combustão de carvão, capim, madeira
8	Benzo[b]fluoranteno+Benzo[k]fluoranteno/ Benzo[a]pireno	1,83	Pirolítica
	Fenantreno / Antraceno	0,03	Pirolítica
	Antraceno / Antraceno + Fenantreno	0,97	Pirolítica
	Benzo[g,h,i]perileno / Indeno[1,2,3-cd]pireno	1,05	Queima de diesel
	Indeno[1,2,3-cd]pireno / Benzo[g,h,i]perileno	0,95	Não expressa nenhuma informação da origem
9	Fluoranteno / Pireno	0,68	Óleo diesel
	Fluoranteno / Fluoranteno + Pireno	0,40	Contaminação por petróleo
	Benzo[g,h,i]perileno / Indeno[1,2,3-cd]pireno	1,22	Queima de diesel
	Indeno[1,2,3-cd]pireno / Benzo[g,h,i]perileno	0,81	Não expressa nenhuma informação da origem

Devido a inexistência de alguns HPAs nas referências para identificar suas fontes de origens e pelo fato de que o acenafteno e fluoreno aparecem no mesmo pico de retenção, assim como também não houve separação cromatográfica para o benzo[a]antraceno e criseno, realizou-se esta avaliação somente para os compostos e pontos apresentados na Tabela 17. Percebe-se neste estudo que a presença dos compostos fenantreno e antraceno, presentes em todos os pontos de coleta, exceto no 9, são de origem pirolítica, ou seja, pela queima incompleta de matéria orgânica complexa, como petróleo, óleo, carvão, madeira, etc. As frações dos compostos benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno nos pontos 5, 6, 8 e 9 indicam que estes HPAs são provenientes da queima de diesel. A origem dos compostos fluoranteno e pireno no ponto 7 é de origem pirolítica, enquanto que no ponto 9, estes dois compostos, conforme indicado pela razão, são provenientes de origem petrogênica.

A ocorrência dos HPAs de origem pirolítica na região de amostragem sugerem influência antropogênica, que pode ser devido queima de palha da cana de açúcar que acontecem em regiões dos Estados de Mato Grosso do Sul e de São Paulo. Estes dois estados possuem vastas áreas de cultivo de cana de açúcar localizadas ao longo do leito do Rio Paraná e as queimadas são freqüentes, sendo então responsáveis pela deposição atmosférica de HPAs, na região de estudo. Os HPAs liberados a partir da queima de combustíveis fósseis devem ser provenientes do tráfego de embarcações de pequenos e grandes portes pelos pontos estudados, enquanto que a contaminação por derramamentos destes combustíveis (ponto 9) é provavelmente pela existência de pequenos portos utilizados para o abastecimentos destas embarcações.

Com relação aos limites de tolerância utilizados pela agência ambiental canadense para HPAs [CCME, 2002] verificou-se que não houve violação por nenhum composto avaliado para o limite máximo TEL (Threshold Effect Level) onde os efeitos biológicos adversos são frequentemente observados. Entretanto, o limite mínimo ISQG (Interim Sediment Quality Guidelines) para o qual ocasionalmente se observa efeitos biológicos à comunidade aquática, foi avançado pelos compostos: naftaleno (nos pontos 4, 5, 8 e 9), antraceno (nos pontos 6, 7 e 8), pireno (ponto 9), benzo[a]pireno (nos pontos 4 e 5) e o dibenzo[a,h]antraceno (em todos os pontos, exceto no 1). Os compostos em que não houve separação, não foram comparados a estes limites. Pode ser notado que o HPA que apareceu em todos os pontos e que apresentou quantidades consideráveis em relação aos demais foi o naftaleno. O ponto 9 apresentou o maior teor deste composto, próximo ao limite TEL. Os

compostos fluoranteno e o benzo[b]fluoranteno apresentaram teores abaixo do LD para maioria dos pontos. Dos nove pontos avaliados, o ponto 1 (Terminal Turístico de Porto Mendes - Marechal Cândido Rondon) foi o que apresentou o menor número de HPAs avaliados, apenas três dos quinze quantificados. Com relação aos tipos de HPAs avaliados, o Benzo[b]fluoranteno e o fluoranteno foram encontrados apenas em dois pontos de coleta.

Pelo fato dos HPAs serem hidrofóbicos e, em geral, sua solubilidade em água diminui como o aumento do número de anéis aromáticos [PEREIRA NETTO et al., 2000], acredita-se que baixas concentrações destas substâncias estarão presentes na coluna d'água.

### 5.2.3 Validação do método

#### 5.2.3.1 Limites de detecção e quantificação

A sensibilidade de um procedimento analítico como um todo é geralmente definida em termos de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) [FERREIRA, 2001].

Os valores dos limites de detecção e quantificação para todos os HPAs em estudo, estão apresentados na Tabela 18.

**Tabela 18:** Valores de LD e LQ para os HPAs

Compostos	LD ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g.mL}^{-1}$ )
Naftaleno	0,002	0,007
Acenafteno+fluoreno	0,005	0,015
Fenantreno	0,0005	0,002
Antraceno	0,005	0,015
Fluoranteno	0,004	0,012
Pireno	0,004	0,012
Benzo[a]antraceno+criseno	0,003	0,01
Benzo[b]fluoranteno	0,011	0,038
Benzo[k]fluoranteno	0,004	0,014
Benzo[a]pireno	0,003	0,009
Dibenzo[a, h]antraceno	0,004	0,013
Benzo[g,h,i]perileno	0,005	0,016
Indenol[1,2,3-cd]pireno	0,007	0,023

### 5.2.3.2 Estudo de recuperação dos HPAs

A recuperação (R) avalia a eficiência do procedimento de extração do analito a partir de amostras fortificadas. A recuperação, geralmente, é dependente da concentração, por isso, deve ser avaliada na faixa de concentração esperada para a amostra. Este estudo foi feito empregando a amostra do ponto 9, na qual foi adicionada quantidade exatamente conhecida do padrão misto dos HPAs.

