



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na bacia do rio Atibaia.

AUTOR: MARCO ANTONIO FERNANDES LOCATELLI

ORIENTADOR: PROF. DR. WILSON DE FIGUEIREDO JARDIM

CAMPINAS MARÇO/2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

 Locatelli, Marco Antonio Fernandes. Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na bacia do Rio Atibaia / Marco Antonio Fernandes Locatelli. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.
Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.
Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
HPA. 2. Bacia do Rio Atibaia. 3. Esgoto.
Refinaria de petróleo. I. Jardim, Wilson de Figueiredo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Investigation on emissions and characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Atibaia River basin

Palavras-chaves em inglês: PAH, Atibaia River basin, Sewage, Oil refinery

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na Área de Química Analítica

Banca examinadora: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim (orientador), Profa. Dra. Márcia Caruso Bícego, Prof. Dr. Marcos Nogueira Eberlin

Data de defesa: 29/03/2006

"A natureza achará uma solução para a poluição causada pela civilização. A questão que permanece é se os seres humanos estão incluídos ou não"

Mikhail Gorbatchev

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por terem me proporcionado uma boa educação e terem me dado a oportunidade de chegar até esse ponto da minha vida;

Ao meu irmão, pelos momentos de amizade e cumplicidade;

Ao Wilson, pela amizade, ensinamentos, confiança e várias risadas ao longo desses 4 anos e meio de convivência;

À REPLAN, especialmente ao Furlan e ao Bentaci, pelo apoio financeiro e suporte durante as amostragens;

À Bra, pela criação nos momentos em que meus pais estavam trabalhando;

A todos os meus amigos de Itu, especialmente Júlio, Roberta, Léo e Torto, pela amizade, lealdade e momentos de descontração nos finais de semana;

A todos meus amigos de faculdade, especialmente Pri, Barbs, Cláudio, Presunto, Rato e Lincoln pela amizade e momentos de descontração durante a semana;

A todo pessoal do LQA com quem convivi, ri e aprendi muito. Cláudia, Gilberto, Gilmar, Márcia, Fernanda, Aluísio, Juliano, Dani, Matheus, Cassiana, Nívea, Débora, Leonardo, Gislaine e Fernando;

A todo o pessoal do GIA ao longo desses 4 anos e meio. Professores Jarbas, Ivo e Célio, e todo mundo que passou por aqui.

Aos funcionários do Instituto de Química, pela atenção e ajuda no desenvolvimento do projeto;

V

Ao CNPq, pela bolsa concedida;

Àqueles que eu esqueci, minhas sinceras desculpas;

Muito obrigado!!!!!

CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais

Marco Antonio Fernandes Locatelli Rua Maria Spinelli Bruni, 93 Vila Leis Itu, SP CEP 13.300-000 Data de Nascimento: 11/11/1980

Formação Acadêmica (Graduação e Pós-Graduação)

Pós Graduação

Química Analítica (Ambiental) – EM CURSO

Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) Início: Março/2004 Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Graduação

Química com Atribuições Tecnológicas

Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) Início: Março/1999 Término: Dezembro/2003

Produção científica

Resumo de trabalho científico apresentado em congresso

Silva P.T.S., Neto B.B., Santos S.S., Locatelli M.A.F., Motta M., Jardim W.F., Silva V.L.; Remediation of soil contaminated with petroleum fuel in Brazil using fenton and fenton-like reagents; ECOR-2; Oral presentation; Göttingen, Alemanha; 2005. Locatelli M.A.F., Jardim W.F.; Identificação de fontes de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no rio Atibaia na Região Metropolitana de Campinas; 28ª RASBQ; Livro de Resumos; Poços de Caldas, Brasil; 2005.

Otubo L., Locatelli M.A.F., Silva A.C.L., Augusto F., Bueno M.I.M.S., Marcucci M.C.; Estudo de metodologia para análise de dieldrin em mel por GC-ECD; XXVI CLAQ/27^a RASBQ; Livro de Resumos; Salvador, Brasil; 2004.

Outros

Premiações acadêmicas

Prêmio Lavoisier concedido pelo CRQ-IV Região em 2003.

RESUMO

INVESTIGAÇÃO SOBRE A EMISSÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA) NA BACIA DO RIO ATIBAIA.

Foram analisados 18 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) no sedimento e no material particulado em suspensão de sete pontos amostrais ao longo da bacia hidrográfica do rio Atibaia em quatro campanhas de amostragem distribuídas em um ciclo hidrológico completo. Os resultados obtidos mostraram que há uma maior concentração dos HPA no período de seca. O ponto mais impactado foi a estação de captação de água de Campinas com concentração de HPA total de 1.841 μ g kg⁻¹ de sedimento seco no período de seca e o menos impactado foi à jusante do aporte do ribeirão Anhumas no rio Atibaia, com concentração de HPA total de 152,7 µg kg⁻¹ de sedimento seco no período de chuvas. Observou-se um predomínio de fluoranteno, fenantreno, pireno e 2metilnaftaleno nos pontos amostrais evidenciando um impacto de esgoto doméstico na bacia do rio Atibaia. No ponto amostral localizado sob a ponte da rodovia SP-332 observou-se um aporte de HPA oriundo de fontes automotivas, principalmente de veículos movidos à diesel. A análise do efluente da refinaria de Paulínia (REPLAN) mostrou um aporte diário ao corpo receptor de 6,5 g de HPA total, sendo 75% adsorvidos no material particulado em suspensão e o restante dissolvidos na fase aquosa. Utilizou-se uma ferramenta estatística, conhecida como FALCON, desenvolvida pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) para tentar segregar o aporte da REPLAN ao corpo receptor. Esse método mostrou um impacto pequeno da REPLAN no estoque de HPA do rio Atibaia, justificado pelo pequeno coeficiente de regressão linear entre os HPA emitidos pela refinaria e aqueles presentes no sedimento do corpo receptor à jusante do aporte.

Palavras-chave: HPA, rio Atibaia, esgoto, refinaria.

ABSTRACT

INVESTIGATION ON EMISSIONS AND CHARACTERIZATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN THE ATIBAIA RIVER BASIN

In this work, 18 PAHs were analyzed in sediments as well as in the suspended particulated matter in seven sampling points distributed along the Atibaia river basin during four sampling campaigns. Results show higher PAHs concentration during the dry season. The most impacted sampling point was at the Campinas potable water withdraw station with PAHs total concentration of 1.841 μ g kg⁻¹ dry weight in the dry season, and the least impacted one was the sampling point located downstream of the Anhumas input in the Atibaia river, with PAHs total concentration of 152,7 μ g kg⁻¹ dry weight during the rainy season. Sewage inputs were observed in the Atibaia river basin due to the predominance of fluoranthene, phenanthrene, pyrene and 2-methylnaphthalene. In the sampling point located near the SP-332 highway, PAHs from mobile sources were observed, mainly by heavy-duty diesel trucks. The Paulínia oil refinery (REPLAN) effluent analysys showed a daily total PAHs input of 6,5 g in the Atibaia river, from which 75% were adsorbed on suspended particulated matter and 25% dissolved in the aqueous phase. A statistic method developed by US-EPA, known as FALCON, was used to try to segregate the REPLAN input from the PAH background. The low values of the linear regression coefficients between the PAHs emitted by the refinery and the ones found in the Atibaia river sediments downstream the REPLAN showed a minor impact of the refinery due to PAHs emissions.

Keywords: PAHs, Atibaia river, sewage, oil refinery.

ÍNDICE

Páq	ina

LISTA DE ABREVIATURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE FIGURAS	xv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 – Propriedades dos HPA	3
1.2 – Toxicidade dos HPA	4
1.3 – HPA e a indústria petrolífera	7
1.4 – A Região Metropolitana de Campinas (RMC) e o rio Atibaia	8
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	10
CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL	11
3.1 – Procedimentos de coleta e preservação	13
3.2 – Extração dos HPA	15
3.3 – Clean-up do extrato	16
3.3.1 – Síntese da sílica KS	16
3.3.2 – Preparo da sílica ativa lavada com CH ₂ Cl ₂	16
3.3.3 – Preparo do cobre ativado	17
3.4 – Análise cromatográfica	17
3.5 – Determinação da porcentagem de água no sedimento	19
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1 – Avaliação do corpo receptor	23
4.2 – Identificação das possíveis fontes	34
4.3 – Caracterização das emissões da REPLAN	39
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
ANEXO 1	62
ANEXO 2	66

LISTA DE ABREVIATURAS

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry

CERCLA – Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act

- CETESB Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental
- CG-EM Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
- EMPLASA Empresa Paulista de Planejamento Metropolitano S/A
- EPA Environmental Protection Agency
- ETDI Estação de Tratamento de Dejetos Industriais
- FALCON Fingerprint Analysis of Leachate Contaminants
- GLP Gás Liquefeito de Petróleo
- HPA Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
- IARC International Agency for Research on Cancer
- IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- LQ Limite de Quantificação
- MP Material Particulado
- ND Não Detectado
- NIST National Institute of Standards and Technology
- NOAA National Oceanic & Atmospheric Administration
- PEL Probable Effect Level
- PTS Material Particulado Atmosférico (Particulado Total em Suspensão)
- REPLAN Refinaria de Paulínia
- RMC Região Metropolitana de Campinas
- SANASA Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A
- SIM Monitoramento Seletivo de Íons
- TEL Threshold Effect Level
- UGRHI Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1.1 – Massa molar, solubilidade e coeficiente de partição octanol-	
água dos 16 HPA prioritários.	4
Tabela 1.2 – Classificação da IARC para os 16 HPA prioritários pela EPA.	7
Tabela 3.1 – Coordenadas globais dos pontos amostrais.	12
Tabela 3.2 – Características da corrida cromatográfica utilizada na	
separação dos HPA.	17
Tabela 3.3 – Tempos de retenção e fragmentos moleculares selecionados	
para a detecção de cada um dos HPA.	19
Tabela 4.1 – Concentração média dos 18 HPA e de HPA total (µg kg ⁻¹	
seco) no sedimento de cada ponto amostral no período de seca.	25
Tabela 4.2 – Concentração média dos 18 HPA e de HPA total (µg kg ⁻¹	
seco) no sedimento de cada ponto amostral no período de chuva.	28
Tabela 4.3 – Concentração média dos 18 HPA e de HPA total (μg kg ⁻¹	
seco) em 3 pontos amostrais no material particulado em suspensão da 4ª	
campanha.	31
Tabela 4.4 – Concentrações de HPA total encontradas em diversos	
estudos realizados.	32
Tabela 4.5 – Velocidades média, máxima e direção dos ventos nas datas	
da coleta do filtro do Hi-Vol.	42
Tabela 4.6 – Concentração média dos 18 HPA e de HPA total (µg kg ⁻¹	
seco) nos compartimentos emissores da REPLAN.	43
Tabela 4.7 – Concentrações dos HPA normalizadas para o sedimento da	
lagoa de estabilização em cada campanha.	50
Tabela 4.8 - Coeficientes de regressão da comparação dos padrões	
obtidos para cada uma das campanhas.	51
Tabela 4.9 - Coeficientes de regressão obtidos na comparação do	
<i>fingerprint</i> com os pontos amostrais.	52

xiii

Tabela A.1 – Concentração dos HPA (μ g kg ⁻¹ de massa seca) em cada	
um dos pontos amostrais na primeira campanha.	67
Tabela A.2 – Concentração dos HPA (μ g kg ⁻¹ de massa seca ou μ g L ⁻¹)	
em cada um dos pontos amostrais na segunda campanha.	68
Tabela A.3 – Concentração dos HPA (μ g kg ⁻¹ de massa seca ou μ g L ⁻¹)	
em cada um dos pontos amostrais na terceira campanha.	69
Tabela A.4 – Concentração dos HPA (μ g kg ⁻¹ de massa seca ou μ g L ⁻¹)	
em cada um dos pontos amostrais na quarta campanha.	70

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1 – Estruturas dos 16 HPA prioritários pela EPA.	2
Figura 1.2 – Estrutura do benzo[a]pireno mostrando a região de baía.	5
Figura 1.3 – Mecanismo ilustrativo da toxicidade do benzo[a]pireno.	6
Figura 1.4 - A densidade populacional na Região Metropolitana de	
Campinas.	9
Figura 1.5 – As 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos do	
Estado de São Paulo.	9
Figura 3.1 - Imagem de satélite mostrando os pontos amostrais na bacia	
do rio Atibaia desse projeto.	13
Figura 4.1 - Cromatograma típico dos padrões contendo os 18 HPA	
analisados. A região aumentada mostra a separação dos compostos em	
destaque.	22
Figura 4.2 - Cromatograma típico das amostras analisadas. A região	
aumentada mostra a separação dos compostos em destaque.	22
Figura 4.3 - Concentração média (µg kg ⁻¹ seco) dos 18 HPA analisados	
no sedimento dos 7 pontos amostrais durante as duas campanhas	
realizadas no período de seca.	24
Figura 4.4 – Concentração média (µg kg-1 seco) dos 18 HPA analisados	
no sedimento dos 7 pontos amostrais durante as duas campanhas	
realizadas no período de chuva.	27
Figura 4.5 - Concentração média dos 18 HPA analisados em 3 pontos	
amostrais no material particulado em suspensão na 4ª campanha.	30
Figura 4.6 - Gráficos cruzados das razões entre HPA. A) An/(178) vs.	
Fl/(202); B) IP/(IP+Bghi) vs. Fl/(202); C) BaA/(228) vs. Fl/(202).	38
Figura 4.7 – Concentração média (µg kg ⁻¹ seco) dos 18 HPA analisados	
no material particulado atmosférico (PTS) nas 4 campanhas.	40
Figura 4.8 – Imagem de satélite da REPLAN.	41

xv

Figura 4.9 – Concentração média (µg kg ⁻¹ seco) dos 18 HPA analisados	
no sedimento da lagoa de estabilização nas 4 campanhas.	44
Figura 4.10 - Concentração (µg kg-1 de sedimento seco) dos 18 HPA	
analisados no material particulado em suspensão do canal de despejo.	45
Figura 4.11 - Porcentagem de HPA total presente na fase aquosa e no	
material particulado em suspensão do canal de despejo da REPLAN.	47
Figura 4.12 – Concentrações normalizadas representando o fingerprint do	
sedimento da lagoa de estabilização.	51
Figura 4.13 – Comparação do fingerprint da lagoa de estabilização com os	
pontos amostrais.	52
Figura A.1 - Foto da estação de captação de água da cidade de	
Campinas (SANASA)	63
Figura A.2 – Foto do ribeirão Anhumas.	63
Figura A.3 – Foto aérea do ponto amostral à jusante do aporte do ribeirão	
Anhumas. A área delimitada corresponde ao ponto de coleta.	64
Figura A.4 - Foto aérea do ponto amostral 50 m à montante do despejo	
da REPLAN. A área delimitada corresponde ao ponto de coleta.	64
Figura A.5 – Foto aérea do ponto amostral do Tambaú. A área delimitada	
corresponde ao ponto de coleta.	65
Figura A.6 – Foto aérea do ponto amostral da ponte da rodovia SP-332. A	
área delimitada corresponde ao ponto de coleta.	65

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) constituem uma classe de compostos orgânicos caracterizada por substâncias que apresentam dois ou mais anéis aromáticos conjugados. Os HPA podem ser classificados em três diferentes grupos quanto sua origem: (1) petrogênica, caracterizada pelos HPA presentes no petróleo e, por conseguinte, em seus derivados; (2) pirogênica, que são os HPA formados durante os processos de combustão e; (3) biológica, caracterizada pelos HPA sintetizados por organismos vivos.

Esses compostos são ubíquos na natureza e suas vias de emissão são tanto naturais como antrópicas. As emissões naturais resumem-se a, praticamente, incêndios florestais de origens naturais, erupções vulcânicas (Stracquadanio *et alli*, 2003), afloramentos de petróleo (Seruto *et alli*, 2005) e sínteses biológicas (Wilcke *et alli*, 2003). As emissões antrópicas constituem-se de processos de combustão de biomassa e combustíveis fósseis, tais como, queima de plantações de cana-de-açúcar antes da colheita (dos Santos, 2002) e emissões automotivas. Outro aporte de caráter antrópico dos HPA ao meio ambiente diz respeito aos acidentes ambientais envolvendo petróleo e derivados, como vazamentos em petroleiros ou tanques de armazenamento de combustíveis em postos de abastecimento.

O interesse no estudo dos HPA em matrizes ambientais surgiu em meados da década de 40 do século passado quando W. Kern publicou um trabalho descrevendo a descoberta do HPA criseno em solo de lavoura da cidade de Basel, utilizando métodos fluorescentes (Kern, 1947). A análise de HPA em organismos vivos teve início em 1952, quando Zechmeister e Koe (1952) analisaram esses compostos em cracas, um tipo de crustáceo. A partir do final década de 1960, quando surgiram métodos cromatográficos mais eficientes, houve um grande crescimento no interesse na análise dos HPA, como desenvolvimento de métodos cromatográficos (Jentoft e Gouw, 1968; Gump, 1969) e análise em diversas matrizes como fumaça de cigarro (Haeberer *et alli*, 1975), exaustão automotiva (Doran e McTaggar, 1974) e material particulado atmosférico (Fox e Staley, 1976).



