AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Caracterização de crime ambiental de poluição por meio de abordagem
multiparamétrica e incorporando incerteza de amostragem**

Cristina Barazzetti Barbieri

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

Orientador:

Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

São Paulo

2015

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

**Caracterização de crime ambiental de poluição por meio de abordagem
multiparamétrica e incorporando incerteza de amostragem**

Cristina Barazzetti Barbieri

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

Orientador:

Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

Versão Corrigida
#

São Paulo
2015

Le doute n'est pas un état bien agréable, mais l'assurance est un état ridicule.

Voltaire

AGRADECIMENTOS

Ao longo da realização deste trabalho foi possível e fundamental contar com o auxílio de diversas pessoas que contribuíram para a concretização de um projeto idealizado por muito tempo. A estes ficam os meus sinceros agradecimentos.

Agradeço especialmente:

Ao estimado Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis pela firme orientação, incentivo e apoio para a realização dos trabalhos e pela compreensão e colaboração nas dificuldades e necessidades inerentes ao seu desenvolvimento, agradecimento extensivo à sua namorada, Malu Cocato.

À Profa. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba, que atuou mesmo que informalmente, como co-orientadora na parte de química analítica orgânica e que disponibilizou o acesso aos laboratórios do Departamento de Química e da Geologia/UFRGS, o que permitiu, inclusive, a realização de outras etapas de preparo das amostras e ao Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth pela disponibilização de acesso aos laboratórios e uso dos equipamentos do Laboratório de Carvão do Departamento de Geologia da UFRGS.

Ao Prof. Dr. Albertino Bendassoli pelas ótimas aulas em uma das melhores disciplinas das quais já fui aluna, dentre graduação e pós-graduação, e pela preciosa colaboração nas análises de isótopos em sedimentos.

Ao Marcos Hortellani pelo apoio nas análises de metais por EAA, pelas caronas e companhia no laboratório do CQMA/IPEN.

Ao Prof. Dr. Marcos Scapin pela colaboração tranquila na realização das análises por WD-XRF.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio Martinelli pela realização das análises de isótopos da primeira etapa deste projeto.

Ao Prof. Dr. Carlos Ducatti pela providencial colaboração na realização das análises de isótopos no chorume.

Ao Dr. Luiz Frederico Rodrigues, do Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul pela ótima parceria nas análises de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ das amostras de percolado.

Ao Gilberto Santos, Mestre da Sedimentologia da UFRGS, pela especial colaboração e empréstimos de materiais e disponibilização de infraestrutura do Laboratório de sedimentologia para o preparo das amostras.

À Simone Barrionuevo pelo otimismo constante e auxílio nas análises e pela cedência de espaços no laboratório e pela compreensão com eventuais desordens no que agradeço também à Marleny Blanco, à Janaina Berne e ao Júnior Missio.

À Profa. Lídia Vignol pelo incentivo e apoio na fase anterior do projeto, que acabou tomando outro rumo e pelo empréstimo da infraestrutura para as pesagens das amostras para as análises isotópicas.

Ao colega Renato Moreira Rosa, pelo inestimável, incansável e competentíssimo auxílio na preparação das colunas de separação cromatográfica e pela disponibilidade constante e boa vontade para auxiliar.

Aos colegas Eduardo Dal Pont Morisso e Raul Sinedino Pinheiro pelo precioso auxílio nas árduas coletas.

À Luisa Lauffer pelo auxílio nas tarefas do Laboratório na etapa final do projeto e pela constante boa vontade.

Ao CNPq pela aprovação do processo submetido ao edital Universal que permitiu o financiamento de grande parte deste Projeto de Pesquisa.

À minha família:

Aos meus pais pelo estímulo a atividades de instrução e pelo exemplo de dedicação ao trabalho.

Aos meus queridos tios Darcy e Ivone pela recepção calorosa, hospedagem carinhosa e acolhimento em minhas estadias em São Paulo, sem os quais o desenvolvimento da parte acadêmica deste curso ficaria muito mais árdua.

Ao meu filho Gabriel pela compreensão e estímulo proporcionado pelo nítido orgulho com minha atividade de desenvolvimento intelectual e pessoal.

E, especialmente, ao meu marido e companheiro, Adriano, pelo estímulo, compreensão e auxílio em várias atividades, muitas delas bastante penosas como peneirar cerca de 40kg de sedimentos, realizadas ao longo do desenvolvimento deste projeto.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS.....	26
3 REVISÃO DA LITERATURA	27
3.1 <u>Aspectos legais</u>	27
3.2 <u>Metrologia Forense</u>	32
3.2.1 Incerteza da amostragem	38
3.3 <u>Parâmetros utilizados para busca de evidências de poluição</u>	43
3.3.1 Metais	43
3.3.2 Isótopos Estáveis	44
3.3.3 Compostos orgânicos	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 <u>Estratégia metodológica utilizada</u>	48
4.2 <u>Caracterização da área de estudo e pontos de amostragem</u>	49
4.3 <u>Coleta e preparação inicial de amostras</u>	52
4.3.1 Sedimento	52
4.3.2 Percolado	59
4.4 <u>Análises</u>	61
4.4.1 Sedimento.....	62
4.4.1.1 Granulometria	62
4.4.1.2 Metais	63
4.4.1.3 Compostos Orgânicos	65
4.4.1.4 Isótopos Estáveis	69
4.4.1.5 Carbono Orgânico Total	69

4.4.2 Percolado	70
4.4.2.1 Metais	70
4.4.2.2 Isótopos Estáveis	71
4.4.2.2.1 Razão isotópica de C e N na amostra bruta	71
4.4.2.2.2 Razão isotópica do carbono inorgânico dissolvido ($\delta^{13}\text{C}$ -CID)	72
4.4.2.3 Compostos orgânicos	74
4.5 <u>Análise e tratamento estatístico dos dados</u>	76
4.6 <u>Estimativas de incerteza de amostragem e analítica</u>	78
5 RESULTADOS	79
5.1 Sedimentos	79
5.1.1 Avaliação preliminar com base em série histórica de determinações de metais nos sedimentos do Arroio Portão	79
5.1.2 Primeira campanha de amostragem	83
5.1.2.1 Metais	83
5.1.2.2 Razões de isótopos de carbono e nitrogênio e razão C/N	86
5.1.3 Segunda campanha de amostragem	91
5.1.3.1 Determinação de metais por Fluorescência de Raios X por dispersão de comprimento de onda	91
5.1.3.2 Determinação de razão de isótopos de C e N	92
5.1.3.3 Determinação de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HPAs)	94
5.1.4 Terceira campanha de amostragem	95
5.1.4.1 Medidas de parâmetros auxiliares em campo	95
5.1.4.2 Granulometria	97
5.1.4.3 Determinação de metais por Espectrometria de Absorção Atômica	98
5.1.4.4 Determinação de elementos por Fluorescência de Raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF)	102
5.1.4.5 Razão de isótopos de carbono e nitrogênio	104

5.1.4.6 Análises de COT, N e S	106
5.1.4.6 Hidrocarbonetos Aromáticos	108
5.2 <u>Percolado</u>	111
5.2.1 Medidas de parâmetros auxiliares em campo	111
5.2.2 Determinação de metais por Espectrometria de Absorção Atômica ..	112
5.2.3 Razões de Isótopos	115
5.2.4 Hidrocarbonetos Aromáticos	117
5.3 <u>Estimativas de Incerteza de amostragem e analítica</u>	119
5.3.1 Sedimento	119
5.3.1.1 Ensaio Replicado em um nível	119
5.3.1.2 Ensaio Replicado em dois níveis	129
5.3.2 Percolado	135
5.3.2.1 Ensaio Replicado em um nível	135
5.3.2.2 Ensaio Replicado em dois níveis	143
6 DISCUSSÃO	149
6.1 <u>Caracterização dos sedimentos</u>	149
6.2 <u>Caracterização do percolado</u>	157
6.3 <u>Estimativas de incerteza de amostragem</u>	159
6.4 <u>Caracterização de crime ambiental por meio de abordagem multiparamétrica</u>	164
6.5 <u>Caracterização de crime de poluição com base em análise de metais em sedimentos</u>	172
7 CONCLUSÕES	174
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	177

LISTA DE FIGURAS	Pág.
<i>FIGURA 1 – Gráfico demonstrativo da frequência acumulada por ano de requisições de perícias relativas a crimes de poluição em relação aos demais tipos de crime ambiental.</i>	22
<i>FIGURA 2– Esquema de um Ensaio Replicado em um nível (esquerda) e em dois níveis (direita). Adaptado de GRØN et al (2007).</i>	40
<i>FIGURA 3– Localização da área de estudo e distribuição espacial dos pontos de coleta destacando as três diferentes campanhas de amostragem.</i>	54
<i>FIGURA 4– Mapa da área de estudo mostrando os pontos de coleta da primeira campanha de amostragem e a localização do Aterro de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP).</i>	55
<i>FIGURA 5– Mapa da área de estudo mostrando os pontos de coleta da segunda campanha de amostragem e a localização do Aterro de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP).</i>	56
<i>FIGURA 6– Coleta de amostra de sedimento no Arroio Portão em 18-04-2013 e marcação de ponto para georreferenciamento com aparelho receptor de sinais GPS.</i>	57
<i>FIGURA 7– Distribuição espacial dos pontos de coleta da primeira campanha de amostragem evidenciando, no mapa da porção superior da Figura, a modificação da localização do Ponto 1(nascente) na terceira campanha de amostragem com relação às demais.</i>	57
<i>FIGURA 8– Detalhe da área de estudo mostrando os pontos de coleta da terceira campanha situados nas imediações do aterro de resíduos industriais perigosos (ARIP).</i>	58
<i>FIGURA 9– Coleta de amostra de sedimento junto à nascente do Arroio Portão (Ponto C3-1) na terceira campanha de amostragem.</i>	58
<i>FIGURA 10 – Utilização da sonda multiparâmetro na coleta de amostra de sedimento no Arroio Portão (Ponto C3-2) na terceira campanha de amostragem..</i>	59
<i>FIGURA 11 – Mapa da área de estudo mostrando os pontos de coleta de percolado nas respectivas lagoas de contenção e os pontos de coleta de sedimentos junto ao aterro.</i>	60

<i>FIGURA 12 – Coleta de percolado de Aterro de Resíduos Industriais Perigosos em lagoa de contenção (Ponto 7).</i>	61
<i>FIGURA 13 – Equipamento utilizado para a liofilização das amostras de sedimento em operação</i>	65
<i>FIGURA 14 – Equipamento SOXTEC®2050 utilizado para a extração dos analitos orgânicos das amostras de sedimento em operação.</i>	67
<i>FIGURA 15 – Faixas de concentrações e valores médios dos metais cromo (Cr), cobre (Cu) chumbo (Pb) e Zinco (Zn) nos pontos de amostragem. As linhas tracejadas horizontais indicam os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 454/2012. O limite estabelecido para o chumbo é de $35 \mu\text{g.g}^{-1}$, portanto não está representado por estar fora da escala do gráfico uma vez que é muito superior aos níveis encontrados nas análises.</i>	81
<i>FIGURA 16 – Dendrograma resultante da análise de agrupamento com os valores médios das concentrações de metais obtidas do monitoramento de qualidade dos sedimentos utilizando o algoritmo de distância média UPGMA (Unweighted Pair Group Method with Arithmetic Mean) e correlação como medida de similaridade.</i>	83
<i>FIGURA 17 – Dendrograma resultante da análise de agrupamento com os resultados das análises de metais em sedimento utilizando o algoritmo de distância média UPGMA (Unweighted Pair Group Method with Arithmetic Mean) e Distância Euclidiana como medida de similaridade..</i>	87
<i>FIGURA 18 – $\delta^{13}\text{C}$ do carbono total nos sedimentos coletados nos pontos de amostragem C1-1 a C1-7.</i>	87
<i>FIGURA 19 – $\delta^{15}\text{N}$ do nitrogênio total nos sedimentos coletados nos pontos de amostragem C1-1 a C1-7.</i>	88
<i>FIGURA 20 – Razão C/N nos sedimentos coletados nos pontos de amostragem C1-1 a C1-7.</i>	89
<i>FIGURA 21 – Gráfico XY obtido da plotagem dos resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ nos pontos de amostragem C1-1 a C1-7.</i>	90
<i>FIGURA 22 – Ilustração das variações das razões isotópicas de C e N nos sedimentos coletados no Arroio Portão na segunda campanha de coleta.</i>	94

