AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA CONSTRUÇÃO DO RODOANEL NA QUALIDADE DA
ÁGUA E SEDIMENTO DA REPRESA DO PARQUE PEDROSO, SANTO ANDRÉ-SP.
ESTUDO GEOQUÍMICO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
(HPAS), METAIS E ELEMENTOS TRAÇO COM VISTAS AO ABASTECIMENTO
PÚBLICO**

Carlos Fernando de Brito

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais

Orientadora:

Profa. Dra. Maria Aparecida Faustino Pires

São Paulo
2014

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA CONSTRUÇÃO DO RODOANEL NA QUALIDADE DA
ÁGUA E SEDIMENTO DA REPRESA DO PARQUE PEDROSO, SANTO ANDRÉ-SP.
ESTUDO GEOQUÍMICO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
(HPAs), METAIS E ELEMENTOS TRAÇO COM VISTAS AO ABASTECIMENTO
PÚBLICO**

Carlos Fernando de Brito

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Maria Aparecida Faustino Pires**

Versão Corrigida

**São Paulo
2014**

*Dedicatória: A você Mami, minha
querida.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade concedida, pela força e saúde.

À minha família, especialmente minhas duas Mães, Maria e Elizabete a Uala e meus irmãos.

À Dra. Maria Aparecida Faustino Pires, pela sabia orientação, amizade e confiança inculcada para que conduzisse esse trabalho. Por ter acreditado nas minhas possibilidades e por ter tantas vezes entendido minhas limitações.

À Dra. Elaine Arantes Jardim Martins, pelas brilhantes sugestões oferecidas, além do carinho e amizade, que me foram de fundamental importância.

Ao Dr. Hélio Akira Furusawa, pelas preciosas contribuições e sugestões neste trabalho.

À Dra. Marycel E.B. Cotrim, pelo apoio e sugestões que enriqueceram o trabalho.

À CNEN, ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP e ao Centro de Química e Meio Ambiente, CQMA, pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

À CAPES, pela bolsa de estudo concedida.

À FAPESP Projeto Temático **2009/53898-9** e ao CNPq Processo **310214/2013-0** pelo apoio financeiro.

À SEMASA – Serviço Municipal de Saneamento Ambiental de Santo André pela parceria e colaboração no projeto de pesquisa, aos funcionários Dorival Leite Fernandes, Osmar Camilo de Souza, André Alves Madeira e Ricardo Alberto Amaral pela amizade e apoio nos dias de coleta.

Aos Amigos do CQMA, Elias Santana, Marta Maekawa e Maria Nogueira Marques, pelo apoio, amizade e companheirismo em todos os momentos.

À Lígia Trasferetti Rosa pela oportunidade de trabalho em conjunto e grande colaboração nos ensaios.

O que importa na vida não é o simples fato de ter vivido. A diferença que fizemos na vida dos outros que vai determinar a importância da vida que conduzimos.

Nelson Mandela

**AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA CONSTRUÇÃO DO RODOANEL NA
QUALIDADE DA ÁGUA E SEDIMENTO DA REPRESA DO PARQUE PEDROSO,
SANTO ANDRÉ-SP. ESTUDO GEOQUÍMICO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs), METAIS E ELEMENTOS TRAÇO COM
VISTAS AO ABASTECIMENTO PÚBLICO**

CARLOS FERNANDO DE BRITO

RESUMO

O diagnóstico de substâncias poluidoras, com características orgânicas e inorgânicas, encontradas nas águas superficiais e no sedimento de fundo é uma importante ferramenta na avaliação da saúde de um reservatório. Os estudos de corpos d'água e sedimentos contaminados ganharam notoriedade, constituindo objetos importantes de pesquisas ambientais, envolvendo órgãos governamentais e legisladores. A classe dos contaminantes hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), metais e elementos-traço são as que mais contribuem para o empobrecimento da qualidade das águas superficiais, devido à sua estabilidade química e persistência. Neste trabalho, foram caracterizadas as amostras de água bruta e sedimento de fundo coletadas nos períodos de março e agosto de 2008, agosto de 2010, março e agosto de 2011 e maio de 2014 na Represa Parque Natural do Pedroso em Santo André, SP, sendo em 2008 antes da construção do Rodoanel Mario Covas, 2010 durante a construção, 2011 depois de concluída e 2014 com mais de 3 anos de uso. Foram verificadas as influências sazonais no aporte desses contaminantes durante e após a construção do Rodoanel. As técnicas analíticas empregadas foram a cromatografia líquida em fase reversa com detector UV/vis para determinação dos HPAs e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Argônio (ICP-OES) e Espectrometria de Absorção Atômica–AAS para avaliação dos metais.

Os teores de vanádio (V), 0,068 a 0,073 $\mu\text{g mL}^{-1}$, encontrados respectivamente nas duas últimas coletas foram próximos ao limite de enquadramento do corpo d'água de classe II (0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Os teores de cromo (Cr), 0,01 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e de zinco (Zn), em média, 0,06 e 0,04 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente, nas duas últimas coletas, estiveram bem abaixo dos limites estabelecidos pelo CONAMA 357/05, de 0,05 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para o cromo (Cr) e 0,18 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para o zinco (Zn). Para os elementos alumínio (Al), ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn) e chumbo (Pb), foram verificados valores mais elevados em desacordo com Resolução CONAMA 357/05. O comportamento dos HPAs nos cinco pontos de coletas e períodos diferentes é muito semelhante, e esta homogeneidade sugere que a fonte de emissão para esses compostos seja a mesma.

Para os HPAs e metais estudados foram encontrados resultados significativos nas coletas de 2011, período em que oanel viário estava funcionando há um ano e meio, em sua plenitude, com aumento expressivo do fluxo de veículos leves, de médio porte e pesado, próximo ao reservatório.

Pela somatória dos 13 HPAs para cada ponto se observou que as concentrações obtidas nos sedimentos variaram de 456 a 2723 ng g^{-1} respectivamente, em agosto de 2010 (ponto 2) e em março de 2011 (ponto 5). Esse aumento na somatória dos HPAs de aproximadamente 6 vezes ultrapassa o TEL 468 ng g^{-1} . Os compostos que percentualmente mais contribuíram com a somatória de HPAs foram: benzo[e]acenaftileno 6,2%; benzo[k]fluoranteno 6,7%; benzo[a]antraceno 7,1%; fenantreno 7,4%; fluoreno 7,8%; antraceno 8,0%; pireno 8,9%; Acenaftileno 9,1%; indeno[1,2,3-c,d]pireno 11,3% e dibenzo[a,h]antraceno 12,6%, com amplitude de concentração de < 20 a 300 ng g^{-1} .

**EVALUATION OF EFFECTS OF THE BELTWAY CONSTRUCTION ON THE
QUALITY OF WATER AND SEDIMENT FROM REPRESA DO PARQUE
PEDROSO, SANTO ANDRÉ-SP, BRAZIL. GEOCHEMICAL STUDY OF
POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs), METALS AND
TRACE ELEMENTS TO THE PUBLIC SUPPLY**

CARLOS FERNANDO DE BRITO

ABSTRACT

The diagnosis of polluting substances, with both organic and inorganic characteristics, at superficial waters and bottom sediments is an important tool for the assessment of reservoirs pollution. Water bodies and contaminated sediments are important subjects for environmental researches, involving governmental agencies and legislators. Due to its chemical stability and endurance, the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminant class and trace elements, are the major contributors for the depletion of superficial waters quality. In this research, gross water and bottom sediments samples were collected in Parque Natural do Pedroso's reservoir in Santo André, SP, in 2008 before the construction of the Mario Covas ring road, in 2010 during the construction and in 2011 after the construction had been concluded and 2014 after over 3 years of use. For analysis, the reversed-phase liquid chromatography with UV/vis for PAHs determination was used as technique. Optical Emission Spectrometry with Argon Plasma (ICP-OES) and Atomic Absorption Spectrometry-AAS were used for evaluation of metals. The PAHs' behavior in the five collection points and at different periods is very similar, and this homogeneity suggests that these compounds have the same emission source. For the studied PAHs, significant results were found in 2011's collection, a period in which the beltway had been working for one year and a half, at its full capacity, with an expressive traffic flow increase of smaller, medium-sized and heavy vehicles next to

the reservoir. By summing the 13 HPAs for each point, it was observed that concentrations obtained in the sediments ranged from 455 to 2723 ng g⁻¹, in August 2010 (point 2, according to table 1) and in March 2011 (point 5, according to table 1) respectively. This increase in PAHs' summing, of approximately 6 times exceeds TEL 468 ng g⁻¹. The compounds that contributed the most to the PAHs' summing, in percentage terms, were: benzo[e]acenaphthylene, 6.2%; benzo[k]fluoranthene, 6.7%; benzo[a]anthracene, 7.1%; phenanthrene, 7.4%; fluorene, 7.8%; anthracene, 8.0%; pyrene, 8.9%; Acenaphthylene, 9.1%; indene[1,2,3-c,d]pyrene, 11.3% and dibenzo[a,h]anthracene, 12.6%, with concentration amplitude of <20 to 300 ng g⁻¹.

The concentrations of vanadium (V), of 0.068 to 0.073 mg L⁻¹, respectively found in the last two samples collects, are near to the established limit to the water class II (0.1 mg mL⁻¹). The levels of chromium (Cr), 0.01 mg mL⁻¹, and zinc (Zn), on average, 0.06 and 0.04 mg mL⁻¹, respectively, in the last two samples collects, were below of the of 0.05 mg mL⁻¹ for chromium (Cr) and 0.18 mg L⁻¹ to zinc (Zn), which are established limits by CONAMA 357/05. To the aluminum (Al), iron (Fe), copper (Cu), manganese (Mn) and lead (Pb), values at odds with CONAMA Resolution 357/05 were verified. The behavior of PAHs in the five collections points and in different periods is very similar, and this homogeneity suggests that the emission source for these compounds is the same.

For the PAHs and metals studied significant results were found in 2011 collected samples, period during which the beltway was in use a year and a half, with significant increase in the flow of light, midsize and heavy vehicles, near the reservoir.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	11
2.1. METAS	11
2.2. ORIGINALIDADE E ASPECTOS RELEVANTES DO TRABALHO	11
3. CONSIDERAÇÕES GERAIS	14
3.1. POLUENTES NA ATMOSFERA: FONTES E EMISSÕES DOS POLUENTES ORGÂNICOS E INORGÂNICOS.....	14
3.2. ASPECTOS QUE INFLUENCIAM NA DISPERSÃO DOS POLUENTES NA ATMOSFERA	20
3.3. ASPECTOS QUE INFLUENCIAM NA REMOÇÃO DOS POLUENTES NA ATMOSFERA	23
3.4. POLUENTES NO CORPO RECEPTOR	26
3.5. EFEITOS NA SAÚDE HUMANA	32
3.6. CONSIDERAÇÕES À CLASSIFICAÇÃO DA ÁGUA	47
4. ÁREA DE ESTUDO	52
4.1. CARACTERIZAÇÃO GERAL DO MUNICÍPIO - PERFIL TERRITORIAL E DIVISÃO DISTRITAL	54
4.2. RODOANEL MARIO COVAS / SP.....	61
5. PARTE EXPERIMENTAL	66
5.1. AMOSTRAGEM	66
5.2. ANÁLISES	69
5.2.1. Amostras de sedimento.....	70
5.2.2. Amostras de água	75
5.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	75
5.3.1. Determinação das concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPAs	75
5.3.2. Determinação das concentrações de metais e elementos traço.....	80
5.3.3. Determinação das concentrações do Cd e Pb por Espectrometria de Absorção Atômica–AAS.	83
5.4. DETERMINAÇÃO DAS TRAJETÓRIAS DE MASSAS DE AR	83
5.5. VALORES-GUIA DE QUALIDADE DOS SEDIMENTOS – VGQS.	84
5.6. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS	86
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
6.1. RESULTADOS DE ANÁLISE DO SEDIMENTO.....	89
6.1.1. Potencial hidrogeniônico (pH).....	89
6.1.2. Resultados de Análise granulométrica.....	91
6.1.3. Resultado da avaliação dos HPAs no sedimento.....	93
6.1.4. Avaliação dos Metais no sedimento.....	133

6.2. RESULTADOS DE ANÁLISE DA ÁGUA BRUTA	139
6.2.1. <i>Turbidez</i>	139
6.2.2. <i>Temperatura</i>	140
6.2.3. <i>Potencial hidrogeniônico (pH)</i>	141
6.2.4. <i>Avaliação dos HPAs na água bruta</i>	143
6.2.5. <i>Avaliação dos Metais na água</i>	146
6.2.6. <i>Avaliação estatística dos dados</i>	153
7. CONCLUSÕES	176
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	178

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.	Nomenclatura, segundo a IUPAC, e estrutura química dos 16 HPAs classificados pela USEPA como poluentes prioritários.....	30
TABELA 2.	Propriedades físico-químicas dos HPAs estudados.....	32
TABELA 3.	Classificação dos usos da água e características importantes	48
TABELA 4.	Resumo das principais características morfométricas da Represa do Parque Natural do Pedroso	60
TABELA 5.	Caracterização e localização dos pontos de coleta no reservatório do Parque Natural do Pedroso	67
TABELA 6.	Programa de aquecimento utilizado no equipamento de micro-ondas (indicação do tempo e potência nominal aplicada)	74
TABELA 7.	Limites de detecção e de quantificação para os compostos 13 HPAs estudados para 0,5 g de amostra	79
TABELA 8.	Teste de recuperação dos 13 HPAs estudados	80
TABELA 9.	Condições operacionais do sistema (ICP-OES).....	80
TABELA 10.	Comprimento de onda, faixa de concentração, limite de quantificação para análise de água e sedimento ambientalmente disponíveis	81
TABELA 11.	Reprodutibilidade e precisão do material de referência NIST –SRM – 1643c (<i>Trace Elements in Water</i>)	82
TABELA 12.	Reprodutibilidade e precisão para o procedimento de solubilização do material de referência NIST –SRM – 8704 (<i>Buffalo River Sediment</i>)	82
TABELA 13.	Limite de quantificação e a faixa de trabalho estabelecida (AAS)	83
TABELA 14.	Resultados da determinação do pH nas amostras de sedimento	89
TABELA 15.	Frações Granulométricas, em mm, nos sistemas de classificação Norte-americano (USDA) e Internacional (ISSS). (USDA, 1975).....	91
TABELA 16.	Resultados da análise granulométrica das amostras de sedimento	91
TABELA 17.	Amplitudes de concentração dos HPAs avaliados	110
TABELA 18.	Comparação dos níveis da ΣHPAs considerados poluentes prioritários pela USEPA	111
TABELA 19.	Concentração dos HPAs nos 5 pontos estudados de 2008 a 2011, o limiar TEL–PEL e TEC–PEC	127
TABELA 20.	Crítérios da origem dos HPAs no meio ambiente segundo as razões	128
TABELA 21.	Média dos elementos metálicos determinados nos sedimentos do manancial Parque Natural do Pedroso.....	135
TABELA 22.	Média da concentração de metais em águas superficiais do manancial Parque Natural do Pedroso.....	147
TABELA 23.	Razão entre o número de valores que não estão de acordo com a legislação (CONAMA 357/05) e o número de coletas realizadas no manancial	153

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Diagrama esquemático da distribuição de aerossol atmosférico e mecanismos de formação e remoção.....	25
FIGURA 2. Conversão Enzimática do Benzo(a)pireno no Carcinogênico Efetivo.....	42
FIGURA 3. Reações dos HPAs no organismo humano.....	43
FIGURA 4. Localização do Município de Santo André na área metropolitana de São Paulo-RMSP.....	53
FIGURA 5. Distribuição do Município de Santo André	54
FIGURA 6. Foto de satélite evidenciando o avanço da RMSP na direção das Represas Guarapiranga e Billings, e das áreas de mata atlântica.....	56
FIGURA 7. Mapa da Bacia Hidrográfica da Billings evidenciando as sub-regiões e os limites da bacia	57
FIGURA 8. Mapa representando a produção hídrica da Bacia hidrográfica da Billings, e sua contribuição por sub-bacia.....	59
FIGURA 9. Foto Aérea da localização da Represa do Parque do Pedroso antes da obra do Rodoanel no município de Santo André, SP.....	62
FIGURA 10. Foto aérea da localização da Represa do Parque do Pedroso em 2007 antes da obra do Rodoanel no município de Santo André, SP.....	62
FIGURA 11. Foto aérea da localização da Represa do Parque do Pedroso em 2008 e a área da obra do Rodoanel no município de Santo André, SP.....	63
FIGURA 12. Registro fotográfico da obra do Rodoanel sentido leste, no município de Santo André, SP, próximo a Represa do Parque do Pedroso, em 16/12/2008	63
FIGURA 13. Registro fotográfico da obra do Rodoanel sentido leste, no município de Santo André, SP, próximo a Represa do Parque do Pedroso, em 14/08/2010	64
FIGURA 14. Registro fotográfico da obra do Rodoanel sentido sul, no município de Santo André, SP, próximo a Represa do Parque do Pedroso, em 16/12/2008	64
FIGURA 15. Registro fotográfico da obra do Rodoanel sentido sul, no município de Santo André, SP, próximo a Represa do Parque do Pedroso, em 14/08/2010	65
FIGURA 16. Localização dos pontos de coleta do sedimento na Represa do Parque Pedroso.....	67
FIGURA 17. Coleta de sedimento na Represa do Parque pedroso. Detalhe- draga <i>Ekman-Birge</i>	68
FIGURA 18. Equipe corpo de bombeiros do município de Santo André na Coleta de sedimento na Represa do Parque Pedroso	69
FIGURA 19. Cromatograma com concentração de $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ de cada composto na solução mista	78
FIGURA 20. Variação dos valores de pH das amostras de sedimento (no eixo da Ordenada–y) em razão dos pontos de coleta (no eixo da Abscissa - x).....	90
FIGURA 21. Classificação textual do sedimento de acordo com a USDA (1975) (a) e do sedimento da Represa do Parque Pedroso (b).....	92
FIGURA 22. Perfil de distribuição dos 13 HPAs em ng g^{-1} para a coleta de março de 2008	93
FIGURA 23. Perfil de distribuição dos 13 HPAs em ng g^{-1} para a coleta de agosto de 2008	93
FIGURA 24. Perfil de distribuição dos 13 HPAs em ng g^{-1} para a coleta de agosto de 2010	94
FIGURA 25. Perfil de distribuição dos 13 HPAs em ng g^{-1} para a coleta de março de 2011	94
FIGURA 26. Perfil de distribuição dos 13 HPAs em ng g^{-1} para a coleta de agosto de 2011	95

FIGURA 27. Distribuição de HPAs por número de anéis aromáticos em 75 amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso	96
FIGURA 28. Perfil de Acenaftileno, exemplificando HPA com 3 anéis aromáticos referente a 75 amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso	97
FIGURA 29. Perfil de Pireno, exemplificando HPA com 4 anéis aromáticos referente a 75 amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso	98
FIGURA 30. Perfil de Benzo[a,h]antraceno, exemplificando HPA com 5 anéis aromáticos referente a 75 amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso	99
FIGURA 31. Somatória dos HPAs em ng g^{-1} em 75 amostras de sedimento (5 coletas realizadas em 5 pontos-triplicata).....	100
FIGURA 32. Trajetória das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedentes a 1ª coleta em 01/03/2008	101
FIGURA 33. Trajetória das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedentes a 2ª coleta em 02/08/2008	102
FIGURA 34. Trajetória das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedentes a 2ª coleta em 06/08/2010	102
FIGURA 35. Trajetória das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedentes a 4ª coleta em 12/03/2011	103
FIGURA 36. Trajetória das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedentes a 5ª coleta em 02/08/2011	103
FIGURA 37. Comportamento das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedentes a 1ª coleta em 01/03/2008	104
FIGURA 38. Comportamento das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedentes a 2ª coleta em 02/08/2008	105
FIGURA 39. Comportamento das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedentes a 3ª coleta em 06/08/2010	106
FIGURA 40. Comportamento das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedentes a 2ª coleta em 12/03/2011	107
FIGURA 41. Comportamento das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedentes a 5ª coleta em 01/08/2011	108
FIGURA 42. Percentual individual dos HPAs, média referente aos 5 pontos equidistantes e as cinco coletas realizadas.....	110
FIGURA 43. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto Acenaftileno	113
FIGURA 44. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto Fluoreno	114
FIGURA 45. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto Fenantreno.....	115
FIGURA 46. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto Antraceno.....	116
FIGURA 47. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto Fluoranteno.....	117
FIGURA 48. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto Pireno.....	118
FIGURA 49. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto Benzo[a]antraceno.....	119
FIGURA 50. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto Criseno.....	120
FIGURA 51. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto benzo[e]acenaftileno.....	121
FIGURA 52. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto benzo[k]Fluoranteno	122
FIGURA 53. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto benzo[a]pireno	123
FIGURA 54. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto dibenzo[a,h]antraceno	124
FIGURA 55. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto indeno[1,2,3-c,d]pireno	125

FIGURA 56. Razão diagnóstica dos HPAs, média dos cinco pontos e cinco coletas	130
FIGURA 57. Razão diagnóstica dos HPAs, BMM/AMM e a correlação entre B[a]Py e HPAs Totais, nas amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso	131
FIGURA 58. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em ng g^{-1} traçadores de emissões ² veiculares.....	132
FIGURA 59. Distribuição dos elementos alumínio, ferro, cobre e manganês nas amostras dos sedimentos do manancial Parque Natural do Pedroso	137
FIGURA 60. Distribuição dos elementos níquel, chumbo e vanádio nas amostras dos sedimentos do manancial Parque Natural do Pedroso	138
FIGURA 61. Média dos valores de unidades nefelométrica de turbidez (UNT) nas amostras de água bruta.....	140
FIGURA 62. Média dos valores de temperatura em graus Celsius nas amostras de água bruta.....	141
FIGURA 63. Média dos valores de pH nas amostras de água bruta	142
FIGURA 64. Somatória dos HPAs em ng g^{-1} em 75 amostras de água bruta (5 coletas realizadas em 5 pontos-triplicata)	144
FIGURA 65. Somatória dos HPAs em ng g^{-1} água, particulado e sedimento.....	145
FIGURA 66. Distribuição dos elementos alumínio, ferro, cobre e manganês nas amostras de água do manancial Parque Natural do Pedroso.....	149
FIGURA 67. Distribuição dos elementos níquel, chumbo e vanádio nas amostras de água do manancial Parque Natural do Pedroso.....	150
FIGURA 68. Distribuição dos elementos cromo e zinco nas amostras de água do manancial Parque Natural do Pedroso.....	151
FIGURA 69. Distribuição do acenaftileno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso	154
FIGURA 70. Distribuição do Fluoreno em amostras de sedimento do manancial ⁵ Parque Natural do Pedroso	155
FIGURA 71. Distribuição do Fenantreno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso	156
FIGURA 72. Distribuição do Antraceno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso	157
FIGURA 73. Distribuição do Fluoranteno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso	158
FIGURA 74. Distribuição do Pireno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso	159
FIGURA 75. Distribuição do Benzo(a)Antraceno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.....	160
FIGURA 76. Distribuição do Criseno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso	161
FIGURA 77. Distribuição do Benzo(e)Acenaftileno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.....	162
FIGURA 78. Distribuição do Benzo(k)Fluoranteno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.....	163
FIGURA 79. Distribuição do Benzo(a)Pireno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso	164
FIGURA 80. Distribuição do Benzo(a,h)Antraceno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.....	165

FIGURA 81. Distribuição do Indeno(1,2,3-cd)Pireno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.....	166
FIGURA 82. Dendograma da concentração dos 13 HPAs estudados no sedimento do manancial de acordo com os 5 pontos de coleta	167
FIGURA 83. Dendograma da concentração dos 13 HPAs estudados no sedimento do manancial de acordo com as datas de coleta	168
FIGURA 84. Dendograma da concentração do Acenaftileno estudado no sedimento do manancial	169
FIGURA 85. Dendograma da concentração do Fluoreno estudado no sedimento do manancial	169
FIGURA 86. Dendograma da concentração do Fenantreno estudado no sedimento do manancial	170
FIGURA 87. Dendograma da concentração do Antraceno estudado no sedimento do manancial	170
FIGURA 88. Dendograma da concentração do Fluoranteno estudado no sedimento do manancial	171
FIGURA 89. Dendograma da concentração do Pireno estudado no sedimento do manancial.....	171
FIGURA 90. Dendograma da concentração do Benzo(a)Antraceno estudado no sedimento do manancial	172
FIGURA 91. Dendograma da concentração do criseno estudado no sedimento do manancial	172
FIGURA 92. Dendograma da concentração do Benzo(e)Acenaftileno estudado no sedimento do manancial	173
FIGURA 93. Dendograma da concentração do Benzo(k)Fluoranteno estudado no sedimento do manancial	173
FIGURA 94. Dendograma da concentração do Benzo(a)Pireno estudado no sedimento do manancial.....	174
FIGURA 95. Dendograma da concentração do Benzo(a,h)Antraceno estudado no sedimento do manancial.....	174
FIGURA 96. Dendograma da concentração do Indeno(1,2,3-cd)Pireno estudado no sedimento do manancial.....	175

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

AAS: *Atomic Absorption Spectrometry*

Acet: Acetona

ACN: Acetonitrila

Acy: Acenaftileno

An: Antraceno

ANA: Agência Nacional de Águas

ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry

B[a,h]An: Dibenzo[a,h]Antraceno

B[a]An: Benzo[a]Antraceno

B[e]P: Benzo[e]Perileno

B[a]Py: Benzo[a]Pireno

B[e]Acy: Benzo[e]Acenaftaleno

B[k]Fl: Benzo[k]fluoranteno

CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

Chry: Criseno

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

CQMA: Centro de Química e Meio Ambiente (IPEN)

DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio

DNA: Ácido desoxirribonucleico

EEA: (*European Environmental Agency*) - Agência Europeia de Meio Ambiente

EIA-RIMA: Estudo de impacto ambiental - Relatório de impacto ambiental

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Agropecuária

EPA: (*United States Environmental Protection Agency*) - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

F: Fluoreno

Fl: Fluoranteno

HPAs: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HPLC: (*High Performance Liquid Chromatography*) - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

I[1,2,3-c,d]Py: Indeno[1,2,3-c,d]Pireno

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ICP-OES: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

IPEN: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*

K_H: constante de Henry

LC: (*Liquid Chromatography*) - Cromatografia Líquida

LD: Limite de Detecção

LQ: Limite de Quantificação

OD: Oxigênio dissolvido

PEC: Probable Effect Concentration

PEL: Probable Effect Level

Ph: Fenantreno

POPs: Poluentes Orgânicos Persistentes

Py: Pireno

RMSP: Região Metropolitana de São Paulo

SABESP: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SEMASA: Serviço Municipal de Saneamento Ambiental de Santo André

SPE: (*Solid Phase Extraction*) - Extração em fase sólida

TEC: Threshold Effect Concentration

TEL: Threshold Effect Level

THF: Tetrahidrofurano

UGRHI: Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos

USDA: (*United States Department of Agriculture*) - Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

USEPA: (*United States Environmental Protection Agency*) - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

VGQS: Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos

1. INTRODUÇÃO

O surgimento de problemas ambientais, como a poluição das águas, solos e o acúmulo de lixo foi observado há muitas décadas. Existem desde a idade média registros de epidemias como a Leptospirose, decorrentes da proliferação de roedores nos lixões das cidades (Carvalho & Tella, 1997).

Os séculos XVIII, XIX e XX foram marcados por um conjunto de mudanças tecnológicas, com profundo impacto econômico, social e nas técnicas de trabalho, elevando ao máximo a produtividade com novos métodos de produção e, como consequência, um aumento gradativo de consumidores. Nos anos de 1940 e 1950 ocorreram mudanças profundas no comportamento da população em razão do rápido desenvolvimento capitalista, incentivando altos padrões consumo, como modelo de qualidade de vida na sociedade (Taschner & Bogus, 1986).

Estes padrões de produção e consumo foram agravados nas últimas décadas com a mudança do perfil basicamente rural da sociedade para um ambiente predominantemente urbano. Tal acontecimento colaborou na criação de um modelo de vida, caracterizado pela necessidade de uma maior produção e, como resultado, houve o aumento considerável de consumo de energia, emissões de gases, geração de resíduos e da poluição do ambiente, ocasionando o inevitável empobrecimento dos recursos naturais existentes (Taschner & Bogus, 1986).

A poluição ambiental pode ser compreendida como toda ação ou omissão humana, que ocasione um desequilíbrio prejudicial ao meio ambiente por meio da descarga de material ou energia nas águas, solos e ar (Valle, 1995). Os efeitos da poluição são muito complexos e difusos e sua avaliação requer minuciosidade, uma vez que uma fonte poluidora exerce efeitos de diferentes dimensões no meio ambiente e suas consequências, além de disseminação, podem ser também acumulativa e crônica, o que torna a ação de despoluir pela complexidade e tempo, uma tarefa muito difícil.

A crescente degradação ambiental, especialmente presente neste último século, tem originado muitos questionamento e reflexões acerca dos problemas que a poluição em áreas urbanas poderia acarretar sobre a saúde da população. O aumento na quantidade e variedades dos poluentes, gerados e emitidos pelas atividades humanas em vários segmentos, emerge como um dos problemas prioritários na sociedade atual.

O atual momento histórico aponta para uma reflexão a respeito dos usos e costumes das sociedades contemporâneas e seus impactos sobre a saúde e meio ambiente. Dentre os elementos cruciais envolvidos nessa temática, a água indiscutivelmente prevalece, por ser um elemento essencial à vida, necessária para a maior parte das atividades humanas e um fator de equilíbrio dos ecossistemas, todavia, um elemento de grande suscetibilidade aos poluentes no ambiente.

O conceito qualidade e quantidade das águas são indissociáveis, sobretudo, quando se trata de água potável, em que sua principal prioridade é o suprimento das populações, que podem usá-la com segurança para beber, cozinhar e lavar. Devendo ser mantida dentro dos limites de segurança de acordo com os padrões atualizados para água de consumo humano, ou seja, a água potável precisa satisfazer parâmetros físico-químicos, biológicos entre outros, quando fornecidas por fontes apropriadas.

O aproveitamento dos recursos hídricos deve considerar sua distribuição equitativa e seu uso racional, bem como a maximização do desenvolvimento econômico e social e a minimização dos impactos ambientais. Neste contexto, a ferramenta de gestão de qualidade da água possui um importante papel na discriminação e proteção de mananciais para abastecimentos atuais e futuros, compatibilizando os potenciais de assimilação pelos corpos hídricos de cargas poluidoras urbanas, agrícolas e outras, os padrões admissíveis de lançamento de efluentes, o enquadramento dos corpos hídricos em classe e usos preponderantes, a outorga de usos e o licenciamento de atividades potencialmente poluidoras.

A qualidade das águas superficiais está associada em grande parte, à somatória das atividades humanas que ocorrem sobre a superfície da bacia hidrográfica. Essas águas podem ser comprometidas por cargas poluidoras pontuais, que são visivelmente detectáveis no espaço e no tempo, como exemplos, os esgotos domésticos e efluentes industriais e, as cargas poluidoras difusas, como exemplos, em regiões urbanas que não possuem saneamento básico e em áreas agrícolas, onde em ambos os casos, os contaminantes são transportados por escoamento superficial das águas de chuva (Porto, 2002; Straškraba & Tundisi, 2000)

Quando se trata de reservatórios que fornecem água potável para o consumo humano, o perigo à saúde da população é eminente em decorrência a fatores como: os múltiplos usos dos reservatórios, os efluentes de esgoto domésticos e industriais, as águas de chuvas provenientes de regiões com altas concentrações de poluentes atmosféricos bem como o escoamento superficial. Além de suas particularidades que os tornam suscetíveis a contaminação, como exemplo, correntes multidirecionais, velocidade baixa de circulação, tempo de residência maiores, estratificação de densidades em razão da temperatura, provocando estabilidade, com menos turbulência e menor mistura. Todavia, é importante observar que esses reservatórios apresentam requisitos mais abrangentes em termos de qualidade de água (Manahan, 2004).

Vale enfatizar que o crescimento populacional e o aumento das atividades econômicas no atual mundo globalizado comprometeu a qualidade das águas, tornando-se um recurso natural insuficiente e em alguns casos, inadequada ao uso da população, requerendo políticas públicas na esfera nacional ou multilateral para gestão de usos múltiplos e conservação de sua qualidade.

No Brasil, desde a década de 90 foram desenvolvidas políticas públicas de gerenciamento do uso e qualidade dos recursos hídricos. O avanço nessa direção foi a criação da ANA (Agência Nacional de Águas) e do conjunto de ações por ela coordenada, com a participação de órgãos públicos federais, estaduais e municipais, visando à consolidação de instrumentos de políticas públicas

essenciais na gestão ambiental das águas no território nacional brasileiro (Embrapa, 2010).

Ainda que neste cenário, a posição do Brasil seja relativamente confortável, obtendo aproximadamente 11,6 % da água doce do mundo, o país apresenta sérios problemas na distribuição não uniforme dos recursos hídricos, como exemplo, cerca de 70% desse recurso está presente na Amazônia, em contrapartida, a disponibilidade no Nordeste é de 3%. Já na região central e sul brasileiro, mesmo com boa disponibilidade hídrica, o volume da atividade econômica, expansão urbana, industrial, serviços e agropecuária, tem incitado conflitos considerados graves de uso da água, tendo em vista o diagnóstico do elevado desperdício, a enorme carga de substâncias poluidoras e a falta de tratamento de águas residuais, entre outros problemas decorrentes (Embrapa, 2010).

Essas substâncias poluidoras, com características orgânicas e inorgânicas encontradas nas águas superficiais e no sedimento de fundo, podem ser um importante meio de avaliação da poluição, especialmente no sedimento, uma vez que estes compostos estão predispostos a rápidas trocas na composição com a coluna d'água. A troca dessas espécies no sedimento com a coluna d'água enriquece o sedimento na fração argila (2 a 4 μm). Nesta fração de sedimento, a área superficial de contato é maior, o que aumenta a probabilidade de adsorção desses poluentes, credenciando a análise do sedimento como uma ferramenta importante para a verificação do histórico da poluição de um corpo d'água (Brady, 1989).

Os sedimentos possuem valores agregados, ecológicos, social e econômico. É um compartimento de suma importância no ecossistema aquático, proporcionando suporte a vida e formando uma variedade de habitats e ambientes (Silvério, 2003). Este compartimento funciona como substrato para que uma variedade de organismos viva no seu interior ou na interface, sedimento-água. Dessa forma, a proteção da qualidade dos sedimentos é vista como uma extensão necessária que promova a qualidade dos ambientes aquáticos (Adams et al., 1992).

Os contaminantes quando adsorvidos no sedimento podem ser transportados por ressuspensão de partículas do próprio sedimento, podem causar o empobrecimento da qualidade da água, afetar a biota e a cadeia alimentar pelo efeito acumulativo (Brady, 1989). A poluição de sedimentos é reconhecida ao redor do globo como um dos principais problemas limnológicos (Pardos et al., 2004), além de acumuladores, os sedimentos podem atuar como fonte de nutrientes e contaminantes para a coluna d'água em razão a vários processos, como a difusão, ressuspensão, bioturbação dragagem, entre outras (Audry et al., 2004). Portanto, os estudos de sedimentos contaminados ganharam notoriedade, constituindo objetos importantes de pesquisas ambientais, envolvendo órgãos governamentais e legisladores (Mozeto, 2004).