Figura 1.1 – Estruturas dos 16 HPA prioritários pela EPA.

Em 1997, a ATSDR (do inglês, Agency for Toxic Substances and Disease Registry) juntamente com a EPA (do inglês, Environmental Protection Agency) formularam uma lista, conhecida como CERCLA Priorit List, de substâncias potencialmente tóxicas para os seres humanos. A elaboração dessa lista foi baseada em três fatores: freqüência de ocorrência, toxicidade e potencial de exposição humana. Para cada fator foi estipulada uma pontuação que no final foram somadas. O resultado final foi, então, utilizado na classificação das substâncias, de tal forma que as que obtiveram maior pontuação ocuparam os primeiros lugares.

A CERCLA *Priorit List* é atualizada a cada dois anos, quando há uma revisão das pontuações e inclusão de novas substâncias. A partir dessa lista de 1997 a EPA passou a priorizar 16 HPA em seus estudos, mostrados na figura 1.1. Na lista de 2005 (ATSDR, 2005), a substância que ocupou o primeiro lugar foi o arsênio, seguido por chumbo e mercúrio. Os HPA, como um grupo de compostos, ficaram em sétimo lugar sendo que benzo[a]pireno e benzo[b]fluoranteno ocuparam individualmente a nona e a décima posições, respectivamente.

1.1 – Propriedades dos HPA

Os HPA são compostos muito pouco solúveis em água, sendo o naftaleno o composto com maior solubilidade (31,3 mg L⁻¹), como mostra a tabela 1.1. Conforme se aumenta a quantidade de anéis aromáticos em sua estrutura e, consequentemente, a massa molar do composto, a solubilidade diminui chegando a um valor de 0,26 μ g L⁻¹ para o benzo(ghi)perileno.

Uma outra propriedade importante no estudo de substâncias orgânicas em matrizes ambientais é o coeficiente de partição octanol-água (K_{OW}), que pode ser usado para inferir a tendência do composto em se adsorver às substâncias húmicas dessas matrizes. O logaritmo desse coeficiente é a forma mais usual de expressar tal propriedade e quanto maior o seu valor, mais hidrofóbica é a substância. A tabela 1.1 mostra valores da solubilidade e do log (K_{OW}) para os 16 HPA prioritários pela EPA. Nota-se que os HPA apresentam valores de log (K_{OW})

acima de 1, indicando que devem ser encontrados primordialmente adsorvidos a matéria orgânica.

Composto	Massa molar Solubilidade em		Solubilidade em	
Composto	(g mol ⁻¹)	água (µg L ⁻¹) ¹	iog (n _{ow})	
Naftaleno	128,17	31.300	3,4	
Acenaftileno	152,19	-	4,07	
Acenafteno	154,21	3.930	3,92	
Fluoreno	166,22	1.980	4,18	
Fenantreno	178,23	1.290	4,6	
Antraceno	178,23	73	4,5	
Fluoranteno	202,25	260	5,22	
Pireno	202,25	135	5,18	
Benzo[a]antraceno	228,29	14	5,61	
Criseno	228,29	2	5,91	
Benzo[k]fluoranteno	252,31	-	6,84	
Benzo[b]fluoranteno	252,31	-	-	
Benzo[a]pireno	252,31	3,8	6,5	
Indeno[123-cd]pireno	276,33	-	6,58	
Dibenzo[ah]antraceno	278,35	0,5	6,50	
Benzo[ghi]perileno	276,33	0,26	7,10	

Tabela 1.1 – Massa molar, solubilidade e coeficiente de partição octanol-água dos16 HPA prioritários.

Nota: 1 – solubilidade a 25°C, com exceção do dibenzo[ah]antraceno que é a 27°C. Valores fornecidos pela NIST (2005).

1.2 – Toxicidade dos HPA

A toxicidade dos HPA tem sido estudada desde a divulgação do trabalho de Morimura *et alli* (1964) sobre o efeito dos HPA em culturas de tecidos humanos. Harrison e Raabe (1967) mostraram que o benzo[a]pireno pode ser letal para culturas de *Escherichia coli*. A partir daí, esses compostos tornaram-se alvo para uma infinidade de trabalhos relacionados com suas propriedades cancerígenas e mutagênicas.

A toxicidade dos HPA está relacionada com a estrutura do composto. É necessário que a estrutura apresente uma região de baía, como mostrado na figura 1.2, na qual ocorre uma seqüência de reações finalizada pela ligação do HPA oxigenado após sua metabolização com uma base nitrogenada do DNA, como mostrado na figura 1.3.



Figura 1.2 – Estrutura do benzo[a]pireno mostrando a região de baía.

A IARC (do inglês, *International Agency for Research on Cancer*) é uma agência internacional que classifica os diversos compostos químicos em relação ao potencial cancerígeno ao homem. As substâncias são classificadas em cinco grupos diferentes, de acordo com sua toxicidade:

- Grupo 1 a substância é cancerígena ao homem;
- Grupo 2A a substância é provavelmente cancerígena ao homem;
- Grupo 2B a substância é possivelmente cancerígena ao homem;
- Grupo 3 a substância não é cancerígena ao homem;
- Grupo 4 a substância provavelmente não é cancerígena ao homem.



Figura 1.3 – Mecanismo ilustrativo da toxicidade do benzo[a]pireno. (Baseado em Baird, 1999; Yu,2002)

A tabela 1.2 mostra a classificação da IARC para os 16 HPA prioritários pela EPA, segundo informações da agência (IARC, 2005).

Composto	Classificação IARC
Naftaleno	2B
Acenaftileno	Não classificado
Acenafteno	Não classificado
Fluoreno	3
Fenantreno	3
Antraceno	3
Fluoranteno	3
Pireno	3
Benzo[a]antraceno	2A
Criseno	3
Benzo[k]fluoranteno	2B
Benzo[b]fluoranteno	2B
Benzo[a]pireno	2A
Indeno[123-cd]pireno	2B
Dibenzo[ah]antraceno	2A
Benzo[ghi]perileno	3

Tabela 1.2 – Classificação da IARC para os 16 HPA prioritários pela EPA.

1.3 – HPA e a indústria petrolífera

Como já mencionado, uma das formas como os HPA atingem o ambiente é por meio de vazamentos de petróleo ou de seus derivados. Bence *et alli* (1996) mostraram que o petróleo que atingiu a costa do Alaska no desastre do petroleiro Exxon Valdez, em 1989, continha até 2,7% de HPA em sua composição. Considerando que essa porcentagem seja relativamente constante na composição dos vários tipos de petróleo extraídos e processados pelas refinarias, é de se esperar que tais instalações industriais sejam emissores de HPA para o ambiente.

Em estudo realizado na cidade de Zelzate, Bélgica, Bakker *et alli* (2000) encontraram concentrações de HPA total cerca de 30 vezes maiores no solo das proximidades de uma refinaria de petróleo do que em outros locais da cidade.

É nesse contexto de indústria petrolífera que se insere a Refinaria de Paulínia (REPLAN). Essa refinaria, criada em 1972, apresenta-se hoje com capacidade instalada de refino de 360 mil barris dia⁻¹, segundo informação da Petrobrás (2006). Os principais produtos da REPLAN são diesel, gasolina, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, querosene, coque, asfalto e aguarrás.

1.4 – A Região Metropolitana de Campinas (RMC) e o rio Atibaia

A RMC compreende 19 municípios do Estado de São Paulo, abrangendo uma área de 3.673 km² e contém cerca de 2,5 milhões de habitantes (EMPLASA, 2002). A figura 1.4 mostra a RMC, suas cidades e as densidades populacionais na região.

Os recursos hídricos do Estado de São Paulo foram divididos em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI) pela Lei Estadual Nº 7.663, de dezembro de 1991, mostradas na figura 1.5. O principal corpo aquático da RMC é o rio Atibaia, cuja bacia hidrográfica abrange uma área de 2.828 km², segundo o Comitê das Bacias Hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí (CBH-PCJ, 2005), o que corresponde a 18,7% da área da UGRHI 5, na qual está inserido.

O rio Atibaia tem sua nascente próxima à Monte Verde, no distrito de Camanducaia, MG, e sua confluência com o rio Jaguari dá origem ao rio Piracicaba. Ele percorre 17 municípios do Estado de São Paulo e um de Minas Gerais, sendo de vital importância para eles como fonte de captação de água para a população.

O Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo de 2004 (Cetesb, 2005) traz o último levantamento realizado sobre a qualidade das águas do rio Atibaia. Segundo o relatório, as águas do rio Atibaia são classificadas como regular para abastecimento público até a RMC tornando-se ruim após passar pelo município de Campinas. Em termos de proteção à vida aquática, as águas do rio Atibaia foram classificadas como mesotróficas e hipertróficas dependendo do ponto de amostragem e da época do ano. Comparando-se o relatório de 2004 com o de 2003 (Cestesb, 2004) nota-se que não houve uma

melhora na qualidade das águas da bacia do rio Atibaia nesses últimos anos, continuando com qualidade ruim para a comunidade aquática. O relatório de 2004 traz, pela primeira vez, uma discussão sobre a qualidade do sedimento do rio Atibaia. Os resultados mostraram atividade mutagênica nessa matriz, possivelmente devido à presença de compostos orgânicos e metais pesados. No entanto, a Cetesb credita a mutagenicidade dos sedimentos a possível presença de bifenilas policloradas ignorando a presença dos HPA em sua análise, que constituem uma classe extremamente tóxica de compostos orgânicos.



Figura 1.4 – A densidade populacional na Região Metropolitana de Campinas.



Figura 1.5 – As 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

Levando em consideração os aspectos abordados no capítulo anterior sobre fontes de HPA e a relação entre esses compostos e a indústria petrolífera, são três os objetivos deste trabalho. O primeiro é obter um levantamento da concentração dos HPA na bacia do rio Atibaia, uma vez que são poucos os dados disponíveis na literatura voltados para essa classe de compostos orgânicos nessa região.

O segundo objetivo é determinar, a partir do perfil e das concentrações de HPA encontradas, a origem desses compostos levando em consideração a diversidade de fontes presentes na bacia. Por fim, o terceiro objetivo visa obter um *fingerprint* das emissões da refinaria de Paulínia (REPLAN) e, a partir dele, tentar segregar a contribuição dessa fonte emissora no estoque de HPA presente na bacia do rio Atibaia à jusante do lançamento do seu efluente.

CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL

Esse trabalho foi centrado na análise dos já citados 16 HPA prioritários pela EPA, além dos compostos 2-metilnaftaleno e 1-metilnaftaleno, e foi desenvolvido ao longo de quatro campanhas de amostragem na bacia do rio Atibaia realizadas entre dezembro de 2003 e fevereiro de 2005. Foram coletadas amostras de sedimento e/ou material particulado em suspensão ao longo do rio Atibaia em seis pontos amostrais sendo três deles à montante do lançamento do efluente da REPLAN e três à jusante desse ponto. Os pontos à montante foram: (1) estação de captação de água do município de Campinas, (2) à jusante do aporte do ribeirão Anhumas e (3) cerca de 50 m à montante do lançamento da refinaria. Os pontos à jusante da REPLAN foram: (4) o sítio Tambaú, localizado cerca de 700 m do despejo da refinaria, (5) sob a ponte da rodovia SP-332 e (6) a represa Salto Grande, localizada no município de Americana. Para avaliar o impacto do ribeirão Anhumas no rio Atibaia foi escolhido um ponto amostral nesse corpo aguático. Excepcionalmente, os pontos amostrais chamados aqui de 50 m à montante do despejo da refinaria e sítio Tambaú não fizeram parte da 1ª campanha de amostragem. A figura 3.1 mostra uma imagem de satélite abrangendo toda a região estudada nesse trabalho. No anexo 1 são mostradas as fotos dos pontos amostrais.

Para a caracterização das emissões líquidas da refinaria de Paulínia, foram coletadas amostras em dois pontos da REPLAN: na lagoa de estabilização e no canal de despejo localizados na Estação de Tratamento de Dejetos Industriais (ETDI).

Também foi avaliada a emissão atmosférica da REPLAN através do material particulado atmosférico coletado pelo amostrador de grande volume (Hi-Vol) também localizado na ETDI, a sudeste das torres da refinaria. Todos os pontos amostrais, com exceção do Hi-Vol, foram georreferenciados e suas coordenadas encontram-se na tabela 3.1.

Na primeira campanha, realizada no período de chuvas entre dezembro/03 e março/04, foram analisados material particulado em suspensão em dois pontos

11

(ribeirão Anhumas e à jusante do aporte do Anhumas) e sedimento em outros três (estação de captação de água de Campinas, SP-332 e represa Salto Grande). Na segunda campanha de amostragem, realizada no começo da estação seca durante os meses de abril/04 a junho/04, foram analisados os sedimentos nos mesmos pontos da primeira campanha além da inclusão de dois novos pontos. Esses pontos situam-se cerca de 50 m à montante do lançamento da REPLAN e cerca de 700 m à jusante do mesmo lançamento (chamado aqui de Tambaú).

Na terceira campanha de amostragem, realizada entre setembro/04 e novembro/04, ainda na estação seca, foram analisados os sedimentos dos sete pontos amostrais ao longo do rio Atibaia. Finalmente, na quarta campanha, realizada entre dezembro/04 e fevereiro/05, foram analisados os sedimentos dos mesmos pontos da terceira campanha além do material particulado em suspensão nos pontos 50 m à montante do despejo, Tambaú e SP-332.

Para se obter o *fingerprint* das emissões da REPLAN foram analisados o sedimento e a água da lagoa de estabilização em todas as campanhas. Na 4^a campanha foram analisados a água e o material particulado em suspensão do canal de despejo. Por fim, foi analisado o material particulado atmosférico coletado pelo Hi-Vol em todas as campanhas.

Coordenada Sul	Coordenada Oeste
22°54'14"	46°58'27''
22°46'10"	47°05'42"
22°45'07"	47°07'19"
22°44'44"	47°07'24"
22°44'22"	47°07'44"
22°44'44"	47°09'34"
22º43'14"	47°16'24"
22°44'43"	47°07'25"
22°44'25"	47°07'09"
	Coordenada Sul 22°54'14'' 22°46'10" 22°45'07" 22°44'44" 22°44'22" 22°44'44" 22°44'44" 22°43'14" 22°44'43" 22°44'25"

Tabela 3.1 – Coordenadas globais dos pontos amostrais.



Figura 3.1 – Imagem de satélite mostrando os pontos amostrais na bacia do rio Atibaia desse projeto.

Os procedimentos analíticos utilizados foram baseados nos métodos oficiais disponibilizados pela EPA (2003) e modificados por Almeida (2003). Todos os solventes utilizados foram de grau *nanograde*. Basicamente, a análise dos HPA constituiu-se de uma extração *Soxhlet*, um processo de *clean-up* seguida da injeção do extrato em um cromatógrafo a gás com detecção por espectrometria de massas (CG-EM).

3.1 – Procedimentos de coleta e preservação

Todo o material utilizado no processo de coleta foi previamente descontaminado. As garrafas de Nalgene[®] utilizadas na coleta de água foram lavadas com água, detergente, água destilada e água Milli-Q, permaneceram por

24 horas em solução de HNO_3 10% (v:v) e foram novamente lavadas com água Milli-Q. A preservação dessas amostras foi feita através da refrigeração a 4°C.

A amostragem da primeira campanha foi realizada nos dias 18/12/2003 (REPLAN), 15/01/2004 (ribeirão Anhumas), 04/02/2004 (Rio Atibaia à jusante do Anhumas) e 19/02/2004 (demais pontos). Na segunda campanha, as amostras foram coletadas nos dias 13/04/2004 (REPLAN) e 01 e 02/06/2004 (demais pontos). As datas de amostragem na terceira campanha foram 14 e 16/09/2004 (pontos amostrais ao longo do rio) e 28/09/2004 (REPLAN). Finalmente, as amostras referentes à quarta campanha foram coletadas nos dias 14/12/2004 (REPLAN) e 15 e 16/12/2004 (demais pontos).

Para a coleta de sedimento foi utilizada uma draga de Eckman previamente lavada com água, detergente, álcool comercial e acetona (Mallinckrodt, grau *nanograde*). Nos pontos em que não foi possível a utilização da draga, os sedimentos foram coletados com as mãos utilizando luvas plásticas ou de látex. O sedimento coletado foi acondicionado em frascos de vidro previamente lavados com água, detergente, água destilada, água Milli-Q, álcool comercial e acetona. Para eliminar resíduos de substâncias orgânicas, os frascos foram deixados em uma mufla a 400°C por 4 horas. A preservação dessas amostras foi feita através da refrigeração a 4°C.

Para a obtenção do material particulado em suspensão nos pontos ao longo do rio Atibaia foram coletados de 40 a 60 L de água em frascos de 20 L utilizados na comercialização de água mineral. No canal de despejo foram coletados 8 L de água sendo 4 L dia⁻¹ em 2 dias diferentes, com 2 L coletados no período da manhã e mais 2 L à tarde, para que a amostragem tivesse uma maior representatividade. O material particulado foi obtido após filtração da água em filtros de fibra de vidro, tipo GF 52-C (marca Schleicher & Schuell), previamente descontaminados em mufla a 400°C por 4 horas. Após a filtração, os filtros foram secos em capela por uma semana e acondicionados em sacos plásticos em geladeira até o momento da extração.