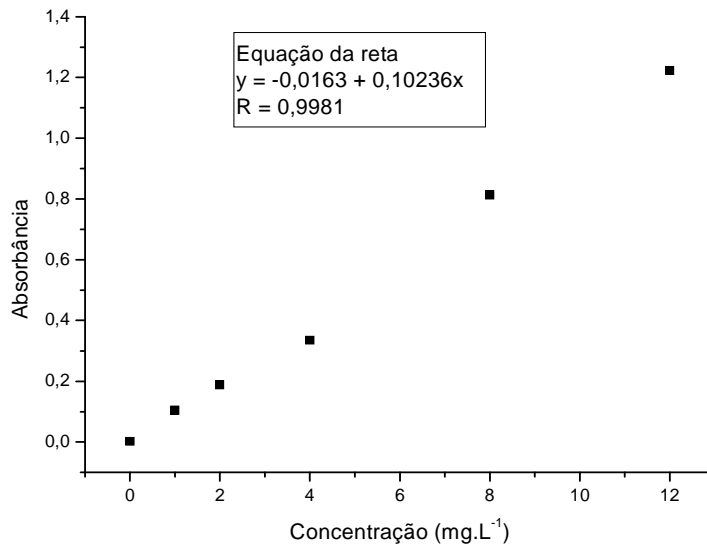
Na Tabela 19 encontram-se os valores de recuperação para todos os compostos estudados, que variou entre 39 a 105%. Esses resultados estão concordantes com a literatura, que apresenta recuperações de HPAs, extraídos com acetona, na ordem de 46 a 91,2% (COTTA et al., 2009) e 69,3% a 99,3% (CAVALCANTE et al., 2008).

**Tabela 19:** Recuperação para HPAs nas amostras de sedimentos

<b>Compostos</b>	<b>Recuperação (%)</b>
Naftaleno	72,5%
Acenafteno+fluoreno	39,0%
Fenantreno	93,0%
Antraceno	61,5%
Fluoranteno	73,0%
Pireno	75,0%
Benzo[a]antraceno+criseno	79,5%
Benzo[b]fluoranteno	83,0%
Benzo[k]fluoranteno	105,0%
Benzo[a]pireno	63,5%
Dibenzo[a, h]antraceno	62,5%
Benzo[g,h,i]perileno	77,5%
Indenol[1,2,3-cd]pireno	72,0%

### 5.3 Fósforo total

Os teores de fósforo nas amostras de sedimentos foram determinados a partir de uma curva de calibração (Figura 20) construída a partir de valores de absorvância versus concentrações dos padrões analíticos (0 a 12 mg.L<sup>-1</sup>).



**Figura 20:** Curva de calibração para determinação de P<sub>T</sub>

Todas as medidas foram realizadas em duplicata. A Tabela 20 apresenta os teores e os desvios padrão de fósforo nos sedimentos para todos os pontos de coleta.

**Tabela 20:** Teores de Fósforo Total (P<sub>T</sub>) nos sedimentos

Pontos	Teores de Fósforo (mg.Kg <sup>-1</sup> )
Ponto 1	155,73 ± 25,32
Ponto 2	78,24 ± 7,62
Ponto 3	52,79 ± 8,70
Ponto 4	63,34 ± 5,33
Ponto 5	133,65 ± 6,88
Ponto 6	48,42 ± 5,07
Ponto 7	134,69 ± 11,0
Ponto 8	86,04 ± 6,6
Ponto 9	28,12 ± 4,29

O fósforo presente nos sistemas hídricos pode ser de origem natural ou antrópica. O fósforo de origem antrópica encontra-se principalmente nas formas inorgânicas, devido ao uso indiscriminado de fertilizantes químicos nos solos que são carregados para os rios e lagos através das chuvas. São fontes naturais significativas de fósforo o intemperismo das rochas fosfáticas (apatita detrítica) [BARCELLOS, 2003]. Os sedimentos caracterizados mostraram diferenças quanto ao teor de  $P_T$  nos pontos de estudo. Os pontos de coleta 1, 5 e 7 apresentaram maiores teores de fósforo total, mas de acordo com a resolução do CONAMA n° 344 de 25 de março de 2004 para qualidade de sedimentos dragados, estes teores são inferiores ao valor alerta ( $2000\text{mg.Kg}^{-1}$ ), acima do qual representa possibilidade de causar prejuízos ao ambiente na área de disposição.

#### 5.4 Granulometria

As amostras foram classificadas texturalmente com relação à porcentagem de cada fração encontrada com a análise granulométrica. A avaliação da granulometria dos sedimentos teve como ponto de partida classificação do substrato pelas frações de areia, silte e argila. Os resultados desta avaliação estão descritos na Tabela 21. Os pontos 1, 3, 5 e 8 foram classificados como sedimentos arenoso e os pontos 2, 4, 6, 7 e 9 classificados como argilosos.

**Tabela 21:** Análise da granulometria das amostras de sedimentos

PONTOS	PARÂMETROS		
	Areia ( $\text{g.Kg}^{-1}$ )	Silte ( $\text{g.Kg}^{-1}$ )	Argila ( $\text{g.Kg}^{-1}$ )
Ponto 1	704	48	248
Ponto 2	358	165	477
Ponto 3	910	1	89
Ponto 4	174	156	670
Ponto 5	765	24	211
Ponto 6	156	25	819
Ponto 7	72	146	782
Ponto 8	838	18	144
Ponto 9	294	109	596



## 5.5 Potencial Hidrogeniônico (pH)

O pH representa a atividade dos íons hidrônios livres na água, resultante inicialmente da dissociação da própria molécula da água e, posteriormente, pelo hidrogênio proveniente de outras fontes naturais e/ou antrópicas.

O estudo deste parâmetro em amostras de sedimentos é útil porque permite verificar as influências em diversos equilíbrios químicos, precipitando ou solubilizando nutrientes e/ou elementos metálicos. Os resultados desta avaliação (Tabela 22), mostram que os sedimentos da região em estudo oscilam entre levemente ácidos nos pontos 1, 2, 5, 6 e 8 e próximos a neutralidade para os outros pontos.

**Tabela 22:** Valores de pH determinados nos sedimentos

Pontos de coleta	Medida de pH
Ponto 1	6,63
Ponto 2	5,91
Ponto 3	7,20
Ponto 4	6,98
Ponto 5	5,31
Ponto 6	6,06
Ponto 7	6,46
Ponto 8	5,79
Ponto 9	6,88

## 5.6 Matéria Orgânica (MO) e Carbono Orgânico Total (CO<sub>T</sub>)

A matéria orgânica de solos e sedimentos constitui um sistema muito complexo, onde são encontrados resíduos de plantas e animais em vários graus de decomposição, produtos excretados pelos organismos vivos entre outros. O conteúdo de carbono orgânico total nos sedimentos superficiais depende de fatores como características granulométricas, produtividade da coluna d'água, taxa de degradação microbiana. A fração orgânica desempenha um importante papel no meio aquático através da formação de complexos estáveis com os elementos metálicos. A Tabela 23 apresenta a média para medidas realizadas

em duplicata e desvios padrão para os teores de matéria orgânica (MO) e carbono orgânico total (CO<sub>T</sub>) determinados em todos os pontos de coleta.