<i>FIGURA 23 – Gráfico ilustrando os índices de incremento dos metais analisados nas amostras de sedimento coletadas a jusante do Ponto C3-1.</i>	101
<i>FIGURA 24 – Gráficos ilustrando os níveis médios dos metais analisados nas amostras de sedimento com relação aos níveis estabelecidos na legislação pertinente.</i>	103
<i>FIGURA 25 – Gráfico XY plotando os resultados das razões isotópicas de carbono e nitrogênio nas amostras de sedimento coletadas nos Pontos C3-1 a C3-8</i>	106
<i>FIGURA 26 – Gráficos ilustrando os níveis médios dos HPAs Naftaleno e Benzo(a)pireno nas amostras de sedimento e os níveis estabelecidos na legislação pertinente.</i>	110
<i>FIGURA 27 – Gráfico ilustrando os índices de incremento dos HPAs analisados nas amostras de sedimento coletadas a jusante do Ponto C3-1.</i>	110
<i>FIGURA 28 – Gráfico ilustrando as variações dos intervalos médios dos resultados das determinações dos elementos por WD-XRF nos oito diferentes alvos de amostragem.</i>	123
<i>FIGURA 29 – Gráfico ilustrando as variações dos intervalos médios dos resultados das determinações das razões isotópicas de C e N nos oito diferentes alvos de amostragem.</i>	124
<i>FIGURA 30 – Gráfico ilustrando as variações dos intervalos médios dos resultados das determinações dos HPAs nos oito diferentes alvos de amostragem</i>	129
<i>FIGURA 31 – Gráfico ilustrando as variações dos intervalos médios dos resultados das determinações dos metais Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn nos oito diferentes alvos de amostragem.</i>	135
<i>FIGURA 32 – Gráfico ilustrando as variações dos intervalos médios dos resultados das determinações dos parâmetros auxiliares Temperatura, pH, Potencial de Oxidação-Redução, Condutividade Elétrica, Turbidez e Oxigênio Dissolvido nas oito diferentes lagoas de percolado.</i>	138
<i>FIGURA 33 – Gráfico ilustrando as variações dos intervalos médios dos resultados das determinações das razões isotópicas de N e C ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{13}\text{C-DIC}$) nas oito diferentes lagoas de percolado.</i>	139
<i>FIGURA 34 – Gráfico ilustrando as variações dos intervalos médios dos resultados das determinações dos HPAs detectados nas amostras coletadas nas oito diferentes lagoas de percolado.</i>	142

FIGURA 35 – Gráfico ilustrando as variações dos intervalos médios dos resultados das determinações das razões isotópicas de N e C ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{13}\text{C-DIC}$) nas oito diferentes lagoas de percolado.	148
FIGURA 36 – Gráficos ilustrando as proporções de elementos determinados por WD-XRF nas amostras de sedimento coletadas na segunda campanha, sendo o gráfico inferior um detalhe retirando-se os elementos mais abundantes (Si e Al) para melhor visualização das proporções dos demais.	152
FIGURA 37 – Gráficos ilustrando as proporções de elementos determinados por WD-XRF nas amostras de sedimento coletadas na terceira campanha, sendo o gráfico inferior um detalhe retirando-se os elementos mais abundantes (Si e Al) para melhor visualização das proporções dos demais.	153
FIGURA 38 – Gráfico ilustrando as proporções de elementos determinados por EAA nas amostras de sedimento coletadas na terceira campanha.	154
FIGURA 39 – Gráficos ilustrando as proporções de metais determinados por EAA nas amostras de percolado, sendo o gráfico inferior um detalhe retirando-se o elemento mais abundante (Cr) para melhor visualização das proporções dos demais.	158
FIGURA 40 – Gráfico ilustrando as razões isotópicas médias encontradas nas amostras de percolado.	159
FIGURA 41 – Gráfico de dispersão obtido a partir da análise de componentes principais de Cr, Cu, Pb, Zn, $\delta^{13}\text{C}$ ‰ e $\delta^{15}\text{N}$ ‰, nos pontos de amostragem C1-1 a C1-7 da primeira campanha, mostrando a contribuição das variáveis para cada componente. PC1 explica 56% da variância dos dados, PC2 25% e PC3 13,2%	165
FIGURA 42 – Carregamentos (loadings) das variáveis utilizadas na Análise de Componentes Principais a partir da qual foi obtido o gráfico da Fig.41 para os dois eixos (componentes 1 e 2).	166
FIGURA 43 – Gráfico de dispersão obtido a partir da análise de componentes principais de dos metais analisados por EAA, elementos por WD-XRF, isótopos de C e N, percentual de C e N e razão C/N e HPAs nos pontos de amostragem C3-1 a C3-8 da terceira campanha, mostrando a contribuição das variáveis para cada componente. PC1 explica 38,6% da variância dos dados, PC2 explica 27,4% e PC3 18,2%.	167

- FIGURA 44 – Carregamentos (loadings) das variáveis utilizadas na 168
Análise de Componentes Principais a partir da qual foi obtido
o gráfico da Fig.43 para os dois eixos (componentes 1 e 2).
- FIGURA 45 – Gráfico de dispersão obtido a partir da análise de 169
componentes principais de dos valores médios dos metais
analizados por EAA, isótopos de C e N e HPAs nos Pontos
C3-3, C3-4, C3-5, C3-7 e C3-8, nos valores médios do
percolado, no Ponto C3-1 (Nascente) e no Ponto C3-2
(montante), mostrando a contribuição das variáveis para
cada componente. PC1 explica 79,3% da variância dos
dados e PC2 explica 14,37%.
- FIGURA 46 – Carregamentos (loadings) das variáveis utilizadas na 170
Análise de Componentes Principais a partir da qual foi obtido
o gráfico da Fig.45 para os dois eixos (componentes 1 e 2).

LISTA DE QUADROS

	Pág.
QUADRO 1 – Exemplo de símbolos e terminologia utilizados nos cálculos usando o Ensaio Replicado de dois Níveis para três alvos de amostragem (<i>i</i>). Para cada replicação de um alvo foram coletadas duas amostras (<i>A</i> e <i>B</i>) e cada amostra foi dividida em duas subamostras (1 e 2) para a análise. O quadro demonstra o cálculo do valor do intervalo médio para a análise ($\bar{D}_{análise}$) e para a medida ($\bar{D}_{medida}$). Adaptado de Grøn <i>et al</i> (2007)	41
QUADRO 2 – Exemplo de símbolos e terminologia utilizados nos cálculos usando o Ensaio Replicado de um Nível para três alvos de amostragem (<i>i</i>). Para cada replicação de um alvo foram coletadas duas amostras (<i>A</i> e <i>B</i>) e cada amostra foi analisada. O quadro demonstra o cálculo do valor do intervalo médio para a medida ($\bar{D}_{medida}$) que corresponde à incerteza da amostragem. Adaptado de Jornada (2010).	41

LISTA DE TABELAS

	Pág.
TABELA 1 – Concentração de metais em amostras de sedimentos do Arroio Portão, coletadas nos Pontos 1 a 7, no período de 2008 a 2010, referentes ao monitoramento realizado pelas Prefeituras dos municípios de Estância Velha e Portão.	80
TABELA 2 – Resultados obtidos na análise do Material de Referência Certificado (<i>Buffalo River Sediment</i>) e valores de recuperação para os metais analisados.	84
TABELA 3 – Resultados das análises de metais, percentual de finos, razões de isótopos de C e N, percentual de C e N e razão C/N nas amostras de sedimentos coletadas nos Pontos C1-1 a C1-7 e as suas coordenadas de localização geográfica.	85
TABELA 4 – Matriz de correlação com os resultados das análises de metais, percentual de finos, razões de isótopos de C e N, percentual de C e N e razão C/N nas amostras de sedimentos coletadas nos Pontos C1-1 a C1-7 (n=7).	85
TABELA 5 – Resultados das análises WD-XRF em amostras de sedimentos coletadas nos pontos C2-1 e C2-A a C2-H.	92
TABELA 6 – Resultados das análises de razões isotópicas de C e N e percentuais de C e N nas amostras.	93
TABELA 7 – Matriz de correlação (Pearson r) com os resultados de C e N percentual e das razões isotópicas de C e N nas amostras de sedimento.	94
TABELA 8 – Resultados das análises qualitativas de HPAs em amostras de sedimentos coletadas nos pontos C2-1 e C2-A a C2-H.	95
TABELA 9 – Resultados das medidas de parâmetros auxiliares com equipamento portátil de campo (sonda multiparâmetro Horiba U-52) nas águas coletadas junto aos respectivos pontos de amostragem de sedimentos.	96
TABELA 10 – Composição granulométrica das amostras de sedimentos.	97
TABELA 11 – Resultados obtidos na análise do Material de Referência Certificado (<i>Buffalo River Sediment</i>) e valores de recuperação para os metais analisados.	98
TABELA 12 – Resultados das determinações dos metais Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn por Espectrometria de Absorção Atômica em amostras de sedimentos coletadas nos Pontos C3-1 a C3-8 em duplicata de amostragem e analítica.	99
TABELA 13 – Relação entre a concentração total de metais nos sedimentos e o nível de base (Bg) estabelecido de acordo com as determinações nos sedimentos junto à nascente (Ponto C3-1).	100
TABELA 14 – Resultados das análises de elementos por WD-XRF em amostras de sedimentos coletadas nos Pontos C3-1 a C3-8 em duplicata de amostragem.	103
TABELA 15 – Resultados das análises de razão isotópica de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, percentual de C e N e razão C/N nas amostras de sedimentos coletadas nos Pontos C3-1 a C3-8.	105

TABELA 16 – Resultados das análises elementares de carbono, na forma de Carbono Orgânico Total (COT), nitrogênio e enxofre em amostras de sedimentos.	107
TABELA 17 – Resultados das determinações dos 16 HPAs prioritários nas amostras de sedimento.coletadas em duplicata.	109
TABELA 18 – Resultados das medidas de parâmetros auxiliares com equipamento portátil de campo (sonda multiparâmetro Horiba U-52) nas oito lagoas onde foram coletadas as amostras de percolado.	112
TABELA 19 – Resultados das determinações de metais nas amostras coletadas em duplicatas nas lagoas de percolado.	113
TABELA 20 – Matriz de correlação (Pearson r) com os resultados os resultados das determinações de metal nas diferentes amostras de percolado.	115
TABELA 21 – Resultados das análises de razão isotópica de carbono e nitrogênio, de razão isotópica de carbono no carbono inorgânico dissolvido e de percentuais de carbono e nitrogênio nas amostras de percolado coletadas em duplicata.	116
TABELA 22 – Resultados das determinações dos 16 HPAs prioritários nas amostras de percolado.coletadas em duplicata.	118
TABELA 23 – Resultados das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medida realizadas com os resultados das análises granulométricas nas amostras de sedimento coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem (alvos).	120
TABELA 24 – Resultados das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medição realizadas com as amostras de sedimento coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem (alvos) submetidas à análise por WD-XRF.	120
TABELA 25 – Resultados das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medida realizadas com os resultados das análises de isótopos de C e N nas amostras de sedimento coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem (alvos).	123
TABELA 26 – Resultados das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medição realizadas para as determinações dos HPAs nas amostras de sedimento coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem (alvos).	125
TABELA 27 – Resultados das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medida realizadas com os resultados das determinações dos metais Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn por EAA nas amostras de sedimento coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem (alvos).	130
TABELA 28 – Resultados das medidas de parâmetros auxiliares (Temperatura (°C), pH, ORP (ORPmV), Condutividade Elétrica (CE) (mS/cm), Turbidez (NTU) e Oxigênio Dissolvido (mg/L)) com equipamento portátil de campo nas oito lagoas onde foram coletadas as amostras de percolado.	136