Neste contexto, a análise química instrumental possui um papel importante no desenvolvimento e aplicação de métodos sensíveis e essenciais para determinação desses elementos (Brito et al, 2009). Na maioria dos casos são necessárias análises em microescala em ng mL^{-1} a $\mu\text{g mL}^{-1}$ e multielementares que permitam avaliações ambientais mais abrangentes (Gatti, 1997; Mozeto & Albuquerque, 1997).

As principais fontes de poluentes por meio das atividades humanas no meio ambiente provêm do uso, de fertilizantes e defensivos agrícolas, da lixiviação do solo por águas de chuva e irrigação, da queima da biomassa, da combustão a carvão e óleo, das emissões veiculares, das emissões industriais e das incinerações de resíduos domésticos e industriais (Guo et al, 2007).

Do aporte desses contaminantes, a classe dos compostos químicos denominados hidrocarbonetos, que constituem a matéria orgânica de origem vegetal, animal e subprodutos derivados do petróleo, são as que mais influenciam na qualidade das águas dos reservatórios. Isto ocorre, especialmente pela capacidade desses compostos não sofrerem degradação com facilidade, possuírem baixa solubilidade em meio aquoso, persistência e estabilidade no ambiente. Estas propriedades contribuem para que os mesmos sejam conduzidos com maior facilidade para o corpo d'água (VanLoon & Duffy, 2005).

Os processos de lixiviação dos solos, a lavagem de vegetação, o escoamento superficial de águas de chuva, além da remoção na atmosfera de compostos pela mesma, levam os poluentes ao corpo d'água, onde por condições de afinidade, ocorre a adsorção do poluente à matéria orgânica suspensa e dissolvida na coluna d'água, sendo precipitados posteriormente e acumulados nos sedimentos (Zagato & Bertoletti, 2006; Froehner & Martins, 2008).

Neste trabalho foram estudados os Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), uma classe de poluentes orgânicos constituídos a partir da fusão de dois ou mais anéis aromáticos, que ao combinar-se, formam diferentes compostos de ciclo aromáticos condensados. Basicamente produzidos por decomposição térmica, por meio de dois mecanismos, pirólise ou combustão incompleta e processos de carbonização (Chen et al, 2004; Christensen, 2007).

Os HPAs são considerados poluentes orgânicos persistentes e ubíquos no meio ambiente pelas suas origens múltiplas, naturais e antropogênicas, também conhecidos por pertencerem a uma classe de compostos orgânicos que apresentarem propriedades tóxicas e cancerígenas (Meire et al, 2008).

Esses poluentes tornaram-se uma preocupação mundial, recebendo atenção especial em virtude dos seus efeitos nocivos ao ambiente e à saúde humana, e atualmente são objetos de atividades de pesquisa considerável, comprovado pelo grande número de publicações, essas, motivadas especialmente pelo reconhecimento de sua genotoxicidade (Ko et al, 2007).

Os elementos metálicos, alumínio (Al), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), manganês (Mn), vanádio (V) e zinco (Zn) entre outros elementos traços, também foram estudados neste trabalho. Os metais possuem propriedades semelhantes aos HPAs, quanto a persistências e a estabilidade química no meio ambiente. Da mesma forma que os HPAs, esses metais podem ser incorporados nos compartimentos aquáticos e se estabilizar como partículas em suspensão, espécies solubilizadas e no sedimento de fundo (Förstner & Wittmann, 1981).

A toxicidade desses metais nos organismos vivos depende da dose e do tempo de exposição, do estado físico-químico e a maneira que esses poluentes são incorporados. Todavia, um aspecto importante a ser ressaltado, é que esses poluentes possuem propriedades de bioacumulação e biomagnificação, transformando concentrações consideradas aceitáveis, em concentrações indesejáveis (tóxicas), aos seres humanos e as diferentes espécies da biota (Tavares & Carvalho 1992).

Existem diferentes formas que expõem um organismo aos poluentes, o principal meio de exposição está associado ao meio ambiente como um todo. O efeito dependerá da concentração assimilada, como exemplo, em regiões onde o fluxo de automóveis cresceu em grandes proporções, ocorreu um aumento considerável nas concentrações de substâncias nocivas ao meio ambiente e seres humanos, provocadas pelas emissões veiculares (Hogu. C, 2000).

Neste contexto, é importante destacar que o controle da poluição pelo estabelecimento de normas e padrões de qualidade, de acordo com os usos prioritários e classes de qualidade, tem como finalidade assegurar e proteger a saúde pública e o meio ambiente, disciplinando o uso dos recursos naturais. Devem também atender de maneira eficaz as prioridades nacionais, fatores econômicos, segurança e saúde com base em conhecimento científico (Pires, 2004).

Em âmbito federal, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabelece o enquadramento para cada classe de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional, conforme resolução nº 357, de 17 de março de 2005, sendo definidas treze classes para as águas superficiais brasileiras, segundo os usos preponderantes e as condições padrões de qualidade.

No Estado de São Paulo o Decreto Estadual nº 8468, de oito de setembro de 1976, aprova o regulamento da Lei nº 997 de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. Esse decreto determina a classificação das águas interiores situadas no território do Estado, segundo seus usos preponderantes. Estabelecendo padrões de

qualidade das águas para quatro classes e padrão de emissões para efluentes de qualquer natureza.

A Resolução CONAMA nº 454/2012, publicada em 08 de novembro de 2012, data que entrou em vigor, revogou expressamente a Resolução nº 344/2004, que se referia à contaminação de sedimento e estabelecia diretrizes gerais e procedimentos mínimos para avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, bem como a Resolução CONAMA nº 421/2010 que revisou e atualizou esta última.

A nova Resolução nº 454/2012 criou a necessidade de caracterização ambiental prévia do material a ser dragado, estabelecendo procedimentos referenciais para caracterização e sua disposição. Ela também dispôs sobre a classificação química do sedimento com critérios similares à Resolução nº 344/2004, porém com maior profundidade técnica em todos os aspectos, visando uma regulação mais completa. Tanto que foi constituída com base em estudos de especialistas em áreas como meio ambiente (água, sedimento e solo), portos, terminais privativos e empresas de dragagem.

Os padrões de qualidade estabelecidos na Resolução nº 454/2012 são os mesmos da Resolução nº 344/2004 e, apropriados na ausência de um instrumento legal específico que estabelece a qualidade aceitável dos sedimentos. Dessa forma, podem-se utilizar valores orientadores descritos em publicações internacionais referentes à qualidade dos sedimentos para adequação desses padrões. Os critérios de qualidade para sedimentos, descritos na Resolução CONAMA nº 454/2012 para 13 HPAs variam entre $6,71$ a $53 \mu\text{g kg}^{-1}$ (limiar abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota) e, entre $88,9$ a $2355 \mu\text{g kg}^{-1}$ (limiar acima do qual se prevê provável efeito adverso à biota). Também para 8 metais são exigidos critérios de qualidade, como exemplo o cádmio, concentração de $0,6 \mu\text{g kg}^{-1}$ (nível abaixo do qual os efeitos às comunidades biológicas são estatisticamente pouco prováveis) e $3,53 \mu\text{g kg}^{-1}$ (nível de provável efeito), ambos para água doce (BRASIL, 2012).

O Rodoanel Mário Covas é a obra de infraestrutura mais importante para o Estado de São Paulo. Está sendo construído em torno da RMSP - Região Metropolitana de São Paulo com o objetivo de aliviar o intenso tráfego, sobretudo de caminhões, nas duas vias marginais da cidade - Pinheiros e Tietê - facilitando o acesso à metrópole (São Paulo, 2014). Por sua importância estratégica, o Rodoanel é uma intervenção fundamental para a logística do Estado e do País interligando as dez rodovias, sendo três federais e sete estaduais que chegam à cidade de São Paulo.

A construção do Rodoanel Mario Covas indica que a figura metropolitana estaria predeterminada a abrir novas fronteiras urbanas e novas preocupações relacionadas à gestão e à sustentabilidade do espaço diante das transformações geradas pelo mesmo em áreas urbanizadas. Pode-se imaginar que haverá um aumento considerável de automóveis, do trânsito, de financiamentos em urbanização e como consequência o desenvolvimento urbano desordenado ao entorno (Badiru, 2010), causando impactos ao meio ambiente e em especial à água.

A fase de operação de uma rodovia gera uma diversidade de impactos e modificações no meio ambiente original e destacando-se entre os diversos itens a poluição da água. Segundo o Manual Rodoviário do DNER (Brasil, 2005b, p.56), a contaminação potencial da água está relacionada a três principais fatores:

- a) Instalações ao longo da rodovia, com despejo de efluentes sanitários, graxas e óleos;
- b) precipitação de resíduos sólidos, hidrocarbonetos, aldeídos, assim como materiais sólidos, tais como borracha de pneus, lonas de freios, e demais resíduos caídos no transporte;
- c) acidentes com cargas potencialmente poluentes.

A principal contribuição do presente trabalho foi realizar o diagnóstico ambiental quanto à qualidade da água e do sedimento recente da represa do Parque Estadual do Pedroso, Santo André, São Paulo, pertencente à bacia hidrográfica da Represa Billings, durante a construção do anel viário “Rodoanel Mario Covas” no trecho leste, auxiliando no plano de gestão de recursos hídricos do Município, subsidiando ações para melhorar seu gerenciamento.

A distribuição espacial e temporal dos multitraçadores químicos em sedimentos lacustres e amostras de água superficial, avaliando orgânicos e elementos traço, foi realizada no reservatório durante o período de 2008 a 2014. A metodologia para determinação de HPAs foi desenvolvida e validada durante o mestrado (Brito, 2009).

A avaliação ambiental da Represa do Parque Natural do Pedroso (no manancial da Billings) colabora para o desenvolvimento de estudos em diagnóstico ambiental, com ênfase no monitoramento em águas superficiais utilizadas para abastecimento público, constituindo um importante instrumento que poderá contribuir para avaliação da qualidade da água, bem como, para o entendimento da dinâmica do sistema e para escolha de medidas que auxiliem na preservação desta reserva de água doce.

Neste sentido, a relação entre a infraestrutura e o desenvolvimento regional demanda cuidados e é algo preocupante, considerando o histórico problemático da urbanização brasileira. Devem-se exigir políticas públicas regionais adequadas, para que os mananciais hídricos como fronteira dessa grande obra não sofram danos em proporções que os tornem irreversíveis.

2. OBJETIVO

Avaliar a qualidade da água e do sedimento de fundo da Represa Parque Natural do Pedroso, braço da Represa Billings, durante e após as obras de construção do Rodoanel Mario Covas, por meio do estudo da distribuição e do comportamento de elementos químicos orgânicos e inorgânicos provenientes de atividades humanas.

2.1. Metas

Dentro da proposta principal do trabalho, podem ser destacadas como principais metas:

- ✓ Caracterizar o manancial quanto à contribuição dos HPAs, metais e elementos-traço, naturais e antropogênicos, avaliando amostras de água bruta e de sedimento de fundo, utilizando também como critérios de avaliação a legislação CONAMA 357/05 e 454/12, respectivamente;
- ✓ Verificar a influência da sazonalidade no aporte desses contaminantes;
- ✓ Realizar um banco de dados de qualidade da água e do sedimento do manancial e compreender os fatores que afetam essas condições de qualidade;
- ✓ Conhecer algumas das características físico-químicas da água e do sedimento avaliado, com a finalidade de identificar fatores que causam sua variação, utilizando ferramentas estatísticas.

2.2. Originalidade e aspectos relevantes do trabalho

O estudo é inédito e de grande importância, pois fornecerá uma orientação sobre o grau de contaminação da represa quanto aos elementos químicos, tóxicos e de importância ambiental, além de ser um valioso instrumento para estudos de diagnóstico ambiental e de avaliação de impactos antrópicos provenientes de construções rodoviárias deste porte.

Em lagos urbanos, as mudanças na qualidade da água podem ser mais rápidas e intensas devido à natureza dos afluentes e, também, como resultante da ocupação e do uso do entorno dos corpos d'água refletindo, desse modo, as múltiplas atividades humanas desenvolvidas na bacia hidrográfica e seus impactos antropogênicos (Rebouças, 1999).

Segundo Tundisi & Matsumura-Tundisi (2008) *“uma base de dados consolidada e transformada em instrumento de gestão pode ser uma das formas mais eficazes de enfrentar o problema de escassez de água, estresse de água e deterioração da qualidade”*. Neste sentido, estudos que abrangem longas séries temporais são essenciais, uma vez que evitam uma visão reducionista da natureza, normalmente incapaz de perceber a complexidade dos problemas ambientais no tempo e no espaço (Battarbee *et al.* 2005), principalmente estudos que forneçam informação sobre as condições pristinas (ou do “nível de base”) do ecossistema (Smol, 2008).

O projeto permitirá demonstrar se a intersecção da rodovia, Rodoanel Mario Covas, com a rede de drenagem alterou a qualidade limnológica do reservatório nos indicadores HPAs e demais multitraçadores estudados e, se os estudos atuais confirmam o enquadramento do reservatório, com foco na geração de informação regionalizada.

Neste contexto, esta proposta aprofunda estudos anteriormente realizados:

- 1) A dissertação de mestrado defendida na Universidade de São Paulo- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, “Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) em sedimentos. Avaliação da represa do Parque Pedroso, Santo André, SP” (Brito, 2009); sob orientação da Dra. Elaine Arantes Jardim Martins;
- 2) O trabalho apresentado no congresso sobre o título, “Estudo de compostos orgânicos persistentes em águas destinadas ao abastecimento público na região de Santo André, SP. Desenvolvimento e validação de metodologia analítica” (Brito *et al.*, 2009);

- 2) O trabalho de Pós-doutorado FAPESP **2008/56175-5** “Análises estruturais e ambientais do Rodoanel na região Metropolitana de São Paulo-Contribuições para a elaboração de políticas públicas”. Desenvolvido pelo Dr. Ajibola Isau Badiru e supervisão Dra. Maria Aparecida Faustino Pires.

Este trabalho está inserido no Projeto Temático da FAPESP **2009/53898-9** “Reconstrução paleolimnológica da Represa Guarapiranga e diagnóstico da qualidade atual da água e dos sedimentos de mananciais da RMSP com vistas ao gerenciamento do abastecimento”, coordenado pelo Prof. Dr. Carlos Eduardo de Mattos Bicudo, do Instituto de Botânica de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente e trará subsídios ao projeto CNPq Processo **310214/2013-0** Avanços no controle da qualidade de reservatórios: Uso de multitraçadores de alterações ambientais.

3. CONSIDERAÇÕES GERAIS

3.1. Poluentes na Atmosfera: Fontes e emissões dos poluentes orgânicos e inorgânicos

De acordo com a legislação federal, estabelecida pela Portaria nº 231/1976 do Ministério do Interior (Brasil, 1976) e aprovada pela resolução CONAMA nº 3 de 28/06/90 (Brasil, 1990), um poluente atmosférico é qualquer forma de matéria ou energia com magnitude e quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar, inadequado, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à vida dos animais e das plantas, prejudicial à segurança ao usufruto da propriedade e atividades normais da comunidade.

A mesma resolução CONAMA nº 3/90 estabelece que os poluentes podem ser classificados conforme dois padrões de qualidade do ar, em primários ou secundários (Brasil, 1990). As concentrações foram definidas baseadas em estudos da ação desses poluentes sobre o meio ambiente e a vida dos seres vivos. Dessa forma, as concentrações do padrão primário, acima do especificado, poderiam causar efeitos nocivos à saúde humana e as concentrações dos poluentes estabelecidas no padrão secundário expressariam os níveis mínimos nos quais poderiam ser observados alguns danos sobre saúde humana, fauna e flora. Ainda, a resolução sugere que os padrões primários devam ser adotados em curto prazo, e os secundários devem ser buscados em longo prazo.

Os poluentes atmosféricos quanto ao seu estado físico, podem ser classificados em material particulado, gases e vapores. Outro aspecto importante a ser ressaltado é que esses compostos podem ser caracterizados conforme sua origem e classificados como materiais primários e secundários, e de acordo com sua classe química, em substâncias orgânicas e inorgânicas. Quando o poluente é formado na fonte de poluição é caracterizado como primário, como o monóxido e dióxido de carbono. Os caracterizados como secundário são formados por meio

de reações químicas entre os poluentes presentes na atmosfera, como o gás ozônio, óxidos de nitrogênio e de enxofre.

As principais fontes de poluentes orgânicos e inorgânicos, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e metais tóxicos respectivamente, lançados para atmosfera na forma de gases e materiais particulados, ocorrem especialmente pelas atividades humanas. A queima da biomassa, os processos de combustão a altas temperaturas, a queima de combustíveis fósseis, entre outras, são exemplo dessas atividades.

Em decorrência da rápida urbanização vinculada ao crescimento industrial e tecnológico, as grandes cidades são alvos do impacto causado pela emissão excessiva de poluentes do ar, apresentando os maiores níveis de emissão de poluentes, e como consequência, sérios problemas ambientais.

Nos ambientes terrestres ao redor do mundo, altas concentrações de metais tóxicos, elementos traço e poluentes orgânicos persistentes (POPs), como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), bifenilas policloradas (BPCs) e pesticidas organocloradas têm sido encontrados com frequência em sedimentos de ecossistemas aquáticos, situados próximos a áreas industrializadas e urbanizadas (Burton 1992; Frignani et al., 2005; Chalmers et al., 2007).

Os níveis elevados de contaminantes nos ambientes aquáticos podem causar efeitos adversos irreversíveis ao ecossistema, bem como riscos à saúde humana (Pardos et al., 2004).

Em pesquisas recentes, estes POPs, juntamente com hormônios sintéticos, alguns metais e elementos traço vêm sendo apontados como tóxicos, possivelmente carcinogênicos e potenciais causadores de interferências endócrinas no organismo de animais e seres humanos (Rudel & Perovich, 2009).

A ocorrência de poluentes em solos e sedimentos de áreas remotas do globo tem evidenciado o quanto estes podem percorrer, como exemplos, a ocorrência de metais tóxicos em lagos situados em regiões montanhosas, como o

Kholodnoye, Sibéria e o Lochnagar, Escócia (Flower et al., 1997; Yang et al., 2002); a ocorrência de metais tóxicos em sedimentos de lagos distantes de fontes poluidoras, comprovados em estudos que comparou o topo e a base de 210 lagos na Noruega (Rognerud & Fjeld, 2001); HPAs em sedimentos dos lagos Redon e Ladove, também localizados em regiões montanhosas na Europa (Grimalt et al., 2004) e a incidência de compostos organohalogenados no sangue e tecido adiposo de ursos polares na costa do Mar Beaufort (Bentzen et al., 2008).

Estudos que avaliaram as emissões desses poluentes, potencialmente nocivos ao meio ambiente, revelaram que em regiões onde o fluxo de veículos automotores cresceu consideravelmente, ocorreu um aumento significativo nas concentrações dessas substâncias (Sabbioni et al., 1978; Hugu C, 2000).

A quantidade de resíduos tóxicos lançados na atmosfera, pelo excessivo tráfego de veículos e, em menor escala pela atividade industrial afeta cada vez mais o meio ambiente, prejudicando as condições de saúde da população, especialmente a dos centros urbanos (Lee et al., 1995). Levando os órgãos públicos responsáveis a grandes esforços, para reduzir as emissões e para elaboração de regulamentações mais rígidas.

As emissões veiculares são resultados do balanceamento entre a tecnologia, as condições de manutenção do motor, o comportamento na condução do veículo e as especificações do combustível. As principais fontes de poluentes nos veículos automotores são divididas em: emissão evaporativa, emissão de partículas, emissão de gases do cárter e emissão do escapamento (Kleeman et al., 2000).

A gasolina é o combustível mais utilizado nos veículos automotores de pequeno e médio porte. Obtida pelo refino de óleo cru (destilação do petróleo), possui em sua composição uma mistura complexa de hidrocarbonetos voláteis, contendo de 4 a 12 elementos de carbono em sua cadeia. Este processo nas refinarias ocorre na faixa de 30 a 215 °C e o produto final formado possuem de 66 a 69% de parafinas e cicloparafinas, como exemplos, os hidrocarbonetos saturados de cadeia linear e cíclica e 24 a 27% de aromáticos, o benzeno, o

tolueno, o etilbenzeno e ainda os orto, meta e para dimetilbenzenos (Wiedemann et al., 2005).

Os aromáticos contidos na composição da gasolina confere à mesma boa resistência à detonação. Todavia, o composto benzeno, pertencente à classe dos aromáticos, que merece atenção especial por apresentar propriedades de grande volatilidade (rápida evaporação) e formação de compostos com ciclos aromáticos condensados, com características carcinogênicas. Ainda, é importante salientar que 80% do benzeno presente na atmosfera originam-se da emissão evaporativa e dos gases de exaustão dos motores a gasolina, propiciando a formação de compostos condensados, conforme citado anteriormente.

A quantidade de compostos aromáticos no combustível está diretamente vinculada à sua densidade, propriedade específica de cada combustível, determinada pela razão entre a massa da solução e o seu volume, quanto maior a densidade maior será a concentração destes compostos (Abrantes, 2002).

As oleolefinas (alcenos) são hidrocarbonetos com dupla ligação carbono-carbono, presentes na gasolina em quantidade de 6 a 8%. Esses compostos representam 45% dos hidrocarbonetos não queimados nos gases de exaustão dos motores a gasolina, que por meio de reações pirolíticas contribuem da mesma forma para a produção de compostos aromáticos condensados (Bjørseth & Ramdahl, 1985).

Outro aspecto importante a ser enfatizado é que a gasolina possui em sua composição compostos contendo enxofre (S), nitrogênio (N), oxigênio (O) e traços de vários elementos metálicos como manganês (Mn), cromo (Cr), zinco (Zn), cobre (Cu), ferro (Fe), boro (B), magnésio (Mg) e chumbo (Pb), em que a maior parte provém dos óleos crus antes do refino (Guiguer, 1996).

O petróleo bruto possui traços de elementos metálicos advindo do seu processo de formação, que permanecem em seus derivados, como a gasolina e o diesel, presentes também em óleos lubrificantes e nos materiais que compõem o

motor. Nos motores de combustão interna, durante o processo de exaustão, esses elementos são gerados e emitidos como material particulado para o meio ambiente.

A presença de metais nos óleos lubrificantes do motor e nos combustíveis, já mencionado anteriormente, deve-se à composição natural dos produtos pela sua origem, mas também pela utilização de aditivos, como exemplo, o zinco (Zn) e o fósforo (P), são adicionados ao óleo do motor como tiofosfato de zinco, bem como o cobre (Cu) atuando como componente antioxidante, o cálcio (Ca) e magnésio (Mg) utilizados componentes dos aditivos detergentes. Elementos como enxofre (S), chumbo (Pb), ferro (Fe), alumínio (Al), silício (Si), cloro (Cl) e bromo (Br), também podem ser encontrados no óleo do motor em razão da presença de outros aditivos.

As peças que constituem os motores de combustão interna também podem contribuir com a emissão de metais pelo desgaste por abrasão, ocorrendo quando a superfície dos materiais metálicos que compõem o motor entra em atrito. Nos motores de combustão interna a diesel, sua composição possuem elementos como o molibdênio (Mo), níquel (Ni), Cr (crômio), alumínio (Al), ferro (Fe), manganês (Mn) e silício (Si) (Tomanik, 2000).

No caso de veículos automotores pesados, o diesel é o combustível utilizado com maior frequência. Este composto é uma mistura de hidrocarbonetos de cadeia aberta que contém de 9 a 28 elementos de carbono na cadeia, sendo sua temperatura de destilação entre 170 e 360 °C. A composição e características do diesel contribuem especialmente para emissões de hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO) e material particulado (Braun et al., 2003).

Análises de emissões de elemento metálico dos veículos a diesel têm mostrado, que a concentração dos metais presentes na exaustão dos motores, está diretamente relacionada à composição do combustível utilizado. Os ensaios realizados revelaram que os elementos metálicos, alumínio (Al), cálcio (Ca), ferro (Fe), magnésio (Mg) e silício (Si) representam aproximadamente 80% do metal existente no diesel e o percentual restante corresponde a prata (Ag), bário (Ba),

Cádmio (Cd), cobalto (Co), crômio (Cr), cobre (Cu), molibdênio (Mo) e Vanádio (V).

Ainda, no que se refere a traços de elementos metálicos em processos de combustão e emissão dos veículos automotores, um dos mais importantes elementos estudados no diagnóstico químico ambiental é o vanádio. Esse metal é emitido como óxido pela queima de combustíveis fósseis, podendo fluir em sistemas de combustão por vaporização de seus compostos orgânicos voláteis ou por meio de partículas (Farias et al., 1993; Sang-Rin & Chang-Yu, 2001). É um metal altamente concentrado em óleo combustível, sendo essa fonte mais difundida em locais com alto fluxo de veículos a diesel, que podem conduzir a situações de risco para a saúde pública (Swain, 1994; Linak, 2000).

No petróleo e carvão o vanádio existe predominante como íon vanádio (VO^{2+}), como complexos porfirínicos e não porfirínicos muito estáveis (Yen, 1975). Uma vez emitidos podem ser transportados a longas distâncias, resultando em efeitos adversos a saúde humana e ao meio ambiente (Bylinska, 1996).

Em processos de destilação do petróleo, a maior parte do metal presente permanece nas frações de hidrocarbonetos que possuem as massas moleculares mais altas. Como exemplo, nos Estados Unidos, a gasolina, o querosene e óleo produzido pela destilação do petróleo, na maioria dos casos foram encontradas concentrações $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ de vanádio. Todavia, ensaios realizados em gases de motores a diesel comprovaram a presença de 10 a 15 mg de vanádio por kg de diesel. Esses resultados demonstram que as concentrações do metal presente no destilado, dependem de como os derivados do petróleo foram produzidos no processo de destilação fracionária (Akeredolu, 1994).

Na categoria de poluentes orgânicos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) representam um grupo de poluentes também produzidos pela queima incompleta de combustíveis fósseis (Chalmers et al., 2007), considerados persistentes por não sofrerem transformações espontaneamente e ter caráter ubíquo em razão de suas origens múltiplas no meio ambiente (Meire et al., 2008).

Dentre os HPAs, o benzo(a)pireno (BaP) ganha destaque, porque este poluente revelou-se um carcinógeno potente em estudos extensivamente apresentados usando animais de laboratório, sendo com frequência utilizado como marcador de HPA carcinogênico em ambientes propícios a contaminação por esse grupo de poluente (Okona-Mensah et al., 2005).

A respeito da ubiquidade dos HPAs, estudos realizados durante as últimas décadas, demonstraram a ocorrência de variações significativas na composição dessas substâncias, de acordo com suas fontes de emissão (Khalili et al., 1995). Dessa forma, alguns autores, atribuem fontes de emissão quando calculadas as razões entre alguns HPAs (Grimmer, 1983; Sicre et al. 1987; Vasconcellos et al., 2003).

Com os resultados do estudo dessas razões, uma multiplicidade de fontes foi sugerida, tais como: a queima de óleo, as emissões de veículos automotores que contribuem potencialmente e as emissões industriais, entre outras. Como exemplo, a razão diagnóstica média de $BeP/(BeP+BaP)$ entre 0,46 e 0,76, pode indicar emissões por fontes veiculares a gasolina (Sicre et al. 1987; Li & Kames 1993; Miguel et al. 1998) e a razão diagnóstica média $Fla/(Fla+Pir)$ entre 0,26 a 0,44 sugerem contribuições da queima de óleo de motor (Sicre et al, 1987).

Em meio às diversas variáveis envolvidas no sistema de combustão da grande massa de veículos automotores leves e pesados, um dos pontos fundamentais para que se obtenha um melhor potencial termodinâmico do sistema e como resultado a minimização das emissões de poluentes, é a utilização de combustíveis com qualidade.

3.2. Aspectos que influenciam na dispersão dos poluentes na atmosfera

A distribuição espacial e temporal das espécies químicas na atmosfera é determinada por diversos processos, incluindo emissões e deposições na superfície, reações físico-químicas, transformações químicas, transporte e

dispersão. Os poluentes orgânicos e metálicos lançados na atmosfera estão sujeitos a esses processos, sendo posteriormente depositados nos solos, vegetações e águas superficiais. Esses fenômenos naturais demonstram a dinâmica, complexidade e instabilidade da atmosfera, o que desperta grande interesse em estudos em diversas áreas da ciência, sobre os possíveis efeitos regionais e globais causados por esses contaminantes nos ecossistemas (Deboudt et al., 2004).

Entretanto é importante ressaltar que fatores meteorológicos como os ventos, as temperaturas, a umidade relativa, a intensidade da radiação e das chuvas, contribuem de maneira expressiva na remoção, transformação e dispersão de substâncias nocivas emitidas para a atmosfera, determinando o quanto a concentração desses poluentes varia no tempo e no espaço. Esses fatores meteorológicos também possuem um papel determinante na descrição físico-química do transporte entre a fonte e o receptor.

Massas de ar tendem a ser uniformes e homogêneas horizontalmente com respeito à temperatura e à concentração de vapor de água. Movimentos de ar horizontais são chamados de vento, enquanto os movimentos de ar verticais referem-se à corrente de ar. Os processos de movimento do ar, os quais carregam propriedades químicas e físicas provenientes de uma região da atmosfera a outra, são denominados como transporte. O transporte é normalmente representado por amplos movimentos advectivos (deslocamento de massa na direção horizontal), e por processos de menor escala, como os movimentos convectivos (movimentos verticais produzidos por instabilidade térmica e associados frequentemente com a presença de nuvens grandes), as trocas na camada limite, e as misturas associadas com turbulência (Brasseur et al., 1999).

Os processos de transporte vinculado às diversas atividades humanas isoladas levam a consequências globais, mudando o balanço químico em regiões remotas no planeta. Sem o transporte da produção local e sem a destruição de espécies, haveria uma tendência da composição química da atmosfera alcançar o equilíbrio fotoquímico. Desta maneira, é o transporte que determina a rede de

fontes e a região de muitas espécies atmosféricas. A dinâmica atmosférica, por sua influência na distribuição da temperatura e pressão, governa parcialmente a cinética das reações (Brasseur et al., 1999).

Vale enfatizar, que os compostos na atmosfera são emitidos e produzidos em maior escala, a partir da superfície da Terra. O ar dentro da camada limite planetária é caracterizado por ventos horizontais que são fracos em média, tendo um alto grau de turbulência e frequentemente, altos níveis de umidade e poluentes, que em geral apresentam reduzido tempo de residência (Brasseur et al., 1999).

Segundo Lisboa (2012) o processo de dispersão de um ou mais poluentes tende a obedecer a uma sequência de três escalas de movimento, fundamentada na dinâmica da atmosfera. A primeira escala chamada sinótica está associada aos movimentos do ar, resultante da circulação geral da atmosfera, interagindo com as massas de ar (sistemas frontais a baixas e altas pressões na troposfera), possuindo extensão horizontal que varia 100 a 30000 km. Nesta escala a condição favorável à dispersão da poluição seria baixas pressões, que ocorrem na troposfera e frentes. A condição desfavorável à dispersão seria altas pressões estacionárias no inverno e as inversões térmicas, estes fenômenos reduzem a velocidade dos ventos e inibem a dispersão.

A segunda escala conhecida como mesoescala, está associada aos movimentos das brisas marítimas e terrestres, circulação dentro dos vales e os fenômenos do efeito de ilhas de calor. A mesoescala possui extensão horizontal da ordem de 100 km e na vertical é de aproximadamente 10 m até 1 km, acima do solo. Os fenômenos que ocorrem nesta escala são cruciais nos processos de transporte e dispersão sobre emissões das fontes poluidoras, onde dentro dessa camada as inversões térmicas de baixa altitude, a variação diária da altura da mistura e a taxa de ventilação horizontal são os principais parâmetros meteorológicos que atuam neste processo (Lisboa, 2012).

A terceira escala conhecida como microescala, está associada aos movimentos resultantes dos efeitos aerodinâmicos das edificações dos grandes

centros e dos parques industriais. Os movimentos da microescala atuam no transporte e difusão dos poluentes em um raio horizontal inferior a 10 km e entre 100 a 500 metros na vertical. Nesta escala, as características topográficas e regionais próximas à fonte, determinam a direção e a velocidade dos ventos, atuando também na trajetória dos poluentes emitidos por suas fontes nestas condições (Lisboa, 2012).

Neste contexto, a partir do momento da emissão, fatores diferentes relacionados com movimento de massas de ar, possuem um papel determinante e significativo no transporte e dispersão dos poluentes, sempre associadas às condições climáticas que são características de uma região em particular e as variações sazonais. Vale enfatizar que as características topográficas e meteorológicas da região, a distância entre a fonte, Rodoanel, e o receptor, Reservatório Parque Pedroso de aproximadamente 500 m, são fatores também determinantes neste cenário.

3.3. Aspectos que influenciam na remoção dos poluentes na atmosfera

O processo de remoção destes compostos na atmosfera pode ocorrer por meio de processos diretos, deposição seca e úmida, e processos indiretos, como as transformações químicas (Rocha et al., 2004; Shah et al., 2006). Esses processos podem se estabelecer a grande distância de seu ponto de emissão, o que explica a persistência e ubiquidade desses compostos no meio ambiente (Lopes & Andrade, 1996).

A remoção seca é um processo físico, caracterizado por deposição induzida pela força da gravidade e pela absorção físico-química dessas espécies químicas em processos de difusão no corpo receptor, como solo, vegetação e águas superficiais.

Na deposição gravitacional, as partículas dos compostos com diâmetro maior que 10 μm , podem potencializar o processo de remoção. A predominância

da remoção seca ocorre especialmente em regiões próximas das fontes emissoras de poluentes (Finlayson Pitts & Pitts, 2000).

Em regiões com alta densidade demográfica onde as atividades humanas são mais intensas, prevalece a deposição seca como mecanismo de remoção dos poluentes. Todavia, em regiões com características agrícolas, dependendo do regime de chuvas, ocorre a alternância de predomínio da deposição seca e úmida. Em regiões remotas, onde as atividades humanas são praticamente inexistentes, a deposição úmida tende a prevalecer como processo de remoção (Finlayson Pitts & Pitts, 2000).

A remoção úmida ocorre na forma de chuva, garoa, neblina, granizo e neve. A velocidade com que esses poluentes são removidos depende de suas características físico-químicas, concentração no ar, tamanho, temperatura, intensidade da radiação solar e dos ventos, volume da fase líquida, pH do meio, energia cinética das reações entre as substâncias, entre outras (Manahan, 1999).

Neste contexto é importante destacar que a atmosfera não é simplesmente uma mistura de gases, contém diversas partículas em suspensão, importantes para onde ocorrem diversas reações. O material particulado na atmosfera é normalmente conhecido como aerossol, embora o termo corretamente aplicado faça menção à mistura de partículas sólidas ou líquidas dispersas em um gás (Harrison, 1996).

O material particulado no meio ambiente é uma mistura constituída de elementos orgânicos e inorgânicos, formado por uma variedade de mecanismos associados a fontes naturais e pela ação humana. Sendo constituído de partículas finas de sólidos ou líquidos que se encontram suspensas no ar como fumaça, fuligem, minerais, poeiras e derivados biogênicos como pólenes e esporos (Kalaitzoglou et al., 2004; Yu et al., 2004).

Vale ressaltar que as partículas produzidas mecanicamente são exemplos de emissões primárias, isto é, são emitidas diretamente para a

atmosfera. Se o aerossol é formado na atmosfera por transformação física ou química é denominado aerossol secundário (Jacobson et al., 2000).