**Tabela 23:** Caracterização das amostras de sedimento superficial das praias do Lago de Itaipu em função de MO e CO<sub>T</sub>

Pontos	Matéria Orgânica (%)	Carbono Orgânico total (%)
Ponto 1	3,08 ± 0,31	1,78 ± 0,18
Ponto 2	12,19 ± 2,7	7,07 ± 1,57
Ponto 3	1,41 ± 0,19	0,82 ± 0,11
Ponto 4	7,36 ± 0,01	4,27 ± 0,01
Ponto 5	3,80 ± 0,07	2,20 ± 0,04
Ponto 6	11,16 ± 1,13	6,47 ± 0,66
Ponto 7	13,92 ± 2,74	8,07 ± 1,59
Ponto 8	2,62 ± 0,07	1,52 ± 0,04
Ponto 9	10,48 ± 0,1	6,08 ± 0,06

Os sedimentos que contêm teores de matéria orgânica maiores que 10% são classificados como orgânicos [ESTEVEZ, 1998]. Sendo assim, os sedimentos da região em estudo podem ser classificados em orgânicos para os pontos 2, 6, 7 e 9 e inorgânicos para os demais.

O teor de CO<sub>T</sub> oscilou entre 0,82 a 8,07%, esses valores revelam sedimentos de natureza mineral, com moderado conteúdo de matéria orgânica em peso seco (%MO = %C x 1,725). O fato de os valores de CO<sub>T</sub> não serem muito altos é justificada pelos locais de coleta (praias artificiais) onde um grande conteúdo mineral foi adicionado (areia). Devido aos baixos teores de CO<sub>T</sub>, é esperada uma elevada disponibilidade dos metais para o ambiente aquático, o que pode facilitar um processo de biomagnificação. Isso porque, como se sabe, a matéria orgânica apresenta diversos grupamentos funcionais reativos, responsáveis pela retenção de metais, tais como aminas; iminos; carboxilas; fenólicos; alcoólicos; carbonilas e sulfidrilas.

## 5.7 Análises estatísticas

### 5.7.1 Análise de Variância para os íons metálicos biodisponíveis e pseudo-totais

Para investigar diferenças significativas nos teores de metais biodisponíveis e de metais pseudo-totais oriundas do ano de coleta ou ponto de coleta foi realizada uma análise de variância (ANOVA) de dois fatores no nível de 95% de confiança. Os resultados são apresentados nas Tabelas 24 e 25.

**Tabela 24.** Análise de Variância (ANOVA) de dois fatores para os metais biodisponíveis

Fonte de Variação	Valor de p*								
	Al	Cu	Pb	Ni	Mn	Cr	Cd	Fe	Zn
Ano de coleta (1)	0,000	0,000	0,002	0,000	0,077	0,000	0,066	0,000	0,001
Ponto de Coleta (2)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Interação (1) x (2)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

\*Significativo quando  $p < 0,05$

**Tabela 25:** Análise de Variância (ANOVA) de dois fatores para os metais Pseudo-Totais

Fonte de Variação	Valor de p*								
	Al	Cu	Pb	Ni	Mn	Cr	Cd	Fe	Zn
Ano de coleta (1)	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,085	0,000	0,000
Ponto de Coleta (2)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Interação (1) x (2)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

\*Significativo quando  $p < 0,05$

Todos os metais investigados apresentaram teores significativamente diferentes no nível de 95% de confiança com exceção do Cd (biodisponível e pseudo-total) e Mn (biodisponível) para a variável ano de coleta, o que indica que foram encontrados teores diferentes para os metais referente às duas coletas. Os resultados da ANOVA também indicam que existem diferenças significativas entre os metais pseudo totais e biodisponíveis nos pontos de coleta investigados. Além disso foram observados efeitos de interação significativos entre as variáveis ano de coleta e ponto de coleta sugerindo que estas não podem ser analisadas independentemente.

### 5.7.2 Teste de Tukey para íons metálicos biodisponíveis e pseudo-totais

Para determinar diferenças significativas entre os teores de metais biodisponíveis e pseudo-totais nos nove pontos de coleta foi aplicado teste Tukey no nível de 95 % de confiança e os resultados são apresentados nas Tabelas 26 e 27.

**Tabela 26.** Resultados do teste Tukey no nível de 95% de confiança para os metais biodisponíveis

Pontos de Coleta	Metais*								
	Al	Cu	Pb	Ni	Mn	Cr	Cd	Fe	Zn
1	A	A	A	A	A,H	A	A	A	A
2	B,G	B	B	B,F	B,I	B	B	B	B
3	C	C,E	B	C,A,E	C	C,A	C	C,A	C
4	D	D	C,F	D,F	D	C	D,B	D,F	C
5	E	E	D,B	E,A	E	D,A	E	E,A	D,G
6	F	E	E,H	F	F	E	F	F	E
7	G	F	F	G	G	F	F	F	F
8	H	E	G	H,C,E	H	G	G	G,A	G
9	H	G	H	I	I	H	H,B	H	H