TABELA 29 – Resultados das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medida realizadas com os resultados das análises granulométricas nas amostras de sedimento coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem (alvos).	138
TABELA 30 – Resultados das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medição realizadas para as determinações dos 16 HPAs nas amostras de percolado coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem (alvos).	140
TABELA 31 – Resultados dos cálculos dos intervalos médios da análise e da medição e os Desvios Padrão da Análise, da Amostragem e da Medição a partir das determinações dos metais Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn por EAA nas amostras de percolado coletadas em duplicata nas oito diferentes lagoas de contenção.	144
TABELA 32 – Matriz de correlação (Pearson r) com os resultados das análises de metais nas amostras de percolado coletadas em duplicata nas oito lagoas de contenção (n=16).	151
TABELA 33 – Resultados das estimativas desvio padrão relativo da medição realizadas para as análises de amostras da terceira campanha de coleta para as quais foi feito o ensaio replicado em um nível.	162
TABELA 34 – Resultados das estimativas desvio padrão relativo da medição realizadas para as análises de amostras da terceira campanha de coleta para as quais foi feito o ensaio replicado em dois níveis.	163

CARACTERIZAÇÃO DE CRIME AMBIENTAL DE POLUIÇÃO POR MEIO DE ABORDAGEM MULTIPARAMÉTRICA INCORPORANDO INCERTEZA DE AMOSTRAGEM

Cristina Barazzetti Barbieri

RESUMO

As agressões ao meio ambiente, num contexto de esgotamento de recursos naturais, vêm recebendo crescente importância aos olhos da sociedade e, nesse cenário, o meio ambiente passou a ser protegido pelo Direito Penal. Assim, muitas destas agressões, como a poluição, passaram a ser qualificadas como crimes ambientais tornando-se necessária a produção de prova técnica para o seu devido julgamento. Este trabalho apresenta uma nova estratégia para caracterização de crimes ambientais de poluição e correlatos baseado em abordagem multiparamétrica. Para isso foram utilizadas análises de diferentes parâmetros como metais, razões de isótopos estáveis e compostos orgânicos (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos), e análise estatística multivariada, com o intuito de obter uma assinatura química robusta dos poluentes da fonte suspeita e assim estabelecer correspondência com os mesmos parâmetros determinados no compartimento ambiental receptor. Ainda, foram incorporados alguns conceitos de metrologia, como o cálculo de incerteza de amostragem, conforme preceituam as novas tendências de desenvolvimento conceitual e metodológico das ciências forenses. Os sedimentos de um curso d'água altamente impactado por descargas diversas foram o objeto das investigações como sendo o compartimento receptor e o percolado de um aterro de resíduos industriais perigosos envolvido em um crime ambiental foi analisado como possível fonte. A abordagem multiparamétrica utilizada neste trabalho proporcionou uma melhor discriminação dos pontos de coleta com base na sua localização com relação às fontes de poluição por meio da Análise de Componentes Principais e as análises de metais realizadas nos sedimentos permitiram caracterizar um crime de poluição ambiental. As estimativas de incerteza de amostragem evidenciaram variações nos resultados principalmente decorrentes da heterogeneidade da distribuição dos contaminantes no meio o que implica que as incertezas devem, preferencialmente, ser estimadas e reportadas nas medições no âmbito forense para um efetivo apoio às tomadas de decisões nelas baseadas.

A MULTIPARAMETER APPROACH TO CHARACTERIZE ENVIRONMENTAL POLLUTION CRIME INCORPORATING THE UNCERTAINTY OF SAMPLING

Cristina Barazzetti Barbieri

ABSTRACT

The aggressions to the environment in a context of depletion of natural resources have been receiving increasing attention in the eyes of society; therefore, the environment became protected by criminal law. For this reason, many assaults, such as pollution, were classified as environmental crimes, generating the need for scientific evidence to be used in the due judgment of these crimes. This paper presents a new method for characterization of environmental pollution and related crimes based on a multiparameter approach. This approach employs the analysis of different parameters such as metals, stable isotope ratio and organic compounds such as polycyclic aromatic hydrocarbons, and statistical techniques of multivariate analysis in order to obtain a robust chemical signature of the suspected source pollutants and then establish correspondence with the same parameters determined in the affected environmental compartment. In addition, some concepts of metrology were incorporated, such as uncertainty of sampling, as demanded by the conceptual and methodological trends in the development of forensic sciences. Watercourse sediments highly impacted by various discharges were investigated as the pollution sink and the leachate from a landfill of hazardous industrial waste involved in an environmental crime was analyzed as a possible source. The multiparameter approach used in this study provided a better discrimination of sampling points based on their location with respect to sources of pollution with the principal components analysis. The metal analysis in sediments allowed the characterization of a pollution crime in the studied stream. The estimates of uncertainty of sampling showed large variations in the results mainly arising from the heterogeneity of the distribution of contaminants in the environment. Hence, the uncertainties should preferably be estimated and reported in the forensic measurements to provide an effective support to decision making.

1 INTRODUÇÃO

A exploração desordenada e em larga escala e dos recursos ambientais está culminando na sua exaustão e, conseqüentemente, na situação crítica em que se encontra a capacidade do planeta em sustentar a população humana conforme aponta relatório da UNEP/ONU (UNEP 2012a). Os sistemas da Terra estão sendo utilizados até seus limites biofísicos e, em alguns casos, estes limites já podem ter sido excedidos (UNEP 2012b), o que requer atitudes preventivas, corretivas e de repressão às agressões ambientais. No âmbito da repressão, a proteção penal é um instrumento importante. A relevância do direito penal na defesa do meio ambiente foi destacada pelas Nações Unidas, que identificou a proteção ambiental como uma área de prioridade para ação prática no oitavo Congresso das Nações Unidas sobre a prevenção do crime e o tratamento dos delinquentes, realizado em Havana, em 1990 (UNITED NATIONS, 1990). Na subsequente edição deste Congresso, que ocorreu no Cairo, em 1995, o tema foi novamente abordado, incluindo a questão da poluição relacionada a atividades de grande e de pequeno porte e seus impactos (UNITED NATIONS, 1995). Nas deliberações do referido evento foi destacado que classificar um ato como crime pode ser uma forma importante de influenciar as atividades de pessoas e organizações, seja pela dissuasão ou pelo reconhecimento da proteção ao meio ambiente como um valor social fundamental. Ainda, a inclusão das agressões ambientais aos códigos penais também teria um papel educativo na conscientização das pessoas para o fato de que a proteção ao meio ambiente não se trata de algo de pouca importância. Nessa mesma linha, segundo Freitas e Freitas (2001), o estigma de um processo penal gera efeitos que as demais formas de repressão não alcançam, daí sua eficácia em desestimular as condutas agressivas ao meio ambiente.

Exemplos de agressões ambientais, relacionadas à poluição, de grande impacto no Brasil e no exterior são fáceis de encontrar. No exterior, um dos casos mais recentes e impactantes foi o vazamento da plataforma de petróleo no Golfo do México, em 2010, onde cerca de 4,9 milhões de barris de petróleo foram lançados no oceano causando danos cuja abrangência total é de difícil estimativa.

No Brasil também existe um histórico de diversas ocorrências de vazamentos de petróleo cru e/ou de seus derivados, como por exemplo o ocorrido em 1978, com o despejo de 6.000 toneladas de petróleo no canal de São Sebastião-SP, em 1997. Na ocasião ocorreu o vazamento de 600 mil litros de óleo de uma tubulação que liga a Refinaria Duque de Caxias ao terminal da Ilha d'Água-RJ, da Petrobras. No ano 2000 registraram-se os vazamentos na Baía de Guanabara (RJ) e no canal de São Sebastião (SP), o primeiro devido a um rompimento num oleoduto e o segundo num transbordamento do tanque de reserva de uma embarcação da Petrobras. Em 2005, cerca de 1.000 litros de combustíveis vazam de caminhões tanque no pátio da Petrobras e atingem córrego que passa ao lado de rodovia em Cubatão-SP. Outros tipos de contaminantes, como o mercúrio decorrente das atividades de garimpo, também causaram sérios problemas, afetando a saúde de populações ribeirinhas, podendo ser citada a dos moradores de São Luís do Tapajós cujos níveis de exposição mercurial são superiores aos preconizados pela OMS (Sá *et al*, 2006).

No Estado de São Paulo, a qualidade das águas e sedimentos é monitorada periodicamente pelo órgão ambiental competente, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB, que publica relatórios com os resultados desse monitoramento. No relatório mais recente, publicado em 2013, verificam-se níveis de Benzo(a)pireno, um Hidrocarboneto Aromático Policíclico (HPA) classificado como carcinogênico pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (WHO/IARC, 1983), acima dos níveis considerados como limiar a partir do qual podem ocorrer efeitos adversos aos organismos (CETESB, 2013). Salienta-se que no relatório anterior isto também era observado (CETESB, 2009).

Todas as situações anteriormente nominadas foram causadas por condutas comissivas e/ou omissivas de pessoas físicas e/ou jurídicas, o que implica a responsabilidade jurídica destas pelos fatos decorrentes.

Outro problema ambiental bastante comum diz respeito à disposição final de resíduos sólidos, que, dependendo da forma com que é conduzida, pode ser considerada crime ambiental. Segundo reportado pelo Programa de Avaliação da Água Mundial (*World Water Assessment Programme- WWAP*) da UNESCO (UNESCO, 2014), muitas indústrias com alto potencial poluidor, como as de processamento de couro e químicas, estão migrando de países de alta renda para países de economias emergentes, como é o caso do Brasil, possivelmente em

função de exigências ambientais mais brandas e deficiências de fiscalização nestes últimos.

No Brasil são gerados, por ano, 97.655.438 toneladas de resíduos sólidos industriais segundo diagnóstico dos resíduos industriais elaborado pelo IPEA (Paixão, 2012). A partir dos dados apresentados no referido diagnóstico, verifica-se que no Rio Grande do Sul a proporção de resíduos perigosos em relação ao total de resíduos é de cerca de 19%, a segunda maior dentre os estados, ficando atrás apenas do estado do Ceará, onde aproximadamente 29% do total seriam de resíduos perigosos. Nos demais estados, a proporção de resíduos perigosos situa-se abaixo de 10%, na maior parte dos casos. Esta geração de resíduos perigosos implica a necessidade de sítios para a sua disposição final adequada. Isto é bastante problemático, uma vez que, se resíduos comuns urbanos necessitam infraestrutura adequada para o local de seu destino pelo seu alto potencial poluidor, esta estrutura e os cuidados devem ser redobrados no caso de resíduos perigosos, cujo potencial poluidor é muito maior. A infraestrutura mínima para os sítios de destino final de resíduos perigosos e não perigosos está definida pelas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 10.157 - Aterros de Resíduos Perigosos - Critérios para Projeto, Construção e Operação (ABNT, 1987) e NBR 13.896 - Aterros de Resíduos Não Perigosos - Critérios para Projeto, Implantação e Operação (ABNT, 1997), respectivamente.

A disposição final de resíduos perigosos em desacordo com a lei ou normatização pertinente, como é o caso das Normas da ABNT anteriormente mencionadas, pode ser caracterizada como crime ambiental, porque assim está definido na lei penal aplicável. O sistema penal adotado no Brasil estabelece que não há crime sem lei anterior que o defina. Por isso, uma conduta, mesmo entendida moralmente condenável, não implica na abertura de uma ação penal pelo estado, caso não esteja tipificada como crime, ou seja, definida por uma lei com a devida atribuição de pena. Na Legislação Brasileira, a proteção penal ao meio ambiente ficou melhor definida a partir da promulgação da Lei n.º 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, conhecida como Lei dos Crimes Ambientais (BRASIL, 1998). Os crimes ambientais, ou seja, as condutas caracterizadas como tal, são definidas pela referida lei.

Todavia, apesar da criminalização de diversas agressões ao meio ambiente denotarem uma preocupação da sociedade com a preservação, as

instâncias relacionadas à aplicação da lei penal ambiental como o Poder Judiciário, Ministério Público, Polícias e Órgãos de Perícia Oficiais ainda carecem de articulação e instrumentos para que isso ocorra com a devida eficácia. Isto se reflete na escassez de dados referentes ao registro de ocorrências e julgamento destes crimes.

De acordo com dados obtidos do Relatório Anual da Polícia Federal do ano de 2008 foram executadas 16 operações referentes a crimes ambientais com um total de 222 prisões efetuadas; contudo, nenhuma destas estava relacionada a crimes de poluição ambiental. Isto pode estar relacionado a questões de competência legal, uma vez que, na maior parte dos casos, os crimes de poluição são julgados na esfera estadual, cabendo, portanto, sua investigação às polícias estaduais.