Essas partículas podem ser agrupadas dentro de uma determinada faixa de tamanho ou modo. São usadas as seguintes descrições para o modo de partículas (FIG. 1): nucleação ou Aitken, para diâmetros $< 0,1\mu\text{m}$; acumulação, diâmetros entre aproximadamente $0,1$ e $2,0\mu\text{m}$; grosso, diâmetro $> 2,0\mu\text{m}$ (Harrison, 1996; Brasseur et al., 1999).

FIGURA 1. Diagrama esquemático da distribuição de aerossol atmosférico e mecanismos de formação e remoção (fonte Rocha et al, 2004)

As menores partículas suspensas atingem aproximadamente 0,002 μm de tamanho. O limite superior para as partículas suspensas corresponde a dimensões de cerca de 100 μm . Quando as gotículas de água presentes na atmosfera coalescem para constituir partículas maiores do que essas, elas formam gotas de chuva e precipitam-se em direção ao solo tão rapidamente que não são consideradas “suspensas” (Brasseur et al., 1999).

Partículas grossas tendem a sedimentar-se e depositar-se na superfície da Terra, ou podem ser removidas por absorção nas gotas de chuva. Mas há aquelas que permanecem e são transportadas pelo ar durante dias ou semanas (Brasseur et al., 1999).

Enquanto partículas grossas resultam, sobretudo da quebra de partículas maiores, as partículas finas formam-se principalmente por meio de reações químicas e pela coagulação de espécies ainda menores, que incluem as moléculas no estado de vapor. Uma das principais fontes de partículas atmosféricas à base de carbono, tanto finas como grossas é a exaustão proveniente de veículos, especialmente os movidos a diesel (Rogge et al., 1993; Burtscher, 2005).

O transporte dos poluentes referentes às emissões atmosféricas ocorre fundamentalmente em fase vapor ou sob a forma de material associado às partículas e, seu tempo de residência depende das condições atmosféricas e da quantidade de aerossol formado. Quando removidos da atmosfera e depositados no solo, o transporte desses contaminantes ocorre por via aquática, ou seja, pelo escoamento superficial das águas de chuva, que lavam solos e estradas, carregando os poluentes e promovendo significativo aporte destes compostos para as águas superficiais (Bouchez et al. 1996).

3.4. Poluentes no corpo receptor

Os múltiplos usos da água são imprescindíveis a um amplo espectro das atividades humanas, onde se destacam o abastecimento público e industrial, a produção de energia, a irrigação, atividades de lazer e preservação da vida

aquática. Contudo, o aumento populacional e industrial observado nas últimas décadas tem como consequência a geração de poluentes nocivos ao meio ambiente, os quais podem ser assimilados pela flora e fauna aquática comprometendo a qualidade da água dos rios, lagos e reservatórios. O problema se agrava nos países em desenvolvimento pela falta de recursos financeiros que inviabilizam a aplicação de medidas corretivas para modificar esta situação.

Nas áreas urbanas, a ocupação ocorre em áreas ambientalmente frágeis com sérios problemas no atendimento por rede de coleta e tratamento de esgotos domésticos, com crescente aumento da produção de resíduos sólidos e líquidos, altas taxas de impermeabilização e liberação de grandes quantidades de poluentes atmosféricos por veículos automotores e industriais.

A poluição das águas pode ocorrer pela adição de substâncias ou de formas de energia que, direta ou indiretamente, alteram as características físicas e químicas do corpo d'água, prejudicando a utilização da mesma para usos múltiplos.

Existem duas formas distintas de fontes de poluição, a primeira denominada pontual, refere-se à poluição decorrente de ações modificadoras localizadas. A segunda, fonte ou poluição difusa, ocorre pela ação das águas da chuva ao lavarem e transportarem os poluentes nas suas diversas formas, para os corpos receptores. A poluição difusa alcança os rios, lagos e reservatórios, distribuída ao longo das margens, não se concentrando em um único local como é o caso da poluição pontual (Porto, 2002). A dificuldade na avaliação das cargas difusas se dá pela complexidade de suas fontes e de seu meio de transporte para os corpos d'águas.

Nas águas superficiais os metais tóxicos podem ser introduzidos por meio de fontes naturais, como exemplo as erupções vulcânicas, o intemperismo e a erosão, bem como pelas atividades humanas. Na água, os metais tóxicos podem se estabelecer na forma coloidal como partícula em suspensão, no sedimento de fundo e na forma dissolvida, sofrendo constante redistribuição entre estas fases (Förstner & Wittmann, 1981).

A habilidade que os metais tóxicos possuem de mobilização no material suspenso e no sedimento, pode ser especialmente vinculada a quatro fatores que ocasionam alteração química na água: a mudança do potencial redox do meio, que usualmente diminui a concentração de oxigênio, contribuindo para que partes dos metais incorporados ou adsorvidos sejam liberadas; a diminuição do pH, que contribui na dissolução de carbonatos e hidróxidos, bem como, aumenta a desorção dos cátions metálicos devido a competição com os íons hidrônios H_3O^+ ; a alta concentração de sal em que os cátions dos metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, podem competir com os íons metálicos adsorvidos nas partículas sólidas; o aumento do uso de agentes naturais e sintéticos, o qual pode formar complexos de metais solúveis de alta estabilidade com metais tóxicos que são, por outro lado, absorvidos nas partículas sólidas. Essa dinâmica é potencialmente perigosa, tanto para o ecossistema aquático como para o suprimento de água potável (Förstner & Wittmann, 1981).

Na coluna d'água as concentrações de metais dissolvidos sofrem variações significativas ao longo do tempo, essas mudanças se devem ao grande número de variáveis envolvidas na sua dinâmica, como exemplo, as variações diárias e sazonais no fluxo da água e de efluentes urbanos e industriais no local (Förstner & Wittmann, 1981). Todavia, mesmo com variações significativas, a determinação dos teores dos metais dissolvidos na coluna d'água, é uma ferramenta importante para avaliação do grau de contaminação de um determinado local suscetível a esses poluentes (Asubiojo et al., 1997).

Ainda, a mobilidade do metal tóxico no sedimento e como consequência sua biodisponibilidade, também pode ser vinculada ao comportamento de partição do mesmo com a matéria orgânica presente e por processos de adsorção e retenção do contaminante com partículas de granulação fina, como exemplo os siltes e as argilas. A tendência observada é que quanto menor for o grão maior a capacidade de adsorção do contaminante, devido ao fato das pequenas partículas possuírem grandes áreas superficiais, ou seja, áreas de grande interação (contato) entre o sedimento e a espécie química (Wetzell, 1983; Soares, 1999; Liu et al., 1999).

Neste contexto, com a necessidade de se conhecer a fração quimicamente ativa para o transporte desses poluentes, vários pesquisadores preferiram frações de materiais com granulometria mais fina ($< 63 \mu\text{m}$), que apresentaram grande interação em sua superfície. Na fração acima de $63 \mu\text{m}$, considerada essencialmente areia foi observado um decréscimo linear na concentração dos metais (Förstner & Wittmann, 1981; Gatti, 1997).

Vale ressaltar que a capacidade dos sedimentos de registrar em caráter mais permanente o comportamento dos contaminantes, quanto ao acúmulo e à redistribuição dessas espécies químicas com a coluna d'água, os qualificam com alto nível de importância nos estudos de monitoramento ambiental. Todavia, estudos recentes demonstram que apenas uma fração da concentração total dos metais no sedimento e solos, está biologicamente disponível (Bevilacqua, 1996; Esteves, 1998; Martins, 2005).

Os poluentes orgânicos podem ser introduzidos nas águas superficiais do mesmo modo que os metais tóxicos. O comportamento e destino desses compostos, ao serem introduzidos no ambiente aquático, dependem de suas propriedades físico-químicas. Essas características determinam sua distribuição, deposição e partição nos sedimentos (Manoli & Samara, 1999). Desse modo os poluentes orgânicos, como os HPAs estudados neste trabalho, ficam sujeitos a processos de volatilização, dissolução, adsorção, espalhamento, degradação biótica e abiótica e foto-oxidação (Fronza, 2006).

Uma das importantes propriedades físico-químicas dos poluentes orgânicos que determinam sua distribuição, capacidade de adsorção e espalhamento no sedimento é a pressão de vapor. No caso dos HPAs, os que possuem acima de 5 anéis aromáticos (elevadas massas moleculares) são menos voláteis, apresentam menor pressão de vapor (da ordem de 10^{-7}mmHg) e maior predominância para processo de adsorção no sedimento (Lopes & Andrade, 1996).

A solubilidade é outra propriedade físico-química igualmente importante destes compostos no meio aquoso e está diretamente vinculada à polaridade da

molécula, massa molecular e forma estrutural. Os HPAs com massas moleculares maiores (apolaridade crescente), são menos solúveis na coluna d'água, como exemplo, o fluoranteno ($MM = 202 \text{ g mol}^{-1}$), apresenta solubilidade igual a $1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mg L}^{-1}$ e o criseno ($MM = 228 \text{ g mol}^{-1}$) de $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$. Quanto às suas estruturas moleculares, os isômeros de HPAs que possuem estruturas distintas apresentam valores diferentes de solubilidade, como exemplo, o fenantreno (estrutura angular), apresenta solubilidade de $1,29 \text{ mg L}^{-1}$ e o antraceno (estrutura linear) de $7,0 \cdot 10^{-2} \text{ mg L}^{-1}$ (Veiga, 2003; Fronza, 2006).

Na TAB. 1 são apresentadas as estruturas dos 16 HPAs estabelecidos como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, (Manoli e Samara, 1999).

TABELA 1. Nomenclatura, segundo a IUPAC, e estrutura química dos 16 HPAs classificados pela USEPA como poluentes prioritários.

Nomenclatura	Estrutura		Nomenclatura	Estrutura
Naftaleno			Benzo[a]antraceno*
Acenafteno			Criseno*
Acenaftileno*			Benzo[a]pireno*
Fluoreno*			Benzo[k]fluoranteno*
Antraceno*			Benzo[e]acenaftileno*
Fenantreno*			Indeno[1,2,3-c,d]pireno*
Fluoranteno*			Benzo[g,h,i]perileno
Pireno*			Dibenzo[a,h]antraceno*

(*) Estudados neste trabalho

Fontes: Manoli e Samara, 1999; Netto et al., 2000; Zacarias, 2006.

Estes HPAs pertencem a uma lista de 129 poluentes de origem e natureza diversificada, tomados em conta, fundamentalmente, pela sua ocorrência nas águas e sedimentos (Bouchez et al., 1996).

Por fim, a constante de Henry, os coeficientes de partição entre duas fases termodinamicamente em equilíbrio, octanol/água (K_{ow}) e partículas suspensas/água (K_{oc}), são propriedades físico-químicas que também indicam o grau de solubilidade dos compostos orgânicos não polares (HPAs) em meio aquoso.

Os HPAs que estão em fase gasosa, sua solubilidade em meio aquoso é determinada pela *constante de Henry*, o valor dessa constante depende da pressão parcial do gás, do solvente, neste caso particular a água e da temperatura (Atkins, 2001). O naftaleno, por exemplo, existe potencialmente em fase gasosa com constante de Henry $K_H = 4,28 \cdot 10^{-2}$, sua solubilidade em meio aquoso é de 30 mg L^{-1} , enquanto o Benzo(a)pireno, $K_H = 3,4 \cdot 10^{-5}$, se encontra preponderantemente adsorvido sobre partículas sólidas com solubilidade igual a $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ (Lopes & Andrade, 1996).

No caso dos HPAs que preferencialmente são encontrados adsorvidos aos particulados suspensos preexistentes na coluna d'água, a solubilidade é determinada por meio do coeficiente de partição octanol e a água (K_{ow}) e pelo coeficiente de partição entre as partículas suspensas e a água (K_{oc}). O coeficiente K_{ow} indica o grau de hidrofobicidade dos HPAs, calculada pela razão entre as concentrações dos mesmos nessas duas fases. Já o coeficiente K_{oc} , o coeficiente de partição se baseia no teor de carbono orgânico. Dessa forma, os HPAs ao apresentarem coeficientes de partição superiores a 1000 para K_{ow} demonstram grande afinidade lipofílica e para K_{oc} indicam forte tendência de associar-se ao carbono orgânico do sedimento por processos de adsorção (Netto et al. 2000; Zagatto & Bertoletti, 2006).

Na TAB. 2 podem ser observadas as informações referentes às propriedades físico-químicas dos HPAs discutidas acima.

TABELA 2. Propriedades físico-químicas dos HPAs estudados

HPAs	Massa molecular g mol ⁻¹	Ponto de fusão °C	Ponto de ebulição °C	Pressão de Vapor Pa a 25°C	Constante de Henry kPa.m ³ mol ⁻¹ a 25°C	Solubilidade em água 25°C mg L ⁻¹	Coefficiente de Partição octanol-água log K _{ow}	Coefficiente de Partição carbono-água log K _{oc}
Naftaleno	128	81	217	10,4	4,89.10 ⁻²	30	3,37	3,1
Acenaftileno	152	93	265-275	8,9.10 ⁻¹	1,14.10 ⁻³	3,93	4,1	1,4
Fluoreno	166	116	295	8,0.10 ⁻²	1,01.10 ⁻²	1,98	4,2	3,9
Antraceno	178	216	342	8,0.10 ⁻⁴	7,3.10 ⁻²	7,0.10 ⁻²	4,5	4,1
Fenantreno	178	100	340	1,6.10 ⁻²	3,98.10 ⁻³	1,29	4,6	4,1
Pireno	202	109	375	1,2.10 ⁻³	6,5.10 ⁻⁴	2,6.10 ⁻¹	5,2	4,6
Fluoranteno	202	150	393	6,0.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻³	1,4.10 ⁻¹	5,2	4,6
Benzo(a) antraceno	228	161	400	2,8.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻²	5,6	5,3
Criseno	228	254	448	8,4.10 ^{-5*}	1,1.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	5,9	5,3
Benzo(a) pireno	252	178	496	7,3.10 ^{-7*}	3,4.10 ⁻⁵	3,8.10 ⁻³	6,5	6,7
Benzo(e) acenaftileno	252	168	481	6,7.10 ^{-5*}	5,1.10 ⁻⁵	1,2.10 ⁻³	6,1	5,7
Benzo(k) fluoranteno	252	216	480	1,3.10 ^{-8*}	4,4.10 ^{-5*}	5,5.10 ⁻⁴	6,8	5,7
Indeno(1,2,3-cd) pireno	276	164	536	1,3.10 ^{-8*}	2,9.10 ^{-5*}	6,2.10 ⁻²	6,6	6,2
Dibenzo(a,h) antraceno	278	267	524	1,3.10 ^{-8*}	7,0.10 ⁻⁶	5,0.10 ⁻³	6,5	6,5

Fontes: Grimmer, 1983; Lopes e Andrade, 1996; Manoli e Samara, 1999; Netto et al., 2000; Zacarias 2006; Yamada, 2006; Cordeiro, 2006 (* 20 °C).

3.5. Efeitos na saúde humana

Dentre os poluentes ambientais, recebem atenção especial os que são denominados como elemento traço, por ocorrerem em concentração da ordem de mg kg⁻¹ e µg kg⁻¹. Embora as baixas concentrações normalmente encontradas em áreas remotas ou de preservação ambiental, a grande preocupação é sua persistência no ambiente e seu efeito acumulativo nos seres vivos.

O meio ambiente contém compostos químicos resultantes de processos naturais e industriais pela ação humana. Parte desses elementos é essencial ao ser humano, uma vez que apresenta efeitos importantes nas funções celulares e imunológicas, como exemplo, os metais Fe (Ferro), Zn (Zinco), Cu (Cobre) e Mn (Manganês). Porém, ainda que o elemento traço possa representar ou não importância vital, torna-se causador de sérios problemas ao organismo dos seres vivos, quando acumulado em altas concentrações. Elementos como

Cd, Pb e Ni, não apresentam função biológica definida e são reconhecidos por reduzir a resposta imune celular (Vaz, 2003; Lima, 2003).

Os metais tóxicos encontrados no meio ambiente em concentrações superiores às legalmente recomendadas, têm sido responsabilizados por agravos à saúde. Isto se deve, em decorrência de uma série de doenças causadas na assimilação desses poluentes pelos seres humanos (Denison & Silbergeld, 1988; Magossi & Bonacella, 1991).

Estudos realizados por Samara e Voutsas (2005) observaram a presença de metais em todas as frações de aerossol atmosférico inalável. A ação tóxica desses metais nos organismos vivos encontra-se amplamente descrita na literatura, sendo que a gravidade depende da dose, do grau de exposição aos mesmos, do estado físico e químico do poluente e da forma de absorção. Dentre os efeitos adversos, destacam-se os danos no sistema nervoso central, no sistema hepático, no sistema renal e esquelético (Keen et al., 1999; Viaene, 1999).

Os elementos metálicos podem reagir com ligantes difusores, com macromoléculas e com ligantes presentes em membranas, estes processos, lhes conferem propriedades de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, persistência no meio ambiente e transformações metabólicas nos organismos vivos. A bioacumulação e biomagnificação contribuem em transformar concentrações consideradas normais em tóxicas para as diferentes espécies da biota e para os seres humanos. A persistência desses poluentes contribui com efeitos nocivos ao longo do tempo ou de longo prazo, mesmo depois de cessadas as emissões, como exemplos desses elementos podem ser citados: o Hg, Cd, Pb, As, Mn, Ti, Cr, Ni, Te, Sb, Be, Co, Mo, Sn, W, e V (Tavares & Carvalho, 1992).

Entretanto, é importante enfatizar que as partículas dos poluentes no meio ambiente, têm sua concentração e distribuição influenciada pela natureza de emissão, taxa de deposição úmida e seca, troca de ar entre as camadas limites na atmosfera e transformações químicas (Allen et al., 2001).

As características tóxicas dos compostos metálicos de maior relevância para o presente estudo, bem como seus efeitos na saúde, serão apresentadas a seguir.

O Alumínio (Al) é o terceiro elemento mais abundante na natureza, é encontrado na forma de óxidos de alumínio, de fluoretos de alumínio e silicatos de alumínio, entre outros. A absorção do alumínio pelo organismo humano está associada a uma série de consequências neurológica, como alterações da função congênita, disfunção motora e neuropatia periférica. Mesmo o organismo humano possuindo a capacidade de limitar a concentração do alumínio no sistema nervoso central, em pessoas que possuem insuficiência renal em tratamento contínuo, esta capacidade diminui consideravelmente, tornando-se um risco eminente ao paciente (Santos, 2003)

Os resultados obtidos quanto à genotoxicidade do alumínio e seus compostos em humanos, ainda são insuficientes para estimar o risco de desenvolvimento do câncer à exposição prolongada (Santos 2003). De acordo com Pascalicchio (2002), as reações químicas de deslocamento do cálcio e do magnésio nos ossos pelo alumínio pode levar a osteoporose.

Alguns pesquisadores indicam que a exposição ao alumínio contribua para o desenvolvimento, ou aceleração do início do mal de Alzheimer em humanos com pré-disposição à doença. Existem contestações sobre a atuação patogênica do alumínio na doença de Alzheimer, porém, concentrações apreciáveis do metal foram encontradas no cérebro dos portadores (Santos, 2003).

O chumbo é considerado um dos elementos químicos mais perigosos para saúde humana, presente nas águas superficiais, no solo e no ar atmosférico (Vaz, 2003). Seu uso nos segmentos de produção industrial de tintas e pigmentos, cerâmica porcelanizada, calafetagem, tubos e soldas, diminuíram consideravelmente (ATSDR, 2005). Até os anos 70, o chumbo tetraetila foi utilizado em todo mundo como agente antidetonante na gasolina, com concentrações acima de 0,4 gramas para cada litro do combustível. No Brasil,

com o propósito de evitar a disseminação e os graves problemas decorrentes ao seu uso, a lei nº 8723/93 determinou a obrigatoriedade da substituição do metal, pelo álcool anidro como aditivo na gasolina automotiva.

Trata-se de um elemento tóxico, não essencial à vida e acumulativo nos organismos vivos. Compostos de chumbo podem ser encontrados em inúmeros produtos e processos industriais, como exemplo, na manufatura de baterias que consome cerca 70% do metal no mundo e na produção de materiais para proteção contra radiações ionizantes (Paoliello, 2003).

Nas águas naturais doces e salgadas, o chumbo sofre processos de especiação diversas em razão do pH do meio e da natureza dos elementos ligantes existentes. O teor de chumbo das águas naturais varia em média entre 0,01 e 0,03 mg L⁻¹, sendo que concentrações superiores a 0,1 mg L⁻¹ já têm efeitos significativos sobre a vida aquática.

Os peixes apresentam, em regra, sintomas de intoxicação para doses superiores a 1 mg L⁻¹, embora haja espécies com maior sensibilidade, todavia, a grande preocupação no ambiente aquático, são os efeitos decorrentes da bioacumulação deste metal, comprovada pelos teores elevados de chumbo encontrado nas ostras.

A intoxicação por chumbo inorgânico ocorre especialmente pelas vias respiratória e digestiva no organismo humano, traduzem-se por alterações clínicas, anomalias biológicas e diversas alterações histopatológicas. O chumbo inorgânico não é metabolizado e sim complexado com macromoléculas. Como exemplo, o chumbo complexa os grupos tiol das enzimas, inibindo a biossíntese do grupo hémico, a partir do ferro e das protoporfirinas (Schifer et al., 2005).

Quando absorvido pelo organismo distribui-se primeiramente no sangue, fígado e rins, posteriormente nos ossos cabelos e dentes. Já o chumbo orgânico sofre metabolização pelo fígado a chumbo trietil, causando efeitos tóxicos nos humanos. Os chumbos orgânicos tetraetila e tetrametila são os principais absorvidos pela pele, intestino e pulmões. Sua difícil excreção pelas

fezes e urina é um aspecto significativo, quanto sua facilidade de acumulação no organismo (Paoliello, 2003).

Os sintomas decorrentes a intoxicação por chumbo são observados por falta de coordenação, dores nos ombros, articulações e abdômen, vômitos intermitentes e perdas de aminoácidos de glucose e fosfatos pela urina, em razão de alterações causada pelo chumbo na estrutura das mitocôndrias renais (ATSDR, 2007).

Segundo a ATSDR (2005) em pessoas de meia idade e idosos, a intoxicação por chumbo provoca anemia, danos irreversíveis aos rins e aumento da pressão arterial. No estado avançado da doença aparecem ataxias, períodos de letargia, encefalopatia, delírios e convulsões.

Os principais sistemas prejudicados são o neurológico, gastrointestinal, renal e hematológico. O efeito neurológico ocorre especialmente no sistema nervoso central, conhecido como encefalopatia do chumbo. Os sintomas relacionados compreendem irritabilidade, dor de cabeça, tremor muscular, perda de memória e alucinações (Moreira & Moreira, 2004).

No período da infância os efeitos decorrentes a exposição ao chumbo podem ser permanentes, como deficiência cognitiva e menor capacidade de assimilação. Crianças em fase de desenvolvimento do sistema nervoso central, abaixo de quatro anos, são mais suscetíveis, e podem ser afetadas por concentrações de chumbo no sangue menores que $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Moreira & Moreira, 2004).

As implicações gastrointestinais ocorrem pelas alterações que o chumbo provoca na musculatura lisa do intestino, se caracteriza por contrações intestinais seguida de dores intensas no abdômen, sensibilidade na região umbilical, febre e palidez. Esses sintomas foram observados em adultos com concentrações de chumbo no sangue de 1000 a $2000 \mu\text{g kg}^{-1}$. Todavia, algumas vezes têm sido observados os mesmos sintomas em colaboradores com níveis de

chumbo entre 400 e 600 $\mu\text{g kg}^{-1}$. A dose letal média do metal chumbo estudada em ratos de laboratório é de aproximadamente 0,15 g kg^{-1} (ATSDR, 2005).

Segundo o IARC (*International Agency for Research on Cancer*), o chumbo é classificado como possível agente carcinogênico em humanos expostos ao metal. Pode também causar mutações cromossômicas e anomalias na estrutura do espermatozoide (ATSDR, 2005).

O cromo (Cr) é emitido para atmosfera por processos naturais, industriais e de combustão. Na indústria, o cromo é utilizado em sua forma elementar (Cr^0) na manufatura de aços e também empregado como cromo trivalente (Cr^{3+}) e hexavalente (Cr^{6+}), na cobertura de peças em processos galvânicos, tingimento e pigmentação, curtimento de couro e na proteção da madeira (ATSDR, 2010).

Na escala de sua ocorrência na natureza, é o sétimo elemento químico mais abundante, sendo normalmente encontrado como cromo bivalente (Cr^{2+}), trivalente (Cr^{3+}) e hexavalente (Cr^{6+}), o trivalente e o hexavalente apresentam maior importância para saúde humana (Silva, 2003a; Silva, 2003b).

O cromo ao ser absorvido pelo organismo humano é transportado pelo sangue para fígado, rins, baço e pulmão. Os sintomas do acúmulo do metal nos órgãos e tecidos são dores de estomago, convulsões, insuficiência renal e hepática. Estudos revelaram que o cromo hexavalente (Cr^{6+}) é considerado um carcinogênico em potencial, a exposição ao metal por inalação ou ingestão é um risco eminente de câncer em humanos, sendo a dose letal média do cromo estudada em ratos de laboratório de aproximadamente 0,18g kg^{-1} (ATSDR, 2010).

Concentrações de cromo da ordem de 0,05 mg L^{-1} são admissíveis para organismos inferiores, embora os peixes resistam a doses como 1 mg L^{-1} de cromo total, a atenção está no seu efeito acumulativo em meio aquático. Na realidade, a concentração de cromo admitida na água é muito inferior à dose letal determinada para o mesmo. Todavia, admitindo que sua presença constitua um

indicador de poluição, por segurança, o teor de cromo é bastante inferior ao limite fixado como dose letal.

O ferro (Fe) é o quarto elemento químico mais abundante encontrado na natureza entre os metais, somente o alumínio é mais abundante. A maior parte do ferro presente na natureza está na forma de Fe^{2+} e Fe^{3+} , formando compostos iônicos com os ametais. A emissão do ferro e seus compostos para atmosfera ocorrem especialmente na forma de material particulado, sendo posteriormente removidos por deposição seca (sedimentação) e úmida (águas das chuvas) (Lima, 2003)

O ferro é um elemento químico metálico essencial à vida, muitos processos enzimáticos e proteicos no organismo humano necessitam de Ferro para cumprirem sua função. A insuficiência de ferro no organismo pode ocasionar anemia, modificações no metabolismo muscular e disfunções do sistema imunológico (Lima, 2003).

Porém, quando absorvido em excesso pelo organismo pode causar sérios danos, como cirrose e carcinoma hepático, inflamação no pâncreas, alterações hormonais e cardiovasculares. Como exemplo, a ingestão de 0,5 g de ferro ou 2,5 g de sulfato ferroso, após seis horas de ingestão, produz vômitos, hemorragias e ulceração do trato gastrointestinal, sérios danos hepáticos e na coagulação sanguínea (Lima, 2003).

O zinco é um dos elementos químicos mais comuns na natureza. A ocorrência desse metal no estado de oxidação Zn^{2+} permite sua combinação com ametais, como cloro, oxigênio e enxofre e formar compostos iônicos de zinco. As principais fontes de zinco no meio ambiente advêm da ação humano, como exemplo, a mineração, a produção de aço, a queima de carvão e aço, entre outros (ATSDR, 2005).

No ar, o zinco encontra-se na forma de partículas muito fina, o que favorece sua distribuição no solo e nas águas. Pode se acumular em organismos

orgânicos, apresentando de 51 a 1130 vezes a concentração deste metal presente na água (Silva, 2003).

A EPA não qualifica o zinco e seus compostos como carcinogênicos, porém, os efeitos nocivos do zinco na saúde humana (ATSDR, 2005), a exemplo dos demais metais essenciais, dependem tanto de sua ausência quanto sua exposição excessiva. A carência do metal no organismo humano pode gerar falhas no crescimento, doença renal crônica, artrite, hipertensão, anemia hemolítica (Silva, 2003).

No caso de intoxicação por compostos de zinco, como o cloreto de zinco (ZnCl_2), os sintomas apresentados são falta de ar, dor no tórax, acúmulo anormal de ar entre os pulmões e o efeito tóxico por inalação aguda do óxido de zinco, apresenta-se como tosse, dor no tórax e bloqueio da função pulmonar (Silva, 2003).

O vanádio é um elemento metálico encontrado na natureza combinado com ametais, como oxigênio enxofre e cloro. O metal também é encontrado em cerca de 65 minerais, em rochas fosfáticas, carvão e petróleo bruto. Na forma V_2O_5 (pentóxido de vanádio), este metal é o mais empregado na indústria, especialmente em metalurgia, sendo adicionado a outros metais para obtenção de ligas especiais. A área de ciência dos materiais combina o vanádio com níquel, manganês, boro, tungstênio e outros elementos em proporções adequadas, para produção de aços de carbono com alta resistência, bem com nos catalisadores em reações químicas, na produção de vidros coloridos e borrachas sintéticas, em esmaltes para porcelanas e em tintas (CETESB, 2013).

Quanto aos seus efeitos nocivos à saúde humana, o início da exposição ao vanádio pode levar imediatamente o comprometimento dos rins com danos irreversíveis, mesmo o colaborador não sendo mais exposto ao metal. Sintomas como dor de cabeça constante, palpitações, sudorese, fraqueza constante, bronquite e broncopneumonia são efeitos predominantes de intoxicação grave (CETESB, 2013).

A intoxicação por vanádio pode inibir a síntese do colesterol, dos fosfolípidios e de outros lipídios e aminoácidos. Conduz a inibição de algumas enzimas, tais como a tirosina, as redutases da xantina, da cistina e dos nitratos. Provoca, também, imobilização do ferro no fígado e do cálcio nos ossos. Reduz o teor em lecitina do sangue, precipitando as proteínas férricas, o que inibe a excreção dos esteroides. Afeta ainda a atividade das coenzimas do fígado e ATP, sendo a dose letal média, estudada em coelhos, igual a $0,2 \text{ g kg}^{-1}$. (CETESB, 2013).

Estudos revelaram alta suscetibilidade de intoxicação crônica e aguda em colaboradores que trabalham diariamente na produção e no uso industrial do V_2O_5 . Também foi verificado como resultado da exposição constante de colaboradores à poeira do óxido metálico de vanádio, sintomas como rinite, faringite, bronquite, tosse crônica, falta de ar e fadiga. (CETESB, 2013).

Com base em pesquisas realizadas em seres humanos e em cobaias, a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC), classifica o V_2O_5 como possível carcinogênico em seres humanos expostos ao metal. (CETESB, 2013).

Os compostos orgânicos HPAs estudados neste trabalho são reconhecidos como compostos mutagênicos e carcinogênicos em animais e seres humanos, por essa razão estão na lista de contaminantes ambientais de prioridade estabelecida pela Agência Americana de Proteção Ambiental (*US-Environmental Protection Agency-EPA*) e pela comunidade Europeia. Os 13 compostos estudados foram: Acenaftileno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(e)acenaftileno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno e Indeno(1,2,3-cd)pireno (Li et al., 2000 & Yang et al., 2008).

A mutagenicidade e carcinogenicidade dos HPAs têm sido demonstradas por ensaios bacterianos, análise de mutagenicidade de células humanas, ensaios em animais e estudos epidemiológicos. Existem mais de 100 tipos de ensaios, utilizando diferentes células de bactérias, com o intuito de verificar a potencialidade mutagênica e cancerígena das substâncias químicas.

Todavia o ensaio bacteriano mais empregado é o de Ames e colaboradores, utilizando cepas especiais de *Salmonella Typhimurium* para verificar atividades mutagênicas (Vasconcellos, 1996; Saldiva et al., 2005).

Entre 1960 e 1970, foi reconhecida a atividade cancerígena dos HPAs, em trabalhos que foram marcantes na elucidação dos mecanismos da ação carcinogênica destes compostos. Nesta época, os estudos de genotoxicidade se desenvolveram fortemente, e como resultado, mais de 30 compostos de HPAs e mais de 100 derivados foram apresentados, sendo revelado seu efeito de carcinogenicidade, tornando-os uma das maiores classes de substâncias químicas nocivas à saúde conhecidas atualmente (Bouchez et al., 1996).

O monitoramento ambiental de HPAs em áreas urbanas e remotas tem como finalidade, a avaliação da concentração destes compostos ao longo do tempo, a exposição pública e os riscos à saúde associados a eles. Considerando que a população nunca é exposta a um único composto de HPAs, mas a uma mistura destes.

Dentre os compostos de HPAs, o benzo(a)pireno foi revelado como um carcinógeno potente em estudos extensivamente apresentados com animais de laboratório, sendo constantemente empregado como um marcador de HPAs carcinogênicos no meio ambiente. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), o benzo(a)pireno pode causar danos à saúde humana quando presente em concentrações acima de $0,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ nas águas superficiais para consumo humano, como é o caso do desenvolvimento de câncer de pele (CETESB, 2013).

A exposição de humanos a altas concentrações de benzo(a)pireno por curto período, pode causar alterações nas células vermelhas, levando à anemia e supressão do sistema imunológico. Em estudo que expuseram animais de laboratório ao benzo(a)pireno durante a gestação resultou no aumento da incidência de tumores no pulmão, fígado, ovário e outros órgãos nos filhotes, além disso foi evidenciado morte fetal e anomalia na prole. A Agência Internacional de

Pesquisa em Câncer (IARC), também classifica o benzo(a)pireno como cancerígeno em seres humanos.

Os HPAs ao serem absorvidos pelo organismo são transformados por meio de mecanismo de oxidação enzimática em compostos químicos mutagênicos. Esse mecanismo é determinado pela proteína citocromo P-450, presente em tecidos de animais, que atua com a desintoxicação dos agentes tóxicos orgânicos ingeridos, convertendo-os em derivados hidrossolúveis capazes de serem eliminados pelo organismo (Vollhardt & Schore, 2004).

A proteína citocromo P-450 ao realizar as reações de epoxidacão nos HPAs, formam moléculas altamente reativas, como o benzo(a)pireno-diol-epoxido, (oxa-ciclo-propano). Essas moléculas adsorvem por mecanismos complexos sobre o DNA, e produzem transformações no material genético que estão na base do processo de carcinogênese (Vollhardt & Schore, 2004). Conforme representado na FIG. 2:

FIGURA 2. Conversão Enzimática do Benzo(a)pireno no Carcinogênico Efetivo (Lopes & Andrade, 1996; Vollhardt & Schore, 2004)

Algumas pesquisas levam a crer que a atuação do carcinogênico efetivo, provenha do ataque nucleofílico do nitrogênio do grupo amina da guanina, uma das bases do DNA, ao oxaciclopropano. A reação altera a guanina e como

consequência, compromete a hélice dupla do DNA, ocasionando à replicação defeituosa da molécula, representada na FIG. 3 (Vollhardt & Schore, 2004).

FIGURA 3. Reações dos HPAs no organismo humano (Vollhardt & Schore, 2004).

O efeito bioacumulativo dos HPAs e seu processo de metabolização realizada pela proteína citocromo P-450, foi estudado em diversos organismos, abrangendo os marinhos, utilizando testes enzimáticos baseados na indução e na atividade da proteína citocromo P-450 em presença de HPAs. Atualmente, esses ensaios são utilizados como indicadores da ocorrência desses poluentes no ambiente aquático (Netto et al, 2000; Vollhardt & Schore, 2004).