O material particulado atmosférico foi coletado em filtros de fibra de vidro por um amostrador de grande volume (Hi-Vol) localizado na ETDI, mais especificadamente à sudeste da planta da refinaria, durante um período de 24 h. Tal coleta foi realizada pela REPLAN e os filtros foram cedidos para a análise sendo acondicionados em sacos plásticos e mantidos a 4ºC até o momento da extração.

3.2 – Extração dos HPA

A extração das matrizes sólidas (sedimento, material particulado em suspensão e material particulado atmosférico) consistiu de um sistema Soxhlet com um thimble de papel (Advantec MFS) contendo uma massa de amostra (10 a 15 g) e a mesma massa de Na_2SO_4 (Merck) previamente calcinado, no caso do sedimento, ou os filtros contendo o material particulado, utilizando-se 150 mL de solução 1:1 (v:v) acetona:hexano (Mallinckrodt, grau nanograde) como solução extratora por 16 horas ininterruptas. Para verificar a eficiência do processo de extração foram adicionados 2 µg de um mix de surrogates (AccuStandard, código contendo 1,4-diclorobenzeno-d4, naftaleno-d8, Z-014J) acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12 em cada extração realizada. O extrato obtido foi pré-concentrado em rotoevaporador até aproximadamente 2 mL quando o solvente foi substituído por isooctano e o volume reduzido novamente para aproximadamente 2 mL.

Os HPA da água da lagoa de estabilização da ETDI da REPLAN foram obtidos através de uma extração líquido-líquido. Foram extraídos 2 L de amostra em cada campanha. Transferiu-se 1 L de amostra para um funil de separação de 2 L e adicionaram-se 2 µg dos *surrogates* e 60 mL de diclorometano (Mallinckrodt, grau *nanograde*). Após agitação, a fase orgânica foi extraída e esse processo foi repetido mais 2 vezes. Repetiu-se o processo de extração para o outro montante de amostra. No final, juntaram-se os 180 mL de fase orgânica extraída de cada litro de amostra resultando em um extrato com 360 mL. Esse volume obtido foi pré-concentrado em rotoevaporador até aproximadamente 2 mL quando o solvente foi substituído por isooctano e o volume reduzido novamente para aproximadamente 2 mL.

3.3 – Clean-up do extrato

Para diminuir compostos orgânicos indesejáveis na análise, o extrato foi eluído com 60 mL de uma solução 8%(v:v) de CH₂Cl₂ (Mallinckrodt, grau *nanograde*) em hexano em uma coluna contendo, a partir da sua base até o topo, aproximadamente 2 cm de Na₂SO₄ calcinado, 5 g de sílica lavada com CH₂Cl₂ ativada, 3 g de sílica básica KS e novamente 2 cm de Na₂SO₄ calcinado. Ao eluato dessa coluna foi adicionada uma pequena quantidade de cobre ativado para a retirada de enxofre. Deixou-se essa solução em repouso por 12 h a 4°C. Após esse período o extrato foi novamente pré-concentrado em rotoevaporador a aproximadamente 2 mL e teve o solvente substituído por isooctano. O volume final foi reduzido com fluxo de nitrogênio a 1 mL em frascos previamente tarados.

3.3.1 – Síntese da sílica KS

Dissolveram-se 112 g de KOH (Vetec) em 500 mL de metanol (Mallinckrodt, grau *nanograde*) em balão de fundo redondo. Dissolvida a base, aqueceu-se a solução até 55°C e adicionaram-se, vagarosamente e com agitação, 200 g de sílica gel 60 (Merck, tamanho de partícula de 0,063 a 0,2 mm). Levou-se a mistura ao rotoevaporador a 55°C e rotacionou-a por 90 min sem vácuo. Transferiu-se a solução para uma coluna cromatográfica e recolheu-se o metanol. Lavou-se a sílica por três vezes com 70 mL de CH_2CI_2 cada vez e secou-a com fluxo de N_2 por 16 h.

3.3.2 – Preparo da sílica ativa lavada com CH₂Cl₂

Tomou-se uma massa de sílica gel 60 equivalente a um volume de 250 mL e transferiu-a para uma coluna cromatográfica. Eluiu-se essa sílica com 375 mL de CH_2CI_2 e secou-a com fluxo de N_2 . Após seca, transferiu-se a sílica para uma

bandeja forrada com papel alumínio e deixou-a pernoitar em capela com fluxo ligado. Para a ativação, deixou-se a sílica por 24 h em estufa a 130°C.

3.3.3 – Preparo do cobre ativado

Pesaram-se 40 g de cobre em pó (Synth), adicionaram-se 100 mL de solução de HCI (JT Baker) 30% (v/v) e sonicou-se por 10 min. Retirou-se a solução ácida e repetiu-se esse procedimento por mais duas vezes. Lavou-se o cobre ativado com acetona e com hexano por três vezes com cada solvente. Para preservação, adicionou-se uma quantidade de hexano suficiente para cobrir todo o cobre e armazenou-o em congelador.

3.4 – Análise cromatográfica

A análise cromatográfica foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas da marca Shimadzu (modelos GC-17A e QP5050A) utilizando uma coluna capilar DB-5 MS de 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 μ m (J&W Scientific). A tabela 3.2 exibe as características das condições cromatográficas.

Temperatura do injetor	280°C
Temperatura da interface	280°C
Gradiente de temperatura	80ºC (1 min) até 120ºC a 20ºC min ⁻¹
	120ºC até 285ºC (10 min) a 2,8ºC min ⁻¹
Gradiente de pressão	33,7 kPa (1min) até 43,9 kPa a 4 kPa min ⁻¹
	43,9 kPa até 88,0 kPa (13,26 min) a 0,8 kPa min ⁻¹
Gás de arraste	He 5.0 analítico (White Martins)
Fluxo do gás de arraste	0,7 mL min ⁻¹
Modo	Splitless

Para aumentar a sensibilidade do método, a detecção dos compostos foi realizada através do modo de monitoramento seletivo de íon (do inglês, SIM) que detecta apenas os compostos que apresentarem os íons moleculares prédeterminados em seu espectro de massa e os íons selecionados para cada um dos compostos estão mostrados na tabela 3.3. A quantificação dos HPA foi feita através de uma curva analítica de oito pontos com início na concentração de 0,05 mg L⁻¹ e final em 4,0 mg L⁻¹, preparada a partir da diluição de um *mix* contendo os 18 HPA (AccuStandard, código Z-014G-FL). As condições cromatográficas utilizadas nesse trabalho foram desenvolvidas por Almeida (2003). Segundo esse trabalho, o limite de quantificação do método empregado nas análises é de 0,05 mg L⁻¹ no extrato final para os 18 HPA. Considerando que uma massa de 10 g de amostra seja extraída e o que o volume final do extrato seja de 1 mL, o limite de quantificação é de 5 μg kg⁻¹ seco.

A separação e quantificação dos *surrogates* não puderam ser efetuadas durante as campanhas de amostragem devido à baixa eficiência da coluna capilar utilizada naquele momento, fato ocasionado pelo seu excessivo tempo de uso. No entanto, para avaliar a recuperação desses compostos, alguns extratos foram reinjetados após as campanhas em uma nova coluna capilar que tinha as mesmas características que a anterior.

Mesmo utilizando uma nova coluna capilar para efetuar a separação, a recuperação de três compostos não foi realizada. O *surrogate* 1,4-diclorobenzenod4 não foi quantificado já que não apresenta uma relação direta com os HPA analisados, uma vez que havia um *surrogate* específico para o composto mais volátil estudado (naftaleno). Entretanto, dois dos cinco *surrogates* restantes, naftaleno-d8 e criseno-d12, não puderam ser totalmente separados na análise cromatográfica e por isso, não foram quantificados. A avaliação do processo de extração foi realizada, então, pelos *surrogates* acenafteno-d10, fenantreno-d10 e perileno-d12 cujos tempos de retenção na coluna nova e os íons moleculares escolhidos para a determinação estão presentes na tabela 3.3. A recuperação desses compostos mostrou uma eficiência do processo de extração de 47% a 76%.

Composto	Tempo de retenção (min)	Íons moleculares
Naftaleno	4,82	128,05 ; 129,10; 127,10
2-metilnaftaleno	6,95	142,10 ; 141,05
1-metilnaftaleno	7,31	142,10 ; 141,05
Acenaftileno	11,01	152,05 ; 151,05; 153,10
Acenafteno-d10	14,15 ⁽¹⁾	164,15 ; 162,15; 160,15
Acenafteno	11,98	154,10 ; 153,10; 152,05
Fluoreno	15,18	166,05 ; 165,05; 167,05
Fenantreno-d10	24,23 ⁽¹⁾	188,15 ; 94,05; 80,00
Fenantreno	21,58	178,10 ; 179,10; 176,10
Antraceno	21,95	178,10 ; 176,05; 179,10
Fluoranteno	30,28	202,05 ; 101,10; 203,05
Pireno	31,80	202,05 ; 200,05; 203,05
Benzo[a]antraceno	41,13	228,10 ; 229,10; 226,10
Criseno	41,35	228,10 ; 226,10; 229,10
Benzo[k]fluoranteno	48,73	252,10 ; 253,15; 125,05
Benzo[b]fluoranteno	48,92	252,10 ; 253,10; 125,00
Benzo[a]pireno	50,73	252,10 ; 253,10; 124,95
Perileno-d12	56,24 ⁽¹⁾	264,20 ; 260,20; 265,20
Indeno[123-cd]pireno	57,42	276,10 ; 138,05
Dibenzo[ah]antraceno	57,59	278,10 ; 138,95; 279,10
Benzo[ghi]perileno	58,74	276,10 ; 138,00

Tabela 3.3 – Tempos de retenção e íons moleculares selecionados para adetecção de cada um dos HPA.

Nota: Os *surrogates* 1,4-diclorobenzeno-d4, naftaleno-d8 e criseno-d12 não foram quantificados e, por isso, não são mostrados na tabela. Os íons destacados representam o íon principal de cada composto. (1) Tempo de retenção determinado em uma coluna capilar nova.

3.5 – Determinação da porcentagem de água no sedimento

Pesou-se uma massa da amostra de sedimento em vidro-relógio deixandoa em estufa a 105°C por 24 h. Passado esse tempo, o vidro-relógio foi pesado novamente. A diferença entre as massas antes e após a secagem em estufa é a quantidade de água presente na amostra.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A região da bacia do rio Atibaia estudada nesse trabalho compreende a chamada Região Metropolitana de Campinas (RMC) desde o ponto de captação de água de Campinas, localizado na cidade de Valinhos, até a Represa Salto Grande, em Americana. Os resultados obtidos durante as quatro campanhas foram divididos em dois, considerando um ciclo hidrológico completo, ou seja, um período referente à seca e outro à estação de chuvas, para facilitar a interpretação dos resultados e observar possíveis tendências desses períodos.

Os três objetivos principais desse trabalho regem a divisão desse capítulo. Dessa forma, primeiro serão mostradas as concentrações encontradas em cada ponto e em cada período, para depois apontar as possíveis fontes emissoras. Por fim, caracterizada as emissões da REPLAN, será discutida a contribuição da refinaria no estoque desses compostos no corpo receptor através da observação das concentrações dos HPA definidos como traçadores da emissão da REPLAN à jusante do seu despejo e através de um método estatístico desenvolvido pela EPA conhecido como FALCON.

Durante o decorrer das quatro campanhas de amostragem não foi possível separar e, consequentemente, quantificar os *surrogates* adicionados nas amostras porque a coluna cromatográfica utilizada naquele momento encontrava-se com baixa eficiência devido ao seu tempo de uso e sucessivos condicionamentos. Esse fato, no entanto, não prejudicou a qualidade analítica dos dados gerados uma vez que os HPA analisados puderam ser quantificados. A figura 4.1 mostra um cromatograma típico dos padrões contendo os 18 HPA analisados enquanto a figura 4.2 mostra um cromatograma típico das compostos, a separação foi muito boa. Somente a separação do criseno e do benzo[a]antraceno (dois picos à direita nos cromatogramas aumentados) e do benzo[k]fluoranteno e do benzo[b]fluoranteno (dois picos à esquerda nos cromatogramas aumentados) não foram totalmente efetuadas. Mesmo apresentando essa deficiência na separação, a quantificação desses compostos foi possível.


Figura 4.1 – Cromatograma típico dos padrões contendo os 18 HPA analisados. A região aumentada mostra a separação dos compostos em destaque.



Figura 4.2 – Cromatograma típico das amostras analisadas. A região aumentada mostra a separação dos compostos em destaque.

A eficiência do processo de extração foi avaliada pela recuperação de três *surrogates* adicionados às matrizes. O composto acenafteno-d10 apresentou uma recuperação de 47%, o compostos fenantreno-d10 uma recuperação de 71% e, por fim, perileno-d12 teve uma recuperação de 76%. As concentrações dos HPA apresentadas nesse capítulo não foram corrigidas pelas recuperações obtidas dos *surrogates*.

4.1 – Avaliação do corpo receptor

A bacia do rio Atibaia é de fundamental importância para a RMC, principalmente para a cidade de Campinas, uma vez que, segundo dados da Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A (SANASA, 2005), 95% da água distribuída à população campineira é oriunda desse corpo aquático. Dessa forma, uma avaliação da situação em que se encontra a bacia do rio Atibaia é de fundamental importância como indicador da qualidade de água captada.

A figura 4.3 mostra o perfil das concentrações médias dos 18 HPA analisados durante o período de seca nos sete pontos amostrais distribuídos ao longo da bacia. Esses valores foram obtidos através da média das concentrações encontradas durante a segunda e terceira campanhas de amostragem realizadas durante o período de seca e estão mostrados na tabela 4.1. No anexo 2 são mostradas as concentrações encontradas para cada uma das campanhas individualmente. A figura 4.3 mostra, para cada um dos 18 HPA, sete colunas que representam as concentrações em cada ponto amostral. Tais colunas estão dispostas na ordem em que o rio flui para melhor visualização de possíveis mudanças nas concentrações dos compostos, tais como diluição ou algum aporte significativo ao longo do rio.

Analisando o perfil das concentrações nessa figura para cada HPA observase que, para a grande maioria dos compostos, o ponto amostral da captação de água de Campinas é o mais impactado havendo, a partir daí, uma diluição das concentrações dos HPA até o ponto amostral da rodovia SP-332, onde há um



Figura 4.3 – Concentração média (μg kg⁻¹ seco) dos 18 HPA analisados e de HPA total no sedimento dos 7 pontos amostrais durante as duas campanhas realizadas no período de seca. A escala para os HPA total encontra-se a direita do gráfico.

Composto	Captação	Anhumas	Atibaia pós Anhumas	50 m antes	Tambaú	SP-332	Represa
Naftaleno	43,6	21,8	30,7	15,5	17,9	27,3	89,3
2-Metilnaftaleno	106,1	64,4	83,2	34,9	53,2	71,2	118,2
1-Metilnaftaleno	58,3	43,8	46,3	21,3	29,1	40,0	69,2
Acenaftileno	14,8	9,3	<lq<sup>1</lq<sup>	7,6	7,8	9,8	26,4
Acenafteno	32,3	17,8	17,0	9,5	9,9	19,2	23,0
Fluoreno	46,6	30,1	32,8	19,2	23,4	27,9	64,3
Fenantreno	200,9	54,4	113,3	68,1	49,8	81,0	104,2
Antraceno	55,4	14,8	34,6	24,8	36,3	32,0	35,3
Fluoranteno	183,9	39,6	134,8	105,2	53,9	100,3	96,1
Pireno	190,4	41,1	136,6	76,7	24,8	99,6	105,8
Benzo[a]antraceno	142,9	24,1	105,3	77,8	36,9	74,9	37,8
Criseno	120,1	32,1	83,5	54,4	31,0	66,1	69,8
Benzo[k]fluoranteno	134,7	30,3	131,5	83,6	72,7	79,5	36,9
Benzo[b]fluoranteno	73,6	30,1	55,8	33,4	19,9	39,7	30,9
Benzo[a]pireno	119,7	20,1	109,5	75,2	33,3	69,1	22,8
Indeno[1,2,3-cd]pireno	146,1	22,0	108,2	63,0	28,8	69,7	37,5
Dibenzo[a,h]antraceno	28,9	<lq< td=""><td>40,2</td><td>22,6</td><td><lq< td=""><td>15,1</td><td>37,9</td></lq<></td></lq<>	40,2	22,6	<lq< td=""><td>15,1</td><td>37,9</td></lq<>	15,1	37,9
Benzo[ghi]perileno	143,1	28,0	98,2	55,0	26,7	64,5	63,4
HPA total	1.841	523,3	1.361	847,4	555,0	986,5	1.069

Tabela 4.1 – Concentração média dos 18 HPA e de HPA total (μg kg⁻¹ seco) no sedimento de cada ponto amostral no período de seca.