No estado do Rio de Janeiro Azevedo e Carvalho (2007) fizeram um estudo dos registros de ocorrências policiais relacionadas a crimes ambientais e constataram que era muita baixa a incidência destes crimes representando apenas cerca de 0,4% do total de crimes registrados. Na média do período analisado, os crimes de maior incidência eram: crimes contra o ordenamento urbano e patrimônio cultural (32,2%), crimes contra a administração ambiental (23,3%), crimes contra a fauna (19,9%), poluição e outros crimes ambientais (12,7%), e crimes contra a flora (11,8%). Dados mais recentes do estado do Rio de Janeiro relativos ao registro de ocorrências de crimes e infrações ambientais elaborado pelo Comando de Polícia Ambiental da Polícia Militar daquele estado apontam para uma frequência maior de crimes contra a fauna, que perfizeram 22% do total de ocorrências registradas no primeiro trimestre de 2014, seguido pelos crimes de poluição e correlatos e contra a flora, empatados em segundo lugar no ranking, com 12% do total de ocorrências cada (RIO DE JANEIRO, 2014).

Já no Estado do Rio Grande do Sul, no âmbito do órgão de perícia oficial, com base nos dados de solicitações de perícias ao Núcleo de Perícias Ambientais do Departamento de Criminalística do Instituto-Geral de Perícias, a situação é um pouco diferente. As requisições de perícias relativas a crimes de poluição e correlatos com relação aos demais tipos de crimes ambientais, perfazem cerca de 40% do total das requisições ao longo do período avaliado, conforme demonstra a Figura 1. Uma situação deste tipo requer a produção de prova técnica para a devida instrução do processo judicial, uma vez que o suposto crime deixa vestígios. A

produção desta prova, pelo sistema jurídico-penal vigente no país, é obrigação do estado, por meio de seus órgãos de perícia oficial.

A perícia criminal na área ambiental, ou perícia criminal ambiental, além de se tratar de uma área emergente da criminalística é uma das mais complexas e que envolve diversas áreas do conhecimento, englobadas especialmente nas ciências ambientais, e também o conhecimento atualizado de toda a vasta legislação/normatização o aplicável ao caso em exame. Para isso, o perito atuante na área necessita de uma formação profissional que o habilite a atuar nesta área, como graduação em biologia, química, engenharia, geologia, entre outras e capacitação específica e, de preferência, atuação exclusiva na área ambiental. As perícias nesta área envolvem todos os tipos de crime ambiental previstos na legislação.

FIGURA 1 – Gráfico demonstrativo da frequência acumulada por ano de requisições de perícias relativas a crimes de poluição em relação aos demais tipos de crime ambiental.

Ainda assim, no Diagnóstico da Perícia Criminal, elaborado pela Secretaria Nacional de Segurança Pública (BRASIL, 2012), na relação das especialidades da perícia atendidas pelas Unidades Federativas da União, verifica-se que 22 das 27 UFs (81%) realizam atendimentos na área de Meio Ambiente em seus respectivos órgãos de perícia oficial. Todavia, no mesmo relatório, as análises ambientais não estão descritas nas especialidades atendidas pelos laboratórios dos órgãos de perícia oficial das unidades federativas, ou seja, não são realizadas as análises necessárias para, por exemplo, produzir uma prova pericial capaz de

caracterizar os crimes de poluição com base na definição dos níveis de contaminantes no ambiente. Salienta-se, ainda de acordo com o relatório mencionado, que 16 das 27 UF's (59%) possuem cromatógrafos gasosos em seus laboratórios, muitas delas, inclusive, dispõem de mais de um destes equipamentos. Além disso, alguns estados, como o Rio Grande do Sul, dispõem também de outros equipamentos que poderiam ser utilizados nas análises de contaminantes ambientais inorgânicos, como Espectrômetros de Absorção Atômica

Esta situação reforça a importância do desenvolvimento de estudos e pesquisas na área forense ambiental no país porque, apesar de suas dimensões continentais e de grandes evidências de contínuos crimes de poluição ambiental ainda não existe, no Brasil, uma cultura científica na área e programas sistemáticos envolvendo a comunidade acadêmica e organismos governamentais, como os órgãos de Perícia Oficial que, como já foi dito, são os responsáveis pela produção da prova técnica na área criminal.

A qualificação da produção da prova técnica demanda desenvolvimento de pesquisa científica aplicada a esta área, especialmente no tocante à perícia criminal ambiental, matéria recente, a qual carece de referências tanto em nível nacional como internacional. Em nível internacional já ocorre algum desenvolvimento dentro do tema "*Environmental Forensics*" havendo até um periódico de divulgação científica específico para esta área, o "*Journal of Environmental Forensics*".

No entanto, apesar de vários estudos publicados nesta área apresentarem aplicações importantes na área da perícia ambiental, inclusive para a perícia criminal, ainda se faz necessário o desenvolvimento de trabalhos científicos em nível nacional com enfoque mais especificamente voltado para a área criminal. O tema já teve uma abordagem inicial com um estudo de caso referente à poluição provocada por um aterro de resíduos perigosos (Barbieri, 2003; Barbieri *et al*, 2007). Contudo, é mandatório o aprofundamento dos estudos nesta área, com o desenvolvimento de novas estratégias metodológicas.

Com o intuito de produzir pesquisa científica no âmbito da perícia ambiental criminal foi selecionado como caso para estudo e desenvolvimento deste trabalho a partir de uma situação ocorrida no Rio Grande do Sul, em outubro de 2006, quando verificou-se a mortandade de 86 toneladas de peixes no Rio dos Sinos. Um Aterro de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP) foi apontado como o

principal responsável pelo lançamento de percolato, sem tratamento no Arroio Portão, afluente do Rio dos Sinos. O percolato, ou chorume, consiste na mistura das águas das chuvas que se infiltram na massa de resíduos e carregam os seus componentes lixiviados, da água gerada pela biodegradação dos resíduos e da água constituinte dos próprios resíduos (Renou *et al.*, 2008). Este líquido contém uma grande variedade de poluentes que estão relacionados com o tipo de resíduos depositados e que incluem metais, matéria orgânica dissolvida, compostos orgânicos xenobióticos e micro-organismos (Christensen *et al.*, 1994; Kjeldsen *et al.*, 2002).

O processo criminal referente à mortandade dos peixes culminou na responsabilização penal da pessoa jurídica do Aterro de Resíduos Industriais Perigosos existente no município de Estância Velha bem como de seu diretor. O aterro em questão recebia predominantemente resíduos sólidos da indústria coureiro calçadista que consistiam, na maior parte, em refugos de couro curtido ao cromo (*wet-blue*), classificados como resíduos perigosos pela NBR 10.004/2004 da ABNT (ABNT, 2004) em função do seu teor de cromo trivalente. O Arroio Portão apresentava impactos de outras fontes situadas a montante do referido aterro, por isso a necessidade da discriminação de fontes.

No contexto da responsabilização penal dos causadores de danos ao meio ambiente, a determinação da autoria seja de pessoa física ou jurídica é especialmente relevante. A realização da perícia ambiental nestes casos requer ferramentas que permitam a identificação específica dos contaminantes e a compreensão dos processos de transporte e degradação destes no meio ambiente. As técnicas analíticas comumente utilizadas nas análises ambientais são eficazes para o estabelecimento de correspondências entre duas substâncias pela identificação de seus elementos constituintes, cátions, ânions grupos funcionais e estrutura permitindo a conclusão de que as duas substâncias são quimicamente idênticas. Contudo, em alguns casos, por exemplo, em cursos d'água altamente impactados por lançamentos de efluentes de fontes diversas como o Arroio Portão, pode ser necessária a discriminação específica de uma determinada fonte.

Nestas situações, a assinatura química específica da fonte de contaminação deve ser obtida e, para isso, buscou-se utilizar, de forma conjugada, as técnicas analíticas para determinação de componentes orgânicos e inorgânicos e de espectrometria de isótopos estáveis visando agregar robustez a

esta assinatura e permitir a comparação com aquela encontrada no ambiente impactado, bem como trazer resultados que determinem um maior valor probatório às evidências de contaminação.

Outro aspecto que deve ser considerado, particularmente no caso de uma área emergente das ciências forenses como a perícia criminal ambiental é o do estudo de metodologias de investigação científica reprodutíveis e que produzam a maior quantidade de informação quantitativa possível para fornecer suporte a desenvolvimentos posteriores. Haja vista que a questão da amostragem é bastante crítica para os resultados de investigações ambientais e no caso da perícia ambiental criminal isto não é diferente, sendo talvez até mais problemático, alguns conceitos relacionados à metrologia forense, mais especificamente às estimativas de incerteza da amostragem foram abordados neste trabalho.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho consiste em desenvolver uma metodologia de investigação científica baseada numa estratégia multiparamétrica e incorporar estimativas de incerteza de amostragem para investigação de crimes relacionados com poluição ambiental. Esta estratégia buscou estabelecer uma relação de correspondência entre poluentes encontrados no meio e sua fonte seguindo procedimentos forenses, com o intuito de garantir a validade dos achados como prova técnica.

Para isto, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Determinar se existe poluição em níveis que possam causar danos à saúde humana, ou mortandade de animais e/ou destruição da flora nos sedimentos do Arroio Portão.
- Verificar se há correlação entre os constituintes do percolado do aterro e a poluição no sedimento que seria afetado pelo lançamento do mesmo, e , portanto, se esta poluição foi causada pelo aterro de resíduos perigosos.
- Prover subsídios para avaliar se uma amostragem pontual, desconsiderando o relato das incertezas das medições, pode fornecer prova irrefutável de existência ou ausência de poluição para fins criminais.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Aspectos legais

Para a fundamentação dos aspectos legais relacionados ao tema do estudo desenvolvido é necessário, inicialmente, definir o que é crime ambiental.

O conceito genérico de crime, já não é de fácil conceituação, mesmo entre os juristas. Segundo Soares (2012) o conceito de crime é meramente doutrinário e definido por três sistemas, o sistema material, o formal e o analítico. No sistema material, crime é definido como as lesões aos bens jurídicos fundamentais da sociedade causadas por condutas culposas ou dolosas. Segundo o sistema formal, o delito seria qualquer conduta que atentasse diretamente à legislação penal imposta pelo Estado, pouco importando a sua razão de existência. De acordo com Greco (2010) estes conceitos não traduzem o crime com precisão, pois não conseguem defini-lo. Por fim, o sistema analítico, atualmente o mais aceito, conceitua o crime ao buscar a mais justa e correta decisão por meio de uma interpretação lógica, dividida em elementos. Com base nesta acepção, Soares (2012) relata que o conceito de crime que mais se adapta ao Direito Ambiental é de que este consiste em um fato típico, ilícito e culpável. A tipicidade requerida deve ter sua definição em diploma legal, o que ocorreu de forma mais abrangente, a partir de 1998, com a promulgação da Lei nº 9.605/98, conhecida como Lei dos Crimes Ambientais. Antes disso, a Constituição Federal de 1988, em seu Art. 225, § 3º, já havia dado a permissão ao legislador infraconstitucional para a responsabilização penal dos autores, sejam estas pessoas físicas ou jurídicas, ou seja, para a criminalização das condutas consideradas lesivas ao meio ambiente.

Assim, crime ambiental é uma conduta ou atividade definida em Lei Penal, preponderantemente na Lei nº 9.605/98.

A Lei nº 9.605/98 classifica os diferentes tipos de crimes em cinco Seções:

- Seção I - Crimes contra a Fauna;
- Seção II – Crimes contra a Flora;
- Seção III – Poluição e outros crimes ambientais;
- Seção IV - Crimes contra o Ordenamento Urbano e o Patrimônio Cultural;
- Seção V - Crimes contra a Administração Ambiental.

Dentre os crimes de poluição e correlatos, tipificados na Seção III da Lei nº 9.605/98, que são o objeto de estudo do presente trabalho, destacamos o crime de poluição, o qual é definido no Art. 54 como segue:

“Art. 54. Causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resultem ou possam resultar em danos à saúde humana, ou que provoquem a mortandade de animais ou a destruição significativa da flora.”