\* Letras diferentes indicam diferenças significativas

**Tabela 27.** Resultados do teste Tukey no nível de 95% de confiança para os metais pseudo-totais

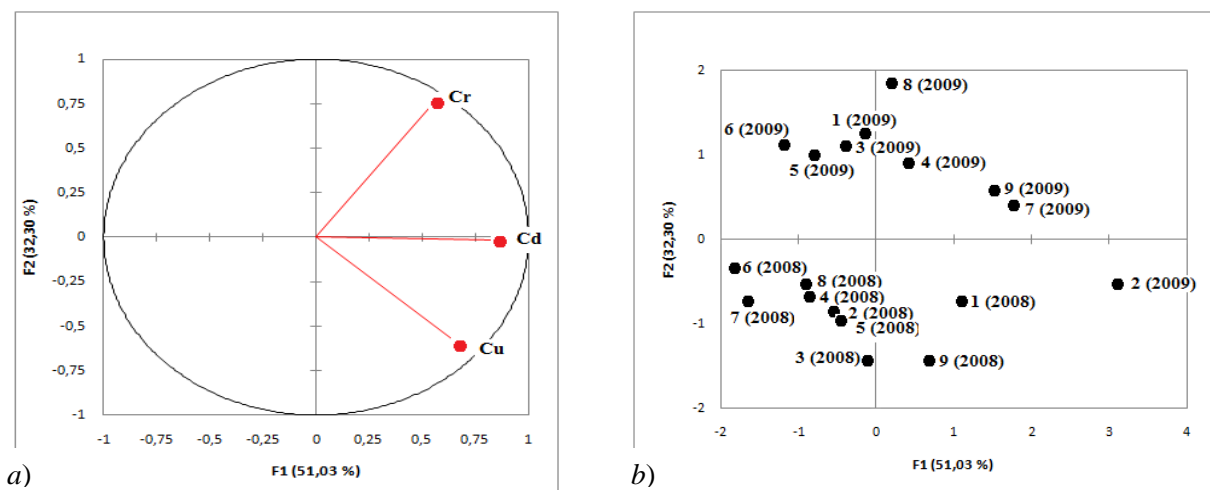
Pontos de Coleta	Metais*								
	Al	Cu	Pb	Ni	Mn	Cr	Cd	Fe	Zn
1	A	A	A	A,F	A	A,H	A	A	A,D
2	B	B	B	A,C,D	B	B	B	B	B
3	B	C	C,E	B	C	C,A,H	C,G,H	C,E	C
4	D	D	D,E	C,D	D,A	D	C,G,H	D,F,H	D
5	E	E	D,E	C,A	E	E	C	E	E,F
6	F	F	D	D,C	F	F	F	F,H	F
7	D	G	D	E	G	G	G	G	G
8	H	F	E	F	H,C	G	H	H	H
9	I	I	F	H	I	H	H	I	I

\*Letras diferentes indicam diferenças significativas

### 5.7.3 Estudo de Análise de Componentes Principais para os íons metálicos biodisponíveis e pseudo-totais

A Análise dos Componentes Principais (ACP) foi aplicada aos dados experimentais auto-escalados dos teores de íons metálicos obtidos nos sedimentos superficiais das praias do Lago de Itaipu para verificar as possíveis semelhanças e/ou diferenças entre os pontos e ano de coleta das amostras e sua correlação entre as variáveis. O auto-escalamento foi feito para assegurar que todas as análises tivessem igual importância para auxiliar na discriminação das amostras.

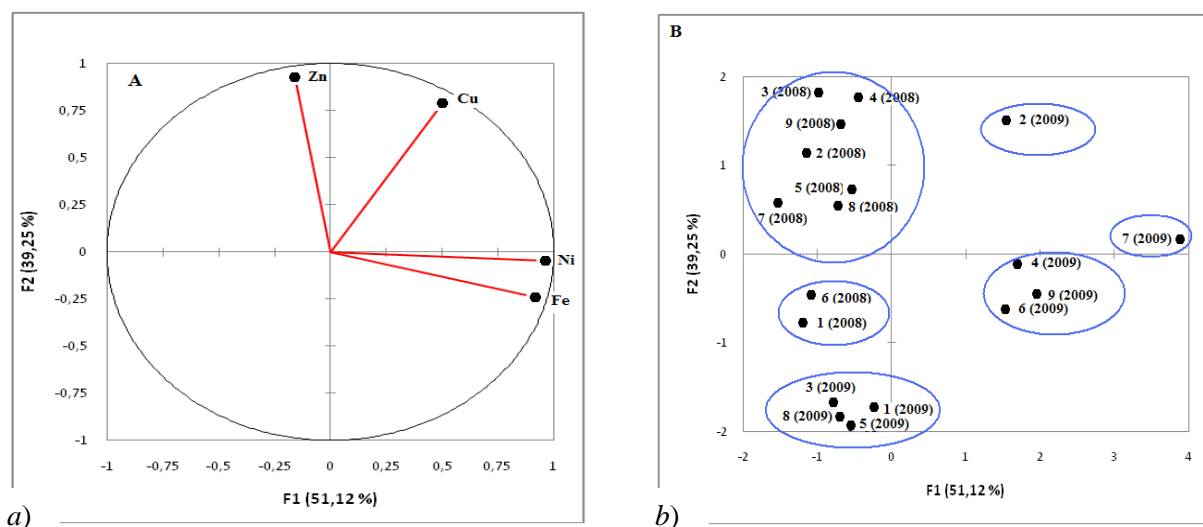
Primeiramente foi avaliado a Análise de Componentes Principais para os íons metálicos biodisponíveis (Figura 21). Após a elaboração da primeira ACP, que explicou apenas 59,74 % de variância entre os fatores 1 e 2, efetuou-se a redução das variáveis eliminando as menos significativas. Com a redução de variáveis, a primeira e a segunda componentes principais capturaram 51,03 % e 32,30 % da variância dos dados experimentais, respectivamente, totalizando juntas 83,33 % da variância capturada. A primeira e a segunda componentes principais (Figura 21b) separaram o ano de coleta entre as amostras, sendo que todas as amostras coletadas no ano de 2008 ficaram posicionadas no quadrante negativo do eixo Y (Fator 2).



**Figura 21:** a) Pesos; b) Escores da primeira e segunda componentes principais para as amostras de sedimentos superficiais em relação aos metais biodisponíveis

Apenas um ponto de coleta (ponto 2, 2009) apareceu no mesmo quadrante das amostras coletadas em 2008, mostrando uma semelhança entre este ponto e as demais amostras coletadas em 2008. Pelo Fator 1, pode-se verificar que as amostras posicionadas no eixo positivo de X, pontos 4, 7, 8, 9 (2009), 1, 9 (2008) e ponto 2 (2009) apresentaram os maiores teores de todos os íons metálicos em relação aos demais pontos de coleta. Observou-se um aumento significativo da deposição dos íons metálicos Pb, Cr, Cd e Ni (Tabela 13) nas amostras 4, 7, 8 e 9 coletadas em 2009.

Com relação aos metais pseudo-totais (Figura 22), verificas-se que as variáveis com maior importância significativa para explicar as correlações foram Zn, Cu, Fe e Ni. Através da Figura 22b, pode-se observar que todas as amostras coletadas no ano de 2008 apresentaram-se no eixo negativo de X, formando 2 grupos diferentes, um grande grupo composto pelos pontos 2, 3, 4, 5, 7, 8 e 9 e outro formado pelos pontos 1 e 6. Neste mesmo eixo (negativo de X), observou-se um grupo formado pelos pontos 1, 3, 5 e 8 (coleta 2009) apresentando proximidade do grupo formado pelos pontos 1 e 6. No entanto, todos os sedimentos coletados nestes pontos apresentaram concentrações menores de íons metálicos em relação aos pontos localizados no eixo positivo de X (Fator 1).