Nota: 1 – Composto detectado mas abaixo do limite de quantificação do método.

aumento dessas concentrações, possivelmente causada por um novo aporte oriundo dessa região. Por fim, de forma geral, a concentração dos HPA aumenta ou se mantém estável na represa Salto Grande no período de seca, fato esperado uma vez que nesse ponto há uma grande sedimentação do material particulado em suspensão que é o grande transportador desses compostos (Karickhoff *et alli*, 1979; Means *et alli*, 1980) ao longo da bacia.

Outra informação importante a partir da análise da figura 4.3 é que há um predomínio de alguns HPA, tais como fluoranteno, fenantreno, pireno e 2metilnaftaleno. A tabela 4.1 traz também o valor da soma dos HPA analisados, o qual mostra que os pontos mais impactados por HPA na região estudada são a estação de captação de água de Campinas, o ponto à jusante do aporte do ribeirão Anhumas e a represa Salto Grande com concentrações de 1.841, 1.361 e 1.068 µg kg⁻¹ seco, respectivamente. Por sua vez, os pontos menos impactados por HPA no período de seca foram o ribeirão Anhumas e o sítio Tambaú com concentrações de 523,3 e 555,0 µg kg⁻¹, respectivamente. O sedimento do ribeirão Anhumas apresenta características arenosas na região amostrada o que, segundo Wang *et alli* (2001), diminui a capacidade de adsorção dos HPA ao sedimento uma vez que a matriz apresenta baixa concentração de matéria orgânica. Sendo assim, a concentração de HPA total de 523,3 µg kg⁻¹ seco encontrada nesse ponto é considerada elevada devido à baixa capacidade de adsorção dos HPA nesse sedimento.

A figura 4.4 mostra o perfil das concentrações médias dos 18 HPA em cada um dos sete pontos amostrais ao longo da bacia do rio Atibaia no período de chuvas. Esses valores foram obtidos através das médias das concentrações resultantes da primeira e quarta campanhas de amostragem. Os resultados individuais dessas campanhas encontram-se no anexo 2.

A figura 4.4 apresenta-se com a mesma disposição da figura 4.3, ou seja, a ordem das colunas para cada HPA está de acordo com o curso do rio. Analisando a figura 4.4 nota-se que, de forma geral, a concentração dos HPA vai diminuindo até o ponto amostral localizado 50 m à montante do despejo da REPLAN onde há



Figura 4.4 – Concentração média (μg kg⁻¹ seco) dos 18 HPA analisados e de HPA total no sedimento dos 7 pontos amostrais durante as duas campanhas realizadas no período de chuva. A escala para os HPA total encontra-se a direita do gráfico.

Composto	Captação	Anhumas	Atibaia pós Anhumas	50 m antes	Tambaú	SP-332	Represa
Naftaleno	62,8	50,7	30,9	20,9	21,7	13,0	29,5
2-Metilnaftaleno	108,2	55,3	<lq<sup>1</lq<sup>	15,7	29,2	11,6	<lq< td=""></lq<>
1-Metilnaftaleno	49,4	27,2	<lq< td=""><td>9,3</td><td>16</td><td>7,5</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	9,3	16	7,5	<lq< td=""></lq<>
Acenaftileno	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>7,3</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>7,3</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>7,3</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>7,3</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>7,3</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>7,3</td></lq<>	7,3
Acenafteno	3,3	18,4	8,4	9,3	<lq< td=""><td>7,0</td><td>21,3</td></lq<>	7,0	21,3
Fluoreno	13,2	44,3	22,1	11,0	15,1	16,2	36,7
Fenantreno	51,1	100,5	42,4	64,5	45,3	59,3	61,2
Antraceno	14,8	13,1	<lq< td=""><td>13,4</td><td>12,1</td><td>16,9</td><td>15,2</td></lq<>	13,4	12,1	16,9	15,2
Fluoranteno	35,8	53,9	13,1	105,5	69,5	76,5	27,9
Pireno	37,3	54,0	10,8	103,0	74,4	77,5	33,3
Benzo[a]antraceno	14,3	10,9	<lq< td=""><td>54</td><td>26,6</td><td>58,8</td><td>9,9</td></lq<>	54	26,6	58,8	9,9
Criseno	27,1	40,6	13,1	58,6	39,0	60,1	34,0
Benzo[k]fluoranteno	28,8	23,5	<lq< td=""><td>74,3</td><td>46,2</td><td>51,7</td><td>14,9</td></lq<>	74,3	46,2	51,7	14,9
Benzo[b]fluoranteno	9,6	38,7	11,9	33,0	23,1	31,5	8,7
Benzo[a]pireno	16,9	16,5	<lq< td=""><td>65,6</td><td>35,9</td><td>62,0</td><td>6,3</td></lq<>	65,6	35,9	62,0	6,3
Indeno[1,2,3-cd]pireno	12,9	11,7	<lq< td=""><td>60,2</td><td>38,7</td><td>66,0</td><td>19,3</td></lq<>	60,2	38,7	66,0	19,3
Dibenzo[a,h]antraceno	16,9	18,6	<lq< td=""><td>25,6</td><td>20,8</td><td>25,3</td><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	25,6	20,8	25,3	<lq< td=""></lq<>
Benzo[ghi]perileno	23,2	16,4	<lq< td=""><td>70,5</td><td>40,0</td><td>66,4</td><td>12,3</td></lq<>	70,5	40,0	66,4	12,3
HPA total	526,0	594,6	152,7	794,4	553,6	707,7	338,2

Tabela 4.2 – Concentração média dos 18 HPA e de HPA total (μg kg⁻¹ seco) no sedimento de cada ponto amostral no período de chuva.

Nota: 1 – Composto detectado mas abaixo do limite de quantificação do método.

um aumento da concentração desses compostos. Seguindo o curso do rio, há uma nova diminuição da concentração dos HPA no sítio Tambaú seguido de novo incremento na rodovia SP-332. Por fim, a represa Salto Grande apresenta uma diminuição dessas concentrações.

Novamente, observa-se no período de chuvas a predominância de fluoranteno, fenantreno, pireno e 2-metilnaftaleno no sedimento dos sete pontos amostrais ao longo da bacia do rio Atibaia. Comparando os valores das tabelas 5.1 e 5.2 nota-se uma diminuição das concentrações no período de chuvas devido ao fato de haver uma diminuição da sedimentação de material particulado em suspensão. A tabela 4.2 mostra que os pontos amostrais mais impactados por HPA no período de chuvas foram o ponto localizado 50 m à montante da REPLAN e a SP-332 com concentrações de HPA total de 794,4 e 707,7 µg kg⁻¹ de sedimento seco, respectivamente. Já os pontos menos impactados por HPA nesse período foram o ponto à jusante do aporte do ribeirão Anhumas e a represa Salto Grande com concentrações de 152,7 e 338,2 µg kg⁻¹ de sedimento seco, respectivamente.

Exclusivamente na quarta campanha de amostragem, além da análise do sedimento, o material particulado em suspensão no rio Atibaia em três pontos amostrais da bacia também foi analisado: (a) 50 m à montante da REPLAN, (b) sítio Tambaú e (c) sob a ponte da rodovia SP-332. A figura 4.5 mostra o perfil de concentração dos 18 HPA analisados nessa matriz. A análise conjunta da figura 4.5 e da tabela 4.3, que contém os valores de concentração encontrados no material particulado em suspensão nesses três pontos, mostra que a concentração de HPA total não varia muito nessa matriz entre os pontos 50 m à montante do lançamento da REPLAN e sítio Tambaú, uma vez que o primeiro possui concentração de 572,7 e o segundo 563,5 µg kg⁻¹ seco. Por sua vez, a concentração de HPA total encontrada no ponto da rodovia SP-332 foi de 1.577 µg kg⁻¹ seco de material particulado. Todos os HPA analisados mostraram um incremento em suas concentrações no ponto de coleta da SP-332 quando comparados com o ponto do Tambaú. A figura 4.5 mostra que os HPA



Figura 4.5 – Concentração média dos 18 HPA analisados em 3 pontos amostrais no material particulado em suspensão na 4ª campanha. A escala para os HPA total encontra-se a direita do gráfico.

predominantes sob a ponte da rodovia SP-332 foram fenantreno, acenaftileno, indeno[123-cd]pireno e benzo[ghi]perileno.

Para efeito de comparação das concentrações de HPA total determinadas no sedimento do rio Atibaia, a tabela 4.4 mostra os valores de HPA total em alguns trabalhos encontrados na literatura.

Composto	50 m antes	Tambaú	SP-332
Naftaleno	39,0	46,9	76,0
2-Metilnaftaleno	36,8	52,0	70,5
1-Metilnaftaleno	<lq<sup>1</lq<sup>	17,2	<lq< td=""></lq<>
Acenaftileno	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>177,4</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>177,4</td></lq<>	177,4
Acenafteno	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	<lq< td=""></lq<>
Fluoreno	<lq< td=""><td>10,3</td><td>40,5</td></lq<>	10,3	40,5
Fenantreno	98,4	66,7	163,5
Antraceno	22,1	11,6	52,3
Fluoranteno	56,5	60,2	115,1
Pireno	67,5	70,9	121,0
Benzo[a]antraceno	33,2	24,7	96,7
Criseno	33,6	39,7	68,0
Benzo[k]fluoranteno	59,9	40,0	105,1
Benzo[b]fluoranteno	31,9	21,3	68,0
Benzo[a]pireno	30,0	31,3	73,1
Indeno[1,2,3-cd]pireno	ND ²	23,5	137,6
Dibenzo[a,h]antraceno	ND	14,0	89,4
Benzo[ghi]perileno	63,7	33,2	123,7
HPA total	572,7	563,5	1.578

Tabela 4.3 – Concentração média dos 18 HPA e de HPA total (μg kg⁻¹ seco) em 3 pontos amostrais no material particulado em suspensão da 4ª campanha.

Nota: 1 – Composto detectado, mas abaixo do limite de quantificação do método; 2 – composto não detectado.

Número de HPA analisados	Local	Matriz	Concentração de HPA total (μg kg ⁻¹)	Referência
18	Rio Barigui (PR)	Sedimento de rio	549,9	Meniconi <i>et alli</i> (2002)
16	Rio Gao-ping (Taiwan)	Sedimento de rio	1.414 – 1.488	Doong e Lin (2004)
17	Santos (SP)	Sedimento marinho	80 - 42.390	Nishigima <i>et alli</i> (2001)
16	Santos (SP)	Sedimento marinho	79,6 – 15.389	Medeiros e Bícego (2004a)
16	São Sebastião (SP)	Sedimento marinho	20,4 - 200,3	Medeiros e Bícego (2004b)
14	Mar Mediterrâneo	Sedimento marinho	1.600 - 48.090	Benlahcen <i>et alli</i> (1997)
16	Lago Michigan (EUA)	Sedimento lacustre	<50 – 16.900	Kannan <i>et alli</i> (2005)
24	Baía de Todos os Santos (BA)	Sedimento marinho	96 – 777	Martins <i>et alli</i> (2005)
15	Reservatório de Rasgão (SP)	Sedimento de rio	2.868 - 3.344	Almeida (2003)
18	Rio Atibaia (SP)	Sedimento de rio	152,7 – 1.841	Este trabalho

 Tabela 4.4 – Concentrações de HPA total encontradas em diversos estudos realizados.

A tabela 4.4 mostra que a concentração de HPA total no sedimento do rio Atibaia está muito abaixo das concentrações encontradas em áreas impactadas, como por exemplo, a região do porto da cidade de Santos (Nishigima *et alli*, 2001) ou a região costeira próxima à cidade de Toulon, na França (Benlahcen *et alli*, 1997). Comparando-se com os estudos realizados no Brasil, o sedimento do rio Atibaia apresenta concentrações próximas das encontradas em São Sebastião (SP), na Baía de Todos os Santos (BA) e do reservatório de Rasgão, localizado no rio Tietê (SP) só tendo concentração menor que o porto da cidade de Santos.

Os HPA não são uma classe de compostos regulados pelos órgãos ambientais brasileiros, com exceção do benzo[a]pireno que tem sua concentração regulada pela portaria 518/2004 do Ministério da Saúde em 0,7 μ g L⁻¹, portaria essa que versa sobre a potabilidade da água destinada ao consumo humano (Brasil et alli, 2005). No entanto, a agência canadense de proteção ambiental (Canadian Council of Ministers of the Environment) estipulou valores probabilísticos que servem como valores de referência de concentração de várias substâncias em diferentes matrizes ambientais. Dois parâmetros são muito difundidos na análise de sedimentos: o PEL (do inglês, Probable Effect Level) e o TEL (do inglês, *Threshold Effect Level*). Ambos parâmetros foram gerados através da combinação entre dados químicos e seus efeitos na comunidade biológica. O PEL foi calculado como a média geométrica de 50% da concentração dos dados de efeito tóxico e 85% da concentração dos dados de efeito não tóxico. O TEL foi calculado como a média geométrica da fração inferior de 15% da concentração dos dados de efeito tóxico e da fração de 50% da concentração dos dados de efeito não tóxico (Almeida, 2003). Para HPA total em sedimento, os valores estipulados para o PEL e TEL são, respectivamente, 16.770,4 µg kg⁻¹ de peso seco e 1.684,06 µg kg⁻¹ de peso seco (NOAA, 1999). Esses valores servem somente como balizadores já que são valores probabilísticos e não determinísticos.

Comparando os valores mostrados nas tabelas 4.1 e 4.2 com os valores de TEL e PEL observa-se que somente o ponto amostral localizado na captação de água de Campinas no período de seca apresentou concentração de HPA total

acima de TEL. Todos os outros pontos amostrais apresentaram concentrações menores que esses balizadores tanto no período de seca quanto no período de chuva.

4.2 – Identificação das possíveis fontes

A partir do levantamento do perfil dos HPA encontrado na bacia do rio Atibaia foi possível inferir sobre a origem desses compostos no corpo receptor. Foram utilizados dois métodos para se tentar determinar as fontes emissoras dos HPA: (1) um método baseado na comparação direta dos HPA predominantes no sedimento dos pontos amostrais e (2) outro método baseado nas razões entre as concentrações dos isômeros de HPA.

As figuras 4.1 e 4.2 assim como as tabelas 4.1 e 4.2 mostram o predomínio de fluoranteno, fenantreno, pireno nos períodos de seca e de chuva nos pontos amostrais ao longo da bacia em estudo e altas concentrações de 2-metilnaftaleno nas amostras de sedimento dos pontos amostrais da captação de água de Campinas e no ribeirão Anhumas. Stevens *et alli* (2003), em estudo realizado no Reino Unido, mostraram que os HPA com maiores concentrações no esgoto daquela região são 2-metilnaftaleno e fenantreno. Blanchard *et alli* (2004) mostraram que há a predominância de fluoranteno, pireno e fenantreno no esgoto da cidade de Paris, França. Esses mesmos três compostos também predominam no esgoto de cidades espanholas e na cidade do Porto, Portugal, segundo Pérez *et alli* (2001). A partir desses estudos e dos resultados obtidos nos pontos amostrais ao longo da bacia durante o desenvolvimento desse projeto fica evidente o elevado grau de contaminação da bacia do rio Atibaia por HPA oriundo do esgoto das cidades dessa região, mesmo durante a estação de chuvas, quando há uma diluição desse tipo de aporte.

A presença de esgoto no rio Atibaia não é uma novidade apontada por este trabalho. Dados do Comitê das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí (CBH-PCJ, 1999) já apontavam o esgoto doméstico e industrial das cidades da RMC como a principal fonte de contaminação da bacia do Rio Atibaia.

Naquela época, o Rio Atibaia apresentava-se continuamente fora dos padrões estipulados para sua classificação como corpo aquático de classe 2 segundo a antiga Resolução CONAMA 20/86 devido aos elevados valores de coli-fecal, fosfato total e alguns metais.

Um dos pontos mais impactados pelos HPA foi o localizado na estação de captação de água de Campinas. Esse ponto localiza-se cerca de 1.000 m à jusante da afluência do ribeirão Pinheiros no Rio Atibaia. Esse ribeirão é o corpo receptor do esgoto doméstico oriundo dos municípios de Valinhos e Vinhedo. O Relatório de Águas Interiores da Cetesb de 2005 (Cetesb, 2006) mostra que somente 53% da carga orgânica poluidora dessas cidades é tratada. O restante atinge o ribeirão Pinheiros e, consequentemente, o Rio Atibaia na forma *in natura*.