A legislação brasileira já definiu “poluição” para efeitos de aplicação da legislação atinente. A Lei n. 6.938/81 que define a Política Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 1981), em seu Art. 3º inc. III a define como a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

O tipo penal contido no *caput* do artigo acima transcrito deixa claro que a conduta de causar poluição e seu resultado, ou seja, a contaminação do meio ambiente, não são suficientes para a configuração do crime. É necessário também que a poluição causada acarrete perigo ou dano a determinados objetos (Prado, 2010). Por isso, no que concerne ao bem relacionado com a pessoa humana, o crime se trata de um crime de perigo abstrato, pois não é necessária a comprovação do dano à saúde, apenas a existência do risco. Já no que diz respeito à fauna e à flora, para a caracterização do crime é necessário comprovar a existência do dano como cita o artigo ‘mortandade de animais ou a destruição significativa da flora’, tratando-se, portanto, de crime de perigo concreto. Ainda segundo Prado (2010), estas expressões utilizadas no tipo penal que acrescentam à conduta de poluir a

exigência de um perigo ou dano maior a determinados objetos são cláusulas de exclusão de lesões consideradas insignificantes. Isto porque, atualmente, existe o entendimento de que é lícito lançar matérias residuais dos processos produtivos das atividades econômicas, potencialmente contaminantes, no meio ambiente. O próprio sistema de licenciamento ambiental vigente é baseado nessa premissa. Portanto, não é todo tipo de poluição causada que origina a incriminação, mas apenas aquela cujos “níveis” possam causar o perigo à saúde humana, ou danos a ela ou mortandade de animais ou, ainda, significativa perda de espécimes da flora (Bello Filho, 2003).

Neste caso, a atribuição da autoria do crime está vinculada à determinação da fonte de poluição e da atividade responsável por esta e a caracterização deste crime requer a definição dos níveis quantitativos dos poluentes e sua comparação com limites fixados em legislação e regulamentos governamentais e/ou normas técnicas pertinentes, ou, quando não definidos nestas, em publicações científicas e/ou publicações técnicas e normativas internacionais.

Outras condutas relacionadas com o crime de poluição são aquelas descritas no Art. 60 da mesma Seção, transcrito a seguir.

Art. 60. Construir, reformar, ampliar, instalar ou fazer funcionar, em qualquer parte do território nacional, estabelecimentos, obras ou serviços potencialmente poluidores, sem licença ou autorização dos órgãos ambientais competentes, ou contrariando as normas legais e regulamentares pertinentes.”

Neste artigo, estão incluídas diversas condutas vinculadas ao cumprimento das leis e normas relacionadas ao licenciamento ambiental, verificando-se que a antijuricidade, neste caso, está relacionada com a ausência de permissão do órgão ambiental licenciador para a realização das atividades nominadas no caput do artigo. Para exemplificar um tipo de conduta tipificada neste artigo, pode-se mencionar o lançamento de efluentes por algum estabelecimento em cuja licença de operação emitida pelo órgão ambiental este tipo de lançamento não esteja previsto. Nos casos anteriormente mencionados, que envolvem lançamento de percolato sem tratamento em cursos d'água, o enquadramento da conduta suspeita de se tratar criminosa poderia ser feita com base neste artigo.

A maior parte dos crimes previstos na referida Lei dos Crimes Ambientais, incluindo os mencionados, deixa vestígios, sendo, portanto indispensável a realização de perícia para comprovação da sua autoria e materialidade. Os crimes contra o meio ambiente possuem uma particularidade com relação aos outros crimes, como destacam Freitas e Freitas (2001): a legislação ambiental é extremamente técnica e a lei penal precisa de complementação em outras disposições normativas para ser aplicada (norma penal em branco). Estas regulamentações estão em normas legais ou infra legais complexas e aplicadas por órgãos distintos e de diferentes esferas (federal, estadual ou municipal). Devido a este aspecto, a perícia ambiental é necessária, inclusive, para fornecer subsídios às investigações criminais conduzidas pela autoridade policial, atestando a ocorrência do fato típico, caracterizando-o como um crime contra o meio ambiente, descrevendo a dinâmica dos eventos e, finalmente, determinando a sua autoria.

O rito processual dos crimes contra o meio ambiente e dos demais é disciplinado pelo Código de Processo Penal (Decreto-Lei nº 3.689/41). No seu Art.158 é estabelecida a necessidade da perícia naqueles crimes que deixam vestígios, como é o caso dos crimes de poluição e correlatos.

“Art. 158. Quando a infração deixar vestígios, será indispensável o exame de corpo de delito, direto ou indireto, não podendo supri-lo a confissão do acusado.”

A perícia a que se refere o diploma é a perícia criminal, realizada pelos Peritos que são servidores públicos dos órgãos de perícia criminal dos Estados e do Distrito Federal e Federais. A atividade pericial está, na maior parte do país, vinculada diretamente às Secretarias de Segurança Pública. Contudo, em 11 Estados a perícia ainda integra a estrutura da Polícia Civil e, no Estado do Amapá, esta é vinculada ao Governo do Estado (BRASIL, 2012).

Todavia, em 2008, o Código de Processo Penal (BRASIL, 1941) foi modificado, tendo sido introduzido o contraditório judicial facultando-se o Ministério Público, ao assistente de acusação, ao ofendido, ao querelante e ao acusado a indicação de Assistente Técnico na área criminal, como já ocorria no Processo Civil.

“Art. 159. O exame de corpo de delito e outras perícias serão realizados por perito oficial, portador de diploma de curso superior.”(Redação dada pela Lei nº 11.690, de 2008)

“§ 3 Serão facultadas ao Ministério Público, ao assistente de acusação, ao ofendido, ao querelante e ao acusado a formulação de quesitos e indicação de assistente técnico.”(Incluído pela Lei nº 11.690, de 2008)

Assim, introduziu-se mais uma figura no processo e algumas mudanças de procedimentos, como por exemplo a necessidade de se guardar amostras do material probatório que serviu de base à perícia, salvo se for impossível a sua conservação, para posterior análise pelo Assistente Técnico.

“Art. 159. § 6 Havendo requerimento das partes, o material probatório que serviu de base à perícia será disponibilizado no ambiente do órgão oficial, que manterá sempre sua guarda, e na presença de perito oficial, para exame pelos assistentes, salvo se for impossível a sua conservação.” (Incluído pela Lei nº 11.690, de 2008)

No processo penal, a perícia criminal é a prova técnica, fundamental para fornecer ao juiz elementos para sua convicção e consequente aplicação da pena com justiça. Midón (2007) conceitua prova científica como:

“os elementos de convicção que são resultados dos avanços tecnológicos e dos mais recentes desenvolvimentos do campo experimental, que se caracterizam por uma metodologia regida por princípios próprios e de estrito rigor científico, cujos resultados outorgam uma maior certeza que a comumente oferecida pelos outros meios de prova”

Já Sonegheti (2012) entende que o conceito de prova científica deveria estar atrelado à concepção de prova como atividade, pois é na atividade do perito, na metodologia e princípios adotados para a obtenção dos elementos probatórios que posteriormente serão carreados aos autos, que reside a cientificidade da prova. Desta forma ele define a prova científica como:

“os elementos de convicção obtidos através da utilização de métodos científicos, os quais se caracterizam por uma metodologia regida por princípios próprios e de estrito rigor científico, e que cuja análise e valoração escapam ao conhecimento e cultura média do juiz.”

No caso dos crimes de poluição e correlatos, a maioria destes caracterizam-se como norma penal em branco, ou seja, precisam atender a dispositivos constantes em outras leis ou regulamentos. Isto pode ser exemplificado com o próprio crime de poluição, onde os níveis necessários para o enquadramento

de uma situação de contaminação ambiental como crime de poluição são definidos em outras normas como por exemplo a Portaria nº 2.914/2011, que trata da Potabilidade da Água (BRASIL, 2011), no caso da poluição da água e Resolução do CONAMA nº420/2009 (BRASIL, 2009), no caso de poluição do solo. Desta forma, tendo sido definida uma situação como um possível crime de poluição, resta necessária a sua comprovação por meio da produção da prova científica, com a realização de coletas e análises de materiais para investigação do potencial delito e de seu(s) causador(es). Nesta etapa entra a perícia oficial, posto que cabe ao Estado a produção da prova na área criminal e que o referido crime deixa vestígios, como já foi mencionado.

3.2 Metrologia Forense

A produção da prova pericial, para atender aos seus objetivos de auxiliar na busca da explicação dos fatos juridicamente relevantes deve atender determinados padrões de qualidade em termos de reprodutibilidade e rastreabilidade. Neste contexto, insere-se a metrologia forense, pois, em muitos casos, os peritos criminais baseiam-se em medidas para emitir as conclusões de seus exames periciais. Isto ocorre em várias áreas da criminalística desde as perícias em locais de crime, onde a posição e dimensões relativas das manchas de sangue são medidas para se obterem conclusões quanto à dinâmica de sua origem e, também, nos casos de perícia criminal ambiental, tema desta Tese, onde, para a caracterização de crimes de poluição e correlatos são necessárias medições de concentrações de poluentes.

Atualmente, verifica-se uma tendência internacional em promover a padronização de métodos das ciências forenses, em especial na área criminal. Neufeld e Scheck (2010) relatam que a criação do *Office of Forensic Science Improvement and Support (OFSIS)* vai ao encontro destes anseios e que este órgão irá desenvolver e estimular pesquisas básicas e aplicadas na área das ciências forenses por meio de programas de financiamento para encorajar parcerias entre os setores governamental e privado. Um dos objetivos do referido órgão é a criação de padrões e modelos de certificação para as ciências forenses incluindo os

ensaios, técnicas e metodologias e demais ferramentas utilizadas para consecução dos exames periciais.

Nos últimos cinco anos foram lançados dois relatórios que tratam das ciências forenses elaborados por autoridades do meio jurídico e do meio científico conjuntamente. O primeiro deles foi lançado em 2009 pelo Conselho de Pesquisas Nacional dos Estados Unidos (National Research Council of the National Academies) e era intitulado “*Strengthening Forensic Science in the United States: A Path Forward*” (COMMITTEE ON IDENTIFYING THE NEEDS OF THE FORENSIC SCIENCES COMMUNITY, 2009). Este documento apresentava uma posição bastante crítica com relação a postulados que atribuíam certezas absolutas a opiniões periciais, como por exemplo resultados positivos ou negativos para comparações entre peças questionadas e padrões. O relatório clamava pela urgente indicação das incertezas das medidas para todos os métodos aplicados nas ciências forenses e, particularmente posicionou-se demandando que qualquer medida de alcoolemia em indivíduos deveria ser reportada com o respectivo intervalo de confiança.

O segundo relatório, intitulado “*Latent Print Examination and Human Factors: Improving the Practice through a Systems Approach*” foi publicado em 2012 pelo Grupo de Trabalho em Fatores Humanos nas Análises de Impressões Digitais Latentes do *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2012). Este relatório preconizava que fossem realizadas pesquisas para o desenvolvimento de um modelo probabilístico para o uso das impressões digitais para identificação humana similar ao desenvolvido para o DNA.

O Sistema Judicial norte-americano está organizado com base na Escola Jurisprudencial, ou seja, é baseado nas interpretações de decisões precedentes, em especial da Suprema Corte. Dessa forma, as declarações do Ministro Blackmun no caso *Daubert v. Merrell Dow Pharmaceuticals, Inc.*, 509 US 579, 589 (1993) modificou a jurisprudência e a forma como as evidências eram trazidas ao júri nos Estados Unidos. Neste julgamento constava na sentença a posição do referido Ministro da Suprema Corte que dizia não ser razoável concluir que o objeto do testemunho científico deva ser conhecido em nível de certeza, uma vez que não existem certezas na ciência. Assim, uma opinião categórica de um perito, sem considerar as incertezas de medições, não poderia ser aceita como sendo o estado da arte do conhecimento científico atual como requer o código de

processo penal daquele país. Esse precedente teve repercussão nas decisões de Tribunais inferiores que entenderam por desqualificar resultados absolutos de exames tradicionais da criminalística como, por exemplo, daqueles em marcas de ferramentas, que incluem os denominados, aqui no Brasil, exames de comparação de projetis expelidos por canos de arma de fogo (NIST, 2012).