Mesmo com todos os históricos de estudos que comprovam a periculosidade dos HPAs, a preocupação está na dificuldade da avaliação dos riscos incorridos, pelas diferentes formas de assimilação dos indivíduos expostos a estes poluentes (Bouchez et al., 1996).

O estudo de elementos metálicos e orgânicos nas águas superficiais brasileiras ainda é insuficiente, em razão da grande rede hidrográfica do território nacional. Há uma grande necessidade de um programa de monitoramento sistemático e amplo de monitoramento da água no Brasil, entretanto sua

realização na totalidade dependerá de propostas concisa e viável economicamente, para que os órgãos competentes subsidiem e viabilizem os programas (Pires et al., 2000).

Veado et al (1997) e Rietzler et al (2001), estudaram os níveis de metais nas águas do rio das Velhas e de tributários da represa de Pampulha, respectivamente, no estado de Minas Gerais, detectando concentração de alguns metais maiores que as permitidas pela legislação brasileira para corpos d'águas enquadrado como classe II, segundo a resolução 357/04 do CONAMA.

Gatti et al (1997) avaliaram as concentrações de 20 elementos metálicos em amostras de perfis de sedimento da lagoa do Infernã, localizada na bacia do rio Mogi Guaçu, verificando que a região não foi afetada por concentrações elevadas de metais provenientes de atividades humanas.

Santos (2007) estudou o sedimento da lagoa de Carapicuíba no estado de São Paulo, detectando concentrações importantes dos compostos benzo(a)pireno, fluoreno e organoclorados, considerados tóxicos, nocivas ao meio ambiente e a saúde humana.

Christensen e Arora (2007) realizaram um minucioso estudo com HPAs em sedimento no lago Michigan, nos Estados Unidos, com o desenvolvimento de uma importante ferramenta estatística para estimativa das fontes desses compostos. Os resultados obtidos da contribuição dos HPAs, utilizando a razão das concentrações encontradas, demonstraram que 45% são provenientes do tráfego de veículos automotores, 35% de carvão (coque) e 20% da queima de madeira.

Em New England (EUA) foram desenvolvidos estudos por Chalmers et al (2007), com metais-traço e HPAs, em sedimento de várias lagoas e riachos situados em regiões com diferentes tipos de uso e ocupação do solo. Os resultados evidenciaram fortes relações entre o uso urbano do solo e a concentração desses contaminantes, indicando que com a expansão da urbanização, a qualidade das águas de córregos e lagos situado nestas áreas

tendem a diminuir, apesar dos esforços de intervenção (mitigação) com o intuito de reduzir ou remediar a ação desses poluentes nocivos.

Silva (2007) avaliou as emissões de metais por veículos automotores e seus efeitos à saúde pública, este estudo permitiu a caracterização das emissões de material particulado de 10 μm e metais na exaustão de veículos a gasolina e diesel. Os resultados mostraram a presença de metais nos veículos a gasolina e a diesel, como alumínio, silício, cromo, manganês, zinco e chumbo, distribuídos entre as frações finas e grossas de partículas de 10 μm , emitidas na combustão. O metal chumbo esteve presente em todos os ensaios realizados, tanto nas frações de partículas finas e grossas.

Coelho (2007) estudou a deposição atmosférica de espécies químicas em área de produção agrícola de cana-de-açúcar na região de Ribeirão Preto, os elevados fluxos de deposição úmida de metais traços calculados, evidenciaram a importância do alto índice pluviométrico da cidade para o aporte destes metais na forma dissolvida. O aumento na concentração de chumbo, cobre, zinco e alumínio na época de safra indicou que a queima de biomassa e atividades agrícolas modulam o aporte destes metais para atmosfera na região. As concentrações médias ponderadas de cádmio, chumbo e cobre encontradas nas amostras de água de chuva na área de estudo, apresentaram semelhantes a estudos realizados em sítios em regiões urbanas e potencialmente industrializadas.

Estudo realizado por Manoli e Samara (1999 e 2000) comprovou que a deposição atmosférica de partículas úmidas, seca ou na forma de vapor, é uma importante via de acesso dos compostos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nas águas superficiais. O estudo também revelou que as águas de chuva, os efluentes urbanos, os efluentes industriais, os derramamentos ou vazamentos de óleos, transportam quantidades significativas de HPAs ao corpo d'água.

Os estudos relacionados à poluição ambiental no Brasil, especialmente no estado de São Paulo, estão restritos a localidades com maiores ocorrências de poluições, na maioria dos casos influenciados pela ação humana. Não sendo

programas de monitoramento com maiores abrangências e sistemáticos, mas sim estudos isolados (Cotrim, 2006).

Nos Estados Unidos em 1991, por exemplo, foi desenvolvido um programa de avaliação da qualidade da água de rios e aquíferos, denominado *NAWQA – National Water Quality Assessment*. Realizado pela *U. S. Geological Survey* e *U. S. Departamento of the Interior*, compreende aproximadamente metade dos Estados Unidos e inclui 70% das fontes destinadas ao abastecimento público, abrangendo mais de cinquenta dos maiores rios e aquíferos do país. O principal objetivo deste programa é criar um banco de dados com informações sólidas sobre a qualidade da água, subsidiando os fatores que afetam essas condições de qualidade em todo país (Berndt et al 1998).

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) avalia a qualidade das águas interiores desde 1974. O estudo foi iniciado em 47 pontos de coleta. Em 1990, iniciou um programa de monitoramento de águas subterrâneas, avaliando 76 poços profundo e no ano de 2003, iniciou o monitoramento de sedimento em 18 pontos, correspondentes a 7 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI's). Em 2006 os programas de monitoramento de qualidade dos rios e reservatórios totalizaram 356 pontos de amostragem, conforme apresentado a seguir: Rede Básica - 163 pontos de amostragem de água; Monitoramento Regional - 124 pontos de amostragem de água; Monitoramento Automático – 13 pontos de amostragem de água; Balneabilidade de Reservatórios e Rios – 33 praias e Rede de Sedimento 23 pontos de amostragem.

A avaliação da qualidade dos mananciais em áreas remotas, com menor densidade populacional e menos industrializada, é de suma importância tanto para investigar áreas potencialmente afetadas por poluição difusa, bem como para determinar níveis de referência para essas áreas, com o intuito de criar um banco de dados para futuros estudos (Cotrim, 2006).

3.6. Considerações à classificação da água

O ciclo da água é um processo de massas que ocorre na atmosfera, na terra e nos oceanos, durante este ciclo ocorrem alterações na qualidade da água, em razão das inter-relações dos componentes do ambiente. Da mesma forma, os recursos hídricos sofrem alterações por sua atividade de suprimento das demandas da sociedade, das indústrias e da agricultura e também pelas transformações que ocorrem nos solos urbanos e rurais.

A periculosidade, as concentrações e a natureza das substâncias presentes no corpo d'água esta diretamente vinculada às condições climáticas, o grau de poluição e a natureza do solo ao entorno. Uma análise minuciosa da água natural indicaria a presença de mais de 50 substâncias, que poderiam estar dissolvidos ou na forma de material particulado em suspensão. Como exemplo, os sais ionizados, gases e compostos orgânicos dissolvidos, matéria orgânica em suspensão na forma coloidal, microrganismo entre outros (Setti et al., 2001).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA fixou pela resolução nº 357, de 17 de março de 2005, treze classes para as águas superficiais brasileiras, sendo cinco para águas doces, quatro para águas salinas e quatro para as águas salobras (Brasil, 2005a).

Na Resolução, a caracterização das águas salobras em relação às águas salinas depende da concentração de sais dissolvidos, determinada em partes por mil (%). Para efeito desta Resolução foi adotadas as classificações, para águas salobras como aquelas com salinidade superior a 0,5 % e inferior a 30 %. As águas salinas como aquelas com salinidade igual ou superior a 30 % e as águas doces com salinidade igual ou inferior a 0,5 %.

A classificação da água é determinada pela adequação ao uso, que pressiona a disponibilidade, tanto pela quantidade existente, quanto pela quantidade apresentada em condições de ser utilizada. A classificação dos usos da água e a explicação de algumas de suas características estão apresentadas na TAB. 3.

TABELA 3. Classificação dos usos da água e características importantes.

Forma	Finalidade	Tipo	Uso consuntivo	Requisito de Qualidade	Efeitos nas águas
Com derivação de águas	Abastecimento urbano	Abastecimentos: domésticos, industrial, comercial e público	Baixo, de 10%, sem contar as perdas nas redes	Altos ou médios, influenciando no custo do tratamento	Poluição orgânica e bacteriológica
	Abastecimento industrial	Sanitário, de processo, incorporação ao produto, refrigeração e geração de vapor	Médio, de 20% variando com o tipo de uso e de indústria	Médios, variando com o tipo de uso	Poluição orgânica, substâncias tóxicas e elevação de temperatura
	Irrigação	Irrigação artificial de culturas agrícolas segundo diversos métodos	Alto de 90%	Médios dependendo do tipo de cultura	Carreamento de agrotóxico e fertilizantes
	Abastecimento	Doméstico, dessedentação de animais	Baixo, de 10%	Médios	Alteração na qualidade com efeitos difusos
	Aquicultura	Estação de pisciculturas e outras	Baixo, de 10%	Altos	Carreamento de matéria orgânica
Sem derivação de águas	Geração hidrelétrica	Acionamento de turbinas hidráulicas	Perdas por evaporação do reservatório	Baixos	Alterações no regime e na qualidade das águas
	Navegação fluvial	Manutenção de calados mínimos e eclusagem	Não há	Baixos	Lançamento de óleos e combustíveis
	Recreação, lazer e harmonia paisagística	Natação e outros esportes com contato direto, iatismo, motonáutica	Lazer contemplativo	Não há	Altos, especialmente recreações de contato primário
	Pesca	Com fins comerciais de espécies naturais ou introduzidas por meio de estações de piscicultura	Não há	Altos, nos corpos de água, correntes, lagos ou reservatórios artificiais	Alterações na qualidade após mortandade de peixes
	Usos de preservação	Vazões para assegurar o equilíbrio ecológico	Não há	Não há	Melhoria da qualidade da água

Fonte: Barth, 1978; Embrapa, 2010.

A gestão dos recursos hídricos é imprescindível e deve ser objeto de um plano que contemple os múltiplos usos desse recurso, desenvolvendo e aperfeiçoando as técnicas de utilização, tratamento e recuperação dos mananciais, uma vez que os problemas relacionados com os processos desordenados de urbanização e industrialização, que acabam comprometendo a qualidade de água dos reservatórios, o desperdício em razão das más condições das tubulações e o desperdício doméstico, são fatores que podem contribuir para uma crise sem precedentes nas águas brasileiras.

O monitoramento da água tem como foco principal, a avaliação do ambiente aquático, averiguando se a qualidade da água está ou não adequada para o uso pretendido. Essa ferramenta verifica a tendência da qualidade do ambiente aquático e como este é afetado pela ação humana. Todavia, para realizar o monitoramento, é necessário aplicar métodos físicos, químicos e biológicos, que reflitam a qualidade da água no momento em que a amostra é coletada, em determinado ponto.

Os indicadores de qualidade de água quando monitorados, permite o entendimento de suas características no período de análise, subsidiando as bases para detectar as tendências e trazendo informações capazes de estabelecer as relações causa e efeito. Por isso, em razão da complexidade dos fatores que determinam essa qualidade e a escolha de variáveis usadas para descrever o estado do corpo d'água em termos quantitativos, é difícil simplesmente definir qualidade de água. Além disso, este conceito está relacionado à expansão das características para os diferentes usos da água e da capacidade de determinação das variáveis e de interpretá-las de forma isolada e conjunta.

A qualidade do ambiente aquático pode ser descrito mediante medidas físico-químicas, biológicas e bioquímicas na água, material particulado, sedimento de fundo e tecido biológico. Também, por meio de descrição semiquantitativas e qualitativas, como índice biótico, aspecto visual, inventário de espécies, odores entre outros. Estas determinações podem ser realizadas no campo e em laboratórios específicos, produzindo diversos tipos de dados, que devem ser

convertidos em informações coerentes, ao utilizar diferentes ferramentas de avaliação.

Considerando que o controle da poluição contribui para a proteção da saúde, ajuda no equilíbrio ecológico e a melhora da qualidade de vida são de suma importância o estabelecimento das condições e padrões de acordo com os usos prioritários e classes de qualidade ambiental exigido para um determinado corpo d'água.

Os padrões de qualidade das águas são características de ordem física, química e biológica desejáveis nas águas e está vinculado aos usos preponderantes estabelecidos por normas definidas, ou seja, os usos benéficos determinados para um corpo d'água que promovam benefícios econômicos, bem estar e boa saúde a população, como exemplo, a água potável distribuída aos consumidores, que podem ser utilizadas com segurança para beber, cozinhar e lavar.

A referência de enquadramento para cada classe de água em âmbito Federal é definida e qualificada conforme Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), seguindo as condições padrões de qualidade para classes especial e de 1 a 4. Para as águas de classe especial deverão ser mantidas as condições naturais do corpo d'água.

A Portaria MS nº 518/2004, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade, foi amplamente discutida no período de 2009 a 2011 sob a coordenação do departamento de vigilância em saúde ambiental e saúde do trabalhador, da secretaria de vigilância em saúde do ministério da saúde. Em dezembro de 2011, a mesma foi revogada com a publicação da nova Portaria de potabilidade de água de nº 2914/2011, em um processo que contou com a participação de diversas frentes representativas do setor, que buscou o consenso para viabilizar a melhoria da qualidade de água potável distribuída no território nacional e que está sendo considerado positivo pelo mercado.

A nova Portaria nº 2914/2011 é a quinta versão da norma brasileira de qualidade da água para consumo humano desde 1977, sofrendo revisões periódicas, com vistas à sua atualização e a incorporação de novos conhecimentos, fruto dos avanços científicos em tratamento de água, em controle e vigilância da qualidade da água e de avaliação de riscos à saúde pública. A mudança expressiva está no padrão de substâncias químicas que representam risco à saúde e o padrão organoléptico da Portaria nº 518/2004, em conjunto, regulamentavam 74 substâncias e características da água, e esse número aumentou para 87 na Portaria 2914/2011.

4. ÁREA DE ESTUDO

O estado de São Paulo possui 22% da população do país, sendo considerada a unidade da federação mais populosa do Brasil, todavia, apresenta somente 1,64% do potencial hídrico nacional que é muito baixo mediante a demanda do estado. Este cenário se agrava na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), composta por 39 Municípios, que abriga 47% da população do estado, porém tem à disposição apenas 4% da água doce de São Paulo (CETESB, 2009).

Esse quadro crítico da RMSP pode ser observado pela insuficiência de recursos hídricos, haja vista que 51% dos recursos hídricos presentes na área estariam comprometidos pela poluição e aproximadamente 35% da água é considerada de qualidade ruim ou péssima, especialmente em virtude da concentração de fósforo. Embora a região apresente rede hídrica densa, trata-se de sub-bacias de cabeceira, determinando uma vazão baixa de águas superficiais. A disponibilidade hídrica por habitante na Bacia do Alto Tietê, 201 m³/hab./ano, está abaixo do índice de 1.500 m³/hab./ano, considerado necessário por vários organismos internacionais. Em razão do uso intensivo das águas superficiais, maiores volumes da água subterrânea têm sido utilizados como recurso complementar (CETESB, 2009, Vanzo et al., 2009).

Neste sentido, os mananciais do Sistema Billings constituem a maior reserva de água doce da RMSP, estendendo-se por seis dos sete municípios do Grande ABC (CETESB, 2009). Este sistema foi implantado no início do século passado com a função de fornecer água e energia para a metrópole paulista, é um vasto reservatório com 127 km² de área, formando uma bacia hidrográfica com 582,8 km² e armazenando um bilhão e duzentos milhões de m³ de água potabilizável (Billings, 2003).

A região do Grande ABC, formada por sete Municípios (Santo André, São Bernardo, São Caetano, Diadema, Mauá, Ribeirão Pires e Rio Grande da Serra), FIG. 4 é o conglomerado urbano mais importante após a Capital, sendo o

terceiro polo de consumo do país (2,18% do total nacional), superado apenas pela Capital paulista (11,09%) e pelo Rio de Janeiro (5,82%) (SEMASA, 2013).

FIGURA 4. Localização do Município de Santo André na área metropolitana de São Paulo-RMSP (adaptado de SEMASA, 2013).

A escolha da Represa do Parque Natural do Pedroso, no município de Santo André, como área de estudo justifica-se por abranger uma região de Mata atlântica, ainda com baixa densidade urbana e industrial, porém com grande potencial de avanço populacional, próximo ao núcleo Pintassilgo, FIG. 5 – p. 53 e FIG. 11 – p. 62 e por ser uma reserva regional situada às margens da represa Billings, principal corpo aquático potável pertencente à RMSP. Além disso, 6,6% da água do Município (aproximadamente 54.304 m^3) são captadas na represa do Parque Pedroso e tratadas na Estação de Tratamento de Água do Guarará, também no município de Santo André. Este rico fragmento da Mata Atlântica, possui 842 hectares com 15 lagos, 37 nascentes e cachoeira estão inseridos na Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, na Bacia da Billings, Sub-Bacia do Rio Grande. A micro-bacia do córrego Pedroso, totalmente dentro do parque, produz 10,4 milhões de litros de água por dia e abastecem 39 mil pessoas, 7% da população de Santo André (Duailibi et al., 2007; SEMASA, 2013).

Os índices pluviométricos da região beneficiam os 82% de área do parque ainda cobertos pela floresta latifoliada úmida de encosta. A vegetação, prejudicada pela ação humana e cerca de 20% da área total do Parque Natural do Pedroso encontra-se degradada, incluindo setores onde há décadas passadas foram plantadas espécies exóticas de pinus e eucaliptos (Duailibi et al., 2007).

FIGURA 5. Distribuição do Município de Santo André (Adaptado de Secretaria de desenvolvimento Urbano, SDU. Departamento de Projetos Urbanos SEMASA, 2013).

4.1. Caracterização Geral do Município - Perfil Territorial e Divisão Distrital

O município de Santo André está localizado entre as coordenadas geográficas 23° 36' a 23° 58'S e 46° 17' a 46° 37'W, a 18 km da capital do Estado de São Paulo, possui uma área total de 174,38 km², 55,13 % das quais estão inseridos em áreas de Proteção aos Mananciais e no Parque Estadual da Serra do Mar. A população do município é de 678.957 habitantes (IBGE, 2013). O município está subdividido em 3 grandes unidades territoriais: Distrito Sede (subdividido em 1º e 2º Subdistritos), distrito de Capuava e distrito de Paranapiacaba.

A população atendida pela rede de distribuição de água é de 98% e pela rede coletora de esgoto é de 96%. A extensão da rede de distribuição de água em 2001 era de 1.723.765 m e de esgoto 1.039.612 m. O Município compra água tratada da SABESP (93,4%) e o SEMASA trata 6,6% de toda água distribuída ao Município; da SABESP são 51.044.172 m³ e 54.304 m³ do Sistema Pedroso (Copat, 2006, SEMASA, 2013).

A água distribuída na rede do município de Santo André é proveniente de três sistemas (SEMASA, 2013).

I – Sistema Rio Claro, operado pela SABESP, compreende a 74,2% do abastecimento (610.517 milhões de litros de água), faz a captação da água na represa Ribeirão do Campo e o tratamento na Estação de Tratamento de Água Casa Grande, no município de Biritiba Mirim.

II – Sistema Rio Grande, operado pela SABESP, representa 19,2% do abastecimento (157.978 milhões de litros de água). Faz a captação da água na represa Billings e o tratamento na Estação de Tratamento de Água Riacho Grande, no município de São Bernardo do Campo.

III – Sistema Guarará, sob responsabilidade do SEMASA, representa 6,6% da água do município (10,4 milhões de litros de água por dia) do Sistema Pedroso, atendendo 39 mil pessoas, 7% da população de Santo André, que faz a captação da água na represa do Parque Pedroso e o tratamento na Estação de Tratamento de Água do Guarará, no município de Santo André.

Ao longo das últimas décadas, o ABC tem sido sazonalmente castigado pelo racionamento de água, impondo em maior ou menor grau o impopular sistema de rodízio. Os 4 m³ s⁻¹ captados do compartimento Rio Grande da Billings para atender a demanda em São Bernardo do Campo, Santo André e São Caetano do Sul, são indispensáveis para evitar um colapso no abastecimento regional de água. Nas FIG. 6 e 7 são apresentados o mapa da Bacia hidrográfica da Billings e a divisão por sub-regiões da bacia (Billings, 2003).

O município de Santo André conservou um serviço próprio de abastecimento, o Serviço Municipal de Água e Saneamento de Santo André, SEMASA, que opera a Estação de Tratamento de Água de Guarará, explorando o manancial do Pedroso. Embora de pequena capacidade, é imprescindível face à escassez de água.

Quanto à Billings, visando preservar o braço do Rio Grande, que abastece o ABC, o Governo do Estado construiu em 1982 a Barragem Anchieta (à altura da Via Anchieta) criando o Compartimento Rio Grande e o Compartimento Pedreira. O objetivo da barragem foi impedir a penetração de águas provenientes do bombeamento (de esgoto) no setor que a Sabesp capta água para o abastecimento (SEMASA, 2013).

FIGURA 6. Foto de satélite evidenciando o avanço da RMSP na direção das Represas Guarapiranga e Billings, e das áreas de mata atlântica (Google Earth, 2013).

FIGURA 7. Mapa da Bacia Hidrográfica da Billings evidenciando as sub-regiões e os limites da bacia (Billings, 2003).

O município de Santo André pertence ao Comitê de Bacias da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 06 - Alto Tietê (UGRH 06-ALTO TIETÊ). Esta Unidade é composta por 34 municípios e abrange a parte superior do Rio Tietê, desde as suas cabeceiras até a barragem do reservatório, com uma extensão de 133 km, correspondendo a 5.720 km² de área.

A UGRHI 6 abrange uma área de 5.720 km² dividida em 34 municípios, concentrando a metade da população do Estado com uma densidade em torno de 3000 hab. km². É o maior polo industrial do Brasil, com diversas atividades como químicas, metalúrgicas, laticínios, mecânica, farmacêutica, alimentícia e têxtil. Essas indústrias estão instaladas principalmente nos domínios das sub-bacias hidrográficas dos rios Pinheiros, Tamanduateí e Tietê, nas Cidades de São Paulo, Osasco, São Bernardo, Santo André, Diadema, Guarulhos, Mogi das Cruzes e Suzano. A produção de gêneros de horticultura e fruticultura na UGRHI 6 também é grande, além de ser a principal região produtora de água mineral do País (Billings, 2003; CETESB, 2009; Vanzo et al., 2009).

A coleta de esgoto não supre a demanda, assim como o tratamento é insuficiente. Há necessidade de adequação da disposição dos resíduos e também dos passivos ambientais existentes. O suprimento para as demandas por águas superficiais também é deficiente (CETESB, 2009).

Na UGRHI 6 são monitorados pela CETESB, vinte e sete pontos distribuídos entre poços de abastecimento público, uso para serviço e produção de águas minerais, além de nascentes. Estes se encontram localizados nos municípios de São Paulo, Embu, Santana do Parnaíba, Guarulhos, Cotia, Embu-Guaçu; São Bernardo do Campo, Rio Grande da Serra, Santo André e Cajamar.

Apesar de não terem sido detectadas substâncias orgânicas voláteis nos poços monitorados, segundo o cadastro da CETESB, das 1822 áreas contaminadas do Estado, 961 estão localizadas na UGRHI 6, sendo que a água subterrânea é o recurso ambiental contaminado em 885 delas, ou seja em 92% dos casos de contaminação. Os principais contaminantes reportados têm sido solventes halogenados, combustíveis líquidos, metais e hidrocarbonetos poliaromáticos. Fato este que resulta na necessidade da realização de monitoramento frequente das águas subterrâneas de regiões metropolitanas para esse tipo de substâncias, de forma a minimizar os riscos à saúde humana (CETESB, 2009).

Visando uma análise compartimentada, a CETESB adotou a subdivisão por bacias hidrográficas para a avaliação da qualidade de suas águas. Dessa forma a área piloto de estudo pertence à Bacia do Rio Grande, como pode ser observado na FIG. 8, com uma área de drenagem de 3.327 km². Três dos pontos monitorados no sistema Billings são no Rio Grande (CETESB, 2009). Segundo esse monitoramento, o ambiente apresenta-se hipereutrofizado, não atende aos padrões de qualidade para a classe vigente para matéria orgânica biodegradável (classe 2, segundo CONAMA-357/05), nutrientes e metais, dado pela influência das águas do Rio Grande/Jurubatuba e/ou Ribeirão Pires (CETESB, 2009; Billings, 2003).

FIGURA 8. Mapa representando a produção hídrica da Bacia hidrográfica da Billings, e sua contribuição por sub-bacia (Billings, 2003).

Segundo o “Relatório de Qualidade das Águas Subterrâneas” (CETESB, 2009), a geomorfologia da área estudada é de Planalto Atlântico, predominando Aquíferos Aflorantes Pré-Cambriano e São Paulo.

O embasamento pré-cambriano (Cristalino) no Estado de São Paulo é composto por rochas ígneas e metamórficas, mais antigas do que 542 milhões de anos. Eventos tectônicos e climáticos afetaram esses maciços ao longo do tempo, formando sistemas de falhas, fraturas e horizontes de alteração da rocha, propiciando condições de percolação e acúmulo de água subterrânea. O potencial hídrico destas rochas é limitado à ocorrência dessas zonas favoráveis, resultando em grande variação das condições de produção, com valores extremos entre 0 a 50 m³/h, com média de 7 m³/h. O fluxo da água subterrânea não se dá em escala regional mas constitui o escoamento básico de rios e riachos que drenam unidades independentes em cada vale (CETESB, 2009).

Aquífero São Paulo, que ocorre na Bacia de São Paulo, onde está localizada a maior parte da Região Metropolitana– RMSP é constituído por um pacote de rochas sedimentares com litologia variada, com predominância de camadas argilosas, intercaladas por lentes de areia distribuídas irregularmente na

porção central da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, o que lhe confere vazões explotáveis que variam de 10m a 40m³/h. É um aquífero livre a semiconfinado, de porosidade primária e espessura média de 100 m, atingindo até 250 m em algumas áreas. Apesar de abranger apenas 25 % da área da Bacia do Alto Tietê, é o mais intensamente explorado (CETESB, 2009). Na TAB. 4 são apresentadas as principais característica da represa em estudo.

TABELA 4. Resumo das principais características morfométricas da Represa do Parque Natural do Pedroso.

Parâmetros	Valores
<i>Comprimento máximo</i>	872,5 m
<i>Largura máxima</i>	116,5 m
<i>Perímetro</i>	2.278 m
<i>Área</i>	70.872 m²
<i>Volume</i>	325.268 m³
<i>Vazão</i>	130 L s ⁻¹
<i>Profundidade média (Z)</i>	3,2 m
<i>Profundidade máxima (Z_{max})</i>	4,0 m
<i>Tempo médio de residência</i>	29 dias

Comprimento máximo – obtido pela medida entre os dois pontos longitudinais mais distantes entre si.

Largura máxima – determinada por medição de dois pontos opostos com distância máxima entre si, sendo perpendiculares ao eixo do comprimento máximo.

Profundidade máxima (Z_{max}) – obtida por medida direta da maior profundidade encontrada para o corpo d'água, por meio de transectos.

Profundidade média (Z) – obtida pela seguinte fórmula:

$$Z = V / A_0, \text{ Em que: } V = \text{Volume } A_0 = \text{Área superficial.}$$

4.2. Rodoanel Mario Covas / SP

O Rodoanel Mario Covas (SP-21), também denominado até 2001 como Rodoanel Metropolitano de São Paulo, ou simplesmente Rodoanel, é uma autoestrada de aproximadamente 180 km, duas pistas e seis faixas de rodagem que está sendo construída em torno do centro da RMSP, com a finalidade de minimizar o intenso tráfego de caminhões que hoje cruzam as duas vias urbanas marginais da cidade que provoca uma grave situação de congestionamento, melhorando a qualidade de vida da população.

A construção do trecho sul-leste do Rodoanel passa pelo município de Santo André cortando áreas protegidas e de grande importância ambiental, incluindo uma de proteção integral, o Parque Natural Municipal do Pedroso FIG. 9. Os impactos locais do Rodoanel são de competência municipal e fazem parte das atribuições e responsabilidades dos órgãos gestores de meio ambiente municipais. O parecer técnico ambiental, coordenado pelo SEMASA (Serviço Municipal de Saneamento Ambiental), órgão gestor da política ambiental em Santo André, aponta que o EIA-RIMA (relatório de impacto ambiental elaborado pelo Dersa) subdimensiona o número de imóveis desapropriados, bem como os impactos ambientais (SEMASA, 2013).

Os bairros afetados pela obra do Rodoanel em Santo André são Recreio da Borda do Campo, Parques Miami e Riviera e Núcleo Pintassilgo, sendo este último localizado na área ambientalmente mais sensível, de proteção aos mananciais, onde vivem hoje cerca de 1.200 famílias.

Nas FIG. 9 a 15, tem-se um histórico fotográfico da área antes e durante o desenvolvimento da obra.

FIGURA 9. Foto aérea da localização da Represa do Parque do Pedroso em **2007** antes da obra do Rodoanel no município de Santo André, SP (Google Earth, 2012).

FIGURA 10. Foto aérea da localização da Represa do Parque do Pedroso em **2008** e a área da obra do Rodoanel no município de Santo André, SP (Google Earth, 2012).

FIGURA 11. Foto Aérea da localização da Represa do Parque do Pedroso em **2008** e a área da obra do Rodoanel no município de Santo André, SP, com demarcação da abrangência do núcleo Pintassilgo, (SEMASA, 2013; Google Earth, 2009).

FIGURA 12. Registro fotográfico da obra do Rodoanel sentido leste, no município de Santo André, SP, próximo a Represa do Parque do Pedroso, em 16/12/2008.

FIGURA 13. Registro fotográfico da obra do Rodoanel sentido leste, no município de Santo André, SP, próximo a Represa do Parque do Pedroso, em 14/08/2010.

FIGURA 14. Registro fotográfico da obra do Rodoanel sentido sul, no município de Santo André, SP, próximo a Represa do Parque do Pedroso, em 16/12/2008.

FIGURA 15. Registro fotográfico da obra do Rodoanel sentido sul, no município de Santo André, SP, próximo a Represa do Parque do Pedroso, em 14/08/2010.

A forma de avaliação dos impactos no EIA – RIMA foi elaborada para o trecho sul como um todo e não individualizada por município, o que no caso particular de Santo André, resultou em um subdimensionamento desses impactos, bem como das medidas compensatórias e mitigadoras cabíveis, principalmente considerando o fato de o município abrigar a única unidade de conservação afetada diretamente pela obra. Com relação aos impactos ambientais, o traçado considerado viável atinge pequenos trechos do Parque do Pedroso, na sua periferia, no limite com a represa Billings, estabelecendo-se a rodovia como barreira entre os fragmentos remanescentes e as demais áreas da unidade. De acordo com a proposta apresentada no EIA sugere uma compensação na proporção de 1 para 2 de área a ser replantada. Como o município não dispõe de área para replantio, perde-se um total de 141 hectares de área florestada por compensação ambiental de supressão de vegetação em área de unidade de conservação e entorno imediato (SEMASA, 2013).

5. PARTE EXPERIMENTAL

O foco principal deste estudo está relacionado à avaliação dos níveis de metais; elementos traço, e HPAs em amostras de água e sedimento de fundo, ante a influência das emissões geradas no anel viário - Rodoanel, no reservatório Parque Natural do Pedroso, utilizado pelo Serviço Municipal de Saneamento Ambiental de Santo André (SEMASA) para abastecimento público, situado na cidade de Santo André – SP.

Segundo Mozeto e Zagato (2006) a avaliação da qualidade de um ambiente aquático como um todo, diante da perspectiva do crescimento desse ambiente como recurso imprescindível à vida, exige também o monitoramento da qualidade e dinâmica do sedimento.

Neste contexto, um programa de monitoramento para o manancial em estudo foi estabelecido. Foram caracterizadas as amostras das águas superficiais, bem como as de sedimento do fundo, avaliando a fração disponível total. Foram realizadas coletas semestrais de acordo com a sazonalidade, abordando especialmente dois períodos distintos, um período de estiagem e outro no período chuvoso.

5.1. Amostragem

Foram coletadas amostras de sedimento de cinco pontos equidistantes na Represa do Pedroso. Estes pontos de coleta foram distribuídos de forma a contemplar pontos estratégicos, a jusante e a montante de locais onde existam possíveis riscos de degradação ambiental e de áreas não impactadas, além da proximidade do ponto de captação de água para tratamento na ETA Guarará operada pelo SEMASA (Serviço Municipal de saneamento Ambiental de Santo André) (FIG. 16).

Os pontos de coleta identificados e georeferenciados, segundo suas coordenadas geográficas, estão descritos na TAB. 5 abaixo e detalhadamente apresentados por meio da evidência fotográfica do manancial na FIG. 16.

TABELA 5. Caracterização e localização dos pontos de coleta no reservatório do Parque Natural do Pedroso.

Identificação do ponto de coleta	Localização (GPS)	Observação
Ponto 1	S 23° 43,770' O 46° 29,860'	Ponto mais próximo da Rodovia
Ponto 2	S 23° 43,619' O 46° 29,775'	Área de recreação
Ponto 3	S 23° 43,544' O 46° 29,738'	Área de recreação
Ponto 4	S 23° 43,681' O 46° 29,777'	Captação para a ETA
Ponto 5	S 23° 43,287' O 46° 29,836'	Próximo a Nascente

FIGURA 16. Localização dos pontos de coleta das amostras de água e sedimento na Represa do Parque Pedroso (SEMASA, 2013; Google Earth, 2009).

As coletas foram realizadas conforme recomendações da CETESB (1987; 1991) e, do *Standard Methods* (1985), considerando o tipo de frasco para cada parâmetro, volume necessário para a análise, preservação da amostra e a realização das análises.

As amostras de água do reservatório foram coletadas a aproximadamente 10 cm da superfície em frascos de polietileno para determinação de metais e vidro âmbar para determinação dos HPAs, previamente descontaminados e, lavados 3 vezes no momento da coleta com a própria amostra.

Para determinação dos metais, imediatamente após a coleta as amostras foram preservadas com ácido nítrico (HNO_3) 1:1, supra puro até $\text{pH} < 2$. As amostras de água foram coletadas em frasco de polietileno com capacidade de 250 mL, previamente descontaminado (Laxen & Harrison, 1981), e preservadas sob refrigeração a aproximadamente 4°C .

Em cada ponto selecionado foram coletados cerca de 500g de sedimento de superfície (0-40 cm) utilizando-se uma draga do tipo *Ekman-Birge*, com área igual a $2,5 \text{ cm}^3$ (FIG. 17 no detalhe), como pode ser observado na FIG. 17. Imediatamente após a coleta, as amostras foram armazenadas em frascos de vidro âmbar e mantidas a temperatura de aproximadamente 4°C ao abrigo de luz para posterior extração e análise dos hidrocarbonetos e metais.

FIGURA 17. Coleta de sedimento na Represa do Parque Pedroso. Detalhe- draga *Ekman-Birge*.

A caracterização das variáveis físicas e químicas foi realizada nos cinco pontos do manancial, com periodicidade de amostragem semestral, nos períodos de:

- Março e Dezembro de 2008, início das obras do Rodoanel próximas ao entorno do reservatório e,

- Agosto de 2010 e março de 2011, período que o Anel Viário foi liberado para o fluxo dos veículos automotores, totalizando 4 campanhas de campo.