**Figura 22:** a) Pesos; b) Escores da primeira e segunda componentes principais para as amostras de sedimentos superficiais em relação aos metais pseudo-totais

No eixo positivo de X, pode-se observar 3 grupos diferentes, sendo que destes grupos os pontos 2 e 7 estão isolados e há outro formado por 4, 6 e 9 (2009). O que há de comum

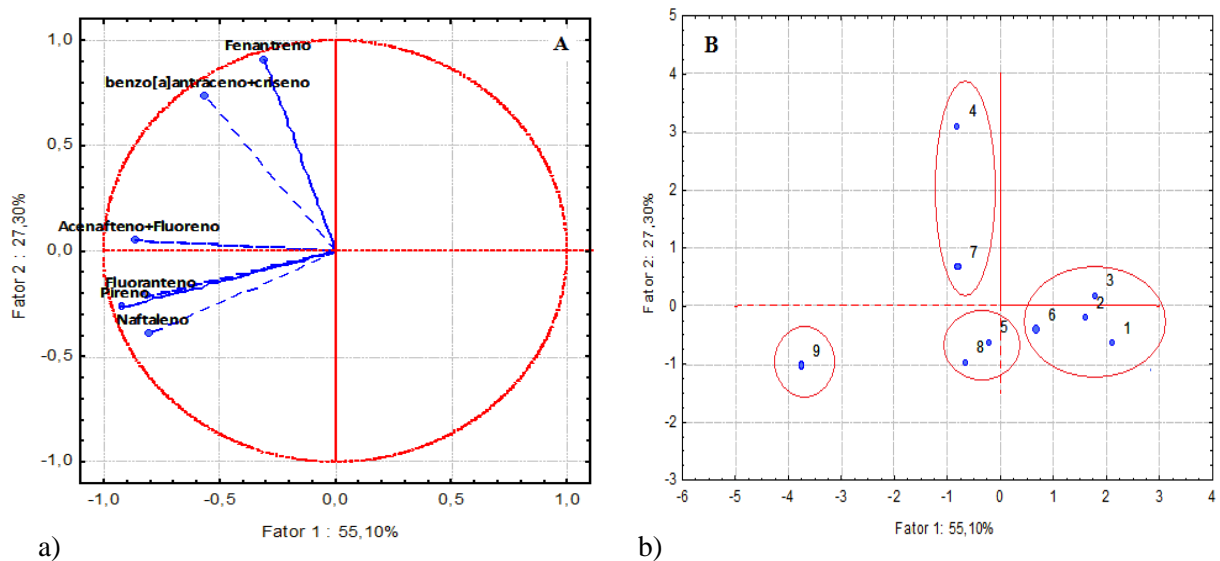
entre os pontos 2 e 7 (situados no quadrante positivo de X e Y) é a proximidade com a foz de rios, pois o ponto 2 está próximo da Foz do Rio São Francisco e o ponto 7 localizado perto da Foz do Rio Ocoy. O agrupamento das amostras de 2008, posicionadas no quadrante positivo de Y pelo fator 2, possuem os maiores teores de Zn.

Avaliando as duas ACPs (biodisponível e pseudo-total) ao mesmo tempo, observou-se que os pontos de coleta 2 e 7 (2009) sempre estão mais distantes dos demais pontos, indicando a maior concentração das variáveis em estudo em relação aos demais.

Com relação às amostras coletadas em 2009, um fator muito importante a se relacionar com as mesmas, são os resultados de granulometria (Tabela 21). Pode ser observado que as amostras 2, 4, 6, 7 e 9 (2009) são argilosas, apresentando a menor granulometria. Este dado é concordante com a literatura que indica a afinidade de metais por partículas pequenas [FÖRSTENER et al., 1981]. Outra característica importante que agrupa esses pontos de coleta é o conteúdo de matéria orgânica presente, todos esses pontos apresentam a maior quantidade de MO (Tabela 23). Já o grupo formado pelos pontos 1, 3, 5 e 8 (2009) são de característica arenosa, portanto grãos maiores e menor afinidade por metais.

#### 5.7.4 Estudo da Análise Componentes Principais para HPAs

Uma análise de componentes principais (ACP) também foi aplicada aos teores de HPAs quantificados nos sedimentos. Neste caso, as variáveis foram as espécies de HPAs, MO e pH. No entanto, foi observado que o pH e MO não foram variáveis significativas para a comparação das amostras coletadas em diferentes pontos de coleta. Nesta ACP, obteve-se 82,40 % de variância entre os Fatores 1 e 2 após a redução de algumas variáveis menos significativas. A Figura 23 apresenta as variáveis (a) e amostras (b) formando grupos distintos entre si.



**Figura 23:** a) Pesos; b) Escores da primeira e segunda componentes principais para as amostras de sedimentos superficiais em relação aos HPAs.

Pode ser verificado que os pontos de coleta situados no eixo negativo de X (Fator 1), apresentaram os maiores teores de todos os HPAs avaliados (Figura 23-b). Dos três grupos formados neste eixo, o ponto 9 (Terminal Turístico Vila Natal - Missal) supera os demais. Este ponto de coleta apresenta características diferentes dos demais, pois é um local com baixa vazão de água, semelhante a uma baía, apresentando uma baixa lavagem dos sedimentos, e assim sugerindo uma maior concentração dos HPAs. O grupo formado pelos pontos 1, 2, 3 e 6 (eixo positivo de X), são as praias artificiais com menores teores de HPAs. Nenhuma correlação foi observada entre HPAs, MO, granulometria e pH. Esta análise serviu apenas para agrupar pontos de coleta com relação aos teores dos compostos poliaromáticos.