A metrologia, a ciência das medições, tem como axioma que em cada medida existe um inevitável e inerente elemento de incerteza (Imwinkelried, 2012). Todavia, nos resultados das perícias, a opinião qualificada do perito é que deve constar, atestando, por exemplo, que uma determinada concentração de um composto ou elemento no ambiente estaria em níveis tais que pudessem causar danos à saúde humana conforme estabelece o Art. 54 da Lei nº 9.605/98 (Lei dos Crimes Ambientais) como já aludido. A expressão dessa opinião levando em consideração os preceitos tratados pela metrologia, ou seja, incluindo as estimativas de incertezas das medições, é cada vez mais uma necessidade imposta pelos tribunais em outros países, principalmente após o emblemático caso Daubert já mencionado. Essa mudança na forma como os peritos forenses devem expressar os resultados de seus exames fica clara a partir da evolução das resoluções exaradas pela *International Association for Identification* (IAI), associação norte-americana que congrega os especialistas em identificação humana, em especial por meio das impressões digitais. Na Resolução VII, de 1979 (IAI, 1979), a referida associação estabelecia que um perito não poderia oferecer testemunho em júri informando os resultados de uma identificação humana por meio de impressões digitais de forma não categórica – ou seja o resultado quanto à identificação do suspeito deveria ser binário: sim ou não – sob pena de ser enquadrado como praticante de má conduta profissional. Esta mesma Associação, em 2010, alterou a sua posição anterior e expressamente permitiu aos seus membros que expressassem opiniões qualificadas, porém informando a incerteza, quando estas opiniões fossem estatisticamente defensáveis.

A apresentação dos resultados de exames periciais sem levar em consideração as incertezas embutidas pode levar a erros no julgamento. A apresentação de valores como absolutos pode afetar a decisão dos jurados e/ou juízes a ponto de condenar uma pessoa inocente ou exonerar um culpado (Imwinkelried, 2012). Isto pode ocorrer em situações onde os limites para certas infrações criminais são definidos pela legislação, como por exemplo, os níveis de

alcoolemia que são estabelecidos pela Resolução nº432/2013 do CONTRAN (BRASIL, 2013). Nesta resolução, é regulamentado o crime do art. 306 do Código de Trânsito Brasileiro por, entre outros, “o exame de sangue que apresente resultado igual ou superior a 6 (seis) decigramas de álcool por litro de sangue (6 dg/L)”. A partir desta definição, podemos tomar como exemplo uma situação em que uma determinação de nível etílico em sangue apresente um resultado de 5,5 dg/L. Caso o resultado fosse apresentado em valor absoluto, o condutor testado, estaria exonerado. Todavia, se o resultado do referido exame fosse expresso da seguinte forma $5,8 \pm 0,4$ dg/L, ou seja, com a incerteza analítica de 0,4 dg/L informada, ficaria explícito que o valor medido estaria em algum ponto na faixa de 5,4 a 6,2 dg/L. Neste caso, o condutor testado poderia ser enquadrado ou não no crime previsto no referido Artigo. Isto, num primeiro momento, pode parecer um fator de complicação para o julgador, porém, na verdade, possibilita que este tenha acesso ao real valor da evidência em análise e possa aprimorar o seu julgamento com base no conjunto global de evidências.

A metrologia não se restringe a demonstrar a incerteza inerente das medições, mas também desenvolveu metodologias para a quantificar a incerteza ou margem de erro das medidas. Com esta finalidade, a partir da década de 90 do século passado foram elaboradas diversas publicações de organismos internacionais que tratam de padronização na área técnico científica. Em 1993, foi publicado pela ISO o manual intitulado “*Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*” (ISO, 1993), que serviu de base para a elaboração da Nota Técnica TN 1297, da NIST, denominada “*Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*”, lançada em 1994 (Taylor e Kuyatt, 1994).

Em meados da década de 80 (Pavese e Molinar, 1992) foi criado o Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM) composto por especialistas indicados pelo *Bureau International des Poids et Mesures* (BIPM), *International Electrotechnical Commission* (IEC), *International Organization for Standardization* (ISO) e *International Organization of Legal Metrology* (OIML).

Este Comitê publicou, em 1995, o manual “Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement” (GUM), o qual foi apoiado pelas seguintes organizações internacionais: Bureau Internacional de Pesos e Medidas (BIPM), Comissão Internacional de Eletrotécnica (IEC),

Federação Internacional de Química Clínica e Medicina Laboratorial (IFCC), Cooperação Internacional de Acreditação de Laboratórios (ILAC), Organização Internacional de Normalização (ISO), União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), União Internacional de Física Pura e Aplicada (IUPAP) e Organização Internacional de Metrologia Legal (OIML). Este Guia foi revisado e teve sua edição mais recente em 2008. O referido Comitê também havia produzido o Guia “International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms” (VIM) anteriormente o qual teve sua edição mais recente (terceira edição) lançada em 2012. Em 2012 foi publicada a versão luso-brasileira deste último guia, elaborada pelo Grupo de Trabalho luso-brasileiro para tradução do referido documento, o qual era composto por funcionários do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) e do Instituto Português de Qualidade (IPQ) (INMETRO, 2012).

Neste manual, a Incerteza de Medição é definida como “parâmetro, associado com o resultado de uma medida, que caracteriza a dispersão dos valores que poderia ser racionalmente atribuída ao mensurando”. Segundo o manual, este conceito não invalida outros conceitos como: “medida do possível erro no valor estimado do mensurando resultante de uma medida” e “estimativa que caracteriza a faixa de valores dentro da qual o valor real de um mensurando se situa (VIM:1984, definição 3.09) (ISO, 1984).

Em geral as medidas apresentam imperfeições que ocasionam erros nos seus resultados. Esse erro apresenta dois componentes: o componente aleatório e o componente sistemático.

O erro aleatório é decorrente de variações temporais e espaciais imprevisíveis e estocásticas. Este erro não pode ser compensado, apenas reduzido com o aumento do número de observações. O erro sistemático é aquele introduzido na medida, por exemplo por imperfeições dos instrumentos de medição. Da mesma forma que o erro aleatório, este não pode ser eliminado, contudo, os efeitos sistemáticos reconhecidos podem ser quantificados e, se forem significativos com relação à exatidão requerida da medida, um fator de correção pode ser aplicado para compensar este efeito.

Assim como a abordagem clássica tenta identificar erros aleatórios e sistemáticos, a abordagem do GUM considera dois tipos de incerteza. Os dois tipos diferem na maneira em que seus valores numéricos são estimados: A Incerteza do

tipo A pode ser determinada pela análise estatística de uma série de medições ou observações replicadas. Podem ser usadas várias técnicas estatísticas, tais como o cálculo do desvio padrão, para quantificar os efeitos aleatórios. A Incerteza tipo B é determinada “por meios que não a análise estatística das séries de observações”. A análise é feita com base na experiência pessoal do analista com os limites da técnica de medição utilizada. As avaliações Tipo A são chamadas às vezes “objetivas”, pois são baseadas na análise direta dos resultados de medição enquanto avaliações tipo B são denominadas “subjetivas”, porque eles contam com o julgamento do pesquisador e outras informações. No entanto, as avaliações do tipo A não são necessariamente mais confiáveis; uma avaliação do tipo A pode ser baseada em um pequeno número de medições, enquanto uma avaliação tipo B poderia ser produzida por vasta experiência. Em qualquer caso, após a realização de ambas as avaliações, o analista trata as incertezas padrão do tipo A e tipo B da mesma forma e usa técnicas bayesianas para combinar as duas avaliações. O objetivo da combinação é descrever o verdadeiro estado do conhecimento sobre a incerteza total do valor pontual. O analista pode listar todos os tipos de incertezas tipo A e B e suas magnitudes. O resultado final é uma incerteza padrão combinada e a cobertura ou o intervalo de credibilidade. Com um nível específico de confiança, esse intervalo de cobertura inclui o verdadeiro valor. Assim, ao contrário de um intervalo de confiança, esse intervalo de cobertura inclui o valor “real” com uma probabilidade indicada. Juntos, a melhor estimativa e o intervalo de cobertura caracterizam de maneira mais abrangente nosso conhecimento sobre o valor da quantidade em questão (Imwinkelried, 2012).

A abordagem do GUM não é a única alternativa para a clássica análise de erro. Existe uma abordagem híbrida, denominada Abordagem Híbrida de Valor Convencional (CHVA), que é um procedimento em duas etapas. Em primeiro lugar, o analista calibra um padrão de medição, usando um sistema de medição “alto nível”. Em seguida, o analista realiza uma segunda medição na medição padrão calibrada usando um procedimento de “nível inferior”. Um exemplo da CHVA é o uso de um peso padrão para verificar o desempenho de um equilíbrio. O peso é a medida padrão (calibrada), e a escala é o instrumento de medição de nível baixo usado para obter o valor da quantidade medida. O erro de medição cognoscível é a diferença entre a indicação e o valor de quantidade convencional do peso que é colocado na balança (Imwinkelried, 2012).

3.2.1 Incerteza da amostragem

Um processo de medição, como o de determinação de níveis de poluição em matrizes ambientais para fins de perícia criminal ambiental, tem o início de sua etapa executiva na coleta de amostras da matriz na qual será(ão) determinado(s) o(s) analito(s) alvo e o final na determinação analítica destes níveis. Neste processo existem várias etapas intermediárias, como transporte e preservação de amostras, cada qual, contribui com um incremento da incerteza da medição final.

Na maior parte dos setores que requerem análises químicas existem protocolos de amostragem cuidadosamente desenvolvidos e documentados os quais são considerados como “boas práticas” e tidos como adequados aos propósitos (Ramsey e Thompson, 2007). Todavia, a maior parte destes setores, até recentemente, ignorava a incerteza da amostragem, com exceção do setor de Geoquímica Aplicada, que desde meados de 1960 já levava em consideração questões relacionadas à incerteza de amostragem (Garret 1969; Garret 1983).

A incerteza na medição consiste na combinação de dois componentes: a incerteza derivada da amostragem de uma matriz e a utilização destas amostras para a representação do universo amostral ou da massa total do compartimento analisado e a incerteza derivada do processo analítico (Grøn *et al*, 2007). Assim, é essencial que sejam desenvolvidos procedimentos efetivos para estimar as incertezas de todas as etapas do processo de medição. Estas devem incluir as incertezas derivadas da coleta e preparação física das amostras (p. ex. peneiração, moagem), bem como da variabilidade decorrente da heterogeneidade do material.

O alvo da amostragem deve ser definido de acordo com o propósito da medida. No caso da perícia ambiental em crimes de poluição e correlatos o propósito pode ser a definição da ocorrência de níveis de poluição que possam causar perigo à saúde humana, a mortandade de animais e/ou a destruição da flora, e/ou caracterizar o lançamento de substância e/ou operação de estabelecimento potencialmente poluidor em desacordo com as exigências legais e regulamentares.

Ramsey e Thompson (2007) destacam que toda análise química é precedida de amostragem. Uma porção do material (matriz) a ser analisado é extraída e se constitui na amostra que é usada para determinar a composição de um universo maior que é o alvo amostral. Esta amostra do ponto de vista ideal deveria ter exatamente a mesma composição do alvo, porém, segundo os autores,

isto nunca ocorre e é essa discrepância que dá origem à incerteza da amostragem. É fundamental que os usuários finais dos resultados das medidas, no caso dos exames periciais esses usuários seriam os operadores do direito como juízes e promotores, conheçam essa incerteza para suas tomadas de decisões. A incerteza adequada a estes propósitos é aquela combinada, incorporando as incertezas da amostragem e analítica. A definição dos níveis aceitáveis desta incerteza combinada deve ser adequada aos propósitos das medições, uma vez que a redução destes níveis implica, necessariamente, em aumento de custos operacionais nos componentes do processo de medição, podendo, muitas vezes até inviabilizar a sua realização.

A definição do alvo amostral torna-se ainda mais importante quando é considerada a incerteza de medição. Atualmente, a tendência é de ser apresentado o resultado X , como o valor medido x com a incerteza expandida U (Grøn *et al*, 2007).

$$X = x \pm U$$

O usuário final da medição naturalmente interpretará o intervalo como a concentração no material bruto amostrado, o alvo da amostragem. Sob este ponto de vista a incerteza U inclui as concessões necessárias para abarcar a heterogeneidade do material bruto. O analista, por sua vez, pode referir-se à incerteza da amostra recebida no laboratório. Em termos metrológicos esta distinção ocorre porque os dois pontos de vista estão considerando diferentes mensurandos, uma a concentração no material bruto e a outra a concentração na amostra que chegou ao laboratório. Estas ambiguidades apenas podem ser dirimidas pela cuidadosa especificação do mensurando que inclui:

- Alvo da amostragem: especificação espacial e temporal do material a ser caracterizado;
- Parâmetro a ser medido;
- Unidade e base de expressão dos resultados (p. ex. mg/kg em base seca).