Para cada ponto foram coletadas amostras de água e sedimento em triplicatas, representando 15 amostras de água e 15 amostras de sedimento por campanha, exceto na coleta de 2014, onde foram coletadas apenas amostras de sedimento, totalizando 60 amostras de água e 75 amostras de sedimento.

As coletas foram realizadas com apoio do corpo de bombeiros do município de Santo André (FIG. 18).

FIGURA 18. Equipe corpo de bombeiros do município de Santo André na Coleta de sedimento na Represa do Parque Pedroso.

5.2. Análises

Neste estudo, os elementos avaliados foram selecionados tendo como base a literatura e as resoluções CONAMA 357/05 e 454/12 (Brasil, 2005a; 2012), que estabelece os níveis máximos permissíveis de determinados elementos no corpo d'água e no sedimento respectivamente. Foram avaliados:

- 13 dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) considerados poluentes prioritários pela USEPA (*United States Environmental Protection Agency*), nas amostras de sedimento lacustre, a saber:

Acenaftileno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Criseno, Benzo(a)pireno, Benzo(a)antraceno, Benzo(e)acenaftileno, Benzo(k)fluoranteno, Dibenzo(a,h)antraceno e Indeno(1,2,3-cd)pireno;

- Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, V e Zn.

Os HPAs foram analisados pela técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High Performance Liquid Chromatography, HPLC*), associada ao detector espectrofotométrico *UV/vis*, por ser uma das mais indicadas para análises de compostos termolábeis, característica dos HPAs, e apresentar rapidez, baixo custo, excelente sensibilidade e seletividade permitindo boa separação e reprodutibilidade dos compostos estudados (Sun et al., 1998; Ying et al. 2007). A metodologia utilizada nos ensaios foi validada.

Foram avaliadas as membranas filtrantes utilizadas no procedimento de filtração das amostras de água, com o intuito de determinar a concentração dos HPAs no material orgânico suspenso (fase coloidal), o método de extração e análise utilizado foi o mesmo para análise de HPAs no sedimento de fundo.

Os elementos Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn as análises foram realizadas por espectrometria de emissão com fonte de plasma induzido (ICP-OES). Os elementos Cd e Pb foram analisados por espectroscopia de absorção atômica (AAS) por forno de grafite (Furusawa et al 2002 e Cotrim, 2006).

Os metais estudados na água e sedimento de fundo referem-se a um grupo de elementos traço de maior ocorrência em processos de combustão e emissão dos veículos automotores.

5.2.1. Amostras de sedimento

Em laboratório, para análise dos HPAs, as amostras de sedimento foram secas à temperatura ambiente (25 a 30°C) por dez dias, em bandejas de vidro tipo *pyrex*. Foram removidos possíveis materiais indesejáveis como pedras, fibras vegetais, etc. As amostras secas foram quarteadas, trituradas manualmente

em almofariz, homogeneizadas e tomadas alíquotas de 0,50g cada (Sun et al., 1998; Brito, 2009).

As amostras de sedimento para análise de metais foram previamente secas a 60°C, em estufa com circulação forçada de ar (Cotrim, 2006). A essa temperatura, os metais não são arrastados pelo vapor d'água. Os recipientes e processo de remoção foram os mesmos utilizados para os HPAs.

5.2.1.1. Análise Granulométrica

Foram pesados 50 g da amostra de sedimento previamente seco e transferidos para um *erlenmeyer* de 500 mL. Adicionou-se 250 mL do dispersante (solução de 4 g de NaOH e 10 g de hexametáfosfato de sódio em 1 L de H₂O) e agitou-se por 16 horas ininterruptas no *shaker* em 170 rpm. Após agitação, a amostra foi transferida para uma proveta de 1 L e o volume completado com água. Com o auxílio de um êmbolo, agitou-se a solução lentamente por 1 minuto a fim de homogeneizá-la. Após 40 s da agitação fez-se a primeira leitura com um densímetro de Boyoucos. Depois de 2 h em repouso, fez-se a segunda leitura da densidade (EMBRAPA, 1995).

Foram calculadas as porcentagens de silte e argila:

$$\% \text{ argila} = \frac{\text{leitura 2h} - \text{leitura branco}}{50} \quad (\text{equação 1})$$

$$\% \text{ silte} = \frac{\text{leitura 40s} - \text{leitura branco} - (\text{leitura 2h} - \text{leitura branco})}{50} \quad (\text{equação 2})$$

$$\% \text{ areia} = 100\% - \% \text{ argila} - \% \text{ silte} \quad (\text{equação 3})$$

5.2.1.2. Determinação Potencial hidrogeniônico (pH) em KCl 1 mol L⁻¹

O pH é utilizado para avaliação do estado nutricional do sedimento, disponibilidade de macro e micronutrientes, estimativa do potencial de cargas das argilas e níveis de toxidez (EMBRAPA, 1995).

Foram pesados 10 g de amostra e transferidos para um tubo de centrífuga de 50 mL. Adicionou-se 10 mL de solução de KCl 1 mol L⁻¹ para agitação no “*shaker*” por 30 minutos. Após agitação, a amostra foi colocada na centrífuga por 10 minutos a 2500 rpm. O sobrenadante foi separado para leitura do pH.

5.2.1.3. Avaliação dos HPAs

A metodologia utilizada para a determinação de HPAs em sedimento foi estabelecida com base no trabalho de Brito (2009).

1. Pesou-se, com auxílio de balança analítica, uma alíquota de 0,50g do sedimento, previamente seco (10 dias), em frasco de 100 mL.
2. Adicionou-se uma concentração conhecida da mistura de padrões dos 13 HPAs nas amostras de sedimento, este foi armazenado por 24 h para completa adsorção dos contaminantes ao sedimento, na ausência de luz.
3. Para a extração dos HPAs foi adicionado à amostra 10 mL da mistura de solventes, acetona e tetrahidrofurano, na proporção 1:1, em seguida, submetida ao banho de ultrassom por 3 h;
4. O extrato foi centrifugado por 15 min a 2800 rpm;
5. Ao sobrenadante adicionou-se H₂O purificada para se obter uma concentração da solução THF/acetona em torno de 40% de solvente em volume;
6. O extrato diluído foi submetido à extração em cartuchos SPE C₁₈ (conforme item 5.2.1.3.1. desta tese);
7. O eluído foi seco em fluxo suave de N₂ e mantido em *vial* até a análise cromatográfica;
8. O resíduo foi retomado a 2 mL com solução 50% ACN/H₂O, filtrado em membranas 0,45 µm (Millex™) e injetado no HPLC para identificação e quantificação.

5.2.1.3.1. Purificação e concentração das amostras pelo método SPE

O detalhamento das etapas do procedimento utilizado para extração dos compostos HPAs em cartuchos SPE é descrito a seguir:

1. Condicionamento com 10 mL de H₂O purificada e em seguida com 10 mL da solução água purificada/Acetona 30% em volume, ficando cada uma inicialmente em contato com a coluna por cerca de 1min;
2. Percolação do extrato pela coluna com fluxo de aproximadamente 3 a 4 mL min⁻¹, sendo o eluído descartado;
3. *Clean-up* da coluna com 10 mL de H₂O purificada, também deixando inicialmente por 1 minuto em contato com a coluna e depois deixado por 5 minutos secando a vácuo;
4. Centrifugação do cartucho por 25 min a 3.000 rpm para auxiliar na secagem;
5. Extração com 4 vezes 1 mL da solução THF/Acetona (1:1).

5.2.1.4. Avaliação dos elementos metálicos na fração disponível

A metodologia utilizada para digestão de amostras de sedimento visando à solubilização de metais e elementos traço ambientalmente disponíveis foi estabelecida com base no método número 3051a da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA 3051a, 2007), Cotrim (2006) e nos trabalhos de Bettioli et al. (2008). Este método objetiva a digestão ou solubilização de sedimentos, lodos, solos e óleos, utilizando equipamento de micro-ondas visando a posterior quantificação de metais e elementos traço.

5.2.1.4.1. Descontaminação das células de digestão

1. Adicionar 10 mL de HNO₃ 10% na célula;
2. Fechar a célula e levar ao equipamento de micro-ondas;
3. Aplicar 3 vezes o programa de aquecimento (TAB. 6);
4. Retirar as células do micro-ondas;
5. Deixar esfriar por 30 minutos;
6. Abrir as células e recolher a solução ácida utilizada em um frasco, visando posterior encaminhamento para neutralização e descarte;

TABELA 6. Programa de aquecimento utilizado no equipamento de micro-ondas (indicação do tempo e potência nominal aplicada).

Passo	Tempo (min)	Potência (W)
1	5	500
2	1	0
3	5	500
4	2	0
5	5	500

Observação: A aplicação de 0 Watts de potência significa tempo de resfriamento, para evitar superaquecimento das amostras e elevação demasiada da pressão dentro das células e, com isso, trabalhar em faixa segura de temperatura e pressão.

5.2.1.4.2. Solubilização das amostras

1. Pesar aproximadamente 0,2 g de sedimento em papel manteiga;
2. Transferir para a célula de teflon;
3. Adicionar 10 mL de HNO_3 8 M;
4. Fechar as células;
5. Levar ao micro-ondas;
6. Aplicar 9 vezes o programa de aquecimento, com pausas de 30 minutos entre cada 3 aplicações, para resfriamento das células e, assim, evitar acidentes;
7. Deixar repousar durante a noite (não abrir quente para não perder alguns analitos mais voláteis);
8. Abrir no dia seguinte;
9. Caso a solução esteja escura, com muita matéria orgânica, adicionar 2 mL de H_2O_2 e 3 mL de HNO_3 ;
10. Levar novamente ao micro-ondas;
11. Aplicar 6 vezes o programa de aquecimento, com pausa de 30 minutos após 3 aplicações;
12. Abrir no dia seguinte (para evitar perder os elementos mais voláteis);
13. Aferir o volume da solução usando balão volumétrico (no caso, 50 mL);

14. Filtrar em papel de filtro faixa preta, transferindo para o frasco de leitura (plástico, com tampa). A etapa de filtração visa à remoção de particulados, que podem entupir/danificar o equipamento de leitura das concentrações;
15. Caso não seja efetuada a leitura no mesmo dia, manter a solução em geladeira.

5.2.2. Amostras de água

Em campo foram determinadas as variáveis pH e temperatura. Em laboratório as amostras foram filtradas em membranas de 0,45 µm e armazenadas a temperatura de aproximadamente 4 °C para posterior análise de metais e HPAs. Os filtros também foram preservados a 4 °C para posterior análise de HPAs.

5.3. Técnicas Analíticas

As análises foram realizadas nos laboratórios do Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA do IPEN-CNEN/SP. Os laboratórios do CQMA fazem parte do programa brasileiro de metrologia química, participam também de programas interlaboratoriais e testes de proficiência, obtendo resultados consistentes.

O CQMA possui uma política de qualidade e, alguns de seus laboratórios possuem o sistema de qualidade implantado – ISO/IEC 17025, com auditorias periódicas pelo sistema de gestão da qualidade do IPEN.

5.3.1. Determinação das concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPAs

Para a quantificação dos HPAs foram utilizados: um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) modelo LC 10Ai da *Shimadzu* com 2 bombas peristálticas de fluxo constante, programador de gradiente para dois solventes (acetonitrila e água purificada), um injetor *Rheodyne* 9725, com “loop” de 20 µL, acoplado a um detector UV/visível SPD 10Ai da *Shimadzu* controlado pelo programa CLASS-LC10/M10. Foi utilizada uma coluna de fase reversa *Supelcosil*

(25 cm x 4,6 mm ID 5 μ m) da *Supelco*, recheada com C_{18} (Octadecil), que resiste a pressões relativamente altas, resultando em maior estabilidade e eficiência para partículas pequenas.

Foram estudados 13 HPAs: Acenaftileno-(Acy), Fluoreno-(F), Fenantreno-(Ph), Antraceno-(An), Fluoranteno-(Fl), Pireno-(Py), Criseno-(Chry), Benzo[a]Antraceno-(B[a]An), Benzo[k]Fluoranteno-(B([k]Fl), Benzo[e]Acenaftileno-(B[e]Acy), Benzo[a]Pireno-(B[a]Py), Dibenzo[a,h]Antraceno-(B[a,h]An) e Indeno[1,2,3-c,d]Pireno-(I[1,2,3-c,d]Py), todos com certificado de pureza (>99%) e procedência *Aldrich Chemical Co.* O Mix de 1,0 μ g mL⁻¹, utilizado como solução estoque, foi preparado em acetonitrila e H₂O (1:1) a partir das soluções individuais de 100 μ g mL⁻¹, em acetonitrila, dos padrões analíticos dos HPAs estudados.

Todas as soluções padrões foram preparadas a partir da solução estoque e mantidas sob refrigeração e ao abrigo de luz. Os solventes empregados na extração dos compostos foram: acetona, tetrahidrofurano (THF), todos com alto grau de pureza (grau HPLC). A fase móvel utilizada no equipamento foi acetonitrila e água.

Foi utilizada ainda solução nitro sulfônica para descontaminação das vidrarias, e água tipo 1 para enxágue das vidrarias e preparação das diluições.

Os HPAs foram eluídos em modo gradiente otimizado com fluxo de 1,5 mL min⁻¹, utilizando-se como fase móvel uma água purificada como fase A e acetonitrila como fase B.

Gradiente: 0 a 5 minutos - 40% da fase A e 60% da fase B;

5 a 28 minutos - 100% da fase B;

Fluxo da fase móvel: 1,5 mL min⁻¹;

Pressão máxima: 150 kgf cm⁻²;

Volume de injeção: 20 μ L;

Deteção no ultravioleta: 254 nm.

As várias diluições do padrão misto de $0,01 \mu\text{g mL}^{-1}$; $0,03 \mu\text{g mL}^{-1}$; $0,05 \mu\text{g mL}^{-1}$; $0,06 \mu\text{g mL}^{-1}$; $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$; $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$; $0,3 \mu\text{g mL}^{-1}$; $0,4 \mu\text{g mL}^{-1}$; $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$; $0,6 \mu\text{g mL}^{-1}$; $0,7 \mu\text{g mL}^{-1}$ em Acetonitrila/ H_2O 50% foram utilizadas para definição das curvas analítica em duas faixas de concentração. Para cada ponto da curva, as injeções foram realizadas em triplicata.

A validação da metodologia foi realizada por meio de procedimento baseado nas orientações do INMETRO, (INMETRO, 2003; 2007) utilizando-se uma planilha de validação de ensaios químicos (Furusawa, 2007).

A validação foi realizada após a separação e identificação de cada um dos compostos a serem quantificados e estabelecidas todas as condições de análise no equipamento. Pelo fato de não haver um sedimento-padrão, no caso dos estudos realizados, foi utilizado o sedimento coletado no ponto 5 por ocasião da primeira coleta em 08/03/2008, por ser considerado o mais limpo e livre da presença de interferentes nos tempos de retenção dos compostos estudados.

O procedimento de validação foi baseado em um programa de análises de soluções padrão e determinações em série de experimentos em número estatisticamente significativo ($n = 7$) com e sem matriz e estudos estatísticos dos resultados utilizando-se critérios pré-estabelecidos de acordo com a bibliografia utilizada (INMETRO, 2003; 2007; Furusawa, 2007).

Foram avaliados os parâmetros: seletividade, faixa de trabalho e faixa linear de trabalho, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão, precisão e robustez, (Brito, 2009).

Na FIG. 19 é apresentado como exemplo o cromatograma do padrão misto dos compostos estudados, referente ao ponto $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ da curva analítica, onde pode ser observada a excelente separação dos compostos estudados.

FIGURA 19. Cromatograma com concentração de 0,2 µg mL⁻¹ de cada composto na solução mista.

Os limites de detecção e de quantificação têm diferentes grandezas para cada um dos compostos, uma vez que têm sensibilidade bem diferente e foram determinados individualmente para a metodologia desenvolvida.

O LD, isto é, menor concentração de cada analito que pode ser detectada com certo limite de confiabilidade pode ser observada na TAB. 7, utilizando o procedimento experimental desenvolvido.

O LQ, ou seja, a quantidade mínima do analito que pode ser quantificada com um nível aceitável de exatidão e precisão utilizando o procedimento experimental desenvolvido, também pode ser observada na TAB. 7.

TABELA 7. Limites de detecção e de quantificação para os compostos 13 HPAs estudados para 0,5 g de amostra.

Composto HPA	Identificação	Limite do Método	
		LQ ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
Acenaftileno	Acy	0,060	0,013
Fluoreno	F	0,032	0,004
Fenantreno	Ph	0,052	0,002
Antraceno	An	0,072	0,012
Fluoranteno	Fl	0,024	0,002
Pireno	Py	0,060	0,005
Benzo[a]Antraceno	B[a]An	0,024	0,002
Criseno	Chry	0,024	0,002
Benzo[e]Acenaftaleno	B[e]Acy	0,024	0,003
Benzo[k]fluoranteno	B[k]Fl	0,032	0,005
Benzo[a]Pireno	B[a]Py	0,024	0,002
Dibenzo[a,h]Antraceno	B[a,h]An	0,080	0,008
Indeno[1,2,3-c,d]Pireno	I[1,2,3-c,d]Py	0,068	0,004

O limite de quantificação (LQ) foi obtido pela média da menor concentração do analito que pode ser avaliada com segurança mais cinco vezes o desvio padrão obtido nas replicatas para essa concentração.

O limite de detecção é calculado pela média da menor concentração mais o valor da abscissa *t* (*Student*) para (n-1) graus de liberdade com 100% de confiança multiplicado pelo desvio padrão obtido nas replicatas para essa concentração.

Para os 13 HPAs estudados o percentual de recuperação é apresentado na TAB. 8 a seguir.

TABELA 8. Teste de recuperação dos 13 HPAs estudados.

HPA	Recuperação $\pm$ incerteza (%)
<i>Acenaftileno</i>	63,41 $\pm$ 4,07
<i>Fluoreno</i>	81,47 $\pm$ 2,7
<i>Fenantreno</i>	98,13 $\pm$ 2,6
<i>Antraceno</i>	97,12 $\pm$ 3,6
<i>Fluoranteno</i>	89,41 $\pm$ 0,5
<i>Pireno</i>	87,35 $\pm$ 0,3
<i>Benz(a)Antraceno</i>	92,99 $\pm$ 0,7
<i>Criseno</i>	93,82 $\pm$ 0,14
<i>Benz(e)Acenaftileno</i>	88,03 $\pm$ 0,84
<i>Benz(k)Fluoranteno</i>	84,26 $\pm$ 2,18
<i>Benz(a)Pireno</i>	72,05 $\pm$ 0,34
<i>Benz(a,h)Antraceno</i>	79,05 $\pm$ 1,58
<i>Indeno(123-cd)Pireno</i>	69,17 $\pm$ 0,65

5.3.2. Determinação das concentrações de metais e elementos traço

Os 11 elementos (Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, V e Zn), foram analisados por espectrometria de emissão com fonte de plasma induzido (ICP-OES: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), em amostras de água e sedimento na fração disponível.

O equipamento utilizado foi o Spectro Flame M 120 E – Spectro, com tocha axial, que dispõe de recursos em seu programa que possibilitam uma escolha criteriosa das linhas de emissão a serem utilizadas para cada elemento.

As condições operacionais do sistema são apresentadas na TAB. 9.

TABELA 9. Condições operacionais do sistema (ICP-OES).

Parâmetros Operacionais	Condições
<i>Potência do Plasma</i>	1200 W
<i>Gás refrigerante (Ar)</i>	28 L min ⁻¹
<i>Gás auxiliar</i>	1,5 L min ⁻¹
<i>Pressão do nebulizador</i>	2,8 bar
<i>Fluxo de amostra</i>	1,5 mL min ⁻¹

A fim de controlar a qualidade das determinações dos metais e elementos traço, foram estabelecidos para cada elemento os coeficientes de correlação, faixa de concentração, limite de detecção e quantificação. Na TAB. 10 são apresentados os comprimentos de onda, coeficientes de correlação, limite de detecção e quantificação para as metodologias para análise de águas e sedimentos na fração disponível.

O controle de qualidade analítico fundamentou-se em análise diárias de solução padrão e análise em triplicatas das amostras.

A validação da metodologia analítica foi realizada pela análise de material de referência certificado NIST (*National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MA, USA*): SRM 1643c (*Trace Elements in Water*), para análise de água e SRM 8704 (*Buffalo River Sediment*), para avaliação do procedimento utilizado, visando à solubilização de metais e elementos traço ambientalmente disponíveis.

TABELA 10. Comprimento de onda, faixa de concentração, limite de quantificação para análise de água e sedimento ambientalmente disponíveis.

Água				Sedimento			
Espécie Química	λ (nm)	Faixa de Concentração mg L⁻¹	Limite de Quantificação mg L⁻¹	Espécie Química	λ (nm)	Faixa de Concentração mg L⁻¹	Limite de Quantificação mg L⁻¹
Al	167,083	0,002 – 1,2	0,002	Al	256,798	0,002 – 1,2	0,002
Co	231,498	0,05 – 1,2	0,05	Co	238,636	0,03 – 1,2	0,03
Cr	267,716	0,03 – 1,2	0,03	Cr	267,716	0,05 – 1,2	0,05
Cu	324,754	0,01 – 1,2	0,01	Cu	327,396	0,02 – 1,2	-
Fe	261,187	0,02 – 1,2	0,02	Fe	273,074	0,02 – 120	0,02
Mn	257,610	0,007 – 1,2	0,007	Mn	280,106	0,02 – 60	0,02
Mo	202,030	0,02 – 1,2	0,02	Mo	386,411	0,01 – 1,2	0,01
Ni	231,604	0,02 – 1,2	0,02	Ni	341,476	0,05 – 1,2	0,05
Sn	283,999	0,02 – 1,2	0,02	Sn	283,999	-	-
V	290,882	0,01 – 1,2	0,01	V	290,882	0,01 – 1,2	0,01
Zn	213,856	0,003 – 1,2	0,003	Zn	334,502	0,5 – 12	0,5

Com base na avaliação do material certificado e os determinados para os materiais de referência, são apresentados nas TAB. 11 e 12, os resultados dos ensaios, demonstrando que as metodologias aplicadas são reprodutíveis.

TABELA 11. Reprodutibilidade e precisão do material de referência NIST –SRM – 1643c (*Trace Elements in Water*).

Espécie Química	Valor Certificado $\mu\text{g.L}^{-1}$	Valor Obtido $\mu\text{g.L}^{-1}$	Recuperação %
<i>Al</i>	114,6	114	99,9
<i>Ba</i>	49,6	37,9	76,4
<i>Ca</i>	36800	37500	102
<i>Cd</i>	12,2	13,3	109,0
<i>Cu</i>	22,3	20,0	88,8
<i>Fe</i>	106,9	100	93,8
<i>Mg</i>	94,0	87,0	92,7
<i>Mn</i>	35,1	36	103,0
<i>Ni</i>	60,6	53	88,2
<i>Zn</i>	73,9	72	97,9

n = 5

TABELA 12. Reprodutibilidade e precisão para o procedimento de solubilização do material de referência NIST –SRM – 8704 (*Buffalo River Sediment*).

Espécie Química	Valor Certificado $\mu\text{g.L}^{-1}$	Valor Obtido $\mu\text{g.L}^{-1}$	Recuperação %
<i>Al</i>	6,10	6,2	101,2
<i>Ba</i>	413	388,2	94,0
<i>Ca</i>	2,6	2,4	93,3
<i>Cd</i>	2,94	2,15	73,0
<i>Co</i>	13,6	13,2	97,0
<i>Cr</i>	121,9	100,0	82,0
<i>Fe</i>	3,97	3,5	89,5
<i>Mg</i>	1,2	1,1	96,0
<i>Mn</i>	544,0	663,6	122,0
<i>Ni</i>	42,9	53,3	124,3
<i>Pb</i>	150,0	112,8	75,2
<i>V</i>	94,6	80,4	85,0

n = 5

5.3.3. Determinação das concentrações do Cd e Pb por Espectrometria de Absorção Atômica–AAS.

Os elementos Cd e Pb, por estarem presentes em concentrações extremamente baixas, foram determinados pela a técnica de espectrometria de absorção atômica por forno de grafita (GFAAS) (Dantas et al., 2002).

Para o uso da técnica, foram elaborados programas analíticos para cada elemento individualmente. Utilizou-se o método da curva analítica na determinação dos elementos, utilizando solução padrão mono elementares.

Na TAB. 13 são apresentados os limites de quantificação e a faixa de trabalho estabelecida.

TABELA 13. Limite de quantificação e a faixa de trabalho estabelecida (AAS)

Espécie Química	Faixa de Certificado mg L ⁻¹	Limite de Quantificação mg L ⁻¹
Cd	0,0001 – 0,5	0,0001
Pb	0,001 – 0,1	0,001

O controle de qualidade analítico, também se fundamentou em análise diária de solução padrão e análise em triplicatas das amostras.

5.4. Determinação das trajetórias de massas de ar

Para o estudo das trajetórias de massas de ar foi utilizado um modelo que calcula as trajetórias e transporte das mesmas, o HYSPLIT (*Hybrid Single – Particle Lagrangian Integrated Trajectory*), do Laboratório de Pesquisa do Ar da Administração Nacional de Oceano e Atmosfera dos Estados Unidos (NOAA). O banco de dados utilizado para os cálculos são provenientes da do NCEP (*National Centers from Environmental Prediction*) e NCAR (*National Center for Atmospheric Research*).

5.5. Valores-Guia de Qualidade dos Sedimentos – VGQS.

A avaliação concisa desse risco depende da correlação entre as concentrações desses contaminantes e a ocorrência dos efeitos causados à biota, baseada em informações químicas, físicas, biológicas e toxicológicas. Uma importante ferramenta utilizada como referência na avaliação, tomada de decisões e gerenciamento de ambientes contaminados são os Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos, os VGQS.

Essa ferramenta pode ser aplicada na interpretação de dados para reconstrução histórica de poluição, na avaliação da qualidade do material dragado, na identificação de contaminantes que empobrecem a qualidade do meio aquático. Auxilia também na necessidade ou não de uma avaliação mais abrangente da qualidade do sedimento, na avaliação do risco ecológico, no subsidio de medidas mitigatórias e no mapeamento de áreas suscetível a contaminação em uma determinada região.

Os Valores-Guias existentes estão divididos em duas categorias distintas: os mecanísticos, decorridos do entendimento teórico de fatores que determinam a biodisponibilidade de contaminantes, a assimilação da biota e a toxicidade e, os probabilísticos, resultados de uma base de dados químicos e biológicos, associando a concentração de contaminantes específicos com os resultados observados de efeitos adversos à biota, por meio de testes de toxicidade e avaliação da estrutura das espécies bentônica (Wenning & Ingersoll, 2002).

A utilização dos Valores-Guias para aplicação específica necessita de muita atenção, uma vez que a concentração de uma mesma espécie pode variar significativamente de um VGQS para outro, conforme o banco de dados e embasamentos utilizados na sua constituição (Macdonald et al., 2000). Dessa maneira, os Valores-Guias não são definitivos nem apropriados se aplicados sozinhos para fins de regulamentação, mas podem ser utilizada como apoio na interpretação das concentrações de contaminantes obtidas nos sedimentos (Silvério, 2003).

Existe na literatura uma série de Valores-Guia de qualidade de sedimento, derivados dentro de uma abordagem empírica. Para este trabalho foram usados como ferramenta de auxílio na interpretação das concentrações de contaminantes no sedimento, os Valores-Guias, canadense e o baseado em consenso. Os Valores-Guias Canadenses foram gerados a partir de informações químicas e toxicológicas disponíveis na América do Norte, com aval do Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME, 1999).

A configuração desses Valores-Guias baseou-se em dados químicos e biológicos coletados e analisados por meio de vários estudos individuais, para o estabelecimento de relações entre a concentração de cada substância determinada no sedimento e algum efeito adverso a biota. Esse dados de ocorrência foram compilados em um banco de dados de efeito e não efeito biológico, resultando em dois importantes valores: o TEL, do inglês, *Threshold Effect Level* e PEL, do inglês *Probable Effect Level*, para definir três faixas de concentração química, aquelas que são raramente, ocasionalmente e frequentemente associadas a efeitos biológicos adversos (Silvério, 2003).

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

Os valores de PEL representam o limite inferior da faixa de concentração de contaminantes que é usualmente associada com efeitos adversos à biota, e foram calculados como a média geométrica de 50% de concentração dos dados de efeito e 85% dos dados de não efeito. A média geométrica é usada para minimizar a incerteza na distribuição do conjunto de dados.

Outro importante Guia de Qualidade de Sedimento foi desenvolvido por Macdonald et al., (2000) baseados num consenso. Esses VGQS foram derivados para 28 contaminantes de água doce, por meio de VGQS já publicados, inclusive

TEL e PEL, com o intuito de analisar a concordância entre as diferentes abordagens existentes na literatura.

Os Dados dos VGQS consensual foram determinados por meio da média geométrica dos VGQS, utilizados no banco de dados e agrupados em duas categorias: TEC, do inglês *Threshold Effect Concentration* e PEC, do inglês *Probable Effect Concentration*. A média geométrica utilizada provê uma tendência de estimativa central que não é afetada por valores extremos e também porque a distribuição dos VGQS não era conhecida.

Esses valores foram calculados apenas se os dados para uma dada substância estavam presentes em três ou mais VGQS publicados. Diferentemente da metodologia canadense, os valores de TEC e PEC foram baseados unicamente nos resultados de efeitos.

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

5.6. Tratamento estatístico dos dados

Foi avaliado o perfil do corpo d'água, a fim de identificar os trechos onde a qualidade ambiental da represa se encontra possivelmente comprometida, procurando confirmar as principais fontes de emissão dos poluentes estudados. Inicialmente foram usadas representações gráficas do tipo *Box-plot* e dendogramas (projeção dos pontos de coleta) para representar o perfil espacial de cada composto estudado e seus agrupamentos, bem como os demais parâmetros avaliados, com intuito de melhor visualizar a assimetria da distribuição e a faixa de variação dos dados (concentração das substâncias estudadas) ao longo da represa (Cotrim, 2006).

Box-plot por meio de suas representações gráficas possibilita a visualização de grandezas como a média, a mediana (divide o conjunto de dados ao meio, deixando metade dos dados abaixo e metade acima dela), o máximo, o mínimo, o 1º quartil (valor que deixa 25% das observações abaixo dele), o 3º quartil (valor que deixa 75% das observações abaixo dele) e os valores extremos da distribuição dos dados. Os pontos extremos podem indicar erros de amostragem, de medida, de transcrição dos dados e em alguns casos indica um comportamento fora do habitual.

Os dendogramas são representações gráficas advindos da técnica de análise de agrupamento, por meio do método Centróide e a distância Euclidiana. No método Centróide calculam-se a distância entre dois *clusters* com a distância entre suas médias para todos os itens, onde a distância a qual o *cluster* está combinado pode diminuir de um estágio para outro. A distância Euclidiana é a diferença entre dois itens calculada pelo quadrado da raiz da soma do quadrado das diferenças no valor para cada variável.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo foi desenvolvido na Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos UGRHI 6 – Alto Tietê, no manancial metropolitano de sua maior expressão na RMSP, a Represa Billings, no manancial do Parque Natural do Pedroso, no município de Santo André. A Represa Billings está subdividida em oito unidades, denominadas braços. O Parque Natural do Pedroso está 100% incluído no Braço do Rio Grande, ou Jurubatuba, separado do corpo central da represa pela barragem da Rodovia Anchieta.

No manancial Parque Natural do Pedroso, foi monitorada a qualidade da água bruta e do sedimento superficial.

Os dados apresentados representam informações sobre o manancial monitorado por um período de 2008 a 2011 e posteriormente uma coleta em 2014. Os dados obtidos foram avaliados com o intuito de conhecer e comparar as concentrações de compostos orgânicos (HPAs), e inorgânicos (metais e elementos traço) nestes dois compartimentos, visando:

- i) Avaliar a contribuição de uma obra de infraestrutura de grande porte como o Rodoanel no comprometimento da qualidade da água e sedimento do manancial, entendendo que o mesmo encontra-se em uma área considerada de conservação e proteção ambiental.
- ii) Obter informações sobre a distribuição espacial e temporal da ocorrência e abundância dos elementos avaliados, considerando aspectos como geração, emissão e aporte pelos veículos automotores em fluxo constante no anel viário.
- iii) Comparar as concentrações dos elementos estudados na água bruta e sedimento, de modo a fornecer subsídios a um programa de saúde pública, conservação e proteção ao meio ambiente.

- iv) Avaliar a qualidade do manancial, compreendendo as etapas de monitoramento, uso e tratamento dos resultados, criando um banco de dados para suporte a programas futuros.

É importante observar que o aporte de substâncias poluidoras em volumes consideráveis nas águas superficiais, tem causado a rápida deterioração do sedimento e comprometido sua qualidade. A necessidade de monitoramento e gerenciamento da qualidade dos sedimentos tornou-se imprescindível, pelo fato dos sedimentos agirem como reservatório desses contaminantes no ambiente aquático, representando um risco eminente para os organismos que vivem em seu interior ou interface.

6.1. Resultados de Análise do Sedimento

6.1.1. Potencial hidrogeniônico (pH)

A TAB. 14 apresenta os resultados da análise química da determinação do pH nas amostras de sedimento.

TABELA 14. Resultados da determinação do pH nas amostras de sedimento.

pH (em KCl 1mol.L ⁻¹)						
Pontos de coleta	Mar/08	Ago/08	Ago/10	Mar/11	Ago/11	Intervalo
1	6,10	6,11	6,11	6,10	6,11	6,10 - 6,11
2	6,08	6,08	6,07	6,08	6,08	6,07 - 6,08
3	5,97	5,97	5,97	5,97	5,97	5,97
4	5,90	5,90	5,90	5,90	5,90	5,90
5	5,47	5,46	5,47	5,47	5,47	5,46 - 5,47
Intervalo	5,47 - 6,10	5,46 - 6,11	5,47 - 6,11	5,47 - 6,10	5,47-6,11	--
Média	5,90	5,90	5,90	5,90	5,90	--
Desvio padrão	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	--

Com base nos resultados observa-se que o pH do sedimento da região revela um caráter ácido. As amostras de sedimento analisadas apresentaram-se com valor médio de $5,9 \pm 0,23$. Não foram observadas variações significativas nos valores de pH nos 5 pontos estudados, apenas o ponto 5, nascente do reservatório com mata preservada (pH = 5,47), ligeiramente abaixo dos demais,

fato que poderia relacionar a presença ácidos húmicos e fúlvicos no sedimento, formados a partir da decomposição de matéria orgânica como plantas e restos de folhas (Junk & Richard, 1988; Johnson et al. 1991; Pichon et al., 1996; Lebre, 2000; Córdoba et al., 2008).

Na FIG. 20 são apresentados os perfis da variação do pH das amostras de sedimento em função das coletas e dos pontos de amostragem.

FIGURA 20. Variação dos valores de pH das amostras de sedimento (no eixo da Ordenada – pH) em razão dos pontos de coleta (no eixo da Abscissa – ponto de coleta).

6.1.2. Resultados de Análise granulométrica

A análise granulométrica é utilizada para definir a classe de textura com base nas porcentagens das frações de areia, silte e argila, obtidas por dispersão total (EMBRAPA, 1995).

Na TAB. 15, podem ser observados os parâmetros de classificação para análise granulométrica e na TAB. 16, encontram-se os resultados obtidos para as amostras de sedimento estudadas neste trabalho.