## 6) CONCLUSÕES

- A validação da metodologia de extração dos íons metálicos pseudo-totais, realizada com material de referência certificado, apresentou eficiência entre 76,77% a 105,09%;
- A quantificação de íons metálicos ambientalmente disponíveis pelo sedimento revelou teores sempre inferiores ao limite PEL;
- Na quantificação da fração pseudo-total existente nos sedimentos, notou-se quantidades consideráveis dos íons metálicos analisados, com destaque para os elementos: cromo (nos pontos 5, 6 e 9 da coleta de 2008 e nos pontos 7 e 9 da coleta de 2009); cobre (no ponto 7 da coleta de 2009) e níquel (nos pontos 2, 4, 6, 7 e 9 da coleta de 2009) quais apresentaram teores acima do limite PEL. Os íons metálicos alumínio, ferro e manganês não fazem parte dos VGQS;
- A quantificação dos HPAs nas amostras de sedimentos apresentaram, de um modo geral teores abaixo do limite de referência TEL;
- Estudos de identificação das origens dos HPAs revelou que estes são provavelmente de origem pirolítica (queima de combustíveis e material vegetal) e petrogênica (derramamentos de pequenas quantidades de combustíveis);
- A análise granulométrica das amostras classificou os sedimentos em arenosos nos pontos 1, 3, 5 e 8 (valores acima de 70% em areia) e argilosos nos pontos 2, 4, 6, 7 e 9 (valores acima de 35% em argila);
- Quanto à caracterização de matéria orgânica nas amostras, os sedimentos da região foram classificados em orgânicos para os pontos 2, 6, 7 e 9 e inorgânicos para demais pontos;
- De um modo geral, a avaliação do pH nas amostras de sedimentos da região em estudo apresentaram-se levemente ácidos e próximos a neutralidade;
- Os teores de fósforo total quantificados variaram de 28,12 a 155,73mg.Kg<sup>-1</sup>, sendo estes inferiores ao valor alerta (2000mg.Kg<sup>-1</sup>) segundo resolução CONAMA n° 344.
- A análise de componentes principais, realizada para os teores dos íons metálicos (biodisponíveis e pseudo-totais), agrupou os pontos de amostragem em função do ano de coleta, da granulometria e da matéria orgânica contida nas amostras. Com relação aos HPAs observou-se apenas a separação dos pontos de coleta em função dos teores dos compostos poliaromáticos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, W. J.; KIMERLE, R. A.; BARRET, J. R. J. W. “Sediment Quality and Aquatic Life Assesment”. **Environ. SCL Technol**, v. 26. n° 10, p. 1864-1872. 1992.

ANDREOLI, V. C.; CARNEIRO, C. **Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados. Sanepar. FINEP. Curitiba, PR. 2005.**

ARAÚJO, R. P. A. “Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações. In: Avaliação da Qualidade de Sedimentos”. Zagatto, P. A. & Bertolotti, São Carlos: RIMA, p. 269-286. 2006.

BARCELLOS, R. L.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S.; FURTADO, V. V. “Distribuição e características do fósforo sedimentar no sistema estuarino lagunar de Cananéia – Iguape”. Livros de resumos expandidos do Congresso Brasileiro de Geoquímica. Belém – PA, n° 6, p. 502-504. 2003.

BORRELY, S. I.; TORNIERI, P. H.; SAMPA, M. H. O. “Avaliação da toxicidade aguda em efluentes industriais, afluentes e efluentes de estação de tratamento de esgotos”. p. 395-406. São Carlos – SP. 2002.

BOWEN, H. J. M. “Environmental Chemistry of the Elements”. Academic Press. London. 1979.

BUDZINSKI, H. L.; JONES, I.; BELLOCQ, J.; PIÉRARD, C.; GARRINGUES, P. “Evaluation of Sediment Contamination by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Gironde Estuary”. **Marine Chemistry**, vol. 58, p. 85-97. 1997.

CAVALCANTE, M. R., NASCIMENTO, F. R., LIMA, M. D., CORREIA, L. M., SILVEIRA, R. E., FREIRE, G. S. S., VIANA, R. B. “Técnicas de Extração e Procedimentos *clean-up* para Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em Sedimentos da Costa do Ceará”. **Química Nova**. v. 31. n° 6. p. 1371-1377. 2008

CCME. Canadian Council of Ministers of the Environment (2002). Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Freshwater (PAHs). Summary Tables. Disponível em <<http://www.ccme.gc.ca>>. Acesso em agosto de 2010.

CCME. Canadian Council of Ministers of the Environment (1999). Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Freshwater (Metals). Summary Tables, Disponível em <[http://www.ccme.ca/publications/cepg\\_rcqe.html](http://www.ccme.ca/publications/cepg_rcqe.html)>. Acesso em Jan. 2009.

CHESTER, R.; THOMAS, A.; LIN, F. J.; BASAHAN, A. S.; JACINTO, G. “The solid state speciation of copper in surface water particles and oceanic sediments”. **Marine Chemistry**, 24: 261-292. 1986.

CIOLA, R. “Fundamentos de Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho: HPLC”. São Paulo, SP. 1998.

CLARK, R. B. “Marine Pollution”. 5ª Edição. Oxford University Press, Oxford. p. 237. 2001.

COLLINS, C. H.; BRAGA A, G. L.; BONATO, P. S. “Introdução a Métodos Cromatográficos”. 5ª Edição. Campinas: Editora da Unicamp. (1993).

CONAMA, Resolução nº 344 de 25 de março de 2004. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res34404.xml>. Acesso em: agosto de 2009.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI M. R. “Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR”. São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v. 29, nº. 1, p. 40-45 (2006).

COTTA, J. A. P; REZENDE, M. O. O.; LANDGRAF, M. D. “Avaliação de Solventes de Extração por Ultrassom Usando-se Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para a Determinação de HPAs em Solos Contaminados”. **Química Nova**, v. 32, nº 8, p. 2026-2033, 2009.

DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. “Cromatografia, Um breve Ensaio”. **Química Nova na Escola**, nº 7, p. 21 – 25, 1998.

DOMINGUES, D. F., BERTOLETTI, E. “Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações. In: Seleção, Manutenção e Cultivo de Organismos Aquáticos”. Zagatto, P. A. & Bertoletti, São Carlos: RIMA. p. 153-183. 2006.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual e Métodos de Análises de solos**. Rio de Janeiro, RJ – 1997.

ESPÍNDOLA, E. L. G. Ecotoxicologia – Perspectiva para o Século XXI. 1ª Edição. São Carlos: RIMA. p. 564. 2000.

ESTEVES, F. A. “Fundamentos de Limnologia”. 2ª Edição. Interciênica. p. 575. 1998.

FAKAIODE, S. O.; OLU-OWOLABI, B. I. “Heavy metal contamination of roadside topsoil in Osogbo, Nigeria: its relationship to traffic density and proximity to highways”. **Environmental Geology**, 44: 150-157. 2003.

FERREIRA, R. J. S. “**Determinação de metais traço em sedimentos de rios: caso da Bacia do Baixo Itajaí-Açú**”. Dissertação (Mestrado em Química). UFSC/UFRB. Florianópolis-SC. 2001.