A origem dos HPA em esgoto é um assunto pouco discutido na literatura científica. A maioria dos trabalhos envolvendo esse assunto é relacionada com a concentração de HPA no lodo ou no sobrenadante das estações de tratamento de esgoto, como os citados no parágrafo anterior, ou sobre processos de degradação (Doong e Lei, 2003; Bernal-Matinez et alli, 2005; Chang et alli; 2003), no entanto, trabalhos que tratem da origem dos HPA no esgoto constituem-se como uma lacuna nesse assunto. Wlodarczyk-Makula e Wisniowska (2004) mostraram as mudanças ocorridas na concentração total e no perfil dos HPA durante um processo de tratamento biológico de esgoto realizado em escala de laboratório. Esse trabalho aponta um aumento na concentração final de HPA total tanto no lodo quanto no sobrenadante após um período de 14 ou 21 dias de tratamento. Ainda apontam que após seis dias de tratamento a concentração de HPA total praticamente triplica, principalmente os HPA com dois, três e quatro anéis aromáticos, provavelmente devido à hidrólise da matéria orgânica que então libera os HPA adsorvidos para o lodo e sobrenadante. Conclui-se, deste modo, que há um possível aumento da concentração dos HPA durante os processos de tratamento de esgoto.

A figura 4.5 mostra um grande aumento da concentração de todos os HPA no ponto amostral da rodovia SP-332 no material particulado em suspensão, principalmente dos chamados HPA de alta massa molar que são aqueles que

possuem quatro ou mais anéis aromáticos em sua estrutura. Nota-se que há uma mudança significativa no perfil de concentração dos HPA sendo que os maiores incrementos registrados foram para o acenaftileno, indeno[123-cd]pireno, dibenzo[ah]antraceno e benzo[ghi]perileno. Khalili *et alli* (1995) apontaram que, em geral, dentre os HPA com maiores concentrações nas emissões de fontes móveis estão acenaftileno e fenantreno. Em estudo realizado com caminhões a diesel, Shah *et alli* (2005) demonstraram que há predominância de naftaleno, pireno, fenantreno, fluoranteno e fluoreno na emissão desse tipo de motor durante as quatro fases de funcionamento estudadas (partida fria, trânsito pesado, trânsito livre e trânsito médio).

Nota-se, na figura 4.5, que esses compostos também tiveram um aumento na sua concentração no ponto da SP-332. Segundo Rogge *et alli* (1993), as emissões de HPA de veículos leves movidos a gasolina com catalisador e sem esse dispositivo não apresentam mudanças no perfil emitido, sendo que os compostos presentes em maior concentração são metilfenantreno/antraceno e metilfluoranteno/pireno. Considerando os 18 compostos estudados na bacia do rio Atibaia, os HPA predominantes no tipo de emissão em questão são benzo[ghi]perileno, pireno e benzo[a]pireno.

Existem ainda algumas outras fontes de HPA relacionadas com rodovias. Van Metre *et alli* (2000) apontam a existência de HPA oriundos de pneus, asfalto e de óleo automotivo. Além disso, Gu *et alli* (2003) afirmam que a contribuição do material particulado arrastado de uma rodovia chega a 86% do estoque total de HPA no rio Black, EUA. Considerando todos os aspectos discutidos anteriormente, pode-se inferir que o aumento na concentração dos HPA observado no material particulado em suspensão no ponto amostral localizado sob a ponte da rodovia SP-332 está relacionado com emissões automotivas, tanto de veículos leves como de caminhões. É possível, ainda, que haja um aporte de resíduos da auto-estrada, tais como partículas de asfalto e de pneus.

Um método muito difundido na literatura para identificar as possíveis fontes emissoras dos HPA é o cálculo das razões entre os compostos isômeros (Bourotte *et alli*, 2005; Grabe e Barron, 2004; Ricking e Schulz, 2002; Stout *et alli*, 2001;

Tolosa *et alli*, 2004). Provavelmente, o primeiro trabalho a utilizar essa técnica para diferenciar as fontes emissoras foi o desenvolvido por Lake *et alli* (1979). Eles calcularam a razão entre as concentrações de fenantreno e antraceno para algumas formas de emissão e relacionaram as razões obtidas com as encontradas no sedimento de Narragansett Bay, Rhode Island, EUA. Yunker *et alli* (2002) apresentaram um embasamento teórico sobre essa técnica mostrando que a origem dos HPA está relacionada com a estabilidade termodinâmica dos isômeros. Cálculos teóricos aliados a observações experimentais indicaram que os HPA de origem petrogênica são termodinamicamente mais estáveis que os HPA de origem pirogênica.

Neste trabalho foram utilizadas quatro dessas razões para tentar avaliar a procedência dos HPA encontrados na bacia do rio Atibaia. A primeira utilizada foi a concentração de antraceno dividida pela soma das concentrações de antraceno e fenantreno (isômeros de massa 178 u) cuja abreviação é [An/(178)]. A segunda foi a concentração de fluoranteno dividida pela soma das concentrações de fluoranteno e pireno [FI/(202)]. A terceira foi a concentração de benzo[a]antraceno dividida pela soma das concentrações de benzo[a]antraceno e criseno [BaA/(228)]. E a última foi a concentração de indeno[123-cd]pireno dividida pela soma das concentrações de indeno[123-cd]pireno dividida pela soma das concentrações de indeno[124-cd]pireno dividida pela soma das concentrações de indeno[123-cd]pireno dividida pela soma das concentrações de indeno[123-cd]pireno dividida pela soma das concentrações de indeno[124-cd]pireno e benzo[ghi]perileno [IP/(IP+Bghi].

A figura 4.6 mostra três gráficos em que os valores dessas razões são cruzados entre si para melhor visualização das possíveis fontes emissoras. O ponto amostral localizado no rio Atibaia logo após o aporte do ribeirão Anhumas apresentou origem petrogênica dos HPA segundo essa classificação. Os HPA presentes nas amostras de sedimento do rio Atibaia nos pontos amostrais da captação, 50 m a montante do despejo da REPLAN e da rodovia SP-332 bem como o material particulado em suspensão do Tambaú e da rodovia SP-332 foram classificados como sendo de origem pirogênica. No entanto, em alguns pontos é possível notar a inconsistência existente no uso dessas razões para inferir sobre a procedência da contaminação por HPA. Por exemplo, o material particulado em suspensão do ponto amostral localizado cerca de 50 m à montante do despejo da



Figura 4.6 – Gráficos cruzados das razões entre HPA. A) An/(178) vs. Fl/(202); B) IP/(IP+Bghi) vs. Fl/(202); C) BaA/(228) vs. Fl/(202).

REPLAN apresentou HPA de origem petrogênica pela razão [IP/(IP+Bghi] e origem pirogênica pelas demais. Os HPA presente no sedimento da represa Salto Grande foram classificados como petrogênicos pela razão FI/(202) e como pirogênicos ou oriundos de fontes mistas pelas demais razões.

Um fator importante a ser questionado nesse ponto é o fato de que o perfil dos HPA emitido por uma fonte pode sofrer qualquer tipo de alteração até o momento da análise devido a, por exemplo, processos fotodegradatórios ou biodegradatórios. Em trabalho recente, Zhang *et alli* (2005) questionam o uso das razões sem nenhum tipo de fator de correção como indicador das fontes. Eles apontam, por exemplo, que a razão envolvendo os isômeros de massa 178 u em solos sofre influência da pressão de vapor e da fugacidade dos compostos e da fração de volume ar/sólido. Sendo assim, o uso das razões entre os isômeros como método de determinação da origem dos HPA em determinada matriz deve ser realizado com cautela já que amostras ambientais são, geralmente, constituídas por matrizes complexas que recebem impacto de diversas fontes contaminadoras e estão sujeitas a todos os tipos de intemperismos capazes de modificar o perfil de contaminação existente.

4.3 – Caracterização das emissões da REPLAN

Levando-se em consideração o terceiro objetivo proposto do projeto, ou seja, verificar o impacto da REPLAN no estoque de HPA na bacia do rio Atibaia, fez-se necessário construir um inventário detalhado das emissões da refinaria de tal forma que fosse possível caracterizar essa fonte emissora. Isso foi realizado através da análise do sedimento e da água da lagoa de estabilização da ETDI, do efluente líquido do canal de despejo da REPLAN, no qual foram analisados o material particulado em suspensão e a fase aquosa, bem como do material particulado atmosférico coletado na ETDI. A tabela 4.6 mostra as concentrações médias encontrados para cada tipo de emissão da refinaria. A figura 4.7 mostra concentração média dos 18 HPA no material particulado atmosférico durante as quatro campanhas de amostragem.

A figura 4.7 mostra que há predominância dos HPA de alta massa molar na emissão atmosférica da REPLAN os quais, segundo Ricking *et alli* (2002), são indicadores de fontes pirogênicas. A concentração total de HPA emitida é, em média, de 55.696 μ g kg⁻¹ de material particulado com predominância de benzo[ghi]perileno, benzo[k]fluoranteno e indeno[123-cd]pireno, com concentrações de 9.793, 7.593 e 6.652 μ g kg⁻¹ de material particulado, em média. Para efeito de comparação com outros estudos, essa concentração foi transformada para concentração de HPA total no volume de ar amostrado, como mostra a equação 4.1, na qual C_{HPA} é a concentração de HPA na unidade descrita entre os parênteses e C_{PTS} é a concentração de material particulado atmosférico coletado.

$$C_{HPA}(\mu g m^{-3}) = C_{HPA}(\mu g k g^{-1}) \times C_{PTS}(k g m^{-3})$$
 [equação 4.1]



Figura 4.7 – Concentração média (µg kg⁻¹ seco) dos 18 HPA analisados no material particulado atmosférico (PTS) nas quatro campanhas.

Como $C_{HPA}(\mu g \text{ kg}^{-1})$ apresenta valor de 55.696 e $C_{PTS}(\text{kg m}^{-3})$, valor de 104x10⁻⁹, a equação 4.1 fornece um valor de 5,80x10⁻³ $\mu g \text{ m}^{-3}$, ou seja, 5,80 ng m⁻³. Esse valor mostra-se relativamente baixo quando comparado com outros

estudos da literatura que encontraram concentrações de HPA total de 49,5 ng m⁻³ em áreas urbanas de Massachusetts, EUA (Allen *et alli*, 1996) e 109 ng m⁻³ em Seul, Coréia do Sul (Bae *et alli*, 2002). O valor de 5,80 ng m⁻³ encontrado nesse trabalho é compatível com os valores de 1,90-4,96 ng m⁻³ encontrados em Munique, Alemanha (Schauer *et alli*, 2003) ou com o valor de 4,37 ng m⁻³ encontrado em Birmingham, Inglaterra (Smith e Harrisson, 1996).

A tabela 4.5 mostra as condições meteorológicas dos dias em que foram coletadas as amostras de material particulado atmosférico. Nota-se que em somente dois dias houve uma direção predominante dos ventos, no caso, sudeste. Ao observar a figura 4.8, nota-se que as torres da refinaria encontram-se a noroeste da ETDI, local onde estava localizado o amostrador Hi-Vol. Para que o material particulado atmosférico coletado fosse representativo da emissão da refinaria, a direção predominante dos ventos deveria ser, então, noroeste. No entanto, a tabela 4.5 mostra que os ventos nessa direção foram praticamente desprezíveis (dados em negrito na coluna mais escura da tabela 4.5) tornando os dados relativos a emissão atmosférica sem representatividade em um contexto da avaliação da contribuição da REPLAN.



Figura 4.8 – Imagem de satélite da REPLAN.

	Velocida	ade (km/h)				Dire	ção (dos ve	ntos		
Data	Média	Máxima	Ν	NE	Ε	SE	S	SW	W	NW	Calmaria
11/02/04	8,4	26,3	1	4	15	65	13	1	1	0	0
18/02/04	6,3	18,6	11	18	19	16	10	11	6	7	0
18/05/04	5,0	20,9	9	26	20	23	7	3	3	10	0
08/06/04	7,1	23,5	18	25	25	18	2	0	1	11	0
06/09/04	6,0	20,3	3	23	34	17	9	9	3	2	0
21/09/04	7,7	25,9	21	41	15	11	2	1	2	8	0
13/12/04	7,1	25,2	0	1	11	26	28	26	7	1	0
21/12/04	9,9	30,9	0	5	14	57	24	0	0	0	0

Tabela 4.5 – Velocidades média, máxima e direção dos ventos nas datas da coleta do filtro do Hi-Vol.

A tabela 4.6 mostra que a concentração de HPA total na água da lagoa de estabilização foi, em média, de 1,49 μ g L⁻¹. Os HPA predominantes foram benzo[k]fluoranteno, benzo[a]antraceno e benzo[ghi]perileno com concentrações de 0,23, 0,19 e 0,14 μ g L⁻¹, respectivamente. Nota-se que os compostos com maior solubilidade em água, ou seja, com menor massa molar não foram os que apresentaram as maiores concentrações. Como as amostras não foram filtradas antes do processo de extração líquido-líquido, é possível que os HPA predominantes estivessem adsorvidos ao material particulado em suspensão da lagoa de estabilização.

A figura 4.9 mostra a concentração média dos 18 HPA no sedimento da lagoa de estabilização da ETDI. A análise conjunta da figura 4.9 e da tabela 4.6 mostra que o sedimento da lagoa de estabilização apresenta elevadas concentrações de todos os HPA, sendo que predominam pireno, criseno, benzo[a]pireno e benzo[ghi]perileno com concentrações médias de 28.009, 32.067, 17.862 e 16.633 µg kg⁻¹ seco, respectivamente. A concentração total média dos 18 HPA analisados é de 182.757 µg kg⁻¹ de sedimento seco, muito acima das já mencionadas concentrações de HPA em regiões impactadas (tabela

4.4). Esse valor encontrado está aproximadamente 11 vezes acima do valor de PEL estipulado pela NOAA.

Composto	MP ¹	Dissolvido	Sedimento	Dissolvido	MP no
Composto	atmosférico	na lagoa²	da lagoa	no canal ²	canal
Naftaleno	1.027	0,04	2.244	<lq<sup>3</lq<sup>	<lq< td=""></lq<>
2-Metilnaftaleno	3.127	0,05	8.080	<lq< td=""><td>1.477</td></lq<>	1.477
1-Metilnaftaleno	1.514	0,04	5.328	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	<lq< td=""></lq<>
Acenaftileno	974,3	0,04	2.117	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	<lq< td=""></lq<>
Acenafteno	494,9	0,06	5.433	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	<lq< td=""></lq<>
Fluoreno	894,8	0,06	4.255	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	<lq< td=""></lq<>
Fenantreno	2.623	0,04	12.772	<lq< td=""><td>3.023</td></lq<>	3.023
Antraceno	1.239	0,08	4.688	0,07	1.826
Fluoranteno	2.387	0,05	4.786	<lq< td=""><td>1.457</td></lq<>	1.457
Pireno	3.164	0,04	28.009	<lq< td=""><td>1.647</td></lq<>	1.647
Benzo[a]antraceno	2.551	0,19	8.714	ND^4	2.402
Criseno	3.356	0,13	32.067	ND	1.321
Benzo[k]fluoranteno	7.593	0,23	10.796	ND	2.430
Benzo[b]fluoranteno	2.432	0,02	4.273	ND	1.889
Benzo[a]pireno	3.890	0,06	17.862	0,06	1.620
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6.652	0,11	8.394	ND	4.310
Dibenzo[a,h]antraceno	1.984	0,11	6.308	ND	3.340
Benzo[ghi]perileno	9.793	0,14	16.633	ND	3.426
HPA total	55.696	1,49	182.759	0,13	30.168

Tabela 4.6 – Concentração média dos 18 HPA e de HPA total (μg kg⁻¹ seco) nos compartimentos emissores da REPLAN.

Nota: 1 – Material particulado; 2 – Concentração em μ g L⁻¹; 3 – Composto detectado mas abaixo do limite de quantificação do método; 4 – composto não detectado.



Figura 4.9 – Concentração média (µg kg⁻¹ seco) dos 18 HPA analisados no sedimento da lagoa de estabilização nas 4 campanhas.

A figura 4.10 mostra o perfil de emissão dos 18 HPA analisados no material particulado em suspensão presente no efluente do canal de despejo. A análise da figura 4.10 mostra que há um predomínio dos HPA de alta massa molar. Os compostos indeno[123-cd]pireno, dibenzo[ah]antraceno e benzo[ghi]perileno são os que apresentam maior concentração no material particulado em suspensão do efluente líquido da REPLAN, com valores de 4.310, 3.340 e 3.426 μ g kg⁻¹ seco respectivamente, conforme a tabela 4.6. Essa mesma tabela mostra os valores encontrados na água filtrada do canal de despejo. Observa-se que somente dois compostos, antraceno e benzo[a]pireno, puderam ser quantificados. A concentração de antraceno dissolvido na fase aquosa do efluente líquido da REPLAN foi de 0,07 μ g L⁻¹ e de benzo[a]pireno foi de 0,06 μ g L⁻¹. Apesar da baixa concentração, a presença de benzo[a]pireno denota extrema atenção já que ele é classificado como um composto da classe 2A pela *International Agency for Research on Cancer* (IARC, 2004), que é uma classe dos compostos que provavelmente causam câncer em seres humanos.



Figura 4.10 – Concentração (μg kg⁻¹ de sedimento seco) dos 18 HPA analisados no material particulado em suspensão do canal de despejo.