TABELA 15. Frações Granulométricas, em mm, nos sistemas de classificação Norte-americano (USDA) e Internacional (ISSS). (USDA, 1975).

Frações	Sistemas	
	USDA (%)	ISSS (%)
Areia muito grossa	2-1	-
Areia grossa	1-0,5	2-0,2
Areia média	0,5-0,25	-
Areia fina	0,25-0,10	0,2-0,02
Areia muito fina	0,10-0,05	-
Silte	0,05-0,002	0,02-0,002
Argila	<0,002	<0,002

TABELA 16. Resultados da análise granulométrica das amostras de sedimento.

Fração Granulométrica (%)			
Pontos	Silte	Argila	Areia
1	47	48	5
2	50	46	4
3	28	45	27
4	43	32	25
5	34	20	46
Média	40,40	38,20	21,40
Desvio padrão	9,18	11,97	17,47

A partir dos resultados da TAB. 16 pode-se observar uma predominância da fração silte e argila, com uma variação entre 20% e 50%.

FIGURA 21. Classificação textual do sedimento de acordo com a USDA (1975) (a) e do sedimento da Represa do Parque Pedroso (b).

Comparando os resultados encontrados por meio do triângulo para determinação das classes textuais FIG. 21, identifica-se que a região apresenta um sedimento franco-argiloso, fato que propicia a adsorção dos possíveis contaminantes de origem orgânica ou inorgânica, uma vez que esse processo é extremamente ativo em qualquer ambiente onde haja consideráveis quantidades de particulados finos como silte e a argila, sobretudo em reservatórios.

A reatividade desses sólidos, particulados suspensos e de fundo (os sedimentos), está relacionada com a superfície de contato (área superficial), ou seja, quanto mais finas forem, maior será a probabilidade de adsorção do poluente. Pode-se deduzir pela análise do sedimento da Represa do Pedroso que a mesma tem um grande potencial a bioacumulação de contaminantes.

6.1.3. Resultado da avaliação dos HPAs no sedimento

As FIG. 22 a 26 apresentam os perfis de distribuição de 13 HPAs estudados nas amostras de sedimento, em cinco pontos equidistantes e, em cinco coletas, obedecendo à sazonalidade, na Represa do Parque Natural do Pedroso.

Figura 22. Perfil de distribuição dos 13 HPAs em ng g⁻¹ para a coleta de março de 2008.

Figura 23. Perfil de distribuição dos 13 HPAs em ng g⁻¹ para a coleta de agosto de 2008.

Figura 24. Perfil de distribuição dos 13 HPAs em ng g^{-1} para a coleta de agosto de 2010.

Figura 25. Perfil de distribuição dos 13 HPAs em ng g^{-1} para a coleta de março de 2011.

Figura 26. Perfil de distribuição dos 13 HPAs em ng g^{-1} para a coleta de agosto de 2011.

Ao observar os perfis de distribuição da concentração dos HPAs estudados no sedimento, FIG. 23 a 26, verifica-se que o comportamento desses hidrocarbonetos nos cinco pontos de coletas e períodos diferentes é muito semelhante. Esta homogeneidade sugere que a fonte de emissão para esses compostos seja a mesma.

Em relação ao número de anéis aromáticos, os HPAs formados podem ser divididos em três grupos: o primeiro representando os compostos de 2 e 3 anéis, o segundo os compostos de 4 anéis e o terceiro os compostos de 5 e 6 anéis aromáticos condensados.

Em termos percentuais, notou-se que os grupos de HPAs com 3 anéis (MM entre 152 a 178 g mol^{-1}), 4 anéis (MM entre 202 a 228 g mol^{-1}) e 5-6 anéis (MM entre 252 a 278 g mol^{-1}), foram responsáveis, em média, respectivamente por 32,3%, 26,5% e 41,7%, da composição de HPAs nas amostras de sedimento analisadas, conforme observado na FIG. 27. Teoricamente os HPAs de menores massas moleculares (2-3 anéis) são encontrados na sua maior parte em fase

gasosa, enquanto que os HPAs de maiores massas moleculares (4-6 anéis), são encontrados preferencialmente adsorvidos na superfície de particulados atmosféricos (Bourotte et al., 2005), desse modo, tais HPAs, tendem a sofrer precipitação dentro de menor distância da fonte poluidora, quando comparado aos HPAs de menores massas moleculares.

Figura 27. Distribuição de HPAs por número de anéis aromáticos em 75 amostras (média de 225 resultados de análise) de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.

Com intuito de ilustrar e melhor apresentar os dados obtidos, foi utilizado o programa ArcGis 9.3 (ESRI, 2014) para representar os perfis obtidos ao longo da represa. Nesta representação gráfica, é utilizado um sistema de informação geográfica (SIG) com varias funcionalidades, dentre as quais o mapeamento para análise e distribuição espacial podendo criar e/ou editar os dados geográficos e tabulares apresentando em mapas temáticos.

As FIG. 28 a 30 ilustram perfis de compostos HPAs com 3, 4 e 5 anéis respectivamente, nos 5 pontos de coleta.

Figura 28. Perfil de Acenaftileno, exemplificando HPA com 3 anéis aromáticos referente a 75 amostras (média de 225 resultados de análise) de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.

Figura 29. Perfil de Pireno, exemplificando HPA com 4 anéis aromáticos referente a 75 amostras (média de 225 resultados de análise) de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.

FIGURA 30. Perfil de Benzo[a,h]antraceno, exemplificando HPA com 5 anéis aromáticos referente a 75 amostras (média de 225 resultados de análise) de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.

Neste contexto, os HPAs de 4 a 6 anéis aromáticos condensados, com maior estabilidade e persistência no ambiente, deveriam prevalecer em termos percentuais na maioria das amostras, todavia, o ligeiro equilíbrio observado nas proporções das concentrações dos HPAs de baixa e alta massa molecular, pode estar especialmente vinculado à direção da massa de ar, com maior ocorrência entre a fonte Rodoanel e o receptor, manancial Parque Natural do Pedroso e a distância de aproximadamente 500 m entre os dois locais, fatores que podem colaborar na rápida precipitação dos HPAs de baixa massa molecular.

A FIG. 31 apresenta os dados da somatória dos HPAs, em ng g⁻¹, avaliados em 75 amostras de sedimento.

FIGURA 31. Somatória dos HPAs em ng g⁻¹ em 75 amostras de sedimento (5 coletas realizadas em 5 pontos-triplicata).

As concentrações totais dos HPAs investigados nos sedimentos foram somadas, em cada ponto de coleta, com o intuito de verificar o efeito desses poluentes no meio aquático. Com base na somatória dos 13 HPAs para cada ponto, FIG. 31, pode-se observar que as concentrações obtidas nos sedimentos

variaram de 463,9 a 2897,2 ng g⁻¹ respectivamente, em agosto de 2010 (ponto 2) e em março de 2011 (ponto 5). Esse aumento abrupto observado na somatória dos HPAs, cerca de aproximadamente 6 vezes neste exemplo, ultrapassaram o TEL 406,79 ng g⁻¹, nível abaixo do qual os efeitos às comunidades biológicas são estatisticamente pouco prováveis (Smith et al., 1996; *Canadian Concil of Ministers of the Environmental* [CCME], 2002) e o TEC 1410,6 ng g⁻¹, limite inferior abaixo do qual os sedimentos avaliados não apresentam potencial tóxico aos organismos expostos a este sedimento (MacDonald et al., 2000).

Com relação às massas de ar, a altura em relação à superfície para o estudo foi de 300 m, para que o modelo não sofra influência do relevo, há 24 horas antecedentes à data da amostragem. O estudo das trajetórias de massas de ar pelo modelo HYSPLIT, indica uma frequência da trajetória de massas de ar passando pelo Anel Viário em direção ao manancial nas semanas em que as coletas foram realizadas, conforme as FIG. 32 a 36.

FIGURA 32. Trajetória das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedentes a 1ª coleta em 01/03/2008.

FIGURA 33. Trajetória das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedentes a 2ª coleta em 02/08/2008.

FIGURA 34. Trajetória das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedentes a 3ª coleta em 06/08/2010.

FIGURA 35. Trajetória das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedente a 4ª coleta em 12/03/2011.

FIGURA 36. Trajetória das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedente a 5ª coleta em 02/08/2011.

As FIG. 37 a 41 representam o comportamento das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, no dia da realização das coletas num período de 24 horas.

FIGURA 37. Comportamento das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedentes a 1ª coleta em 01/03/2008.

FIGURA 38. Comportamento das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedentes a 2ª coleta em 02/08/2008.

FIGURA 39. Comportamento das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedentes a 3ª coleta em 06/08/2010.

FIGURA 40. Comportamento das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedentes a 4ª coleta em 12/03/2011.

FIGURA 41. Comportamento das massas de ar pelo modelo HYSPLIT, 24 horas antecedentes a 5ª coleta em 01/08/2011.

Ainda, em relação ao predomínio dos grupos de HPAs nos pontos de coleta, observou-se que o grupo de 3 anéis, nos pontos 1 e 5, apresentaram os maiores teores de HPAs em agosto de 2008 (FIG. 23 - p. 93), respectivamente com 45,7% e 41,8%. O grupo com 4 anéis, apresentaram os maiores teores de HPAs, no ponto 1 com 34,3%, em março de 2011 (FIG. 25 - p. 94) e nos pontos 4 e 5, respectivamente com 34,3% e 34,4%, em agosto de 2011 (FIG. 26 - p. 95) e

o grupo de 5-6 anéis, apresentaram os maiores teores de HPAs, nos pontos 1 e 4, respectivamente com 52,3% e 49,4%, em agosto de 2010 (FIG. 24 - p. 94).

O predomínio observado nos pontos 1 e 5 para os HPAs com 3 anéis aromáticos pode estar vinculado à baixa profundidade desses dois pontos, aproximadamente 1,5 metros, comparado aos demais, de 4 a 5 metros de profundidade. Outra importante observação, é que a região, particularmente, possui um microclima com maior umidade relativa do ar comparada a outras regiões, especialmente pela proximidade da serra do mar e também com maior ocorrência de precipitações, até mesmo no mês de agosto. Logo, a influência da sazonalidade nos níveis de concentração e distribuição das espécies químicas, neste caso, não pode ser considerada como o único fator preponderante que atue no comportamento dos HPAs estudados.

Os compostos que percentualmente mais contribuíram com a somatória de HPAs foram, de acordo com a FIG. 42, considerando a média dos cinco pontos e as cinco coletas, em ordem crescente: benzo[e]acenaftileno 6,2%; benzo[k]fluoranteno 6,7%; benzo[a]antraceno 7,1% e fenantreno 7,4%; fluoreno 7,8%; antraceno 8,0%; pireno 8,9%; Acenaftileno 9,1%; indeno[1,2,3-c,d]pireno 11,3% e dibenzo[a,h]antraceno 12,6%. Teores de HPAs, que também evidenciam o ligeiro equilíbrio no percentual de concentração, são observados entre os grupos de 3, 4 e 5-6 anéis aromáticos.

FIGURA 42. Percentual individual dos HPAs, média referente aos 5 pontos equidistantes e as cinco coletas realizadas.

A TAB. 17 apresenta a amplitude da concentração dos HPAs estudados neste trabalho. Os demais resultados podem ser observados na TAB. 19 - p.124, onde são apresentados os dados obtidos para as concentrações dos HPAs nos 5 pontos estudados durante o período de 2008 a 2011.

TABELA 17. Amplitudes de concentração dos HPAs avaliados.

HPAs	Amplitude HPAs em ng g ⁻¹
Acenaftileno	<60,0 a 196,2
Fluoreno	32,0 a 180,0
Fenantreno	52,0 a 204,0
Antraceno	<70,0 a 170,0
Fluoranteno	<20,0 a 200
Pireno	<60 a 292
Benzo[a]antraceno	<20,0 a 258,0
Criseno	<20,0 a 240,0
Benzo[e]acenaftileno	<20 a 277,0
Benzo[k]fluoranteno	32,0 a 150,0
Benzo[a]pireno	<20,0 a 188,0
Dibenzo[a,h]antraceno	<80,0 a 280,0
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	<70 a 270

Neste trabalho, é possível observar (FIG. 31 p. 97) que as concentrações obtidas dos HPAs nas três primeiras coletas não sofreram variações significativas, período em que o Rodoanel estava em obras na região, todavia, a partir da quarta coleta, as concentrações dos HPAs aumentaram vertiginosamente, mantendo-se na última coleta (quinta). No período referente à quarta coleta (março de 2011), o Anel Viário estava funcionando há um ano e meio aproximadamente, em sua plenitude, com aumento expressivo do fluxo de veículos leves, de médio porte e pesados, próximo ao reservatório, fato que se pode vincular a diferença significativa observada nos níveis de concentração dos HPAs estudados. Todavia, um fato importante a ser considerado, é que as duas últimas coletas foram realizadas em um período de muita chuva, na semana que antecedeu e na mesma da coleta, diferentemente da terceira coleta (agosto 2010), em que o local encontrava-se em profunda estiagem.

A TAB. 18 apresenta os níveis da Σ HPAs foram comparáveis, aos determinados em trabalhos realizados em locais considerados moderadamente poluídos na Europa, que também realizaram trabalhos com os HPAs considerados poluentes prioritários pela USEPA. Ainda, os teores da Σ HPAs encontrados no manancial Parque Natural do Pedroso foram comparáveis aos determinados nos sedimentos da Represa Ibirité e seus tributários (Minas Gerais–MG), no estudo realizado na Bacia de drenagem do Lago das Garças (São Paulo–SP), sendo o maior valor obtido na parte superior (superficial) do sedimento, primeiros 14 cm, profundidade equivalente ao que a draga do tipo *Ekman-Birge* (15 x 15 cm) recolhe de sedimento.

TABELA 18. Comparação dos níveis da Σ HPAs considerados poluentes prioritários pela USEPA.

Locais considerados moderadamente poluídos	Níveis da Σ HPAs determinados nos sedimentos em ng g^{-1}
O presente trabalho	463,9 a 2828,2
Lago Redon, Pirineus (Grimalt et al., 2004).	87 a 760
Lagoa Venice, Itália (Frignani et al., 2003).	66 a 734
Represa Ibirité (Yamada, 2006).	79,76 a 219,94
Tributários da Represa Ibirité (Yamada, 2006).	33,66 a 772,61
Bacia de drenagem do Lago das Garças (Jesus, 2008).	24,41 a 524,40

Todavia, a somatória da concentração dos HPAs determinada nos sedimentos do manancial Parque Natural do Pedroso, foi menor do que as concentrações obtidas em regiões com maior grau de poluição, como exemplo, nos sedimentos do manancial Billings, pertencente ao sistema Tietê, sendo considerado um dos Reservatórios mais impactados na Região Metropolitana de São Paulo, que apresentaram concentrações da ordem de 7.815 ng g^{-1} (Mozeto et al., 2003a). Como também nos sedimentos do Lago Ladove, localizado nos montes Trata, na Eslováquia (Grimalt et al., 2004) e do canal do Lago Venice, na Itália, que recebe efluentes contaminados, em que a Σ HPAs foram da ordem de respectivamente 12.000 ng g^{-1} e 16.474 ng g^{-1} (Frignani et al., 2003) e ainda, os valores obtidos neste trabalho, foram de igual modo menores, do que os apresentados nos sedimentos do Porto de Sidney, de 38.000 ng g^{-1} (McReady et al 2000) e sedimentos da região costeira do Mediterrâneo, de 48.000 ng g^{-1} (Benlahcen et al., 1997).

Os resultados das concentrações individuais dos HPAs nos sedimentos do manancial Parque Natural do Pedroso também foram comparados com os Valores-Guia de Qualidade de Sedimento do órgão ambiental canadense e os estabelecidos no trabalho de MacDonald et al., (2000).

A tendência de variação temporal registrada para a Σ HPAs foi similar à observada para cada composto individualmente, ou seja, aumento expressivo a partir das duas últimas coletas, conforme as FIG. 43 a 55.

FIGURA 43. Distribuição individual em ng g⁻¹ do composto Acenafileno.

FIGURA 44. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto Fluoreno.

FIGURA 45. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto Fenantreno.

FIGURA 46. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto Antraceno.

FIGURA 47. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto Fluoranteno.

FIGURA 48. Distribuição individual em ng g⁻¹ do composto Pireno.

FIGURA 49. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto Benzo[a]antraceno.

FIGURA 50. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto Criseno.

FIGURA 51. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto benzo[e]acenaftileno.

FIGURA 52. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto benzo[k]fluoranteno.

FIGURA 53. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto benzo[a]pireno.

FIGURA 54. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto dibenzo[a,h]antraceno.

FIGURA 55. Distribuição individual em ng g^{-1} do composto indeno[1,2,3-c,d]pireno.

Ainda, em relação aos Valores-Guias, nas coletas realizadas em março e agosto de 2008, os compostos: acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, pireno e dibenzo[a,h]antraceno, em todos os pontos ultrapassaram os valores de TEL. Na coleta realizada em agosto de 2010, em que o Rodoanel estava funcionando parcialmente, os compostos: acenaftileno, fluoreno, dibenzo[a,h]antraceno, ultrapassaram o TEL, todavia, nas duas últimas duas coletas, março e agosto de 2011, todos os compostos de HPAs que possuem valores de concentração para o TEL foram ultrapassados.

Os valores de TEC foram ultrapassados para os compostos fluoranteno (agosto 2008) nos pontos 1 e 5 (baixa profundidade), antraceno e dibenzo[a,h]antraceno em todos os pontos, nas duas primeiras coletas (março e agosto de 2008), e apenas para o dibenzo[a,h]antraceno na terceira coleta (agosto de 2010). Já na quarta coleta, realizada em março de 2011, apenas os compostos fenantreno e fluoranteno não ultrapassaram o TEC, os demais se encontraram acima, para todos os pontos. Na quinta coleta, em agosto de 2011, o composto fenantreno apresentou valor igual ao TEC apenas no ponto 4, na mesma data, os compostos fluoranteno, pireno e benzo[a]pireno ficaram abaixo do TEC, todos os demais HPAs ficaram acima da referência de concentração TEC. Os valores de PEL foram ultrapassados para os compostos fluoreno e dibenzo[a,h]antraceno em março e agosto de 2011, todos os demais compostos ficaram abaixo do PEL e PEC, conforme observado na TAB. 19.

Quando os valores numéricos desses VGQS são ultrapassados nos sedimentos avaliados, especialmente quando esses teores apresentam potencial tóxico aos organismos a eles expostos, todo o conjunto deverá ser muito bem avaliado, uma vez que os Valores-Guias são utilizados como ferramentas iniciais para nortear estudos e não como valores definitivos que indicam de maneira inequívoca a toxicidade e, nunca devem ser utilizado como único critério decisivo da qualidade dos sedimentos estudados.

TABELA 19. Concentração dos HPAs nos 5 pontos estudados de 2008 a 2011, o limiar TEL – PEL e TEC – PEC.

HPAs	TEL	PEL	TEC	PEC	Coleta Março de 2008					Coleta Agosto de 2008					Coleta Agosto de 2010					Nº de violações dos VGQS
	ng.g ⁻¹	ng.g ⁻¹	ng.g ⁻¹	ng.g ⁻¹	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	
<i>Acy</i>	5,87	128	—	—	60 ± 6	115 ± 9	60 ± 7	60 ± 7	60 ± 7	105 ± 7	110 ± 11	68 ± 5	120 ± 7	61 ± 7	< 30	< 30	36 ± 2	44 ± 7	41 ± 7	15
<i>F</i>	21,2	144	74,4	536	32 ± 1	32 ± 1	32 ± 1	32 ± 1	60 ± 4	85 ± 5	32 ± 1	49 ± 1	32 ± 1	72 ± 6	67 ± 7	73 ± 9	67 ± 7	60 ± 4	67 ± 7	15
<i>Ph</i>	41,9	515	204	1170	52 ± 3	52 ± 3	52 ± 3	52 ± 3	60 ± 3	52 ± 3	52 ± 3	52 ± 3	54 ± 5	52 ± 3	< 50	< 50	< 50	< 50	50 ± 4	15
<i>An</i>	46,9	245	57,2	845	72 ± 9	72 ± 9	72 ± 5	72 ± 9	70 ± 6	< 70	72 ± 9	72 ± 5	< 70	72 ± 1	< 70	< 70	< 70	< 70	< 70	15
<i>Fl</i>	111	2355	423	2230	24 ± 1	24 ± 1	24 ± 1	24 ± 1	40 ± 3	24 ± 1	24 ± 1	24 ± 1	20 ± 1	24 ± 1	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	
<i>Py</i>	53	875	195	1520	60 ± 3	60 ± 3	60 ± 3	60 ± 3	70 ± 3	60 ± 3	60 ± 3	60 ± 3	< 60	60 ± 3	< 60	< 60	< 60	< 60	< 60	15
<i>B[a]An</i>	31,7	385	108	1050	24 ± 1	24 ± 2	24 ± 1	24 ± 1	30 ± 2	24 ± 3	24 ± 1	38 ± 5	60 ± 5	24 ± 3	< 20	< 20	35	< 20	47	4
<i>Chry</i>	57,1	862	166	1290	24 ± 4	24 ± 4	24 ± 4	24 ± 4	30 ± 4	24 ± 4	24 ± 4	24 ± 4	20 ± 4	24 ± 4	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	
<i>B[fe]Acy</i>	—	—	—	—	24 ± 1	24 ± 1	24 ± 1	24 ± 1	30 ± 1	24 ± 1	24 ± 1	30 ± 1	30 ± 1	24 ± 1	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	
<i>B[k]Fl</i>	—	—	—	—	32 ± 3	43 ± 3	32 ± 3	32 ± 3	30 ± 3	43 ± 3	43 ± 3	43 ± 3	72 ± 4	43 ± 3	50 ± 5	44 ± 3	44 ± 3	50 ± 3	44 ± 6	
<i>B[a]Py</i>	31,9	782	150	1450	24 ± 2	20 ± 1	24 ± 2	24 ± 2	25 ± 1	25 ± 3	26 ± 2	26 ± 2	26 ± 2	26 ± 1	20 ± 1	20 ± 1	< 20	20 ± 1	20 ± 1	
<i>B[a,h]An</i>	6,22	135	33	—	80 ± 5	80 ± 7	80 ± 7	80 ± 3	90 ± 5	< 80	< 80	< 80	< 80	< 80	80 ± 7	< 80	80 ± 7	80 ± 7	80 ± 9	15
<i>I[1,2,3-c,d]Py</i>	—	—	—	—	< 70	< 70	< 70	< 70	< 70	< 70	< 70	< 70	< 70	< 70	75 ± 1	70 ± 1	78 ± 1	78 ± 1	70 ± 1	
ΣHPAs	406,79	6426	1410,6	10.091	576	610	576	576	665	664	624	625	682	615	466	464	496	499	538	15

HPAs	TEL	PEL	TEC	PEC	Coleta Março de 2011					Coleta Agosto de 2011					Coleta Março de 2014					Nº de violações dos VGQS
	ng.g ⁻¹	ng.g ⁻¹	ng.g ⁻¹	ng.g ⁻¹	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	
<i>Acy</i>	5,87	128	—	—	196 ± 28	178 ± 25	180 ± 28	132 ± 23	132 ± 23	179 ± 28	166 ± 28	178 ± 31	144 ± 28	173 ± 25	155 ± 25	145 ± 23	148 ± 25	153 ± 26	133 ± 25	15
<i>F</i>	21,2	144	74,4	536	167 ± 1	160 ± 9	163 ± 15	159 ± 1	180 ± 15	161 ± 1	157 ± 1	118 ± 1	97 ± 9	107 ± 1	133 ± 1	121 ± 1	100 ± 1	102 ± 9	98 ± 1	15
<i>Ph</i>	41,9	515	204	1170	174 ± 9	199 ± 9	184 ± 1	186 ± 7	183 ± 7	139 ± 5	145 ± 6	157 ± 7	204 ± 8	176 ± 7	121 ± 5	135 ± 5	126 ± 5	144 ± 6	136 ± 5	15
<i>An</i>	46,9	245	57,2	845	170 ± 1	170 ± 1	170 ± 1	170 ± 1	170 ± 1	170 ± 3	170 ± 1	170 ± 1	170 ± 1	170 ± 1	142 ± 1	142 ± 1	142 ± 1	142 ± 1	142 ± 1	15
<i>Fl</i>	111	2355	423	2230	200 ± 2	200 ± 2	200 ± 2	200 ± 2	200 ± 2	132 ± 17	120 ± 17	128 ± 15	130 ± 19	130 ± 2	102 ± 14	100 ± 14	108 ± 12	103 ± 14	100 ± 14	15
<i>Py</i>	53	875	195	1520	292 ± 7	276 ± 7	262 ± 7	226 ± 5	224 ± 5	160 ± 3	160 ± 3	160 ± 3	162 ± 3	160 ± 3	126 ± 3	126 ± 3	126 ± 3	126 ± 3	126 ± 3	15
<i>B[a]An</i>	31,7	385	108	1050	239 ± 1	248 ± 1	258 ± 1	252 ± 1	257 ± 14	187 ± 9	199 ± 9	232 ± 9	394 ± 1	410 ± 16	132 ± 9	144 ± 9	192 ± 9	269 ± 1	361 ± 1	15
<i>Chry</i>	57,1	862	166	1290	240 ± 7	238 ± 5	233 ± 5	240 ± 5	225 ± 5	200 ± 5	200 ± 5	200 ± 5	200 ± 5	200 ± 5	138 ± 5	138 ± 5	138 ± 5	138 ± 5	138 ± 5	15
<i>B[fe]Acy</i>	—	—	—	—	272 ± 1	351 ± 15	277 ± 2	261 ± 17	268 ± 2	240 ± 1	228 ± 1	249 ± 15	230 ± 15	240 ± 15	195 ± 1	199 ± 1	195 ± 1	182 ± 1	199 ± 1	
<i>B[k]Fl</i>	—	—	—	—	142 ± 6	142 ± 6	150 ± 6	146 ± 6	146 ± 6	130 ± 5	130 ± 7	130 ± 6	130 ± 6	130 ± 6	109 ± 5	109 ± 5	109 ± 6	109 ± 6	109 ± 5	
<i>B[a]Py</i>	31,9	782	150	1450	186 ± 1	185 ± 7	165 ± 9	182 ± 1	188 ± 1	147 ± 6	159 ± 6	158 ± 6	169 ± 9	168 ± 7	115 ± 5	122 ± 5	115 ± 5	126 ± 7	126 ± 7	15
<i>B[a,h]An</i>	6,22	135	33	—	280 ± 12	280 ± 12	280 ± 12	280 ± 12	280 ± 12	280 ± 15	280 ± 12	280 ± 13	280 ± 12	280 ± 14	220 ± 10	220 ± 10	220 ± 11	220 ± 10	220 ± 10	15
<i>I[1,2,3-c,d]Py</i>	—	—	—	—	270 ± 1	270 ± 1	270 ± 1	270 ± 1	270 ± 1	270 ± 1	270 ± 1	270 ± 1	270 ± 1	270 ± 1	215 ± 1	215 ± 1	212 ± 1	212 ± 1	215 ± 1	
ΣHPAs	406,79	6426	1410,6	10.091	2828	2897	2792	2705	2723	2395	2384	2430	2580	2614	1903	1916	1931	2026	2103	15

Estudos realizados sobre a origem dos HPAs demonstram variações significantes em sua composição por diferentes fontes de combustão (Khalili et al., 1995). Todavia, é possível atribuir às fontes de emissão quando calculadas as razões entre alguns HPAs (Grimmer, 1983; Sicre et al. 1987; Vasconcellos et al., 2003). Comparando algumas razões nos pontos estudados verifica-se que as fontes de emissão nas estações são as mesmas, e uma multiplicidade de fontes é sugerida: queima de óleo, queima de carvão, emissões de veículos e transporte atmosférico de poluentes.

Os critérios para caracterização da origem dos HPAs nos sedimentos foram estabelecidos da mesma maneira, ou seja, mediante estudos que objetivaram relacionar os teores em certos HPAs, traduzidos sob a forma de relação entre estas substâncias e a origem da matéria correspondente (Bouchez et al. 1996; Chen et al., 2007). Na TAB. 20 podem ser observados alguns dos critérios utilizados.

TABELA 20. Critérios da origem dos HPAs no meio ambiente segundo as razões.

Origem	Critério de Origem
Pirolítica	Ph / An < 10
	B[e]Py / B[a]Py > 10
	FI / Py < 1 (solos urbanos) ou > 1 (aerossóis)
Petrogênica	Ph / An > 25
	B[e]Py / B[a]Py aproximadamente 2
Biogênese (Diagenético)	HPAs de estruturas próximas de precursores biossintéticos:
	Perileno (B[a]Py / Pe < 1)

Fonte: Bouchez et al. 1996; Chen et al., 2007

De acordo com os dados citados na TAB. 20 nota-se a importância da relação dos HPAs, fenantreno/antraceno inferior a 10 nos produtos de origem pirolítica, e superior a 25 nos petrogênicos, assinalando a maior estabilidade do isômero angular fenantreno e uma evolução em direção a um equilíbrio termodinâmico durante a maturação térmica. Outra importante relação é a razão fluoranteno/pireno inferior a 1 que caracteriza como fonte de origem os escapamentos de motor a diesel e, superior a 1 nos aerossóis atmosféricos, sendo

esses dois compostos característicos de pirólise. A razão média de Benzo(a)antraceno/Criseno (0,54 a 1,3), sugere contribuições por emissões veiculares (Vasconcellos et al., 2003).

O cálculo dessas razões diagnósticas (Ph/An, Fl/Py e B[a]An/Chry), conhecidas também como índice de distribuição, realizado nas amostras dos sedimentos no manancial Parque Natural do Pedroso, apresentou resultados próximo ou menores que 1, sugerindo, dessa forma, que a principal fonte dos HPAs estudados é proveniente de fontes pirogênicas, especialmente de combustão do motor a diesel e aerossóis atmosféricos, conforme FIG. 56.

Vale observar que o criseno foi encontrado na maioria das amostras na água e sedimento mesmo em baixas concentrações. Porém, sua ocorrência indica a queima de óleo industrial, emissão veicular a gasolina e de incineradores (Yang et al., 1998; Fang et al., 2004) e associado a Benzo(k)Fluoranteno diagnosticado em todos os pontos no Reservatório, sugere emissões de veículos especialmente a diesel (Vasconcellos et al., 2003).

FIGURA 56. Razão diagnóstica dos HPAs, média dos cinco pontos e cinco coletas.

Outra importante razão muito utilizada para inferir sobre a origem destes compostos, ou seja, se são oriundos de fontes petrogênicas ou pirogênicas é a razão entre HPAs de baixa massa molecular (BMM) e alta massa molecular (AMM). O predomínio de HPAs de BMM é indicativo de hidrocarbonetos de origem petrogênica; já quando predominam HPAs de AMM, a fontes é pirogênica (Mostafa et al., 2003). Ainda, quando a razão BMM/AMM é menor do que 1 indica predominância de fontes pirogênicas, quando maior que 1, é petrogênica (Soclo et al., 2000).

Neste contexto, o benzo[a]pireno (BaP), como já mencionado, é constantemente empregado como um marcador de HPAs carcinogênicos no meio

ambiente, também pode ser usado como indicador de HPAs derivados de fontes de combustão, uma vez que geralmente é formado durante os processos de pirólise e sua concentração no petróleo é usualmente desprezível. Na FIG. 57 é apresentada a razão BMM/AMM, com resultados próximo ou menores que 1 e a correlação entre as concentrações de B[a]Py e HPAs Totais para as amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso. A regressão linear apresenta coeficiente de correlação bastante significativo ($r^2 = 0,9992$), indicando em ambas as situações, mais uma vez, HPAs de origem pirogênica.

FIGURA 57. Razão diagnóstica dos HPAs, BMM/AMM e a correlação entre B[a]Py e HPAs Totais, nas amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.

Por fim, compostos como benzo[a]pireno e indeno[1,2,3-c,d]pireno estudados neste trabalho, são considerados traçadores de emissão de veículos automotores (Miguel & Andrade 1989, Kulkarni & Venkataraman, 2000). Especialmente para a grande São Paulo, Bourotto et al. (2005) constataram o predomínio destes compostos de HPAs em material particulado atmosférico, em que a emissão veicular seria apontada como a principal fonte destes compostos para a atmosfera local. Esses autores salientam para o fato de que no Brasil, a utilização de etanol puro e a mistura de etanol com gasolina, podem gerar material particulado diferente de outros países. Igualmente, nota-se o aumento considerável dos traçadores de emissão de veículos automotores nas duas últimas coletas, como apresentado na FIG. 58.

FIGURA 58. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em ng g^{-1} traçadores de emissões veiculares.

Deve-se considerar que a proibição da circulação dos veículos de grande porte em vias expressas, como exemplo, a Avenida dos Bandeirantes na zona Sul e em outras localidades no município de São Paulo, a implementação do rodízio para esse tipo de veículo e as alças de acessibilidade construídas nas Rodovias Anchieta

e Imigrantes para o Rodoanel, com o intuito de facilitar o escoamento de veículos para as Rodovias Airton Senna e a Nova Dutra, contribuiu com o aumento expressivo do tráfego de veículos na região em estudo, coincidindo com o período das duas últimas coletas. Provavelmente o aumento abrupto observado na concentração desses poluentes pode estar vinculado a estas circunstâncias.

6.1.4. Avaliação dos Metais no sedimento

Os teores dos elementos metálicos e elementos-traço, foram determinados em 75 amostras de sedimento, provenientes dos 5 pontos de coleta no manancial Parque Natural do Pedroso, utilizando a técnica de ICP-OES na determinação destes elementos. Foram avaliadas 4 amostras: a primeira representou o período intermediário (agosto de 2008); a segunda representou o período de seca (agosto de 2010); a terceira e a quarta representaram períodos de chuva (março e agosto de 2011).

Os resultados obtidos foram comparados aos Valores Guias de Qualidade dos Sedimentos canadense; os valores de referência TEL e PEL estabelecidos pelo CCME - *Canadian Concil of Ministers of the Environmental* (1999) e semelhantes aos valores adotados pela CETESB. Também foram comparados aos valores de referência TEC e PEC, desenvolvidos por Macdonald et al. (2000) baseados em um consenso.

Segundo a legislação canadense, como já mencionado anteriormente, há dois limites que devem ser considerados o TEL (*Threshold Effect Level*), que indica o nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica; e o PEL (*Probable Effect Concentration*), que é o nível provável de efeito adverso à comunidade biológica.

Os valores consensuais, TEC (*Threshold Effect Concentration*), representam o limite inferior abaixo do qual os sedimentos avaliados não apresentam potencial tóxico aos organismos expostos a este sedimento e o PEC (*Probable Effect*

Concentration), representam um limite superior acima do qual a grande maioria dos sedimentos avaliados apresenta potencial tóxico aos organismos a eles expostos.

Na TAB. 21 são apresentados os valores médios obtidos nos sedimentos, para os elementos estudados neste trabalho, neste caso particular, os elementos provenientes de emissões veiculares, com indicação do local onde foram encontradas as maiores concentrações.

TABELA 21. Média dos elementos metálicos determinados nos sedimentos do manancial Parque Natural do Pedroso.