FÖRSTENER, U.; WITTMANN, G. T. W. “Metal Pollution in The Aquatic Environment”. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, p. 486. 1981.

FÖRSTENER, U. “Acumulative phases for heavy metals in limnic sediments”. **Hidrobiologia**, v. 91. p. 269-284. 1984.

FRAGOSO, B.; VASCONCELOS, R.; FREITAS, R. “**Caracterização Granulométrica de um Sedimento Fino da Zona Lagunar de Tavira**. Monografia (Ciências Ambientais) Universidade de Algarve, Portugal. 2004.

FRIBERG, L.; NORBERG, G. F.; VOUK, V. B. “Handbook of the toxicology of metals” (1986). vol. II. Elsevier, Amsterdam.

GARBAN, B.; BLANCHOU, H.; MOTOLAY, M. A.; CHEVREUIL, M.; OLLIVON, D. “Atmospheric Bulk deposition of PAHs onto France Trends from urban to remote sites”. **Atmospheric Environment**, n° 36. p. 5395-5403. 2002.

GURZAU, E. S.; NEAGU, C.; GURZAU, A. E. “Essentials metals – case study on iron”. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 56:190-200. 2003

HEM, J. D. “Study and Determination of the Chemical Characteristics of Natural Waters”. 3ª Edição, US Geological Survey Water-Supply Paper 2254. p. 263.

HORTELLANI, M. A., SARKIS, J. E. S., ABESSA, D. M. S., SOUSA, E. C. P. M. “Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos – São Vicente”. **Química Nova**, v. 31. n° 1. p 244-248. 2008.

[http://www.itaipu.gov.br/turismo/lago\\_e\\_praias](http://www.itaipu.gov.br/turismo/lago_e_praias) – acessado 26 novembro de 2010.

IUPAC, “The determination of trace metals in natural waters”. West, T. S., Blackwell Scientific, p. 10-49, 1988.

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. “Distribuição de Metais Pesados em Sedimentos do Sistema Estuarino da Ilha de Vitória – ES”. **Química Nova**, v. 27, n° 3, p. 378-386. 2004.

JONGE, V. N.; ELIOTT, M.; ORIVE, E. “Causes, historical development, effects and future challenges of a common environmental problem: eutrophication”. **Hidrobiology**. n° 23, p. 475-476. 1994.

KABATA, A.; PENDIAS, H. “Trace elements in soils and plants”. Boca Raton: CRR Press – p. 315. 1987.

KESLER, S. E. Mineral Resources, Economics and the Environment. Macmillan College Publishing Company, New York, p. 391. 1994.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. “Espectrometria de Absorção Atômica – Parte 1: Fundamentos e Atomização com Chama”. USP – São Paulo, SP. 2004.

LAJUNEM, L. H. J. “Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission”. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Inglaterra. 2002.

LEMES, M. J. L.; FIGUEIREDO FILHO, P. M.; PIRES, M. A. F. “Influência da Mineralogia dos Sedimentos das Bacias Hidrográficas dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo na Composição Química das Águas de Abastecimento Público”. Centro de Química e Meio Ambiente – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo – SP. **Química Nova**, v. 26, n° 1, p. 13-20. 2003.

LEMO, V. A.; SANTOS, W. N. L.; SANTOS, J. S.; CARVALHO, M. B. “Preconcentration system using a minicolumn of polyurethane foam loaded with Me-BTABr for zinc determination by flame atomic absorption spectrometry”. **Anal. Chim. Acta**, v. 481, p. 283-290, 2003.

LIBES, S. M. “An Introduction to Marine Biogeochemistry”. New York: John Wiley & Sons. n° 5, p. 734. 1992.

LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V. “Especiação de Cobre e Chumbo em Sedimento do Rio Tubarão pelo Método Tessier. UFSC. Tubarão- SC”. **Química Nova**, v. 24. n° 6. p. 734-740. 2001.

LORING, D. H.; RANTALA, R. T. T. “Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter”. Earth-Science Reviews, 32: 235-238. 1982.

LUO, X. J.; CHEN, S. J.; MAI, B. X.; YANG, Q. S.; SHENG, G. Y.; FU, J. M. Polycyclic Aromatics Hydrocarbons en suspend particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas – China”. **Environmental Pollution**. n° 139, p. 9-20. 2005.

LUTGENS, F. K.; TARBUCK, E. J. “Essentials of Geology”. 3ª Edição. Merril Publishing Company, Columbus. p. 378. 1989.

LUTHER, G. W.; WILK, Z.; RYANS, R. A.; MEYERSON, L. “On the speciation of metals in the water column of a polluted estuary”. **Marine Pollution Bulletin**, 17: 535-542. 1986.

MACKAY, M. D.; ROBERTS, P. V.; CHERRY, J. A. “Transport of Organic Contaminants in Groundwater”. **Environmental Science & Thecnology**, n° 19, p. 384-392. 1985. Disponível em: <http://pubs.acs.org/journal/edesthag/>. Acesso em 04/10/2009.

MANAHAN, S. E. Environmental Chemistry, 5ª Edição, USA: Lewis Publisher, 1991.

MANAHAN, S. E. Environmental Chemistry, 6ª Edição, USA: Lewis Publisher, 1994.

MAZERRA, D.; HAYES, T.; LOWENTHAL, D.; ZIELINSKA, B. “Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in soil at McMurdo Station, Antarctica. **The Science of the Total Environmental**, v. 229, p. 65-71. 1999.

MELO, M. H. A.; FERREIRA, S. L. C.; SANTELLI, R. E. “Determination of Cadmium by FAAS after on-line enrichment using mini column packed with Amberlite XAD-2 loaded with TAM”. **Microchem, J.** v. 65, p. 59-65, 2000.

NAFVAC. Guide for incorporating bioavailability adjustments into human health and ecological risk assessments at U. S. Navy and Marine Corps Facilities – Part 1: overview of metals bioavailability. Naval Facilities Engineering Service Center, User’s Guide UG-2041-ENV. Whashington, DC. 2000.

NETTO, D. P. A.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; BAREK, J. “Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica”. **Química Nova**, v. 23. p. 765-773. 2000.

NOAA. National Oceanic and Atmospheric Administration. **Screening quick reference tables**. Hazmat Report, v. 99, n° 1, p 12. Washington. 1999.

PALM, L.; COUSINS, O.; GUSTAFSSON, J.; AXELMAN, K.; GRUNDER, D.; BROMAN, E. “Evaluation of Equentially-Coupled POP Fluxes Estimated from Simultaneous Measurements in Multiple Compartments of an Air-Water-Sediment System”. **Environment Pollution**, v. 128, p. 85-97. 2004.