Na sequência da edição de protocolos e manuais relacionados à medição da incerteza, seguiram-se os documentos “Medidas de incerteza de amostragem– um guia de métodos e estratégias” (Ramsey e Ellison, 2007), publicado pela EURACHEM e “Incerteza da Amostragem – Um manual da NORDTEST para planejamento da amostragem controle de qualidade da

amostragem e estimativa de incertezas” (Grøn *et al*, 2007) publicado pelo Centro de Inovação Nórdica – NORDTEST no mesmo ano. Nesta tendência, o INMETRO publicou, no final de 2009, os critérios para acreditação da amostragem de águas e matrizes ambientais com o intuito de orientar os laboratórios que estão requerendo acreditação nessa área (INMETRO – NIT-DICLA-057, 2009) e o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras editado pela CETESB e Agência Nacional de Águas (ANA) em 2011 (CETESB, 2011) recomenda a utilização da metodologia de estimativa de incerteza de amostragem proposta no manual da Nordtest no seu item “Controle de Qualidade na Amostragem”.

Em termos práticos, o Manual da NORDTEST apresenta uma proposta objetiva para a estimativa da incerteza da amostragem por meio da realização de Ensaio Replicados em um Nível e em dois Níveis (Figura 2). O princípio básico do projeto é aplicar o mesmo procedimento de amostragem duas ou mais vezes no mesmo alvo para estimar o erro de medida aleatório (precisão). Os erros sistemáticos associados ao processo de amostragem podem ser estimados por meio de: alvos de amostragem de referência, testes de proficiência com coletores de amostras, comparações intermétodos, valores teóricos conhecidos da amostragem e métodos de amostragem de referência.

FIGURA 2 – Esquema de um Ensaio Replicado em um nível (esquerda) e em dois níveis (direita). Adaptado de Grøn *et al* (2007).

A replicação pode ser feita em uma única etapa, como por exemplo, a amostragem, mas também pode ser feita em outros passos críticos nos quais a informação sobre a incerteza é necessária, como por exemplo, a análise ou a preparação da amostra. Pelo menos oito repetições são necessárias para obter uma estimativa confiável – quanto maior o número de repetições, melhor será a estimativa do desvio padrão.

A estimativa da contribuição dos erros aleatórios das etapas de amostragem e análise para a incerteza total da medição pode ser realizada com base em estatísticas de intervalo ou utilizando-se o teste estatístico de análise de variância (ANOVA). O esquema apresentado no Quadro 1 demonstra o uso de estatística de intervalo para a obtenção dessa estimativa considerando a replicação da amostragem e da análise.

QUADRO 1 — Exemplo de símbolos e terminologia utilizados nos cálculos usando o Ensaio Replicado de dois Níveis para três alvos de amostragem (i). Para cada replicação de um alvo foram coletadas duas amostras (A e B) e cada amostra foi dividida em duas subamostras (1 e 2) para a análise. O quadro demonstra o cálculo do valor do intervalo médio para a análise ($\bar{D}_{análise}$) e para a medida ($\bar{D}_{medida}$). Adaptado de Grøn *et al* (2007).

Alvo	Amostra A				Amostra B				
	x_{iA1}	x_{iA2}	$D_{i1}= x_{iA1}-x_{iA2} $	$\bar{x}_{iA}$	x_{iB1}	x_{iB2}	$D_{i1}= x_{iB1}-x_{iB2} $	$\bar{x}_{iB}$	
1	x_{1A1}	x_{1A2}	$D_{11}= x_{1A1}-x_{1A2} $	$\bar{x}_{1A}$	x_{1B1}	x_{1B2}	$D_{11}= x_{1B1}-x_{1B2} $	$\bar{x}_{1B}$	$D_1= \bar{x}_{1A}-\bar{x}_{1B} $
2	x_{2A1}	x_{2A2}	$D_{21}= x_{2A1}-x_{2A2} $	$\bar{x}_{2A}$	x_{2B1}	x_{2B2}	$D_{21}= x_{2B1}-x_{2B2} $	$\bar{x}_{2B}$	$D_2= \bar{x}_{2A}-\bar{x}_{2B} $
3	x_{3A1}	x_{3A2}	$D_{31}= x_{3A1}-x_{3A2} $	$\bar{x}_{3A}$	x_{3B1}	x_{3B2}	$D_{31}= x_{3B1}-x_{3B2} $	$\bar{x}_{3B}$	$D_3= \bar{x}_{3A}-\bar{x}_{3B} $
			$\bar{D}_{iA} = \frac{\sum D_{iA}}{n}$				$\bar{D}_{iB} = \frac{\sum D_{iB}}{n}$		$\bar{D}_{medida} = \frac{\sum D_i}{n}$
Intervalo Médio da Análise			$\bar{D}_{análise} = \frac{\bar{D}_{iA} + \bar{D}_{iB}}{2}$						

Para a realização de um ensaio replicado de um nível, levando em consideração apenas a incerteza da amostragem, o esquema encontra-se no Quadro 2.

QUADRO 2 — Exemplo de símbolos e terminologia utilizados nos cálculos usando o Ensaio Replicado de um Nível para três alvos de amostragem (i). Para cada replicação de um alvo foram coletadas duas amostras (A e B) e cada amostra foi analisada. O quadro demonstra o cálculo do valor do intervalo médio para a medida ($\bar{D}_{medida}$) que corresponde à incerteza da amostragem. Adaptado de Jornada (2010).

Alvo	Amostra A	Amostra B	$D_{i1}= x_{iA}-x_{iB} $	$\bar{x}_i = \left(\frac{x_{iA} + x_{iB}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
1	x_{1A}	x_{1B}	$D_1= x_{1A}-x_{1B} $	$\bar{x}_1$	d_1
2	x_{2A}	x_{2B}	$D_2= x_{2A}-x_{2B} $	$\bar{x}_2$	d_2
3	x_{3A}	x_{3B}	$D_3= x_{3A}-x_{3B} $	$\bar{x}_3$	d_3
					$\bar{D}_{medida} = \frac{\sum d_i}{n}$

O desvio padrão relativo (DPR) da medida, que corresponde à incerteza da amostragem é calculado utilizando-se a fórmula a seguir, na qual é adotada uma

constante estatística igual a 1,128 em função da análise de duplicatas (Jornada, 2010; Ramsey e Ellison, 2007).

$$DPR = \frac{\bar{D} * 100}{1,128} \%$$

Segundo Ramsey e Ellison (2007), a incerteza de medições de muitos sistemas é dominada pela heterogeneidade intrínseca do alvo de amostragem e, portanto, o uso de simples métodos duplicados proporciona uma estimativa da incerteza confiável. Estudos de sistemas ambientais demonstraram que efeitos entre coletores e entre protocolos são usualmente muito menores do que aqueles derivados da heterogeneidade (Ramsey e Argyraki, 1997). Os autores (Ramsey e Ellison, 2007) ainda postulam que evidências quantitativas da qualidade da amostragem podem ser obtidas com estes métodos o que é mais confiável do que a suposição de que as amostras são representativas se forem coletadas de acordo com um protocolo tido como adequado.

Outra abordagem para a estimativa da incerteza da amostragem é baseada em modelos teóricos como o descrito por Gy em diversas publicações (Gy, 1992; Gy, 1998 e Gy, 2004). O autor divide a heterogeneidade das amostras em duas classes: heterogeneidade da constituição e heterogeneidade da distribuição. A heterogeneidade da constituição refere-se ao fato de que os materiais naturais são heterogêneos, pois consistem em agregados de diferentes tipos de partículas (p. ex. moléculas, íons, grãos). Já a heterogeneidade de distribuição é derivada do fato das partículas do analito não estarem distribuídas aleatoriamente no alvo da amostragem, isto é particularmente importante no caso de sólidos, pós ou outros materiais particulados, ao contrário de fluidos como gases ou líquidos que tendem a exibir uma distribuição de componentes mais homogênea. Segundo o mesmo autor, ambas heterogeneidades podem ser matematicamente definidas e experimentalmente estimadas.

3.3 Parâmetros utilizados para busca de evidências de poluição

3.3.1 Metais

Os metais, quando introduzidos nos ambientes aquáticos, na forma particulada e/ou dissolvida, acabam por se depositar nos sedimentos onde podem se ligar aos seus diversos compartimentos constituintes por adsorção físico-química, aderência a materiais amorfos, complexação com a matéria orgânica e bioacumulação em organismos bentônicos (Chen *et al*, 2013, Jain e Sharma, 2001; Singh *et al*, 2005).

Os sedimentos são particularmente úteis na identificação, monitoramento e controle de fontes de poluição uma vez que possuem a capacidade de acumular e integrar contaminantes presentes na coluna d'água mesmo que em baixas concentrações (Salomons e Förstner, 1984; Soares *et al*, 1999). Vários estudos registraram alta concentração de metais nos sedimentos fluviais causados por fontes industriais (Ramamoorthy e Rust, 1978; Rule, 1986, Singh *et al*, 1997, Islam *et al*, 2015) e também por esgoto doméstico (Rubin, 1976; Ntekin, 1993). Förstner e Salomons (1980) utilizaram concentrações de metais traço em sedimentos para determinação de fontes, indicando a necessidade de padronização da fração a ser analisada.

A literatura sobre determinação de metais em percolado ou chorume é relativamente escassa, verificando-se uma abundância maior de trabalhos relacionados ao tratamento do chorume para a remoção destes elementos (Modin *et al*, 2011; Zhou *et al*, 2011) do que a sua caracterização propriamente dita (Christensen *et al*, 2001). Num estudo que envolvia o impacto da contaminação por percolado nas águas subterrâneas do aterro de resíduos industriais perigosos mencionado neste estudo Krieger (2000) reportou que os metais Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn, foram encontrados em concentrações relativamente altas.

Além disso, haja vista a sua permanência no ambiente, uma vez que, ao contrário de compostos, os metais não estão sujeitos à degradação, as associações/correlações de metais nas amostras podem ser utilizadas para a obtenção da assinatura ou “impressão digital” química da mesma com vistas a determinação de sua origem provável (Petrisor, 2014). Segundo a autora, os dados de metais podem ser analisados na forma de: razões de concentração, gráficos de

correlação, padrões de distribuição espacial e análise multivariada para a busca da assinatura da amostra.

3.3.2 Isótopos Estáveis

O desenvolvimento da geoquímica isotópica levou a significativos avanços na determinação de fontes de poluição em sítios contaminados (PHILP, 2007) trazendo informações para a discriminação de poluição por descarga de esgotos domésticos ou industriais através do estudo das razões de isótopos de nitrogênio da amônia ($\delta^{15}\text{N-NH}_4$) (Lindau *et al*, 1989) bem como da identificação de contaminação proveniente da aplicação de resíduos de indústria de papel no solo por meio de análises de $\delta^{13}\text{C}$ (Lichtfouse *et al*, 2002). Soler *et al* (2002) encontraram evidências de que as diferenças da composição isotópica do enxofre do sulfato de fontes naturais e antropogênicas é significativa para que a composição isotópica do sulfato seja considerada uma fonte confiável para discriminação de suas diferentes origens em águas de rios.

A determinação de razões de isótopos é utilizada para resolução de casos envolvendo contaminação ambiental por diferentes fontes em outros países, principalmente nos Estados Unidos, como descrito por Mancini *et al*, (2008). Contudo, no Brasil, não existem registros da sua aplicação com finalidade de determinação de fontes de lançamento de poluentes para caracterização de crimes ambientais.

Nos aterros de resíduos sólidos, como já citado, é gerado o percolado ou chorume, fonte significativa de contaminação de águas subterrâneas e superficiais. Este líquido é formado pela percolação das precipitações meteóricas pela massa de resíduos onde ocorre uma série de reações de biodegradação e lixiviação carreando nesta solução metais dissolvidos e produtos solúveis da biodegradação de moléculas orgânicas complexas. A qualidade do percolado é altamente variável e sua composição apresenta diferenças entre aterros distintos. De acordo com Mohammadzadeh e Clark (2008), a composição do percolado pode variar de acordo com:

- a) a composição e profundidade dos resíduos;
- b) a idade e grau de estabilização dos resíduos;
- c) a disponibilidade de umidade e oxigênio;

- d) a tecnologia construtiva do aterro;
- e) o clima;
- f) a hidrologia do local;
- g) métodos e rotinas de amostragem do percolado.