Metais em sedimento - $\mu\text{g.g}^{-1}$ - coleta agosto 2008							
Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	TEL $\mu\text{g.g}^{-1}$	TEC $\mu\text{g.g}^{-1}$
Al	328 $\pm$ 8	287 $\pm$ 8	315 $\pm$ 1	253 $\pm$ 1	301 $\pm$ 2	---	---
Cu	0,177 $\pm$ 0,004	0,181 $\pm$ 0,004	0,163 $\pm$ 0,003	0,170 $\pm$ 0,003	0,182 $\pm$ 0,002	35,7	31,6
Fe	300 $\pm$ 1	305 $\pm$ 1	269 $\pm$ 2	321 $\pm$ 1	277 $\pm$ 1	---	---
Mn	5,8 $\pm$ 0,02	2,81 $\pm$ 0,02	3,05 $\pm$ 0,01	3,81 $\pm$ 0,01	2,62 $\pm$ 0,01	---	---
Ni	< 0,43	< 0,43	< 0,43	< 0,43	< 0,43	18	22,7
Pb	0,200 $\pm$ 0,009	0,141 $\pm$ 0,009	0,133 $\pm$ 0,008	0,192 $\pm$ 0,007	0,190 $\pm$ 0,009	35	35,8
V	0,433 $\pm$ 0,004	0,380 $\pm$ 0,004	0,356 $\pm$ 0,006	0,281 $\pm$ 0,006	0,404 $\pm$ 0,004	---	---
Metais em sedimento - $\mu\text{g.g}^{-1}$ - coleta agosto 2010							
Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	TEL $\mu\text{g.g}^{-1}$	TEC $\mu\text{g.g}^{-1}$
Al	245 $\pm$ 1	215 $\pm$ 1	220 $\pm$ 1	221 $\pm$ 1	234 $\pm$ 1	---	---
Cu	0,132 $\pm$ 0,004	0,125 $\pm$ 0,003	0,127 $\pm$ 0,004	0,117 $\pm$ 0,002	0,121 $\pm$ 0,001	35,7	31,6
Fe	243 $\pm$ 1	244 $\pm$ 1	226 $\pm$ 1	200 $\pm$ 1	226 $\pm$ 1	---	---
Mn	2,07 $\pm$ 0,02	2,37 $\pm$ 0,04	2,05 $\pm$ 0,02	2,28 $\pm$ 0,04	2,09 $\pm$ 0,02	---	---
Ni	< 0,43	< 0,43	< 0,43	< 0,43	< 0,43	18	22,7
Pb	0,111 $\pm$ 0,003	0,092 $\pm$ 0,003	0,099 $\pm$ 0,009	0,137 $\pm$ 0,009	0,133 $\pm$ 0,017	35	35,8
V	0,311 $\pm$ 0,003	0,304 $\pm$ 0,005	0,277 $\pm$ 0,005	0,306 $\pm$ 0,002	0,318 $\pm$ 0,003	---	---
Metais em sedimento - $\mu\text{g.g}^{-1}$ - coleta março 2011							
Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	TEL $\mu\text{g.g}^{-1}$	TEC $\mu\text{g.g}^{-1}$
Al	565 $\pm$ 4	537 $\pm$ 2	525 $\pm$ 9	525 $\pm$ 9	594 $\pm$ 2	---	---
Cu	0,192 $\pm$ 0,002	0,209 $\pm$ 0,002	0,215 $\pm$ 0,005	0,187 $\pm$ 0,004	0,222 $\pm$ 0,002	35,7	31,6
Fe	336 $\pm$ 1	335 $\pm$ 1	329 $\pm$ 1	316 $\pm$ 1	337 $\pm$ 2	---	---
Mn	6,04 $\pm$ 0,02	2,92 $\pm$ 0,03	3,74 $\pm$ 0,01	2,93 $\pm$ 0,01	4,27 $\pm$ 0,01	---	---
Ni	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	18	22,7
Pb	0,232 $\pm$ 0,002	0,183 $\pm$ 0,017	0,211 $\pm$ 0,017	0,209 $\pm$ 0,011	0,228 $\pm$ 0,029	35	35,8
V	0,972 $\pm$ 0,001	0,923 $\pm$ 0,002	0,948 $\pm$ 0,002	0,953 $\pm$ 0,002	0,931 $\pm$ 0,004	---	---
Metais em sedimento - $\mu\text{g.g}^{-1}$ - coleta agosto 2011							
Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	TEL $\mu\text{g.g}^{-1}$	TEC $\mu\text{g.g}^{-1}$
Al	546 $\pm$ 1	534 $\pm$ 1	532 $\pm$ 5	518 $\pm$ 4	569 $\pm$ 2	---	---
Cu	0,181 $\pm$ 0,002	0,193 $\pm$ 0,007	0,174 $\pm$ 0,001	0,196 $\pm$ 0,006	0,191 $\pm$ 0,001	35,7	31,6
Fe	309 $\pm$ 0,1	313 $\pm$ 0,1	286 $\pm$ 0,1	322 $\pm$ 0,1	280 $\pm$ 0,1	---	---
Mn	5,81 $\pm$ 0,02	2,88 $\pm$ 0,03	3,19 $\pm$ 0,01	2,62 $\pm$ 0,01	3,96 $\pm$ 0,01	---	---
Ni	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	18	22,7
Pb	0,203 $\pm$ 0,003	0,141 $\pm$ 0,003	0,137 $\pm$ 0,003	0,192 $\pm$ 0,003	0,198 $\pm$ 0,003	35	35,8
V	0,951 $\pm$ 0,001	0,938 $\pm$ 0,002	0,937 $\pm$ 0,009	0,917 $\pm$ 0,005	0,946 $\pm$ 0,006	---	---

Analisando os teores dos metais encontrados nas amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso, TAB. 21, com base na legislação canadense e os baseados em um consenso, verificou-se que não ocorreu nenhuma violação, ou seja, as concentrações dos elementos analisados encontram-se bem abaixo do valor estipulado para o TEL (*Threshold Effect Level* - o nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica) e o consensual TEC (*Probable Effect Concentration* - limite inferior abaixo do qual os sedimentos avaliados não apresentam potencial tóxico aos organismos expostos a este sedimento).

Vale observar que nos combustíveis existem traços dos elementos metálicos advindos do petróleo cru (da gênese) e, para que os dados referentes à emissão desses elementos, pelo fluxo de veículos automotores no Rodoanel tenham mais consistência, seria de suma importância a continuidade do trabalho no manancial, incorporando o estudo do material particulado da atmosfera entre a fonte e o receptor. Nas FIG. 59 e 60 são apresentados os resultados da distribuição dos metais e elementos traço, potencialmente disponíveis, avaliados nas amostras dos sedimentos do manancial Parque Natural do Pedroso.

FIGURA 59. Distribuição dos elementos alumínio, ferro, cobre e manganês nas amostras dos sedimentos do manancial Parque Natural do Pedroso.

FIGURA 60. Distribuição dos elementos níquel, chumbo e vanádio nas amostras dos sedimentos do manancial Parque Natural do Pedroso.

Nas FIG. 59 e 60 é possível observar que, embora as concentrações dos elementos analisados estejam bem abaixo do valor estabelecido para o TEL, houve um sensível aumento das concentrações de alumínio, níquel e vanádio nas amostras de sedimentos do manancial Parque Natural do Pedroso de março e agosto de 2011. Este fato corrobora o aumento dos HPAs traçadores de emissões veiculares (Benzo[a]pireno e Indeno), já que esses metais podem ser oriundos da queima de combustível e degradação de catalisadores.

6.2. Resultados de Análise da Água Bruta

6.2.1. Turbidez

Turbidez de uma amostra de água é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la, por absorção e espalhamento, em razão da presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas (areia, silte e argila) e detritos orgânicos, algas, bactérias, plâncton entre outros. A lixiviação nos solos em períodos chuvosos é um exemplo de fenômeno que resulta em aumento da turbidez nos reservatórios e, conseqüentemente o aporte de substâncias poluidoras (Piveli & Kato, 2006).

Na FIG. 61 são apresentadas as médias da variação da turbidez medida nas amostras de água em função das coletas e dos pontos de amostragem.

FIGURA 61. Média dos valores de unidades nefelométrica de turbidez (UNT) nas amostras de água bruta.

Com base nos resultados observa-se que as medidas de turbidez na água bruta do manancial aumentaram significativamente, nos meses de março e agosto de 2011, em relação aos meses anteriores de coleta. Fato que pode ser explicado pelas chuvas intensas nestes dois últimos períodos de coleta e que também pode ter contribuído para o aumento na concentração dos poluentes estudados nas águas do manancial, ainda que os valores encontrados estejam abaixo das condições estabelecidas pela Resolução CONAMA 357 para água de classe II, que é de até 100 unidades nefelométrica de turbidez (UNT).

6.2.2. Temperatura

A temperatura é uma condição ambiental em diversos estudos relacionados ao monitoramento da qualidade de águas. A respeito da vida aquática, a maior parte dos organismos possui faixas de temperatura apropriadas para sua reprodução. Todavia, o aumento da temperatura provoca o aumento da velocidade das reações, em particular as de natureza bioquímica de decomposição de compostos orgânicos. Por outro lado, diminui a concentração de gases dissolvidos na água, em particular o oxigênio, que possui um papel fundamental nos processos de decomposição aeróbica e oxidação dos metais solubilizados (Piveli & Kato, 2006).

Na FIG. 62 são apresentadas as médias da variação de temperatura medida nas amostras de água em função das coletas e dos pontos de amostragem.

FIGURA 62. Média dos valores de temperatura em graus Celsius nas amostras de água bruta.

Com base nos resultados observa-se que as médias dos valores de temperatura na água bruta, nas 5 coletas realizadas, sofreram variações de aproximadamente 7,9 °C, contudo, dentro de uma faixa segura (abaixo de 30 °C), em que ainda a concentração de oxigênio dissolvido na água e o equilíbrio dos organismos aquáticos não estão comprometidos (CETESB, 2009).

6.2.3. Potencial hidrogeniônico (pH)

A escala pH ou potencial hidrogeniônico é uma grandeza que define o fator de intensidade de acidez, que se baseia no antilogaritmo das concentrações do íon hidrônio H_3O^+ , ou seja, o pH representa a atividade do íon hidrogênio na água, de forma logaritmizada, resultante inicialmente da dissociação da própria molécula da água e posteriormente acrescida pelo hidrogênio proveniente de outras fontes que apresentem características ácidas com a água (Piveli & Kato, 2006).

O pH é um parâmetro químico importante nos estudos de controle de qualidade de águas, uma vez que exerce influência em diversos equilíbrios químicos que ocorrem no ambiente aquático, na fisiologia das espécies. Em determinadas condições, contribui na precipitação de elementos químicos tóxicos como os metais e na solubilidade de nutrientes (Piveli & Kato, 2006).

Dessa forma, as restrições de faixa de pH são estabelecidas para as diversas classes de águas naturais, de acordo com a Resolução CONAMA nº 357 em âmbito federal e pela legislação do estado de São Paulo (Decreto nº 8468), que permitem moderados afastamentos do valor de pH = 7,0 tomado como referência.

Na FIG. 63 são apresentadas as médias da variação de pH medido nas amostras de água em função das coletas e dos pontos de amostragem.

FIGURA 63. Média dos valores de pH nas amostras de água bruta.

Com base nos resultados observa-se que as médias dos valores de pH na água bruta, nas 5 coletas realizadas, encontram-se dentro dos critérios de qualidade das águas e de proteção à vida aquática, em que, recomendam-se que essas águas apresentem valores de pH entre 6 e 9 (CETESB, 2009).

6.2.4. Avaliação dos HPAs na água bruta

As determinações dos HPAs nas amostras de água e particulados foram realizadas de acordo com procedimento proposto por Brito (2009) e Brito *et al.* (2009).

Como já citado anteriormente, os HPAs são encontrados preferencialmente adsorvidos aos particulados suspensos preexistentes na coluna d'água e no sedimento de fundo. Tal comportamento está diretamente vinculado à baixa solubilidade destes compostos em meio aquoso, ou seja, conceitualmente a fraca interação intermolecular destes compostos com a água, como exemplo, a solubilidade do acenaftileno ($MM = 152 \text{ g mol}^{-1}$) e benzo[a]pireno, $3,93 \text{ mg L}^{-1}$ ($MM = 252 \text{ g mol}^{-1}$) e $3,8 \times 10^{-3}$, respectivamente, demonstrando que os HPAs com massas moleculares maiores (apolaridade crescente) são menos solúveis nos corpos d'água.

Na água bruta, a somatória dos 13 HPAs investigados para cada um dos cinco pontos conforme FIG. 64, as concentrações obtidas variaram de 64 a $257,4 \text{ ng g}^{-1}$, respectivamente em agosto de 2008 e março de 2011. Da mesma maneira, notou-se o aumento considerável nos teores da Σ HPAs na água, como nos sedimentos, nas duas últimas coletas realizadas.

Avaliando a contribuição individual dos HPAs na água bruta, observou-se que os resultados encontrados estiveram sempre no limite de detecção do método ou muito próximos nas duas primeiras coletas. Porém, é importante destacar que os teores de HPAs obtidos neste período, em que as obras do Rodoanel próximo ao reservatório Parque Pedroso estavam na fase de terraplenagem, já se encontravam acima dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 (corpos de água classe II- de $0,05 \text{ ng g}^{-1}$) para os compostos: benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-c,d]pireno que são considerados na Resolução para avaliação do padrão orgânico de qualidade de água.

Após estas duas coletas iniciais, notou-se aumento moderado na concentração dos HPAs (três últimas coletas) na água bruta do manancial Parque Natural do Pedroso, diferentemente do incremento observado destes compostos no sedimento. Todavia, como mencionado anteriormente, suas propriedades físico-químicas, colaboram para que essas espécies se concentrem em maior quantidade na matéria coloidal e no sedimento de fundo e não na água.

FIGURA 64. Somatória dos HPAs em ng mL⁻¹ em 75 amostras de água bruta (5 coletas realizadas em 5 pontos-triplicata).

Com o intuito de comparar os teores da ΣHPAs, na água bruta, particulado e sedimento, foram realizados (nas duas últimas coletas), os ensaios dos particulados retidos membranas filtrantes de 0,45 µm, após filtração da água bruta. As massas dos filtros usados foram medidas antes e após filtração (massa seca) e o procedimento para determinação dos HPAs foi o mesmo desenvolvido e utilizado para o HPAs em sedimento.

Na FIG. 65 podem ser observados os resultados dos valores somatórios de HPAs obtidos para as amostras de água, particulado e sedimento nos respectivos pontos de coleta de 1 a 5.

FIGURA 65. Somatória dos HPAs em ng g⁻¹ de sedimento e particulado equivalente a 1L de água.

Os resultados dos ensaios evidenciaram mais uma vez, que estes compostos avaliados possuem maior interação com a matéria orgânica e menor com a água. Demonstrando, o quanto as partículas orgânicas suspensas na coluna d'água, com grande área superficial de contato e afinidade com os HPAs, podem adsorver com facilidade esses contaminantes e comprometer a qualidade do manancial.

Observou-se neste trabalho que a concentração obtida do composto Benzo[a]Pireno na água bruta encontra-se acima do limite estabelecido para o padrão relativo às água classe II (CONAMA 357/04 de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$), bem como do padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde, estabelecido pela Portaria nº 2914/2011 de $0,7 \mu\text{g.L}^{-1}$.

6.2.5. Avaliação dos Metais na água

Como mencionado anteriormente, a gasolina, o diesel, os óleos lubrificantes e os materiais que compõem o motor, possuem traços de elementos metálicos, que durante o processo de exaustão dos motores de combustão interna e desgaste por abrasão das peças nos motores, esses elementos são emitidos como material particulado para o ambiente.

Com o intuito de verificar a contribuição dessas espécies químicas no presente trabalho, foram analisados elementos metálicos e elementos-traço presentes na gasolina (Cu, Fe Mn e Pb), óleo diesel (Al, Cu e V), óleos lubrificantes (Al, Cu, Fe e Pb) e nos materiais que compõem o motor (Al, Fe, Mn e Ni).

Na TAB. 22 são apresentados os valores médios das concentrações dos metais avaliados nas amostras de água do manancial Parque Natural do Pedroso, assim como os limites estabelecidos pelo CONAMA 357/04 para corpos de água classe II. Na TAB. 22, os valores em destaque são os que se apresentaram acima do estabelecido pela legislação.

TABELA 22. Média da concentração de metais em águas superficiais do manancial Parque Natural do Pedroso.

Metais em água - $\mu\text{g mL}^{-1}$ - coleta agosto 2008						
Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	CONAMA 357 Classe II
Al	$1,21 \pm 0,06$	$0,322 \pm 0,06$	$0,250 \pm 0,06$	$0,232 \pm 0,06$	$0,244 \pm 0,006$	0,1
Cr	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008	0,05
Cu	$0,022 \pm 0,001$	$0,021 \pm 0,001$	$0,025 \pm 0,001$	$0,024 \pm 0,001$	$0,025 \pm 0,001$	0,02
Fe	$0,415 \pm 0,02$	$0,500 \pm 0,006$	$0,421 \pm 0,004$	$0,416 \pm 0,017$	$0,844 \pm 0,023$	0,3
Mn	$0,066 \pm 0,005$	$0,075 \pm 0,005$	$0,075 \pm 0,002$	$0,072 \pm 0,001$	$0,093 \pm 0,005$	0,1
Ni	$0,036 \pm 0,003$	$0,033 \pm 0,004$	$0,033 \pm 0,004$	$0,033 \pm 0,004$	$0,033 \pm 0,005$	0,025
Pb	$0,011 \pm 0,001$	$0,012 \pm 0,001$	$0,011 \pm 0,001$	$0,011 \pm 0,001$	$0,042 \pm 0,001$	0,03
V	$0,03 \pm 0,001$	$0,03 \pm 0,001$	$0,03 \pm 0,001$	$0,03 \pm 0,001$	$0,03 \pm 0,001$	0,1
Zn	$0,015 \pm 0,001$	$0,029 \pm 0,001$	$0,037 \pm 0,001$	$0,022 \pm 0,001$	$0,02 \pm 0,001$	0,18
Metais em água - $\mu\text{g mL}^{-1}$ - coleta agosto 2010						
Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	CONAMA 357 Classe II
Al	$0,138 \pm 0,001$	$0,148 \pm 0,001$	$0,151 \pm 0,001$	$0,138 \pm 0,001$	$0,189 \pm 0,001$	0,1
Cr	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,05
Cu	$0,016 \pm 0,001$	$0,016 \pm 0,001$	$0,016 \pm 0,001$	$0,016 \pm 0,001$	$0,016 \pm 0,001$	0,02
Fe	$0,388 \pm 0,006$	$0,321 \pm 0,008$	$0,387 \pm 0,010$	$0,303 \pm 0,007$	$0,410 \pm 0,006$	0,3
Mn	$0,059 \pm 0,003$	$0,059 \pm 0,005$	$0,055 \pm 0,005$	$0,056 \pm 0,002$	$0,059 \pm 0,005$	0,10
Ni	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,025
Pb	$0,009 \pm 0,001$	$0,009 \pm 0,001$	$0,009 \pm 0,001$	$0,009 \pm 0,001$	$0,018 \pm 0,001$	0,03
V	$0,023 \pm 0,001$	$0,023 \pm 0,001$	$0,023 \pm 0,001$	$0,023 \pm 0,001$	$0,023 \pm 0,001$	0,1
Zn	$0,01 \pm 0,001$	$0,013 \pm 0,001$	$0,016 \pm 0,001$	$0,017 \pm 0,001$	$0,014 \pm 0,001$	0,18
Metais em água - $\mu\text{g mL}^{-1}$ - coleta março 2011						
Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	CONAMA 357 Classe II
Al	$1,34 \pm 0,06$	$0,440 \pm 0,012$	$0,304 \pm 0,06$	$0,443 \pm 0,021$	$0,322 \pm 0,005$	0,1
Cr	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,05
Cu	$0,029 \pm 0,001$	$0,033 \pm 0,001$	$0,037 \pm 0,001$	$0,036 \pm 0,001$	$0,037 \pm 0,001$	0,02
Fe	$0,732 \pm 0,002$	$0,763 \pm 0,011$	$0,741 \pm 0,018$	$0,768 \pm 0,012$	$1,060 \pm 0,01$	0,3
Mn	$0,218 \pm 0,005$	$0,183 \pm 0,001$	$0,189 \pm 0,003$	$0,174 \pm 0,002$	$0,198 \pm 0,002$	0,10
Ni	$0,060 \pm 0,004$	$0,064 \pm 0,001$	$0,054 \pm 0,005$	$0,059 \pm 0,003$	$0,053 \pm 0,007$	0,025
Pb	$0,018 \pm 0,001$	$0,018 \pm 0,001$	$0,018 \pm 0,001$	$0,016 \pm 0,001$	$0,049 \pm 0,003$	0,03
V	$0,068 \pm 0,001$	$0,068 \pm 0,001$	$0,068 \pm 0,001$	$0,068 \pm 0,001$	$0,068 \pm 0,001$	0,1
Zn	$0,045 \pm 0,001$	$0,062 \pm 0,001$	$0,066 \pm 0,001$	$0,052 \pm 0,001$	$0,078 \pm 0,001$	0,18
Metais em água - $\mu\text{g mL}^{-1}$ - coleta agosto 2011						
Elemento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	CONAMA 357 Classe II
Al	$1,27 \pm 0,08$	$0,346 \pm 0,06$	$0,328 \pm 0,08$	$0,339 \pm 0,09$	$0,356 \pm 0,06$	0,1
Cr	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,05
Cu	$0,029 \pm 0,001$	$0,029 \pm 0,001$	$0,029 \pm 0,001$	$0,029 \pm 0,001$	$0,033 \pm 0,001$	0,02
Fe	$0,722 \pm 0,017$	$0,759 \pm 0,009$	$0,739 \pm 0,009$	$0,721 \pm 0,009$	$0,892 \pm 0,014$	0,3
Mn	$0,196 \pm 0,003$	$0,182 \pm 0,009$	$0,181 \pm 0,006$	$0,179 \pm 0,003$	$0,188 \pm 0,001$	0,10
Ni	$0,058 \pm 0,005$	$0,058 \pm 0,009$	$0,062 \pm 0,005$	$0,051 \pm 0,007$	$0,066 \pm 0,005$	0,025
Pb	$0,018 \pm 0,001$	$0,018 \pm 0,001$	$0,018 \pm 0,001$	$0,019 \pm 0,001$	$0,051 \pm 0,001$	0,03
V	$0,073 \pm 0,001$	$0,073 \pm 0,001$	$0,073 \pm 0,001$	$0,073 \pm 0,001$	$0,073 \pm 0,001$	0,1
Zn	$0,073 \pm 0,001$	$0,073 \pm 0,001$	$0,073 \pm 0,001$	$0,073 \pm 0,001$	$0,073 \pm 0,001$	0,18

Nas FIG. 66, 67 e 68 são apresentados os resultados da distribuição dos metais e elementos-traço, potencialmente disponíveis, avaliados nas amostras de água do manancial Parque Natural do Pedroso. Como comparativo destaca-se no gráfico os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 para corpos de água classe II.

Ao avaliar as concentrações dos elementos apresentados, observa-se que a distribuição do cromo (Cr), vanádio (V) e zinco (Zn), em todas as coletas e pontos, encontra-se abaixo dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 no que se refere ao enquadramento do corpo d'água de classe II. Todavia, os teores de vanádio (V) encontrados nas duas últimas coletas, (0,068 a 0,073 $\mu\text{g mL}^{-1}$), estiveram próximos ao limite de enquadramento do corpo d'água de classe II (0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Os teores de cromo (Cr) encontrado de 0,01 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e de zinco (Zn), em média, 0,06 e 0,04 $\mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente, nas duas últimas coletas, estiveram bem abaixo dos limites estabelecidos pelo CONAMA 357/05, de 0,05 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para o cromo (Cr) e 0,18 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para o zinco (Zn). Para os elementos alumínio (Al), ferro (Fe), cobre (Cu) e manganês (Mn) e chumbo (Pb), foram verificados valores em desacordo com Resolução CONAMA 357/05.

FIGURA 66. Distribuição dos elementos alumínio, ferro, cobre e manganês nas amostras de água do manancial Parque Natural do Pedroso.

FIGURA 67. Distribuição dos elementos níquel, chumbo e vanádio nas amostras de água do manancial Parque Natural do Pedroso.

FIGURA 68. Distribuição dos elementos cromo e zinco nas amostras de água do manancial Parque Natural do Pedroso.

Na TAB. 23 é apresentado um resumo dos resultados quanto à razão entre o número de valores que não estão de acordo com a Legislação e número de coleta realizada para esses parâmetros.

TABELA 23. Razão entre o número de valores que não estão de acordo com a legislação (CONAMA 357/05) e o número de coletas realizadas no manancial.

Pontos de coleta	Alumínio	Chumbo	Cromo	Cobre	Ferro	Manganês	Níquel	Vanádio	Zinco
1	05/05	02/05	00/05	05/05	05/05	02/05	04/05	00/05	00/05
2	05/05	02/05	00/05	05/05	05/05	02/05	04/05	00/05	00/05
3	05/05	02/05	00/05	05/05	05/05	02/05	04/05	00/05	00/05
4	05/05	02/05	00/05	05/05	05/05	02/05	04/05	00/05	00/05
5	05/05	02/05	00/05	05/05	05/05	02/05	04/05	00/05	00/05

As concentrações de alumínio (Al) variaram de 0,128 a 1,34 $\mu\text{g mL}^{-1}$, sendo os maiores valores encontrados no ponto 1 de coleta em março e agosto de 2011, respectivamente, 1,34 e 1,27 $\mu\text{g mL}^{-1}$, não atendendo a Resolução CONAMA 357/05 (0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$), no enquadramento do corpo d'água de classe II, em todas as coletas e pontos realizados.

Para o ferro, foram encontrados valores em desacordo com a Legislação (0,3 $\mu\text{g mL}^{-1}$ - CONAMA 357/05), em todos os pontos e coletas realizadas. Os teores de ferro variaram entre 0,303 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (ponto 4) em agosto 2010 e 0,892 (ponto 5) em agosto de 2011. Essas altas concentrações de alumínio (Al) e ferro (Fe) podem estar associadas à matriz mineralógica da região, uma vez que é um problema frequente encontrado na estação de tratamento do Guarará, gerenciado pela SEMASA.

Concentrações de manganês (Mn) em desacordo com o valor de enquadramento do corpo d'água de classe II (0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ - CONAMA 357/05) foram encontradas nas duas últimas coletas em todos os pontos. As concentrações de manganês (Mn) variaram de 0,66 a 0,218 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (ponto 1), em agosto de 2008 e março de 2011, respectivamente.

Foi observada uma distribuição para o níquel (Ni) nas águas do manancial, com valores variando 0,02 (ponto 1) e 0,066 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (ponto 5), em agosto de 2010 e 2011. O limite referente ao enquadramento do corpo d'água de classe II

(0,07 $\mu\text{g mL}^{-1}$ segundo o CONAMA 357/05), não foi ultrapassado nos teores encontrados para o níquel em todas as coletas realizadas.

As maiores concentrações de chumbo (Pb), vanádio (V), alumínio (Al), ferro (Fe), manganês (Mn) e níquel (Ni) foram observadas nas coletas realizadas na época de chuvas em março e agosto de 2011, considerando que neste ano de 2011 o mês de agosto foi atípico, com chuvas constantes na região.

6.2.6. Avaliação estatística dos dados

Nas figuras 69 a 81 são apresentados os gráficos tipo *Box-plot*, comparando as distribuições individuais dos HPAs de acordo com as datas de coleta e seus respectivos pontos.

FIGURA 69. Distribuição do acenafileno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.

FIGURA 70. Distribuição do Fluoreno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.

FIGURA 71. Distribuição do Fenantreno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.

FIGURA 72. Distribuição do Antraceno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedreiro.

FIGURA 73. Distribuição do Fluoranteno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.

FIGURA 74. Distribuição do Pireno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.

FIGURA 75. Distribuição do Benzo(a)Antraceno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.

FIGURA 76. Distribuição do Criseno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.

FIGURA 77. Distribuição do Benzo(e)Acenafileno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.

FIGURA 78. Distribuição do Benzo(k)Fluoranteno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.

FIGURA 79. Distribuição do Benzo(a)Pireno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.

FIGURA 80. Distribuição do Benzo(a,h)Antraceno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.

FIGURA 81. Distribuição do Indeno(1,2,3-cd)Pireno em amostras de sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso.

Observa-se a diferença de concentração dos HPAs no sedimento do manancial Parque Natural do Pedroso, durante e após a construção do anel viário, em que a partir de novembro de 2010 o mesmo estava funcionando em sua plenitude. Também foi observada certa homogeneidade nos resultados obtidos para a maioria dos HPAs estudados em cada ponto de coleta.

O aumento vertiginoso na concentração dos HPAs a partir de novembro de 2010 e a homogeneidade na concentração dos mesmos nos 5 pontos de coleta,

podem estar relacionados a fatores citados anteriormente, como o aumento expressivo de veículos automotores leves de médio porte e pesados próximo ao local de estudo, a distância de apenas 500 m entre a fonte e o receptor, a direção das massas de ar estudadas com maior ocorrência da fonte Rodoanel para o receptor Reservatório, o microclima particular da região, com maior humidade, que contribui para precipitação desses compostos, de menor e maior massa molecular.

Nas figuras 82 a 93 são apresentados os dendogramas obtidos para a concentração dos HPAs estudados nos sedimentos, os dendogramas das FIG. 82 e 83 representam as somatórias das concentrações dos 13 HPAs estudados em relação aos pontos de coleta e em às datas de coletas respectivamente.

FIGURA 82. Dendrograma da concentração dos 13 HPAs estudados no sedimento do manancial de acordo com os 5 pontos de coleta.

FIGURA 83. Dendograma da concentração dos 13 HPAs estudados no sedimento do manancial de acordo com as datas de coleta.

Os dendogramas apresentados nas FIG. de 83 a 96 representam as concentrações individuais dos mesmos, de acordo com os pontos de coleta e as respectivas datas.

FIGURA 84. Dendrograma da concentração do Acenafileno estudado no sedimento do manancial.

FIGURA 85. Dendrograma da concentração do Fluoreno estudado no sedimento do manancial.

FIGURA 86. Dendrograma da concentração do Fenantreno estudado no sedimento do manancial.

FIGURA 87. Dendrograma da concentração do Antraceno estudado no sedimento do manancial.

FIGURA 88. Dendrograma da concentração do Fluoranteno estudado no sedimento do manancial.

FIGURA 89. Dendrograma da concentração do Pireno estudado no sedimento do manancial.

FIGURA 90. Dendrograma da concentração do Benzo(a)Antraceno estudado no sedimento do manancial.

FIGURA 91. Dendrograma da concentração do Criseno estudado no sedimento do manancial.

FIGURA 92. Dendograma da concentração do Benzo(e)Acenafileno estudado no sedimento do manancial.

FIGURA 93. Dendograma da concentração do Benzo(k)Fluoranteno estudado no sedimento do manancial.

FIGURA 94. Dendrograma da concentração do Benzo(a)Pireno estudado no sedimento do manancial.

FIGURA 95. Dendrograma da concentração do Benzo(a,h)Antraceno estudado no sedimento do manancial.

Observa-se nítida a proximidade nas concentrações dos 13 HPAs nos pontos 1, 2 e 3, bem como nos pontos 4 e 5 em relação aos pontos de coleta. Pode-se observar a separação entre as concentrações obtidas neste estudo durante a construção do Anel Viário e o mesmo funcionando em sua plenitude a partir de novembro de 2010, na concentração do grupo dos 13 HPAs e individualmente.

7. CONCLUSÕES

1. Os resultados demonstrados neste estudo apresentaram evidências, de que o manancial Parque Natural do Pedroso é influenciado significativamente pelas atividades do anel viário.
2. Foi observada predominância de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de origem pirogênica nos sedimentos do manancial, sendo associado às emissões veiculares, ainda, não existindo coexistência de diferentes fontes de contaminação de HPAs.
3. As médias de concentração individuais nos sedimentos dos compostos fluoreno e dibenzo[a,h]antraceno, em março e agosto de 2011, ultrapassaram os valores de PEL, todos os demais compostos ficaram abaixo do PEL e PEC.
4. Avaliando a contribuição individual dos HPAs na água bruta, notou-se que os teores dos compostos: benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-c,d]pireno, encontravam-se acima dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05, de $0,05 \text{ ng g}^{-1}$, nas duas primeiras coletas.
5. Os teores dos HPAs estudados nos filtros de $0,45 \mu\text{m}$, após filtração na água bruta, evidenciaram que os HPAs possuem maior interação com a matéria orgânica.
6. O nível de contaminação por HPAs (Σ HPAs e individuais) nos sedimentos do manancial sugere que ocasionais efeitos adversos à biota, podem ser observados, deste modo, tornam-se necessárias medidas mitigatórias e monitoramento periódicos no manancial Parque Natural do Pedroso.
7. Os pontos 1 e 5 apresentaram maiores concentrações dos compostos estudados. Tal fato, pode ser explicado pela profundidade desses pontos, com aproximadamente 1,5 m e os outros três pontos entre 4 e 5 m.

8. Nas amostras de água bruta para o abastecimento público, analisadas no manancial, a concentração média individual para os elementos: alumínio (Al), ferro (Fe), cobre (Cu) e manganês (Mn), foram verificados valores em desacordo com a legislação CONAMA 357/04.
9. Na avaliação do sedimento de fundo, na fração total as maiores concentrações foram para os elementos Ferro (Fe) e alumínio (Al). A concentração dos metais: chumbo (Pb), cobre (Cu), manganês (Mn) e níquel (Ni), aumentaram suscintamente no período chuvoso. No sedimento, não foram encontradas concentrações dos metais que violassem os níveis TEL e PEL.
10. É importante salientar que a qualidade da água depende de um conjunto de fatores que contribuam para seu bom funcionamento, não apenas pelas características físico-químicas, mas pela qualidade de todo recurso hídrico que envolva a saúde e o equilíbrio do sistema aquático, como as plantas e a biota.
11. Com os resultados obtidos durante este estudo, foi possível iniciar um banco de dados de qualidade da água e do sedimento do manancial referente à concentração de HPAs e metais a fim de compreender os fatores que afetam as condições de qualidade deste importante reservatório.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRANTES, R. ***Caracterização preliminar das emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e aldeídos de veículos do ciclo diesel***. 2002. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- ADAMS, W.J.; KIMERLE, R.A; BARNETT J.W. Sediment quality and aquatic life assessment. *Environ. Sci, Technol.* v. 26, n. 10, p. 1864-1875, 1992.
- AKEREDOLU, F.; BARRIE, L.; OLSON, M.P.; OIKAWA, K.K.; PACYMNA, I.M.; KEELER, G.J. Analysis of motor vehicle fuels for metals by inductively coupled plasma - mass spectrometry. ***Atmos. Environ.***, v. 28. p. 1557, 1994.
- ALLEN, A.G.; NEMITZ, E.; SHI, J.P.; HARRISON, R.M.; GREENWOOD, J.C. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. ***Atmos. Environ.***, v. 35, p. 4581-4591, 2001.
- ASUBIOJO, O.I.; NKONO, N.A.; OLUWOLE, A.F.; WARD, N.I.; AKANLE, O.A; SPYROU, N.M. Trace elements in drinking water and groundwater samples in Southern Nigeria. ***The Sci. of the Total Envir.*** v. 208, p. 1-8, 1997.
- AUDRY, S.; SCHÄFER, J.; BLANC, G.; JOUANNEAU, J.M. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the lot river reservoirs (France). ***Environ. Pollut.***, v. 132, p. 413-426, 2004.
- ATKINS, P. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2001.
- ATSDR – ***Agency for Toxic Substances and Disease Registry/Division of Toxicology and Environmental Medicine (ATSDR) ToxFAQsTM for Lead 2005/2007***. Disponível <<http://www.atsdr.cdc.gov>>. Acesso em: 29 de agosto de 2013.
- ATSDR – ***Agency for Toxic Substances and Disease Registry/Division of Toxicology and Environmental Medicine (ATSDR) ToxFAQs^T for Chromium 2010***. Disponível <<http://www.atsdr.cdc.gov>>. Acesso em: 29 de agosto de 2013
- BADIRU, A.I. Análises estruturais e ambientais do Rodoanel na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) – Contribuição com as políticas públicas. 2010. Pesquisa de Pós-Doutorado - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, São Paulo.