PAVAN, M. A.; BLOCH, M. F.; ZEMPULSKI, H. C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. “**Manual de Análise Química de Solo e Controle de Qualidade**”. IAPAR, p. 12-14. Londrina – PR. 1992.

PEREIRA C. D., QUINÁIA, S. P. “Estudo do coeficiente de distribuição do Cr em águas naturais”. **Ambiência**, Guarapuava, v. 3, n° 1, (2007).

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

PEMPKOWIAK, J.; WOJCIECH, T.; STANISZEWSKI, A.; BIEWSKI, R. G. “Lignin depolymerization products as biomarkers of the organic matter sedimentary record in 210P – 137Cs-dated lake sediments”. **Org. Geochem.** n° 37, p. 1452. 2006.



PLETSCH, A. L. **“Interação da Matéria Orgânica com Íons Cu (II) no Sedimento e a Disponibilização de Metais para o Meio Aquático” - Represa de Itaipu, Paraná**”. Dissertação (Mestrado em Química Ambiental). Universidade Estadual de Londrina – PR, 2002.

POULTON, S. W.; RAISWELL, R. “The low-temperature geochemical cycle of iron: from continental fluxes to marine sediment deposition”. **American Journal of Science**, 302: 774-805. 2002.

PROHIC, E.; KNIEWALD, G. “Heavy metal distribution in recent sediments of the Krka river estuary: an example of sequential extraction analysis”. **Marine Chemistry**, 22: 279-297. 1987.

ITAIPU BINACIONAL, disponível em: [pt.wikipedia.org/wiki/lago\\_de\\_Itaipu](http://pt.wikipedia.org/wiki/lago_de_Itaipu) – acessado 18 de setembro de 2010.

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

RESENDE, M. O.; GRANDE, M. D.; SANCHES, S. M. “Qualidade das Águas. Universidade de São Paulo – USP. São Paulo. 2002.

RIBANI, M.; BOTOLLI, C. B. G.; COLLIN, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. “Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos”. **Química Nova**, v. 27, n° 5, p. 771-780. 2004.

RIBEIRO, F. A. **“Aplicação de Métodos de Análise Multivariada no Estudo de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos**”. Dissertação (Mestrado em Química dos Compostos Orgânicos). Instituto de Química, Unicamp – Campinas – São Paulo. 2001.

ROSENTAL, L.; EAGLE, G. A.; ORREN, M. J. “Trace metals distribution in different chemical fractions of nearshore marine sediments”. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 22. p. 303-324. 1986.

RUTTENBERG, K. C.; BEMMER, R. A. “Authigenic apatite formation and burial in sediments from nonupwelling, continental margin environments”. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, n° 57, p. 991-1007. 2003.

SAHUQUILLO, A.; LOPEZ, S. J. F.; RAURET, G.; URE, A. M.; MUNTAU, H. “Methodologies for Soil and Sediment Fractionation Studies”. Ed. RSC: Cambridge. Cap. 2. 2002.

SALOMONS, W.; DE ROOIJ, N. M.; DERDIJK, H.; BRIL, J. “Sediments as a source for contaminants”. **Hidrobiologia**, 149: 13-30. 1987.

SCHROPP, S. J.; LEWIS, F. G.; WINDOW, H. L.; RYAN, J. D.; CALDER, F. D.; BURNEY, L. C. “Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element”. **Estuaries**, v. 13, p. 227-235. 1990.

SHEA, D.; HELZ, G. R. “The solubility of copper en sulfidic waters: sulfide and polysulfide complexes in equilibrium with covellite”. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 52: 1815-1825. 1988.

SILVA, M. R. C. “**Estudo de Sedimentos da Bacia Hidrográfica do Mogi-Guaçu, com Ênfase na Determinação de Metais**”. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Química de São Carlos, USP. São Paulo. 2002.

SOCLO, H. H.; GARRINGUES, P. H.; EWALD, M. “Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas”. **Marine Pollution Bulletin**, n° 40, v. 5, p.387-396. 2000.

TAO, G.; FANG, Z.; BAASNER, J.; WESLTS, B. “Flow injection on-line dilution for flame atomic absorption spectrometry by micro-sample introduction and dispersion using syring pumps”. **Anal. Chim. Acta**, v. 481, p. 273-281, 2003.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. “Análise de solos, plantas e outros materiais”. 2ª Edição. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **Boletim Técnico n° 5** – p. 147. Porto Alegre. 1995.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. “Decifrando a Terra”. Oficina de Textos. São Paulo – SP. 558p. 2000.

U.S. EPA. 1991. The Incidence and Severity of Sediment Contamination in Surface Waters of The United States: National Sediment Quality Survey. EPA-823-R91-006. Washington. 1991.

VARANASI, U.; STEIN, J. E.; NISHIMOTO, M. “Biotransformation and disposition of PAH in fish.” In (Ed) Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. CRC Press, Boca Raton – Florida, p. 93-150. 1989.

VEIGA, I. G. “**Avaliação da Origem dos Hidrocarbonetos em Sedimentos Superficiais de Manguezais da Região Norte da Baía de Todos os Santos, Bahia**”. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e Exploração). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Macaé – BA. 2003.

WANG, X. Q.; THIBODEAUX, L. J.; VALSARAJ, K. T. “Environ. Sci. Technol. vol. 25, p. 1578. 1991. Disponível em: <http://pubs.acs.org/journal/edesthag/>. Acesso em 17/11/2009.

WELZ, B.; SPERLING, M. “Atomic Absorption Spectrometry. 3ª Edição, Wiley – VCH. Alemanha, 1999.

WENTWORTH, C. K. A scale of grade and class terms for classic sediments. **Journal of Geology**, v. 30, p. 377 – 392. 1922.

W.H.O. Guidelines for drinking-water quality (1996). Health criteria and other supporting information. 2ª Edição, v. 2. World Health Organization, Geneva.

WOOD, J. M. "Biological processes involved in the cycling of elements between soil or sediments and the aqueous environment". **Hidrobiology**. 149: 31-42. 1987.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; BREWER, R.; VINGARZAN, R. H.; MITCHELL, D. "PAHs in the Fraser River Basin: A Critical Appraisal of PAH Ratio as Indicators for PAH source and Composition". **Organic Geochemistry**, v. 33. p. 489-515. 2002.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações**. 1ª Edição, São Carlos: RIMA, p. 478. 2006.