Comparando-se as figuras 4.9 e 4.10 observa-se que não há uma relação direta entre o perfil dos HPA encontrados no sedimento da lagoa de estabilização e no material particulado em suspensão do canal de despejo. Aparentemente, esse é um fato contraditório uma vez que o material particulado gerado na lagoa e que atinge o canal é oriundo dos processos anaeróbios do lodo da lagoa. Tais processos liberam bolhas de gases que ressuspendem partículas do lodo que acabam sendo carregadas, atingindo o canal. No entanto, a aparente discrepância entre os perfis possa ser explicada pelas diferenças existentes nas propriedades físico-químicas dos compostos, tal como a solubilidade.

A partir dos dados obtidos foi possível calcular a quantidade de HPA total emitida pela REPLAN. As equações 4.2 a 4.4 mostram como o aporte diário foi calculado. A equação 4.2 mostra o cálculo da concentração de HPA presente no canal de despejo adsorvido no material particulado em relação ao volume de água. Nela, $C_{HPA/MP}$ significa a concentração de HPA no material particulado na unidade descrita entre parênteses e C_{MPS} é a concentração de material particulado em suspensão no canal de despejo.

$$C_{HPA/MP}(\mu g L^{-1}) = C_{HPA/MP}(\mu g k g^{-1}) \times C_{MPS}(k g L^{-1})$$
 [equação 4.2]

O valor obtido de C_{MPS} foi 12,7x10⁻⁶ e, pela tabela 4.6, o valor de $C_{HPA/MP}(\mu g kg^{-1})$ foi 30.168, resultando em $C_{HPA/MP}(\mu g L^{-1})$ igual a 0,3831. A partir desse valor foi possível calcular a quantidade total de HPA emitida pela REPLAN seguindo a equação 4.3, na qual $C_{HPA/DISS}$ é a concentração de HPA dissolvida na fase aquosa do canal e C_{HPA} é a concentração total de HPA no canal (fase aquosa e material particulado).

$$C_{HPA}(\mu g L^{-1}) = C_{HPA/MP}(\mu g L^{-1}) + C_{HPA/DISS}(\mu g L^{-1})$$
 [equação 4.3]

A partir do valor obtido da equação 4.2 para $C_{HPA/MP}(\mu g L^{-1})$ e do valor 0,13 fornecido pela tabela 4.6 para $C_{HPA/DISS}(\mu g L^{-1})$ tem-se que a concentração total de HPA emitido pela refinaria é 0,5131 $\mu g L^{-1}$. Finalmente, a equação 4.4 mostra o aporte total em função do tempo decorrido, na qual V_{CANAL} é a vazão do canal e A é o aporte calculado de HPA no corpo receptor.

A (
$$\mu$$
g h⁻¹) = C_{HPA}(μ g L⁻¹) x V_{CANAL}(L h⁻¹) [equação 4.4]

O valor da vazão do canal fornecido pela REPLAN foi de 530 m³ h⁻¹, ou seja, 530.000 L h⁻¹. Logo, o aporte de HPA é de 271.961 μ g h⁻¹ ou de 6,5 g dia⁻¹. Foi calculada também a forma como os HPA emitidos pela REPLAN via canal de despejo atingem o corpo receptor. A figura 4.11 mostra que 75% dos HPA emitidos pela REPLAN por meio do seu efluente líquido atingem o corpo receptor através do material particulado em suspensão enquanto que 25% chegam ao rio Atibaia dissolvidos na fase aquosa. Nota-se claramente, por meio desse resultado, a tendência desses compostos de se adsorverem ao material particulado em suspensão fazendo dessa matriz o principal meio de aporte no corpo receptor.





Obtido o *fingerprint* da emissão da REPLAN, partiu-se para inferir sobre o possível impacto da refinaria sobre o corpo receptor. Para isso foram selecionados os traçadores da emissão da REPLAN, ou seja, os compostos que apresentaram maior concentração no material particulado do canal de despejo. Foram escolhidos indeno[123-cd]pireno, dibenzo[ah]antraceno e benzo[ghi]perileno segundo as concentrações dos HPA no material particulado em suspensão do canal de despejo (tabela 4.6).

Observando a figura 4.5, que mostra o perfil de concentração dos HPA no material particulado em suspensão em 3 pontos amostrais do rio Atibaia na quarta campanha de amostragem, com relação a esses compostos nota-se que há o aparecimento de indeno[123-cd]pireno e de dibenzo[ah]antraceno no material particulado em suspensão do ponto de coleta do Tambaú, que se localiza imediatamente à jusante do despejo da refinaria. No entanto, a concentração de benzo[ghi]perileno decresce entre os pontos à montante e à jusante do despejo. Esse fato impossibilita a segregação da contribuição da REPLAN no estoque de HPA no rio Atibaia.

Nesse contexto de segregação da contribuição de uma fonte emissora deve-se considerar o fato de que o *fingerprint* inicial emitido pode sofrer várias modificações até a tentativa de sua segregação. Os HPA podem ser

fotodegradados, como mostram vários trabalhos encontrados na literatura. Além disso, as taxas de fotodegradação são diferentes para cada HPA, como mostraram Fasnacht e Blough (2002). Nesse trabalho, os autores mostraram que benzo[a]pireno e benzo[a]antraceno apresentam fotodegradação muito mais rápida do que fluoreno e fluoranteno.. Novamente Fasnacht e Blough (2003) mostraram que a fotodegradação dos HPA é dependente da concentração de O₂ dissolvido presente no meio que, de acordo com Yu (2002), transforma os HPA em compostos oxigenados mais solúveis em água, geralmente, compostos da classe das quinonas. Tais constatações remetem a um cenário em que uma possível mudança do perfil de HPA emitido devido à fotodegradação é perfeitamente verossímil.

Uma outra tentativa de segregação da contribuição da REPLAN no estoque de HPA no rio Atibaia foi realizada através de um método estatístico desenvolvido pela EPA chamado FALCON (do inglês, *Fingerprint Analysis of Leachate Contaminants*). Por definição, o FALCON é um procedimento que combina dados de duas ou mais medidas para criar uma razão distinta ou uma assinatura química usada para caracterizar uma pluma contaminada de uma fonte em particular (EPA, 2004). Esse método consiste em 6 etapas distintas de tratamento dos dados até a conclusão final sobre a contaminação da fonte que está sendo investigada.

A primeira etapa consiste em uma revisão geral dos dados obtidos para avaliar o tipo e a quantidade de informação disponível, enquanto que a segunda etapa caracteriza-se pela seleção dos parâmetros a serem usados na obtenção do *fingerprint*. A terceira fase do FALCON consiste na normalização dos parâmetros escolhidos. Já na quarta etapa é preparada uma visualização gráfica do *fingerprint*, geralmente na forma de histogramas. Na quinta etapa é realizada uma avaliação estatística do padrão do *fingerprint* obtido. E, finalmente, a sexta etapa caracteriza-se pela comparação do padrão do *fingerprint* com as amostras de interesse.

Seguindo as etapas expostas anteriormente, foram escolhidos os 18 HPA analisados para se obter o *fingerprint* das emissões da REPLAN. A tentativa de segregação da contribuição da REPLAN foi realizada com o sedimento da lagoa

de estabilização, uma vez que para essa matriz existiam quatro campanhas realizadas enquanto que para o material particulado em suspensão havia somente uma campanha, fato que impossibilita qualquer tipo de tratamento estatístico. As concentrações obtidas para cada HPA durante as quatro campanhas de amostragem utilizadas, e mostradas no anexo 2, foram normalizadas pelo valor da concentração de HPA total em cada campanha. Os valores obtidos encontram-se na tabela 4.7. Os compostos que apresentavam concentração abaixo do limite de quantificação do método ou que não foram detectados tiveram como concentração o valor de metade do valor do limite de quantificação, ou seja, 0,025 mg L⁻¹ no extrato. Essa concentração foi calculada para as massas extraídas e a concentração obtida foi normalizada. Tais concentrações são mostradas em destaque na tabela 4.7.

Para verificar a concordância dos valores entre as diversas campanhas foi calculado o coeficiente de regressão entre elas, mostrados na tabela 4.8. A primeira campanha de amostragem mostra baixa correlação com as demais devido ao fato de ter apresentado 4 compostos (2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, antraceno e dibenzo[ah]antraceno) com concentração abaixo do limite de quantificação do método utilizado, tornando-a estatisticamente diferente e impossibilitando seu uso para a obtenção do *fingerprint*. Sendo assim, o coeficiente de correlação médio entre as 3 campanhas estipuladas é, de acordo com os valores presentes na tabela 4.8, de 0,9289.

A partir dos valores presentes na tabela 4.7 plotou-se o gráfico do *fingerprint* do sedimento da lagoa de estabilização da REPLAN, mostrado na figura 4.12. Nota-se claramente a predominância de pireno, criseno e benzo[a]pireno nesse lodo.

Obtido o *fingerprint* do lodo da lagoa de estabilização da ETDI da REPLAN foi possível compará-lo com os pontos amostrais de interesse: (1) 50 m à montante do despejo, (2) sítio Tambaú e (3) sob a ponte da rodovia SP-332. Para a realização de tal comparação foi necessário normalizar as concentrações dos pontos amostrais e realizar uma regressão de cada ponto com o *fingerprint*. A figura 4.13 mostra uma comparação gráfica entre os pontos amostrais e a lagoa

de estabilização enquanto que a tabela 4.9 mostra os coeficientes de correlação obtidos.

	,	•		
Composto	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3	Campanha 4
Naftaleno	0,009628	0,012257	0,019419	0,010000
2-Metilnaftaleno	0,001822	0,052467	0,055564	0,025890
1-Metilnaftaleno	0,001822	0,032549	0,037916	0,019089
Acenaftileno	0,013299	0,001512	0,020133	0,005674
Acenafteno	0,034588	0,027021	0,033917	0,028354
Fluoreno	0,012431	0,029251	0,032777	0,021280
Fenantreno	0,046596	0,074048	0,083748	0,091334
Antraceno	0,001822	0,026969	0,041343	0,010500
Fluoranteno	0,027568	0,024097	0,034535	0,023111
Pireno	0,110124	0,157029	0,150036	0,237015
Benzo[a]antraceno	0,059982	0,046979	0,052047	0,035913
Criseno	0,228586	0,157298	0,147376	0,198286
Benzo[k]fluoranteno	0,061749	0,066920	0,060066	0,051796
Benzo[b]fluoranteno	0,040096	0,015667	0,027953	0,012839
Benzo[a]pireno	0,071215	0,128555	0,085391	0,113416
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,077937	0,040692	0,039829	0,026743
Dibenzo[a,h]antraceno	0,001822	0,040020	0,032957	0,033692
Benzo[ghi]perileno	0,198915	0,066668	0,044995	0,055068

Tabela 4.7 – Concentrações dos HPA normalizadas para o sedimento da lagoa de estabilização em cada campanha.

Nota: Os números em destaque representam os compostos que apresentaram concentração inferior ao limite de quantificação do método.

Tabela 4.8 – Coeficientes de regressão da comparação dos padrões obtidos para cada uma das campanhas.

	Campanha 2	Campanha 3	Campanha 4
Campanha 1	0,4929	0,4234	0,4544
Campanha 2		0,9211	0,9140
Campanha 3			0,9517



Figura 4.12 – Concentrações normalizadas representando o *fingerprint* do sedimento da lagoa de estabilização.

Na figura 4.13, o *fingerprint* da REPLAN está representado pelo gráfico em forma de área enquanto que as colunas representam os pontos amostrais comparados. O gráfico de área mostra a predominância de pireno, criseno e benzo[a]pireno na emissão líquida da refinaria. Comparando-se o *fingerprint* com os gráficos em colunas, que mostram, em geral, a predominância de fluoranteno, fenantreno e benzo[k]fluoranteno, nota-se que não há uma relação direta entre o padrão obtido para o *fingerprint* e o encontrado nos pontos amostrais selecionados. Além da comparação desses compostos, nota-se que a concentração relativa dos HPA naftaleno e indeno[123-cd]pireno são maiores nos pontos amostrais em relação ao *fingerprint*. A figura 4.13 mostra também que não

há uma diferença nítida entre os pontos situados à jusante do lançamento da efluente da REPLAN com o ponto localizado 50 m à montante desse aporte, impossibilitando a visualização de um aporte significativo do efluente da refinaria. A comparação matemática dos padrões mostrada na tabela 4.9 através dos valores dos coeficientes de correlação também indica pouca relação entre os HPA presentes nos pontos amostrais e no lodo da lagoa de estabilização.

os pontos amostrais.								
	50m	50m	Tambaú	Tambaú	SP 332	SP 332		
		ah ala		ohoio		ahaia		
	seca	cneia	seca	cheia	Seca	cheia		

Tabela 4.9 – Coeficientes de regressão obtidos na comparação do *fingerprint* com os pontos amostrais.



Figura 4.13 – Comparação do *fingerprint* da lagoa de estabilização com os pontos amostrais.

Vale ressaltar que o procedimento estatístico descrito nessa parte do trabalho foi desenvolvido partindo-se da hipótese de que o efluente líquido da REPLAN é a fonte emissora majoritária de HPA para a bacia em estudo. Não foram levadas em consideração as possibilidades de deposição atmosférica, no leito do rio Atibaia, do material particulado atmosférico emitido pela refinaria nem o aporte desse material particulado pelo deflúvio oriundo das precipitações. Caso tais possibilidades tivessem sido consideradas, um outro *fingerprint* das emissões seria obtido e, com isso, uma nova análise estatística deveria ser realizada com a finalidade de se comparar o novo *fingerprint* com o perfil dos HPA nos pontos amostrais em questão.

Considerando todos os resultados obtidos, o procedimento FALCON desenvolvido pela EPA mostrou que o efluente líquido lançado pela REPLAN no corpo receptor apresenta pouca relação com o estoque dos HPA já presente no mesmo. Levando-se em consideração que os resultados mostrados anteriormente indicaram grande contaminação de HPA oriundo do aporte de esgoto doméstico na bacia do rio Atibaia e que esses HPA estão presentes desde o ponto mais distante da REPLAN (estação de captação de água de Campinas) até os pontos à jusante da refinaria, há um nível basal consideravelmente elevado que não permite a segregação do aporte avaliado, nem no período de chuvas, quando há uma diminuição nesse "ruído".

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou que a bacia do rio Atibaia encontra-se bastante impactada por HPA oriundo principalmente de esgoto doméstico da Região Metropolitana de Campinas, fato caracterizado pela predominância dos HPA fluoranteno, fenantreno, pireno e 2-metilnaftaleno nas amostras de sedimento ao longo dessa bacia, principalmente no ponto de captação de água da cidade de Campinas. O impacto de emissões da frota automotiva foi presenciado em um ponto da bacia, justamente o ponto de coleta localizado sob a ponte da rodovia SP-332.

Ao longo de um ciclo hidrológico completo foi possível observar que a concentração dos HPA em geral foi menor no período de chuvas devido à diluição natural das águas nesse período. Esse fato acarreta na diminuição do impacto de esgoto na bacia possibilitando melhor oportunidade para a avaliação de outras fontes de aporte de HPA.

A constatação do alto impacto associado ao lançamento de esgoto *in natura* nessa bacia acarretou na impossibilidade da avaliação do impacto da REPLAN no estoque desses compostos no corpo receptor utilizando um método baseado na observação de HPA traçadores da emissão da refinaria, uma vez que a concentração *background* da bacia mostrou-se elevada de tal forma que o aporte de HPA da REPLAN não pôde ser segregado, de modo fidedigno, no perfil de concentração dos compostos analisados. Esse aporte da refinaria foi estipulado em aproximadamente 6,5 g dia⁻¹, sendo que 75% desse valor atingem o corpo receptor por meio do material particulado em suspensão presente no efluente líquido do canal. A contribuição relativa às emissões atmosféricas de HPA da REPLAN não puderam ser avaliadas devido à predominância dos ventos na direção oposta ao ponto de coleta do material particulado atmosférico.

A utilização do método estatístico FALCON desenvolvido pela EPA também não possibilitou a segregação do aporte da REPLAN. Esse método mostrou baixa correlação entre as concentrações de HPA dos pontos amostrais localizados à jusante do lançamento do efluente líquido da refinaria em comparação com aqueles que geraram o *fingerprint* da composição do efluente líquido da refinaria. Novamente, a concentração *background* elevado da bacia prejudicou a segregação da contribuição dessa fonte emissora.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN J. O., Dookeran N. M., Smith K. A., Sarofim A. F., Taghizadeh K., Lafleur A. L. (1996) Measurement of PAHs associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts; *Environ. Sci. Technol.*; **30**; 1023–1031.