BARTH, F.T. **Fundamentos para gestão dos recursos hídricos**. Brasília. ABRH, 1978.

BATTARBEE, R.W.; ANDERSON, N.J.; JEPPENSEN, E.; LEAVITT, P.R. Combining paleolimnological and limnological approaches in assessing lake ecosystem response to nutrient reduction. **Freshw. Bio.** v. 50, n. 10, p. 1772-1780, 2005.

BENLAHCEN, K.T.; CHAOUI, A.; BUDZINSKI, H.; BELLOEQ, J; GARRIGUES, P.H. Distribution and sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in some Mediterranean an coastal sediments. **Mar. Poll Bull.** v. 34, p. 298-305, 1997.

BENTZEN, T.W.; MUIR, D.C.G.; AMSTRUP, S.C.; O'HARA, T.M. Organohalogen concentrations in blood and adipose tissue of Southern Beaufort Sea polar bears. **Sci. of the Total Environ.**, v. 406 (1-2), p. 352-367, 2008.

BERNDT, M.P.; HATZELL, H.H.; CRANDALL, C.A.; TURTORA, M.; PITTMAN, J.R.; OAKSFORD, E.T. **Water quality in the Georgia – Florida Coastal Plain – Georgia and Florida 1992 – 96**. US Department of the Interior, US geological Survey, Circular 1151, 1998.

BETTIOL, C.; STIEVANO, L.; BETELLE, M.; DELFINO, F.; ARGESSE, E. Evaluation of microwave assisted acid extraction procedures for the determination of metal content and potential bioavailability in sediments. **Appl. Geochem.** v. 23, p. 1140-1151, 2008.

BEVILACQUA, J.E. **Estudos sobre a caracterização e estabilidade de amostras de sedimento do rio Tietê**. 1996. Tese de Doutorado – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

BILLINGS. **Seminário Billings 2002: Avaliação e identificação de áreas e ações prioritárias para conservação, recuperação e uso sustentável da Bacia Hidrográfica da Billings**. Instituto Socioambiental, São Paulo, 2003.

BJØRSETH, A.; RAMDAHL, T. **Sources and emissions of PAH, in: Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons**. New York. v. 2, p. 1-25, 1985.

BOUCHEZ M.; BLANCHET D.; HAESELER F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environmental – Properties, origins, fate. **Rev. Inst. Franc. Petr.**, v. 51, p. 407-419, 1996.

BOUROTTE, C.; FORTI, M.C.; TANIGUCHI, S.; BICEGO, M.C.; LOTUFO, P.A. A winter line study of PHAs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmosp. Env.* v. 39, p. 3799-3811, 2005.

BRADY, N.C. *Natureza e Propriedades do Solo*. São Paulo: Livraria Freitas Bastos, 7. ed., p.898, 1989.

BRASIL. Ministério do Interior. **Portaria nº 231/1976**, Brasília, DF. Disponível em: <<http://www.biblioteca.presidencia.gov.br/ministerios/orgaos-extintos/ministerio-do-interior>>. Acesso em: 08/04/2013.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 03/90 de 28/06/90**, Brasília, DF. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>>. Acesso em: 08/04/2013.

BRASIL – Ministério da Saúde. **Portaria GM/MS nº 518** de 25 de março de 2004. Brasília, DF. Disponível em: <<http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>> Acesso em: 08/04/2013

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357 de 18/03/2005**, Brasília, DF, 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi= 459>>. Acesso em: 08/04/2013. 2005a.

BRASIL. Ministério dos Transportes. Departamento Nacional de Infra-Estrutura de Transportes. Diretoria de Planejamento e Pesquisa. Coordenação Geral de Estudos e Pesquisa. Instituto de Pesquisas Rodoviárias. **Manual rodoviário de conservação, monitoramento e controle ambientais**. 2. ed. Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <http://www1.dnit.gov.br/arquivos_internet/ipr/ipr_new/manuais/manual_rod_conserv_monit_controle_ambientais.pdf>. Acesso em 10/06/2014. 2005b.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914/2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html> Acesso em: 08/04/2013.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 454 de 08/11/2012**, Brasília, DF, 2012. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi= 693>>. Acesso em: 08 abril 2013.

BRASSEUR, G.P., ORLANDO, J.J., TYNDALL, G.S. ***Atmospheric chemistry and global change***. New York, USA: Oxford University Press, 1999.

BRAUN, S.; APPEL, L.; G. SCMAL, M. Poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas a diesel – a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. ***Quim. Nova***. n. 27, p. 472-482, 2003.

BRITO, C.F. ***Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) em sedimento. Avaliação da Represa Parque Pedroso, Santo André, SP***. 2009. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, São Paulo.

BRITO, C.F.; MARTINS, E.A.J., SOUZA, R.R.; OTOMO, J.I.; FURUSAWA, H.A.; FERNANDES, D.; COTRIM, M.E.B.; PIRES, M. A. F. ***Estudo de compostos orgânicos persistentes em águas destinadas ao abastecimento público na região de Santo André, SP. Desenvolvimento e validação de metodologia analítica***. In: A. S. Messias; M. R. N. Costa. (Org.). Gestão Integrada de Ambientes Costeiros e Impactos Ambientais. Série Encontro das Águas, n.05 ISBN 978857084177-3, ed. FASA Gráfica. Recife/PE, 2009.

BURTON, G.A. ***Sediment toxicity assessment***. Chelsea: Lewis Publishers. p. 457. 1992.

BURTSCHER, H. Physical characterization of particulate emissions from diesel engine: a review. ***J. Aerosol Sci.***, v. 36, p. 896-932, 2005.

BYLINSKA, E. ***Bio indication of titanium, vanadium and lanthanum coming from long distance emission***. Sudety mountain monitoring, In Proceeding of simulation and control international conference on air pollution-Computational Mechanics, Inc, Billerica, MA, USA, p. 753, 1996.

CARVALHO, V.S; TELLA, M.A. Sociedade de consume e sustentabilidade planetária. ***Debates Sócio-Ambientais***. Centro de estudos da cultura contemporânea. São Paulo, n. 5, p. 2-4, 1997.

CCME – ***Canadian Council of Ministers of the Environmental. Protocol for of the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life***. Ottawa, 1999.

CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment. **Summary tables Canadian Sediment quality guidelines for the protection of aquatic life.** Winnipeg. 2002

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Guia de coleta e preservação de amostras de água.** São Paulo: CETESB, 1987.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento de São Paulo. **Fit- Ficha de Informações toxicológicas 2013.** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/tecnologia-ambiental/laboratorios/109-informacoes-toxicologicas>>. Acesso em: 27 jul. 2013.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento de São Paulo. **Microbiologia Ambiental.** v. 1, n. 10. São Paulo: CETESB, 1991.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento de São Paulo. **Relatório de qualidade de águas interiores do estado de São Paulo de 2009.** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35publicacoes/monitoramento.asp>>. Acesso em: 27 jun. 2012.

CHALMERS, A.T.; VAN METRE, P.C.; CALLENDER, E. The chemical response of particle-associated contaminants in aquatic sediments to urbanization in New England, U.S.A. **J. Contamin. Hidrol.**, v. 91, p. 4-25, 2007.

CHEN, B. XUAN, X.; ZHU, L.; WANG, J.; GAO, Y.; YANG, K.; SHEN, X.; LOU, B. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water, sediments and soils of Hangzhou City, China. **Water Res.**, v. 38, p. 3558-3568, 2004.

CHEN, Y.; ZHU, L.; ZHOU, R. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water and sediment from Qiantang River, China. **J. Haz. Mat.**, v. 141, n.1, p. 148-155, 2007.

CHRISTENSEN, E.R.; ARORA, S. Source apportionment of PAHs in sediments using factor analysis by time records: Application to Lake Michigan, USA. **Water Res.**, v. 41, p. 168-176, 2007.

COELHO, C.H. **Reposição atmosférica de espécies químicas em Ribeirão Preto uma importante cidade canavieira do estado de São Paulo.** 2007. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, São Paulo.

COPAT, A. **Avaliação da contaminação da água subterrânea de poços tubulares por combustíveis fósseis no município de Santo André, São Paulo. Uma contribuição à gestão ambiental.** 2006. Tese de Doutorado - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, São Paulo.

CORDEIRO, D.S. **Estudos de aspectos do comportamento fotoquímico e eletroquímico de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.** 2006. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

CÓRDOBA, P.A.; LIZAMA-VERGARA, J.S.; GOMEZ-JERIA, A.E.; ALIAGA, M.M.; CAMPOS-VALLETTE, E.; CIAVIJO D.J.V.; GARCIA-RAMOS, S. Sanchez-Cortes. Humic acids as molecular assemblers in the surface-enhanced Raman scattering detection of polycyclic aromatic hydrocarbons P. Leyton, I. **Vibral Spectroscopy**, v. 46, p. 77–81, 2008

COTRIM, M.E.B. **Avaliação da qualidade da água na bacia hidrográfica do Ribeira de Iguape com vistas ao abastecimento público.** 2006. Tese de Doutorado - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, São Paulo.

DANTAS, E.S.K.; COTRIM, M.E.B.; FURUSAWA, H.A.; PIRES, M.A.F. **Antimony Determination in River and Drinking Water by AAS and ICP-OES. In: Seventh Rio Symposium on Atomic Spectrometry.** Florianópolis, S.C, 2002.

DEBOUDT, K.; FLAMENT, P.; BERTHO, M.L. Cd, Cu, Pb and Zn concentrations in atmospheric wet deposition at a coastal station in Western Europe. **Water, Air, & Soil Pollution.**, v. 151, p. 335-359, 2004.

DENISON, R.; SILBERGELD, E. Risk of municipal solid waste incineration an environmental perspective. **Risk Analysis.**, v. 8, n. 3, p. 343-355, 1988.

DUALIBI, M.; LAVENDOSWIKI, I.M.F.; PRIOLLI, G. **Parque Natural do Pedroso.** Prefeitura de Santo André, Instituto Ecoar para Cidadania Parque Natural do Pedroso: patrimônio da vida. Santo André: SEMASA. Via Imprensa Edições de Arte, 2007.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Agropecuária. **Procedimentos normativos de levantamentos pedológicos.** Centro Nacional de Pesquisa de Solo. Humberto Gonçalves dos Santos, et. al - Brasília. 2ª ed. Rio de Janeiro, 1995.

EMBRAPA – Meio Ambiente. **Índice do uso sustentável da água**. São Paulo, 2010.

ESRI Industries. ArcGis 9.3. Disponível em <<http://www.esri.com/>> Acesso em 02/06/2014.

ESTEVES, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FANG, G.C.; WU, Y.S.; CHEN, M.H.; HO, T.T.; HUANG, S.H.; RAU, J.Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002-2003. **Atmos. Environ.**, v. 38, p. 3385-3391, 2004.

FARIAS, A.M.; OHARA A.; TAKASA I.; Ferreira L.C.S.; GOLD, J.S. **Anal. Chim. Acta.**, v. 271, p. 209. 1993.

FINLAYSON – PITTS, B.P.; PITTS, J.N. Upper and Lower Troposphere. **Academic Press**. San Diego, 2000.

FLOWER, R.J.; POLITOV, S.V.; RIPPEY, B.; ROSE, N.L, APPLEBY, P.G.; STEVENSON, A.C. Sedimentary records of the extent and impact of atmospheric contamination at a remote Siberian highland lake. **The Holocene.**, v. 7, p. 161-173, 1997.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. 2.ed. Berlin: Springer-Verlag, 1981.

FRIGNANI, M.; BELLUCCI, L.G.; FAVOTTO, M.; ALBERTAZZI, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Venice Lagoon. **Hidrobiol.** v. 494. p. 283-290, 2003.

FRIGNANI, M.; BELLUCCI, L.G.; FAVOTTO, M.; ALBERTAZZI, S. Pollution historical trends as recorded by sediments at selected sites of the Venice Lagoon. **Environ. Intern.**, v. 31, p. 1011-1022, 2005.

FROEHNER, S.; MARTINS. R.F. Avaliação do destino e bioacumulação do benzo(a)pireno através de simulação computacional. **Quim. Nova**, v. 31, n. 5, p. 1089-1093, 2008.

FRONZA, L. **Capacidade de liberação de hidrocarbonetos dos sedimentos de áreas contaminadas do estuário da Lagoa dos Patos** – RS. 2006. Dissertação de Mestrado – Fundação Universidade federal de Rio Grande, Rio Grande do Sul.

FURUSAWA, H. A. **Validação de Ensaios Químicos**. IPEN-CNEN/SP, (adaptação eletrônica baseada no documento DOQ-CGCRE-008 de 01/03/2003 do INMETRO). São Paulo, 2007.

FURUSAWA, H. A.; DANTAS, E. S. K.; COTRIM, M. E. B.; PIRES, M. A. F. **Arsenic and Selenium Evaluation in Human Consumption destination Waters. In: Seventh Rio Symposium on Atomic Spectrometry**. Florianópolis, S.C. 2002.

GATTI, L.V. **Distribuição de Metais em Testemunhos de Sedimentos de Duas Lagoas Marginais do Rio Moji-Guaçu** (E.E. de Jataí, Luiz Antônio, SP) – 1997. Tese de Doutorado - São Carlos, SP.

GRIMALT, J.O.; DROOGE, B. L.; RIBES, A.; FERNÁNDEZ, P.; APPLEBY, P. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition in soils and sediments of high altitude lakes. **Environ. Pollut.**, v. 131, p. 13-24, 2004.

GRIMMER, G. **Environmental carcinogens polycyclic aromatic hydrocarbons: chemistry, occurrence, biochemistry, carcinogenicity**. Boca Raton: CRC Press, 1983.

GUIGUER, N. **Poluição das águas subterrâneas e solos causados por vazamentos em postos de abastecimento**. Ontario. Waterloo Hydrogeologic. p. 356, 1996.

GUO, W.; HE, M.; YANG, Z.; LIN, C.; QUAN, X.; WANG, H. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao river watershed, China. **Chemosphere**, v. 68, p. 93-104, 2007.

HARRISON, R. M. **Pollution: causes, effects and control**. 3st. Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1996.

HOGU, C. Body burdens of pollutants. **Chem. Eng. News.**, v. 78, p. 28. 2000.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **População recenseada e estimada, segundo os municípios - São Paulo, 2013**. Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 12 de mar. de 2013.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia. **Quality management systems-guidelines for performance improvements**. Rio de Janeiro. NBR ISO 9004:2000. Revisão 01. Mar. 2003.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia. **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Rio de Janeiro. DOQ-CGCRE-008. Revisão 02. Jun. 2007.

JACOBSON, M.C.; HANSSON, H.C.; NOONE, K.J.; CHARLSON, R.J. Organic atmospheric aerosols review and state of the science. **Reviews of Geophysics**, v. 38 (2), p. 267-294, 2000.

JESUS, T.A. **Avaliação do histórico de impactos antrópicos na bacia de drenagem do Lago das Garças (São Paulo – SP), durante o século XX, com base nos estoques de nutrientes, metais pesados e compostos orgânicos em sedimento lacustre**. 2008. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo.

JOHNSON, W.E.; FENDINGER, N.J.; PLIMMER, J.R. Solid-phase extraction of pesticides from water: possible interferences from dissolved organic material. **Anal. Chem.**, v.63, p. 1510-1513, 1991.

JUNK, G.A.; RICHARD, J.J. Organics in water: solid phase extraction on small scale. **Anal. Chem.**, v.60, p. 451-454, 1988.

KALAITZOGLU, M.; TERZI, E.; SAMARA, C. Patterns and sources of particle-phase aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of western Greece. **Atmos. Environ.**, v. 38, p. 2545-2560, 2004.

KEEN, C.; ENSUNSA, J.; WATSON, M.; BALY, D.; DONAVAN SH.; MONACO, M.; CLEGG, M. Nutritional aspects of Mn from experimental studies. **NeuroToxicology**, v. 20, n. 2-3, p. 213-224, 1999.

KHALILI, N.R.; SCHEFF, P.A.; HOLSEN, T.M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. **Atmos. Environ.**, v. 29, p. 533-542, 1995.

KLEEMAN, M.J.; SCHAUER, J. J.; CASS, G.R. Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from motor vehicles. **Environ. Sci. Technol.**, v. 34, p. 1132, 2000.

KO, F.; BAKER, J.; FANG, M.; LEE, C. Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from the Susquehanna River. **Chemosphere**, v. 66, p. 277-285, 2007.

KULKARNI, P.; VENKATARAMAN, C. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. **Atmos. Envir.** v. 34, p. 2785-2790, 2000.

LAXEN, D.P.H.; HARRISON, R.M. Cleaning methods for polyethylene containers prior to the determination of trace metals in freshwater samples. **Anal. Chem**, v. 53, p. 345, 1981.

LEE, W.J.; WANG, Y.F.; LIN, T.C.; CHEN, Y.Y.; LIN, W.C; KU, C.C.; CHENG, J.T. PAH characteristics in the ambient air of traffic-source. **The Sci. Tot. Environ.**, v. 159, p. 185-200, 1995.

LI, K.; WOODWARD, L.A.; KARU, A.E.; LI, Q.X.; LI, Q.X. Immunochemical detection of polycyclic aromatic hydrocarbons and 1 – hidroxypyrene in water and sediment samples. **Anal. Chim. Ac.**, v. 419, p. 1-8, 2000.

LI, C.K.; KAMENS, R. M. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signature in receptor modeling. **Atmos. Environ.** v. 27A, p. 523-532, 1993

LIMA, I.V. In: Azevedo F.A.; Chasin A.A.M. **Metais – gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, p. 99-126, 2003.

LINAK, W.P.; MILLER C.A. Comparison of particle size distributions and elemental partitioning from the combustion of pulverized coal and residual fuel oil. **Air Wast Mange.**, p.1532, 2000.

LISBOA, H.M., - **Controle da Poluição Atmosférica**. Disponível em: <<http://www.lcqar.ufsc.br>> Acesso em 06 novembro 2012.

LIU, W.; WANG, W.; WEN, X.; TANG, H. The Application of Preliminary Sediment Quality Criteria to Metal Contamination in the Le An River. **Environ. Pollut.**, 105, p. 355-366, 1999.

LOPES, W.A.; ANDRADE, J.B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, n.5, p. 497-515, 1996.

MACDONALD, D.D.; INGERSOLL, C. G.; BERGER, T. A. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. **Arc. Of Envir. Cont. Toxicol.**, v. 39, p. 20-31, 2000.

MAGOSSI, L.; BONACELLA, P. **Poluição das águas**. 2.ed. São Paulo: Editora Moderna, 1991.

MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. 8.ed. London: Boca Raton: CRC Press, 2004.

MANAHAN, S.E. **Environmental Chemistry**. NY, 1999.

MANOLI, E.; SAMARA C.; KONSTANTINOU, I.; ALBANIS, T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of northern Greece. **Chemosphere**, v. 41, p. 1845-1855, 2000.

MANOLI, E.; SAMARA. E. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. **Trends Anal. Chem.**, v. 18, n. 6, p. 417-428, 1999.

MARTINS, C.C. **Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunho de sedimento do sistema estuário de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho**. 2005. Tese de Doutorado – Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo.

MACDONALD, D.D., INGERSOLL, C.G., BERGER,T.A. Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. **Environmental Contamination and Toxicology**. Berlin, v. 39, p. 20-31, 2000.

MCREADY, S.; SLEE, D. J.; BIRCH, G. F.; TAYLOR, S. E. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sidney Harbour, Australia. **Mar. Pollut.** v. 40. p. 999-1006, 2000.

MEIRE, R.O.; AZEREDO, A.; PEREIRA, M.S.; TORRES, J.P.M.; MALM, O. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in sediment of national parks in southeast Brazil. **Chemosphere**, v. 73, p. 5180-5185, 2008.

MIGUEL, A.H.; KIRCHSTETTER, T.W.; HARLEY, R.A. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. **Environ. Sci. Techn.**, v. 32, p. 450-455, 1998.

MIGUEL, A.H.; ANDRADE, J.B. Rapid quantification of ten polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by direct HPLC separation after ultrasonic acetonitrile extraction. *Intern. Jour. of Env. Anal. Chem.* v. 35, p. 35-41, 1989.

MOREIRA, F.R; MOREIRA, J.C. Efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. *Rev. Saud. Publ.* v. 15, n. 2, p. 110-129, 2004.

MOSTAFA, A.R.; BARAKAT, A.O.; QIAN, Y; WADE, T.L. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment of the Western Harbour of Alexandria, Egypt. *Journ. of Sol & Sedim.* v. 3, p. 173, 2003.

MOZETO, A.A. **Sedimentos e Particulados Lacustre: Amostragem e Análises Biogeoquímicas.** In: Bicudo C. E. M. & Bicudo, D. C. (Org). Amostragem em Limnologia. São Carlos: RiMa. p. 295-320, 2004.

MOZETO, A.A.; ALBUQUERQUE, A. L. S. Biogeochemical Properties at the Jataí Ecological Station Wetland (Mogi-Guaçu River, São Paulo, SP). *Ciência e Cultura.*, v. 49, p. 25-33, 1997.

MOZETTO, A.A.; ZAGATO, P.A. **Introdução a agentes Químicos no Ambiente.** In: Zagatto, P.A.; BERTOLETTI, E. Ecotoxicologia Aquática Princípios e Aplicações. 1ed. São Paulo, SP, Brasil. Editora Rima, p. 15-28, 2006.

MOZETO, A.A. **Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos (CQS):** experimentos de campo e laboratório. Relatório Final do Projeto Qualised, 2003a.

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

OKONA-MENSAH, K.B.; BATTERSHILL, J.; BOOBIS, A.; FIELDER, R. An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution. *Food and Chem. Toxic.*, v. 43, p. 1103-1116, 2005.

PAOLIELLO, M.M.B. In: Azevedo F.A.; Chasin A.A.M. **Metais – gerenciamento da toxicidade.** São Paulo: Editora Atheneu, p. 353-398, 2003.

PARDOS, M.; BENNINGHOFF, C.; ALENCASTRO, L.F. & WILDI, W. ***The impact of a sewage treatment plant's effluent on sediment quality in a small bay in Lake Geneva (Switzerland–France)***. Part 1: Spatial distribution of contaminants and the potential for biological impacts. *Lakes & Reservoirs: Research and Management*, v. 9, p 41-52, 2004.

PASCALICCHIO A.A.E. ***Contaminação por metais pesados***. São Paulo. Annablume Editora - comunicação, 2002.

PICHON, V.; CAU DIT COUMES, C.; CHEN, L.; GUENU, S.; HENNION. M.-C. Simple removal of humic and fulvic acid interferences using polymeric sorbents for the simultaneous solid-phase extraction of polar acidic, neutral and basic pesticides. ***J. Chromatogr. A***, v.737, p. 25-33, 1996.

PIRES, M.A.F. ***Análise crítica da legislação sobre potabilidade das águas destinadas ao abastecimento público***. Relatório técnico final FAPESP PP Projeto nº 00.02024-4. 30/06/2004.

PIRES, M.A.F.; COTRIM, M. E. B. ***Modelagem diagnóstica e prognóstica da qualidade da água em áreas de captação***. PADCT/FINEP, (relatório técnico-científico), 2000.

PIVELI, R.P.; KATO, M.T. ***Qualidade das águas e poluição: Aspectos físico-químicos***. São Paulo: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2006.

PORTO, M.F.A. ***Sistema de gestão da qualidade de água: Uma proposta para o caso brasileiro***. 2002. Tese (Livre-Docência) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. ***Águas Doces do Brasil: capital ecológico uso e conservação***. Escrituras. Editora Escrituras, São Paulo. 1.ed. p. 117-150, 1999.

RIETZLER, A.C.; FONSECA, A. L.; LOPES, G. P.; Heavy metals in tributaries of Pampulha Reservoir, Minas Gerais. ***Braz. J. of Bio.***, v. 61, n. 3, p. 363-370, 2001.

ROCHA, J.C.; ROCHA, A.H.; CARDOSO, A.A. Química da atmosfera. ***Introdução à Química Ambiental***. Porto Alegre: Bookman, p. 65-102. 2004.

ROGGE, W.F.; HILDEMAN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. **Environ. Sci. Technol.**, v. 27, p. 636-651, 1993.

ROGNERUD, S.; FJELD, E. Trace element contamination of Norwegian lake sediments. **Ambio**, v. 30, p. 11-19, 2001.

RUDEL, R.A.; PEROVICH, L.J. Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. **Atmos. Environ.**, v. 43, p 170-181, 2009.

SABBIONI, E.; MARAFANTE, E.; PIETRA, R.; GOETZ, L.; GIRARDI, F.; ORVINI E. **The association of vanadium with the iron transport system in human blood as determined by gel filtration and neutron activation analysis. Proceedings of a symposium on nuclear activation techniques in the life sciences.** Vienna: International Atomic Energy Agency, p. 179. 1978.

SALDIVA, P.H.N.; CARVALHO-OLIVEIRA, R.; POZO, R.M.K.; LOBO, D.J.A.; LICHTENFELS, A.J.F.C.; MARTINS-JR., H.A.; BUSTILHO, J.O.W.V.; SAIKI, M.; SATO, I. M. Diesel emissions significantly influence composition and mutagenicity of ambient particles: a case study in São Paulo, Brazil. **Environ. Res.**, v. 98, p. 1-7, 2005.

SAMARA, C; VOUTSA, D. Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. **Chemos.**, v. 59, p. 1197-1206, 2005.

SAN-RIN, L.; CHANG-YU, W. **Adv. Environ. Res.**, v. 2. 2001.

SANTOS, A.P. **Determinação de Compostos Organoclorados e Hidrocarbonetos Poliaromáticos na Lagoa de Carapicuíba-SP.** 2007. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química de São Carlos, São Paulo.

SANTOS, C.R. In: Azevedo F.A.; Chasin A.A.M. **Metais – gerenciamento da toxicidade.** São Paulo: Editora Atheneu, p. 1-31, 2003.

SÃO PAULO-Portal do Governo do Estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.saopaulo.sp.gov.br/acoes/rodoanel.htm>>. Acesso em 13/05/2014.

SCHIFER, T.S; BOGUSZ, S; MONTANO, M.A.E. **Aspectos toxicológicos do chumbo.** 2005.

SEMASA. Serviço Municipal de Saneamento Ambiental de Santo André. **Estudo técnico do Projeto para a vizinhança Pintassilgo - Santo André, Brasil.**

Disponível em: <<http://www.semasa.sp.gov.br/Documentos/Manancial/Mananciais>>. Acesso em: 23 jun. 2013.

SETTI, A.A.; LIMA, J.E.F.W.; CHAVES, A.G.M.; PEREIRA, I.C. **Introdução ao gerenciamento de recursos hídricos.** Agência Nacional de Energia Elétrica. Superintendência de Estudos e Informações Hidrológicas, Brasília. Edição multimídia, 207, 2001

SHAH, M.H.; SHAHEEN, N.; JAFFER, M. Characterization, source identification and apportionment of selected metals in tsp in an urban atmosphere. **Environ. Monit. and Assess.**, v. 114, p. 573-587. 2006.

SICRE, M. A.; SALIOT, A.; APARICIO, X.; GRIMALT, J.; ALBAIGES, J. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. **Atmos. Environ.**, v. 21, p. 2247-2259, 1987.

SILVA, C.S. In: Azevedo F.A.; Chasin A.A.M. **Metais – gerenciamento da toxicidade.** São Paulo: Editora Atheneu, p. 34-66/99-126, 2003.

SILVA, E.S. In: Azevedo F.A.; Chasin A.A.M. **Metais – gerenciamento da toxicidade.** São Paulo: Editora Atheneu, p. 187-202, 2003.

SILVA, F M., **Emissão de metais por veículos automotores e seus efeitos à saúde pública.** 2007. Dissertação de mestrado – Faculdade de Saúde Publica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

SILVÉRIO, P.F. **Bases técnico – científicas para a derivação de valores– guias de qualidade de sedimento para metais: experimento de campo e laboratório.** 2003. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo.

SMITH, S.L.; MACDONALD, D.D.; KEENLEYSIDE, K.A.; INGERSOLL, C.G.; FIELD, J.A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. **Jour. of Great Lakes Res.**, v. 22, p. 624-638, 1996.

SMOL, J. P. Pollution of lakes and rivers. **A Paleoenvir. Perspec.** 2.ed. Blackwell Publishing. p. 383, 2008.

SOARES, H.M.V.M ; BOAVENTURA, R.A.R.; MACHADO, A.A.S.C.; SILVA, J.C.G.E. Sediments as Monitors of Heavy Metal Contamination in the Ave River Basin (Portugal): Multivariate Analysis of Data. **Experim. Pollut.**, 105, p. 311-323, 1999.

SOCLO, H. H.; GARRIGUES, P. H.; EWALD, M. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PHAs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France). **Mar. Poll. Bull.** v. 40, p. 387-396, 2000.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17º ed. **APHA AWWA**, WPCF, 1985.

STRAŠKRABA, M.; TUNDISI, J.G. **Diretrizes para o gerenciamento de lagos: Gerenciamento da qualidade de águas e represas.** v. 9. São Carlos: Instituto Internacional de Ecologia, 2000.

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

SWAIN, EI. Power, cement industries shape coke future. **Oil gas.**, v. 49 p. 147. 1994.

TASCHNER, S.P.; BOGUS, L.M.M. Mobilidade espacial da população brasileira: Aspectos e tendências. **Rev. Bras. Est. Popul.**, n. 3, p. 87-132, 1986.

TAVARES, T.M.; CARVALHO, F.M. Avaliação de Exposição de populações. Humanas a Metais Pesados nos Ambientes: Exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova.**, v. 15, n. 2, p. 147-155, 1992.

TOMANIK, E. **Modelamento do desgaste por deslizamento em anéis de pistão em motores de combustão interna.** 2000. Tese de Doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

TUNDISI, J.G.; MATSU MURA-TUNDISI, T. **Limnologia.** São Paulo: Oficina de Textos, 2008. 631p.

USDA – United State Department of Agriculture Soli Staff. Soil Taxonomy: a Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys. Washington, 1975.

USEPA – United States Environmental PROTECTION Agency. Method 3051a. ***Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils.*** February, 2007.

VALLE, C.E. Qualidade Ambiental. ***O desafio de ser competitivo protegendo o meio ambiente.*** São Paulo: Livraria Pioneira Editora, 1995.

VANLOON, G.W.; DUFFY, S.J. ***Environmental chemistry a global perspective.*** 2.ed. Oxford: Oxford University Press, 2005.

VASCONCELLOS, P. C. ***Um estudo sobre a caracterização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados, e hidrocarbonetos alifáticos saturados em material particulado atmosférico proveniente de sítios urbanos, suburbanos e florestais.*** 1996. Tese de Doutorado – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

VASCONCELLOS, P.C.; ZACARIAS, D.; PIRES, M.A.; POOL, C.; CARVALHO, L.F. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. ***Atmos. Environ.***, v. 37, p. 3009-3018, 2003.

VANZO, J.E.; PIZA, F.I.T.; SOUZA, E.B.G.; PENTEADO, L.F.F., SARTONI, M.P.L.; VALENTE, T.M.; TALAVERA, V.M. A. ***Relatório de Estudos e Serviços Técnicos em apoio à implementação da cobrança pelo uso dos Recursos Hídricos na UGRHU 06.*** Fundação Agência da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, 2009.

VEADO, M.A.R.V.; PINTE, G.; OLIVEIRA, A.H.; REVEL, G. Application of instrumental neutron activation and inductively coupled plasma-mass spectrometry to studying the river pollution in the State of Minas Gerais. ***J. of Radioan. and Nucl. Chem.***, v. 217, n. 3, p. 363-370, 2001.

VAZ, A.J. Imunotoxicologia dos metais. In: Azevedo F.A.; Chasin A.A.M. ***Metais – gerenciamento da toxicidade.*** São Paulo: Editora Atheneu, p. 399-414, 2003.

VEIGA, I.G. ***Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos/ Bahia.*** 2003. Dissertação de Mestrado – Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro.

VIAENE, M.; ROELS, H.; LEENDERS, J.; GOORF, M.; SWERTS, L.; LISON, D.; MASSCHELEIN, R. Cadmium: A possible etiological factor in peripheral polyneuropathy. **NeuroToxicology**, v. 20, n. 1, p. 7-16, 1999.

VOLLHARDT, K.P.C.; SCHORE, N.E. **Química orgânica: estrutura e função**. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.

WENNING, R. J; INGERSOLL, C. G. **Executive summary booklet of a SETAC Pellston Workshop**: Use of sediment quality guidelines and related, 2002.

WETZEL, R.G. **Limnology**. 2° ed. Chicago: Sauders College Publishing 1983.

WIEDEMANN, L.S.M.; D'AVILA, L.A.; AZEVEDO, D.A. Brazilian Gasoline Quality: Study of Adulteration by Statistical Analysis and Gas Chromatography. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 16, p. 139-146, 2005.

YAMADA, T.M. Determinação de fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos de ambientes aquáticos. 2006. Dissertação de Mestrado – Universidade federal de São Carlos, São Paulo.

YANG, H.; ROSE, N.L.; BATTAELEE, R.W.; Distribution of some trace metals in Lochnagar, a Scottish mountain lake ecosystem and its catchment. **The Sci. of the T. Environ.** v. 285, p. 197-208, 2002.

YANG, Z.; FENG, J.; NIU, J.; SHEN, Z. Release of polycyclic aromatic hydrocarbons from Yangtze river sediment cores during periods of simulated resuspension. **Environ. Pollut.**, v. 155, p. 366-374, 2008.

YANG, H.H.; LEE, W.J.; CHEN, S.J.; LAI, S.O. PAH emission from various industrial stacks. **J. Haz. Mat.**, v. 60, p. 159-174, 1998.

YEN, T.F. The Role of Trace Metal in Petroleum. **Abor Science Preblisher**. 1975.

YING, L.; LING, C.; YINJIAN, T.; QINGHUI, H.; JIANFU, Z. Determination of trace polycyclic aromatic in surface sediments of Huangpu river using high performance liquid chromatography. **Chin. J. Chromatogr.**, v. 25, n. 3, p. 356-361, 2007.

YU, J.Z.; TUNG, J.W.T.; WU, A.W.M.; LAU, A.K.H.; LOUIE, P.K.K.; FUNG, J.C.H. Abundance and seasonal characteristics of elemental and organic carbon in Hon Kong PM₁₀. **Atmos. Environ.**, v. 38, p. 1511-1521, 2004.

ZACARIAS, D. A variação sazonal na concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e material particulado MP10 na atmosfera de São Paulo. 2006. Dissertação de Mestrado – Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, São Paulo.

ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. ***Ecotoxicologia aquática: Princípios e aplicações***. 1.ed. São Carlos: RiMa, 2006.