ALMEIDA F.V., Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes, Tese de Doutorado, Ed. UNICAMP, Campinas, SP, **2003**, pp. 11, 20-30

ATSDR, disponível em http://www.atsdr.cdc.gov, acessada em maio de 2005

BAE S.Y., Yi S. M., Kim Y. P. (**2002**) Temporal and spatial variations of the particles size distribution of PAHs and their dry deposition fluxes in Korea; *Atmos. Environ.*; **36**; 5491–5500

BAIRD C., Environmental Chemistry, 2nd Edition, W. H. Freeman and Company, New York, USA, 1999,

BAKKER M.I., Casado B., Koerselman J.W., Tolls J., Kolloffel C. **(2000)** Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and plant samples from the vicinity of an oil refinery; *Sci. Total Environ.*; **263**; 91-100

BENCE A.E., Kvenvolden K.A., Kennicutt II M.C. (1996) Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill – a review; *Org. Geochem.*; 24; 7-42

BENLAHCEN K.T., Chaoui A., Budzinski H., Bellocq J., Garrigues P.H. (1997) Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments; *Mar. Pollut. Bull.*; **34**; 298-305

BERNAL-MARTINEZ A., Carrere H., Patereau D., Delgenes J.P. **(2005)** Combining anaerobic digestion and ozonation to remove PAH from urban sludge; *Process Biochem.*; **40**; 3244-3250

BLANCHARD M., Teil M.J., Ollivon D., Legenti L., Chevreuil M. **(2004)** Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobifenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France); *Environ. Res.*; **95**; 184-197

BOUROTTE C., Forti M.C., Taniguchi S., Bícego M.C., Lotufo P.A. **(2005)** A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil; *Atmos. Environ.*; **39**; 3799-3811

BRASIL, Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria MS n.º 518/2004/Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental, Editora do Ministério da Saúde, Brasília, DF, **2005**, p. 18.

CBH-PCJ **(2006)**, disponível em <u>http://www.comitepcj.sp.gov.br</u>, acessada em janeiro de 2006

CBH-PCJ, Relatório Técnico Final sobre a Situação dos Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí UGRHI 5 (Relatório 0), **1999**, disponível em <u>http://www.comitepcj.sp.gov.br</u>, acessada em dezembro de 2005

CETESB, Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo 2003, São Paulo, **2004**, pp.86-95

CETESB, Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo 2004, São Paulo, **2005**, pp.94-108

CETESB, Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo 2005, São Paulo, **2006**, pp.102-145

CHANG B.V., Chang S.W., Yuan S.Y. (2003) Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in sludge; *Adv. Environ. Res.*; 7; 623-628

DOONG R., Lei W. **(2003)** Solubilization and mineralization of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Pseudomonas putida* in the presence of surfactant; *J. Hazard. Mater.*; **96**; 15-27

DOONG R., Lin Y. **(2004)** Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping river, Taiwan; *Water Res.*; **38**; 1733-1744

DORAN T., McTaggar N.G. (1974) Combined use of high-efficiency liquid and capillary gas-chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in automotive exhaust condensates and other hydrocarbon mixtures; *J. Chromatogr. Sci.*; 12; 715-721

DOS SANTOS C.Y.M., Azevedo D.D., Neto F.R.D. (2002) Selected organic compounds from biomass burning found in the atmospheric particulate matter over sugarcane plantation areas; *Atmos. Environ.*; **36**; 3009-3019

EPA (2003), <u>http://www.epa.gov</u>, acessada em dezembro de 2003

EPA, Fingerprint analysis of contaminant data: A forensic tool for evaluating environmental contamination, Technical support center issue, **2004**, disponível em http://www.epa.gov acessada em setembro de 2005
FASNACHT M.P., Blough N.V. (2002) Aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons; *Environ. Sci. Technol.*; 36; 4364-4369

FASNACHT M.P., Blough N.V. **(2003)** Mechanisms of the aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons; *Environ. Sci. Technol.*; **37**; 5767-5772

FOX M.A., Staley S.W. **(1976)** Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter by high-pressure liquid-chromatography coupled with fluorescence techniques; *Anal. Chem.*; **48**; 992-998

GRABE S.A., Barron J. **(2004)** Sediment contamination, by habitat, in the Tampa Bay estuarine system (1993-1999): PAHs, pesticides and PCBs; *Environ. Monit. Assess*.; **91**; 105-144

GU S.-H., Kralovec A.C., Christensen E.R., Van Camp R.P. (2003) Source apportionment of PAHs in dated sediments from the Black River, Ohio; *Water Res.*; 37; 2149-2161

GUMP B.H. (1969) Gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons using inorganic salt stationary phases; *J. Chromatogr. Sci.*; **7**; 755-760

HAEBERER A.F., Snook M.E., Chortyk O.T. **(1975)** High-pressure liquidchromatography of polynuclear aromatic-hydrocarbons of cigarette-smoke condensate; *Anal. Chim. Acta*; **80**; 303-309

HARRISON A.P., Raabe V.E. (1967) Factors influencing photodynamic action of benzo[a]pyrene on *Escherichia coli*; *J. Bacteriol*.; 93; 618-626

IARC (2004), http://www.iarc.fr, acessada em maio de 2004

JENTOFT R.E., Gouw T.H. **(1968)** Separation of polycyclic aromatic hydrocarbons by high resolution liquid-liquid chromatography; *Anal. Chem.*; **40**; 1787-1790

KANNAN K., Johnson-Restrepo B., Yohn S.S., Giesy J.P., Long D.T. (2005) Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Michigan Inland Lakes; *Environ. Sci. Technol.*; **39**; 4700-4706

KARICKHOFF S.W., Brown D.S., Scott T.A. (1979) Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments; *Water. Res.*; 13; 241-248

KERN W. (1947) Über das Verkommem von Chrysen in Erde; *Helv. Chim. Acta*; 30; 1595-1599

KHALILI N.R., Scheff P.A., Holsen T.H. **(1995)** PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions; *Atmos. Environ.*; **29**; 533-542

LAKE J.L., Norwood C., Dimock C., Bowen R. (1979) Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments; *Geochim. Cosmochim. Acta*; 43; 1847-1854

MARTINS L.K.P., Nascimento I.A., Fillmann G., King R., Evangelista A.J.A., Readman J.W., Depledge M.H. (2005) Lysosomal responses as a diagnostic tool for the detection of chronic petroleum pollution at Todos os Santos Bay, Brazil; *Environ. Res.*; 99; 387-396

MEANS J.C., Wood S.G., Hasset J.J., Benwart W.L. **(1980)** Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils; *Environ. Sci. Technol.*; **14**; 1524-1528

MEDEIROS P.M., Bícego M.C. (2004a) Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbons inputs in sediments using geochemical markers. I.Santos, SP – Brazil; *Mar. Pollut. Bull.*; 49; 761-769

MEDEIROS P.M., Bícego M.C. (2004b) Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbons inputs in sediments using geochemical markers. II.São Sebastião, SP – Brazil; *Mar. Pollut. Bull.*; 49; 892-899

MENICONI M.F.G., Gabardo I.T., Carneiro M.E.R., Silva G.C., Massone C.G. **(2002)** Brazilian oil spills chemical characterization – Case Studies; *Environ. Forensics.*; **3**; 303-321

MORIMURA Y., Kotin P., Falk H.L. **(1964)** Photodynamic toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in tissue culture; *Cancer Res.*; **24**; 1249-1256

NISHIGIMA F.N., Weber R.R., Bícego M.C. (2001) Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil; *Mar. Pollut. Bull.*; 42; 1064-1072

NIST **(2005)**, disponível em <u>http://srdata.nist.gov/solubility</u>, acessada em julho de 2005

NOAA, Screening quick reference tables, NOAA HAZMAT report 99-1, Seattle, WA, 1999, p. 2, disponível em <u>http://www.noaa.gov</u>

PÉREZ S., Guillamón M., Barceló D. (2001) Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment plants; *J. Chromatogr. A*; 938; 57-65

PETROBRÁS (2006), http://www.petrobras.com.br, acessada em janeiro de 2006

RICKING M., Beckman E., Svenson A. **(2002)** Polycyclic aromatic hydrocarbons and Microtox acute toxicity in contaminated sediments in Sweden; *J. Soils & Sediments;* **3**; 129-136

RICKING M., Schulz H.-M. (2002) PAH-profiles in sediment cores from the Baltic Sea; *Mar. Pollut. Bull.*; 44; 565-570

ROGGE W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. (1993) Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks; *Environ. Sci. Technol.*; 27; 636-651

SANASA (2005), http://www.sanasa.com.br, acessada em dezembro de 2005

SERUTO C., Sapozhnikova Y., Schlenk D. (2005) Evaluation of the relationships between biochemical endpoints of PAH exposure and physiological endpoints of reproduction in male California Halibut (*Paralichthys californicus*) exposed to sediments from a natural oil seep; *Mar. Environ. Res.*; 60; 454-464

SHAH S.D., Ogunyoku T.A., Miller J.W., Cocker III D.R. **(2005)** On-road emission rates of PAH and n-alkane compounds from heavy-duty diesel vehicles; *Environ. Sci. Technol.*; **39**; 5276-5284

SMITH D. J. T., Harrison R. M. **(1996)** Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbon concentrations in the UK atmosphere; *Atmos. Environ.*; **30**; 2513–2525

STEVENS L.J., Northcott G.L., Stern G.A., Tomy G.T., Jones K.C. (2003) PAHs, PCBs, PCNs, organochlorine pesticides, synthetic musks and polychlorinated nalkanes in U.K. sewage sludge: survey results and implications; *Environ. Sci. Technol.*; 37; 462-467

STOUT A.S., Magar V.S., Uhler R.M., Ickes J., Abott J., Brenner R. **(2001)** Characterization of naturally-occurring and anthropogenic PAHs in urban sediments – Wycoff/Eagle Harbor superfund site; *Environ. Forensics*; **2**; 287-300

STRACQUADANIO M., Dinelli E., Trombini C. **(2003)** Role of volcanic dust in the atmospheric transport and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury; *J. Environ. Monitor.*; **5**; 984-988

TOLOSA I., Mora S., Sheikholeslami M.R., Villeneuve J.-P., Bartocci J., Cattini C. **(2004)** Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments; *Mar. Pollut. Bull.*; **48**; 44-60

VAN METRE P.C., Mahler B.J., Furlong E.T. (2000) Urban sprawl leaves its PAH signature; *Environ. Sci. Technol.*; **34**; 4064-4070

WANG X.-C., Zhang Y.-X, Chen F.C. (**2001**) Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States; *Mar. Pollut. Bull.*; **42**; 1139-1149

WILCKE W., Amelung W., Krauss M., Martius C., Bandeira A., Garcia M. **(2003)** Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil; *Org. Geochem.*; **34**; 1405-1417

WLODARCZYK-MAKULA M., Wisniowska E. (2004) Changes of PAHs content during sewage sludge processing; *Fresenius Environ. Bull.*; 13; 936-940

YU H.T. (2002) Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity; *J. Environ. Sci. Heal. C*; 20; 149-183

YUNKER M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S. **(2002)** PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition; *Org. Geochem*; **33**; 485-515

ZECHMEISTER L., Koe B.K. **(1952)** The isolation of carcinogenic and other polycyclic aromatic hydrocarbons from barnacles; *Arch. Biochem. Biophys.*; **35**; 1-11

ZHANG X.L., Tao S., Liu W.X., Yang Y., Zuo Q., Liu S.Z. (2005) Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach; *Environ. Sci. Technol.*; **39**; 9109-9114

ANEXO 1

FOTOS DOS PONTOS AMOSTRAIS



Figura A.1 – Foto da estação de captação de água da cidade de Campinas (SANASA)



Figura A.2 – Foto do ribeirão Anhumas.



Figura A.3 – Foto aérea do ponto amostral à jusante do aporte do ribeirão Anhumas. A área delimitada corresponde ao ponto de coleta.



Figura A.4 – Foto aérea do ponto amostral 50 m à montante do despejo da REPLAN. A área delimitada corresponde ao ponto de coleta.



Figura A.5 – Foto aérea do ponto amostral do Tambaú. A área delimitada corresponde ao ponto de coleta.



Figura A.6 – Foto aérea do ponto amostral da ponte da rodovia SP-332. A área delimitada corresponde ao ponto de coleta.

ANEXO 2

DADOS DAS CAMPANHAS

Ponto Amostral	Naftaleno	Acenaftileno	Acenafteno	Fluoreno	Fenantreno	Fluoranteno	Pireno	Benzo[a]antraceno	Criseno	Benzo[k]fluoranteno	Benzo[j]fluoranteno	Benzo[a]pireno	Indeno[1,2,3-cd]pireno	Benzo[ghi]perileno	HPA Total
Captação	<lq<sup>1</lq<sup>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>9,3</td><td>21,0</td><td>11,8</td><td>11,5</td><td>9,7</td><td>18,1</td><td>18,7</td><td><lq< td=""><td>6,8</td><td><lq< td=""><td>9,5</td><td>116,4</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>9,3</td><td>21,0</td><td>11,8</td><td>11,5</td><td>9,7</td><td>18,1</td><td>18,7</td><td><lq< td=""><td>6,8</td><td><lq< td=""><td>9,5</td><td>116,4</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	9,3	21,0	11,8	11,5	9,7	18,1	18,7	<lq< td=""><td>6,8</td><td><lq< td=""><td>9,5</td><td>116,4</td></lq<></td></lq<>	6,8	<lq< td=""><td>9,5</td><td>116,4</td></lq<>	9,5	116,4
Anhumas	27,6	<lq< td=""><td>36,8</td><td>77,5</td><td>140,1</td><td>40,7</td><td>34,2</td><td><lq< td=""><td>41,7</td><td>ND^{2}</td><td>53,5</td><td><lq< td=""><td>ND</td><td><lq< td=""><td>452,1</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	36,8	77,5	140,1	40,7	34,2	<lq< td=""><td>41,7</td><td>ND^{2}</td><td>53,5</td><td><lq< td=""><td>ND</td><td><lq< td=""><td>452,1</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	41,7	ND^{2}	53,5	<lq< td=""><td>ND</td><td><lq< td=""><td>452,1</td></lq<></td></lq<>	ND	<lq< td=""><td>452,1</td></lq<>	452,1
Atibaia pós Anhumas	30,9	<lq< td=""><td>8,4</td><td>22,1</td><td>42,4</td><td>13,1</td><td>10,8</td><td>ND</td><td>13,1</td><td><lq< td=""><td>11,9</td><td><lq< td=""><td>ND</td><td><lq< td=""><td>152,7</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	8,4	22,1	42,4	13,1	10,8	ND	13,1	<lq< td=""><td>11,9</td><td><lq< td=""><td>ND</td><td><lq< td=""><td>152,7</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	11,9	<lq< td=""><td>ND</td><td><lq< td=""><td>152,7</td></lq<></td></lq<>	ND	<lq< td=""><td>152,7</td></lq<>	152,7
SP-332	9,3	<lq< td=""><td>14,1</td><td>23,1</td><td>54,2</td><td>33,7</td><td>32,5</td><td>63,0</td><td>55,8</td><td>31,5</td><td>28,3</td><td>56,3</td><td>73,7</td><td>67,0</td><td>542,5</td></lq<>	14,1	23,1	54,2	33,7	32,5	63,0	55,8	31,5	28,3	56,3	73,7	67,0	542,5
Represa	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>42,7</td><td>51,6</td><td>54,2</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>50,1</td><td>ND</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td>198,6</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>42,7</td><td>51,6</td><td>54,2</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>50,1</td><td>ND</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td>198,6</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	42,7	51,6	54,2	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>50,1</td><td>ND</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td>198,6</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>50,1</td><td>ND</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td>198,6</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>50,1</td><td>ND</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td>198,6</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	50,1	ND	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td>198,6</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td>198,6</td></lq<>	ND	ND	198,6
Dissolvido na lagoa	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""></lq<></td></lq<>	<lq< td=""></lq<>
Lagoa	1776	2453	6380	2293	8595	5085	20313	11064	42164	11390	7396	13136	14376	36691	183118
MP ³ atmosférico	0,5	<lq< td=""><td>0,5</td><td>702</td><td>1340</td><td>1,8</td><td><lq< td=""><td>969</td><td>1976</td><td>1219</td><td>2,0</td><td>1,7</td><td>3714</td><td>2542</td><td>12471</td></lq<></td></lq<>	0,5	702	1340	1,8	<lq< td=""><td>969</td><td>1976</td><td>1219</td><td>2,0</td><td>1,7</td><td>3714</td><td>2542</td><td>12471</td></lq<>	969	1976	1219	2,0	1,7	3714	2542	12471

Tabela A.1 – Concentração dos HPA (μ g kg⁻¹ de massa seca) em cada um dos pontos amostrais na primeira campanha.

Nota: 1 – Composto detectado, mas com concentração abaixo do limite de quantificação; 2 – Composto não detectado; 3 – Material particulado atmosférico coletado pelo Hi-Vol. Nos pontos amostrais Anhumas e Atibaia foram analisados MP em suspensão enquanto nos pontos Captação da SANASA, SP-332, Represa e ETDI foram analisados sedimentos. Os compostos 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, antraceno e dibenzo[ah]antraceno apresentaram problemas na determinação.

								0											
Ponto Amostral	Naftaleno	2-Metilnaftaleno	1-Metilnaftaleno	Acenaftileno	Acenafteno	Fluoreno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Benzo[a]antraceno	Criseno	Benzo[k]fluoranteno	Benzo[b]fluoranteno	Benzo[a]pireno	Indeno[1,2,3-cd]pireno	Dibenzo[a,h]antraceno	Benzo[ghi]perileno	HPA Total
Captação	38,1	117,8	61,6	<lq<sup>1</lq<sup>	32,3	49,8	304,0	64,7	301,4	306,5	176,8	177,3	195,3	101,0	196,4	228,1	57,7	236,5	2645
Anhumas	15,9	65,2	35,6	<lq< td=""><td>12,7</td><td>22,6</td><td>28,5</td><td><lq< td=""><td>23,1</td><td>23,3</td><td><lq< td=""><td>18,5</td><td>ND^2</td><td>23,6</td><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td>19,5</td><td>250,9</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	12,7	22,6	28,5	<lq< td=""><td>23,1</td><td>23,3</td><td><lq< td=""><td>18,5</td><td>ND^2</td><td>23,6</td><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td>19,5</td><td>250,9</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	23,1	23,3	<lq< td=""><td>18,5</td><td>ND^2</td><td>23,6</td><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td>19,5</td><td>250,9</td></lq<></td></lq<>	18,5	ND^2	23,6	<lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td>19,5</td><td>250,9</td></lq<>	ND	ND	19,5	250,9
Atibaia pós Anhumas	30,7	83,2	46,3	<lq< td=""><td>17,0</td><td>32,8</td><td>113,3</td><td>34,6</td><td>134,8</td><td>136,6</td><td>105,3</td><td>83,5</td><td>131,5</td><td>55,8</td><td>109,5</td><td>108,2</td><td>40,2</td><td>98,2</td><td>1353</td></lq<>	17,0	32,8	113,3	34,6	134,8	136,6	105,3	83,5	131,5	55,8	109,5	108,2	40,2	98,2	1353
50 m antes	10,9	33,2	19,3	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>15,0</td><td>49,7</td><td>18,6</td><td>84,8</td><td>86,9</td><td>63,3</td><td>55,6</td><td>65,4</td><td>29,0</td><td>70,3</td><td>61,7</td><td>19,3</td><td>50,8</td><td>733,8</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>15,0</td><td>49,7</td><td>18,6</td><td>84,8</td><td>86,9</td><td>63,3</td><td>55,6</td><td>65,4</td><td>29,0</td><td>70,3</td><td>61,7</td><td>19,3</td><td>50,8</td><td>733,8</td></lq<>	15,0	49,7	18,6	84,8	86,9	63,3	55,6	65,4	29,0	70,3	61,7	19,3	50,8	733,8
Tambaú	13,1	53,0	28,8	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>20,5</td><td>21,3</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>54,4</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td><lq< td=""><td>174,3</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>20,5</td><td>21,3</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>54,4</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td><lq< td=""><td>174,3</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	20,5	21,3	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>54,4</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td><lq< td=""><td>174,3</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>54,4</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td><lq< td=""><td>174,3</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>54,4</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td><lq< td=""><td>174,3</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>54,4</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td><lq< td=""><td>174,3</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>54,4</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td><lq< td=""><td>174,3</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	54,4	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td><lq< td=""><td>174,3</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td><lq< td=""><td>174,3</td></lq<></td></lq<>	ND	ND	<lq< td=""><td>174,3</td></lq<>	174,3
SP-332	25,0	74,6	42,5	<lq< td=""><td>16,6</td><td>25,5</td><td>97,3</td><td>30,8</td><td>125,2</td><td>116,7</td><td>87,3</td><td>74,5</td><td>86,8</td><td>39,1</td><td>88,9</td><td>82,2</td><td>30,1</td><td>80,8</td><td>1109</td></lq<>	16,6	25,5	97,3	30,8	125,2	116,7	87,3	74,5	86,8	39,1	88,9	82,2	30,1	80,8	1109
Represa	82,2	144,2	82,8	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>69,8</td><td>107,8</td><td><lq< td=""><td>98,7</td><td>105,8</td><td><lq< td=""><td>73,0</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td>84,3</td><td>770,0</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>69,8</td><td>107,8</td><td><lq< td=""><td>98,7</td><td>105,8</td><td><lq< td=""><td>73,0</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td>84,3</td><td>770,0</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	69,8	107,8	<lq< td=""><td>98,7</td><td>105,8</td><td><lq< td=""><td>73,0</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td>84,3</td><td>770,0</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	98,7	105,8	<lq< td=""><td>73,0</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td>84,3</td><td>770,0</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	73,0	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td>84,3</td><td>770,0</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td>84,3</td><td>770,0</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>ND</td><td>ND</td><td>84,3</td><td>770,0</td></lq<>	ND	ND	84,3	770,0
Lagoa	2825	12093	7502	<lq< td=""><td>6228</td><td>6742</td><td>17067</td><td>6216</td><td>5554</td><td>36193</td><td>10828</td><td>36255</td><td>15424</td><td>3611</td><td>29630</td><td>9379</td><td>9224</td><td>15366</td><td>230144</td></lq<>	6228	6742	17067	6216	5554	36193	10828	36255	15424	3611	29630	9379	9224	15366	230144
Dissolvido na lagoa	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,4</td><td>0,3</td><td>0,6</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>0,3</td><td>0,3</td><td>2,0</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,4</td><td>0,3</td><td>0,6</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>0,3</td><td>0,3</td><td>2,0</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,4</td><td>0,3</td><td>0,6</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>0,3</td><td>0,3</td><td>2,0</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,4</td><td>0,3</td><td>0,6</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>0,3</td><td>0,3</td><td>2,0</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,4</td><td>0,3</td><td>0,6</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>0,3</td><td>0,3</td><td>2,0</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,4</td><td>0,3</td><td>0,6</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>0,3</td><td>0,3</td><td>2,0</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,4</td><td>0,3</td><td>0,6</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>0,3</td><td>0,3</td><td>2,0</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,4</td><td>0,3</td><td>0,6</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>0,3</td><td>0,3</td><td>2,0</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,4</td><td>0,3</td><td>0,6</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>0,3</td><td>0,3</td><td>2,0</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,4</td><td>0,3</td><td>0,6</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>0,3</td><td>0,3</td><td>2,0</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,4	0,3	0,6	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>ND</td><td>0,3</td><td>0,3</td><td>2,0</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>ND</td><td>0,3</td><td>0,3</td><td>2,0</td></lq<>	ND	0,3	0,3	2,0
MP ³ atmosférico	1405	4762	2267	852,5	<lq< td=""><td>1284</td><td>3956</td><td>1363</td><td>4475</td><td>4416</td><td>5060</td><td>6724</td><td>17145</td><td>6731</td><td>10499</td><td>14812</td><td>2579</td><td>15387</td><td>103293</td></lq<>	1284	3956	1363	4475	4416	5060	6724	17145	6731	10499	14812	2579	15387	103293

Tabela A.2 – Concentração dos HPA (μg kg⁻¹ de massa seca ou μg L⁻¹) em cada um dos pontos amostrais na segunda campanha.

Nota: 1 – Composto detectado, mas com concentração abaixo do limite de quantificação; 2 – Composto não detectado; 3 – Material particulado atmosférico coletado pelo Hi-Vol.

Ponto Amostral	Naftaleno	2-Metilnaftaleno	1-Metilnaftaleno	Acenaftileno	Acenafteno	Fluoreno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Benzo[a]antraceno	Criseno	Benzo[k]fluoranteno	Benzo[b]fluoranteno	Benzo[a]pireno	Indeno[1,2,3-cd]pireno	Dibenzo[a,h]antraceno	Benzo[ghi]perileno	HPA Total
Captação	49,1	94,4	55,0	29,6	32,3	43,4	97,8	46,1	66,4	74,2	108,9	62,9	74,1	46,1	42,9	64,0	ND^1	49,7	1037
Anhumas	27,7	63,5	52,0	18,6	22,8	37,6	80,2	29,6	56,0	58,8	48,1	45,6	60,5	36,5	40,1	44,0	ND	36,4	757,9
Atibaia pós Anhumas	19,6	31,5	19,7	12,4	13,5	15,3	37,9	14,3	71,2	40,8	36,6	41,3	42,5	19,5	32,6	17,0	11,6	20,8	498,0
50 m antes	20,0	36,6	23,3	15,2	18,9	23,4	86,5	30,9	125,5	66,4	92,3	53,2	101,8	37,7	80,1	64,3	25,8	59,1	961,0
Tambaú	22,7	53,4	29,4	15,6	19,7	26,3	78,3	72,5	107,7	49,5	73,7	61,9	90,9	39,7	66,6	57,5	ND	53,4	918,8
SP-332	29,5	67,7	37,4	19,5	21,8	30,3	64,6	33,2	75,4	82,4	62,5	57,7	72,2	40,2	49,3	57,2	ND	48,2	849,1
Represa	96,3	92,1	55,6	52,8	45,9	58,8	100,6	70,6	93,5	105,8	75,6	66,6	73,8	61,8	45,5	74,9	75,8	42,5	1288
Lagoa	3015	8627	5887	3126	5266	5089	13003	6419	5362	23295	8081	22882	9326	4340	13258	6184	5117	6986	155271
Dissolvido na lagoa	0,14	0,19	0,15	0,16	0,25	0,17	0,17	0,25	0,18	0,16	0,27	0,22	0,23	ND	0,16	0,27	ND	0,14	3,10
MP ² atmosférico	1944	3435	1801	1096	989,2	1229	3166	1594	3285	3307	2795	2131	7912	1658	3063	4733	ND	17459	61605

Tabela A.3 – Concentração dos HPA (μg kg⁻¹ de massa seca ou μg L⁻¹) em cada um dos pontos amostrais na terceira campanha.

Nota: 1 – Composto não detectado; 2 – Material particulado atmosférico coletado pelo Hi-Vol.

Ponto Amostral	Naftaleno	2-Metilnaftaleno	1-Metilnaftaleno	Acenaftileno	Acenafteno	Fluoreno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Benzo[a]antraceno	Criseno	Benzo[k]fluoranteno	Benzo[b]fluoranteno	Benzo[a]pireno	Indeno[1,2,3-cd]pireno	Dibenzo[a,h]antraceno	Benzo[ghi]perileno	HPA Total
Captação	125,7	108,2	49,4	<lq<sup>1</lq<sup>	6,6	17,2	81,3	14,8	59,9	63,1	18,9	36,2	39,0	19,3	27,0	25,8	16,9	37,0	746,2
Anhumas	73,9	55,3	27,2	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>11,1</td><td>61,0</td><td>13,1</td><td>67,2</td><td>73,8</td><td>21,8</td><td>39,6</td><td>47,1</td><td>24,0</td><td>33,0</td><td>23,4</td><td>18,6</td><td>32,8</td><td>622,8</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>11,1</td><td>61,0</td><td>13,1</td><td>67,2</td><td>73,8</td><td>21,8</td><td>39,6</td><td>47,1</td><td>24,0</td><td>33,0</td><td>23,4</td><td>18,6</td><td>32,8</td><td>622,8</td></lq<>	11,1	61,0	13,1	67,2	73,8	21,8	39,6	47,1	24,0	33,0	23,4	18,6	32,8	622,8
50 m antes	20,9	15,7	9,3	<lq< td=""><td>9,3</td><td>11,0</td><td>64,5</td><td>13,4</td><td>105,5</td><td>103,0</td><td>54,0</td><td>58,6</td><td>74,3</td><td>33,0</td><td>65,6</td><td>60,2</td><td>25,6</td><td>70,5</td><td>794,4</td></lq<>	9,3	11,0	64,5	13,4	105,5	103,0	54,0	58,6	74,3	33,0	65,6	60,2	25,6	70,5	794,4
Tambaú	21,7	29,2	16,0	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>15,1</td><td>45,3</td><td>12,1</td><td>69,5</td><td>74,4</td><td>26,6</td><td>39,0</td><td>46,2</td><td>23,1</td><td>35,9</td><td>38,7</td><td>20,8</td><td>40,0</td><td>553,5</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>15,1</td><td>45,3</td><td>12,1</td><td>69,5</td><td>74,4</td><td>26,6</td><td>39,0</td><td>46,2</td><td>23,1</td><td>35,9</td><td>38,7</td><td>20,8</td><td>40,0</td><td>553,5</td></lq<>	15,1	45,3	12,1	69,5	74,4	26,6	39,0	46,2	23,1	35,9	38,7	20,8	40,0	553,5
SP-332	16,7	11,6	7,5	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>9,4</td><td>64,4</td><td>16,9</td><td>119,4</td><td>122,5</td><td>54,7</td><td>64,5</td><td>72,0</td><td>34,7</td><td>67,8</td><td>58,3</td><td>25,3</td><td>65,9</td><td>811,4</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>9,4</td><td>64,4</td><td>16,9</td><td>119,4</td><td>122,5</td><td>54,7</td><td>64,5</td><td>72,0</td><td>34,7</td><td>67,8</td><td>58,3</td><td>25,3</td><td>65,9</td><td>811,4</td></lq<>	9,4	64,4	16,9	119,4	122,5	54,7	64,5	72,0	34,7	67,8	58,3	25,3	65,9	811,4
Represa	59,0	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>14,6</td><td><lq< td=""><td>21,8</td><td>68,3</td><td>15,2</td><td>55,8</td><td>66,7</td><td>19,9</td><td>18,0</td><td>29,9</td><td>17,4</td><td>12,7</td><td>38,7</td><td>ND</td><td>24,6</td><td>462,6</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>14,6</td><td><lq< td=""><td>21,8</td><td>68,3</td><td>15,2</td><td>55,8</td><td>66,7</td><td>19,9</td><td>18,0</td><td>29,9</td><td>17,4</td><td>12,7</td><td>38,7</td><td>ND</td><td>24,6</td><td>462,6</td></lq<></td></lq<>	14,6	<lq< td=""><td>21,8</td><td>68,3</td><td>15,2</td><td>55,8</td><td>66,7</td><td>19,9</td><td>18,0</td><td>29,9</td><td>17,4</td><td>12,7</td><td>38,7</td><td>ND</td><td>24,6</td><td>462,6</td></lq<>	21,8	68,3	15,2	55,8	66,7	19,9	18,0	29,9	17,4	12,7	38,7	ND	24,6	462,6
Lagoa	1360	3521	2596	771,7	3856	2894	12421	1428	3143	32233	4884	26966	7044	1746	15424	3637	4582	7489	136003
Dissolvido na lagoa	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,05</td><td><lq< td=""><td>0,08</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,09</td><td><lq< td=""><td>0,09</td><td>0,07</td><td>0,07</td><td>0,17</td><td>0,13</td><td>0,12</td><td>0,87</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,05</td><td><lq< td=""><td>0,08</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,09</td><td><lq< td=""><td>0,09</td><td>0,07</td><td>0,07</td><td>0,17</td><td>0,13</td><td>0,12</td><td>0,87</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,05</td><td><lq< td=""><td>0,08</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,09</td><td><lq< td=""><td>0,09</td><td>0,07</td><td>0,07</td><td>0,17</td><td>0,13</td><td>0,12</td><td>0,87</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,05</td><td><lq< td=""><td>0,08</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,09</td><td><lq< td=""><td>0,09</td><td>0,07</td><td>0,07</td><td>0,17</td><td>0,13</td><td>0,12</td><td>0,87</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,05</td><td><lq< td=""><td>0,08</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,09</td><td><lq< td=""><td>0,09</td><td>0,07</td><td>0,07</td><td>0,17</td><td>0,13</td><td>0,12</td><td>0,87</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,05	<lq< td=""><td>0,08</td><td><lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,09</td><td><lq< td=""><td>0,09</td><td>0,07</td><td>0,07</td><td>0,17</td><td>0,13</td><td>0,12</td><td>0,87</td></lq<></td></lq<></td></lq<></td></lq<>	0,08	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>0,09</td><td><lq< td=""><td>0,09</td><td>0,07</td><td>0,07</td><td>0,17</td><td>0,13</td><td>0,12</td><td>0,87</td></lq<></td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>0,09</td><td><lq< td=""><td>0,09</td><td>0,07</td><td>0,07</td><td>0,17</td><td>0,13</td><td>0,12</td><td>0,87</td></lq<></td></lq<>	0,09	<lq< td=""><td>0,09</td><td>0,07</td><td>0,07</td><td>0,17</td><td>0,13</td><td>0,12</td><td>0,87</td></lq<>	0,09	0,07	0,07	0,17	0,13	0,12	0,87
MP ³ atmosférico	760,1	1184	474,0	<lq< td=""><td><lq< td=""><td>364,1</td><td>2028</td><td>758,5</td><td>1788</td><td>1770</td><td>1378</td><td>2591</td><td>4095</td><td>1335</td><td>1996</td><td>3349</td><td>1388</td><td>3785</td><td>29048</td></lq<></td></lq<>	<lq< td=""><td>364,1</td><td>2028</td><td>758,5</td><td>1788</td><td>1770</td><td>1378</td><td>2591</td><td>4095</td><td>1335</td><td>1996</td><td>3349</td><td>1388</td><td>3785</td><td>29048</td></lq<>	364,1	2028	758,5	1788	1770	1378	2591	4095	1335	1996	3349	1388	3785	29048

Tabela A.4 – Concentração dos HPA (μg kg⁻¹ de massa seca ou μg L⁻¹) em cada um dos pontos amostrais na guarta campanha.

Nota: 1 – Composto abaixo do limite de quantificação do método; 2 – Composto não detectado; 3 – Material particulado atmosférico coletado pelo Hi-Vol.