A geração de gás metano durante a decomposição anaeróbica dos resíduos orgânicos produz metano isotopicamente leve, deixando a água enriquecida com o isótopo de Hidrogênio mais pesado, assim a assinatura isotópica distintiva de hidrogênio de percolado de aterros pode ser utilizada para identificar impacto por percolado em águas subterrâneas (Humphrey, 2004). North *et al* (2007) utilizaram, além da razão de isótopos de hidrogênio da água ($\delta D-H_2O$), a razão de isótopos de carbono no Carbono Inorgânico Dissolvido ($\delta^{13}C-CID$) para detectar a presença de percolado em cursos d'água associados a aterros concluindo que medidas isotópicas apresentam potencial para serem utilizadas como traçadoras de percolado em águas superficiais.

As análises de razões isotópicas foram utilizadas na caracterização do percolado em função da assinatura isotópica conspícua reportada na literatura, especialmente para o carbono. Por isso buscou-se verificar se os sedimentos que seriam afetados pelo descarte desse tipo de efluente exibiam alterações na sua assinatura isotópica que pudessem estar relacionadas com a incorporação da matéria presente no percolado ao mesmo.

3.3.3 Compostos orgânicos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos, contendo somente carbono e hidrogênio, de dois ou mais anéis benzênicos fundidos. Eles são componentes do petróleo e formam-se, ainda, na combustão incompleta de matéria orgânica. Apresentam grande importância ambiental, devido a sua toxicidade e persistência no ambiente marinho. Órgãos nacionais e internacionais, responsáveis pela regulação ambiental, reconhecem os perigos em potencial da ocorrência dos HPAs no ambiente, uma vez que mais de 30 HPAs e seus derivados apresentam efeitos carcinogênicos. Isto faz deles a maior classe conhecida de compostos carcinogênicos. Além disso, os HPAs apresentam uma ampla distribuição no meio ambiente, são compostos lipofílicos

altamente persistentes e possuem elevada tendência à bioacumulação (Neff, 1979; Bjøeseth e Ramdahl, 1985).

As propriedades físicas e químicas dos HPAs estão relacionadas à massa molecular (Neff, 1979; McElroy *et al*, 1989 *apud* Nudi, 2005). O aumento da massa molecular dos HPAs, diminui a sua solubilidade, e também os leva a resistir mais às reações de oxidação, redução e vaporização. Como resultado, a distribuição e efeitos dos HPAs no ambiente diferem nos sistemas biológicos. Podem-se distinguir duas classes de HPAs, ao que se referem as suas propriedades físicas, químicas e biológicas: a dos compostos de baixa massa molecular (2-3 anéis) e aquela que inclui os compostos de alta massa molecular (4-7 anéis aromáticos) (Neff, 1979; McElroy *et al*, 1989 *apud* Nudi, 2005). A geração antropogênica dos HPAs, através das atividades relacionadas ao petróleo, tem introduzido anualmente no ambiente, grandes quantidades de HPAs, resultando na contaminação dos ecossistemas, uma vez que estes compostos não são degradados pela maioria dos microorganismos, devido à complexa estrutura química e baixa solubilidade em água (Johnsen *et al*, 2005). Os HPAs presentes no petróleo normalmente apresentam substituintes alquilados, os quais são mais abundantes que os HPAs não substituídos. Dos hidrocarbonetos presentes no petróleo, os HPAs são os compostos que apresentam maior toxicidade ao meio ambiente. Os hidrocarbonetos de baixo peso molecular apresentam intenso efeito tóxico agudo, já que possuem uma elevada hidrofiliidade, alta volatilidade e consequentemente uma biodisponibilidade (GESAMP, 1993)

Os HPAs podem ser produzidos, basicamente, por: pirólise de matéria orgânica em altas temperaturas; diagênese de material orgânico sedimentar em temperaturas baixas ou moderadas; biossíntese direta por micro-organismos ou plantas (Neff, 1979).

Consideráveis quantidades de HPAs lançados ao meio marinho são originárias de fontes antropogênicas (Kennish, 1997). Dentre as quais, se destacam como principais fontes os efluentes industriais, lançamento de esgotos (pluviais e domésticos), incineração de lixo, derrames de óleo, produção de asfalto, creosoto e deposição atmosférica, através da queima de combustíveis fósseis (Clark, 1997). Porém, certas fontes naturais como a síntese biológica, erupções vulcânicas, queima de florestas, formação de combustíveis fósseis e a extrusão natural do solo,

também são responsáveis por quantidades significativas destes compostos (McElroy *et al*, 1989). A maioria destes HPAs que entram nos ambientes aquáticos permanece relativamente próxima às suas fontes, decrescendo substancialmente com a distância da origem. Desta forma, a maior parte dos HPAs encontrados nos ambientes aquáticos está localizada em rios, estuários e águas costeiras (Neff, 1979).

Segundo Culotta *et al* (2005) fontes diferentes de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HPAs) produzem padrões diferentes de ocorrência destes compostos, portanto as fontes de emissão de HPAs podem ser identificadas pelas relações entre estes. Zemo (2009) utilizou proporções de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos para atribuição de fontes de contaminação de sedimentos marinhos as quais haviam sido definidas em estudos prévios realizados por Yunker *et al* (2002) e Costa e Sauer (2005). Estas razões entre os diferentes HPAs para diagnósticos de fontes também foram exploradas por Fang *et al* (2007) para sedimentos de rios enquanto Wang *et al* (2014) e Tobiszewski e Namieśnik (2012) ampliaram seu uso para outras fontes. Estas relações também foram utilizadas por Zakaria *et al* (2005) para identificação de contaminação por HPAs provenientes de percolado em águas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Estratégia metodológica utilizada

A metodologia de investigação científica desenvolvida utilizou uma abordagem multiparamétrica visando ampliar a robustez da evidência de contaminação. Esta metodologia integrou três conjuntos de parâmetros: metais, isótopos estáveis e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, para a avaliação da fonte de poluição e do compartimento ambiental receptor desta poluição. A determinação de metais, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e razões de isótopos utilizou-se das técnicas analíticas:

- Espectrometria de Absorção Atômica (AAS);
- Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (XRF);
- Espectrometria de Massas de Alta Resolução com Plasma Indutivamente Acoplado (HR-ICPMS);
- Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (GC-MS);
- Espectrometria de Massas de Razão de Isótopos (IRMS).

Isto está de acordo com o fato de que, no tocante a evidências forenses, um aspecto que não pode ser negligenciado, como anteriormente mencionado, consiste na determinação da autoria que, no caso de crimes ambientais, pode ser atribuída, inclusive, à pessoa jurídica, com amparo constitucional. Esse é um fator sensível na ciência forense considerando-se que um resultado falso positivo ou falso negativo pode, muitas vezes, levar à libertação de culpados ou, ainda mais grave, à punição de inocentes. Além disso, todo o protocolo de coleta e análise de evidências a ser utilizado deve, necessariamente, ser conduzido na observância dos ditames da lei sob o risco de invalidar provas relevantes a serem utilizadas no processo criminal. Dessa forma, uma das estratégias comumente utilizadas na área forense consiste na utilização de métodos e/ou protocolos científicos diferenciados que possam, de forma complementar, conduzir aos mesmos resultados. Esses protocolos objetivam evitar deficiências pontuais inerentes a uma técnica específica – por exemplo: falta de sensibilidade, resolução espectral – e um direcionamento

na interpretação dos resultados, o que é indesejado em trabalhos acadêmicos e inadmissível quando se trata de prova técnica.

A metodologia a ser desenvolvida buscou associar as informações obtidas na literatura científica e normas de órgãos de normalização técnica para definição de uma metodologia, voltada para a produção de prova na área da perícia ambiental criminal. A análise dos parâmetros elegidos buscando a caracterização da assinatura química de uma possível fonte de contaminação e as concentrações destes parâmetros no sedimento, compartimento ambiental selecionado de acordo com os objetivos deste estudo pelas suas características de retenção de contaminantes, foram feitas com o intuito de subsidiar a sua consistência como prova da ocorrência de crime ambiental. Para isto, a abordagem multiparamétrica buscou a complementação e a redundância das informações trazidas pelos diferentes grupos de parâmetros analisados.

Foram também utilizadas as metodologias preconizadas por estudos de organismos internacionais (p. ex. EURACHEM e NORDTEST) e nacionais (ANA e CETESB) relacionadas à metrologia forense. Estas metodologias foram seguidas no planejamento experimental que incorporou ensaios replicados em um nível, apenas para a amostragem, e em dois níveis, para a amostragem e etapa analítica.

4.2 Caracterização da área de estudo e pontos de amostragem

A área de estudo localiza-se em uma região intensamente impactada onde estão presentes três principais fontes de contaminação: os efluentes industriais, principalmente associados à indústria coureiro-calçadista, os esgotos domésticos e percolado de aterro de resíduos industriais perigosos. Estas cargas de contaminantes são lançadas no Arroio Portão, um curso d'água afluente do Rio dos Sinos que recebe efluentes de diversas indústrias e esgotos dos municípios de Estância Velha e Portão. Em outubro de 2006, os despejos no Arroio Portão causaram a mortandade de 86 toneladas de peixes no Rio dos Sinos e originaram uma investigação criminal onde um aterro de Resíduos Industriais Perigosos foi apontado como o principal responsável devido ao lançamento de percolado sem tratamento no Arroio Portão. O aterro em questão recebia predominantemente

resíduos sólidos da indústria coureiro calçadista que consistiam, na maior parte, em refugos de couro curtido ao cromo (*wet-blue*).

A área de estudo compreende o trecho do arroio Portão relacionado com o suposto lançamento de percolado de um aterro de resíduos industriais perigosos e o trecho a montante até a área de nascente. O trecho selecionado está compreendido entre os pontos de coordenadas geográficas 29°38'20,7"S; 51°9'9,03"W (a montante) e 29°42'09,0"S; 51°12'57,6"W (a jusante). No segmento do Arroio Portão junto à área do referido aterro foram distribuídos pontos de coleta à montante e à jusante da área de lançamento para pesquisa de vestígios de percolado proveniente do aterro caracterizados pela sua assinatura química e/ou isotópica nos sedimentos.

O referido aterro ocupa uma área total aproximada de 35 ha, localizada entre um curso d'água sem denominação oficial ao oeste e o Arroio Portão ao leste (Figura 3). O relevo da área é ondulado com colinas de topo convexo, declives inferiores a 10% e altitudes em torno de 40m. O substrato litológico da área é composto por arenitos da Formação Pirambóia (Oliveira *et al*, 2008). O solo que ali se desenvolveu foi classificado como podzólico vermelho-amarelo e apresenta cobertura de alteração meteórica superior a 10m. Segundo Krieger (2000), quimicamente o solo é ácido, com saturação de bases baixa e pobre em nutrientes e matéria orgânica. Mineralogicamente o solo é formado por smectita, vermiculita, caolinita, quartzo, hematita e carbonato (Oliveira *et al*, 2008).

A topografia original da área foi alterada após 1990, influenciando no regime de águas subterrâneas (Krieger, 2000). Ainda segundo a autora, as áreas de recarga local do aquífero estão localizadas uma ao norte da área e outra ao sul, e o fluxo se dá no sentido dos Arroios Bonito e Portão (áreas de descarga de águas subterrâneas).

O Arroio Portão é um afluente da margem direita do Rio dos Sinos e drena uma área situada na porção oeste da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos. A Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos está situada na região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul, sendo delimitada ao leste pela Serra Geral, ao oeste e ao norte pela Bacia do Rio Caí e ao sul pela Bacia do Rio Gravataí. Estas bacias estão inseridas na Região Hidrográfica do Guaíba, que inclui a região metropolitana de Porto Alegre, e deságua na Laguna dos Patos (Haase, 2002).

Geomorfológicamente a Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos situa-se no Domínio Morfoestrutural das Bacias e Coberturas Sedimentares, Região da Depressão Central Gaúcha, Unidade Geomorfológica Depressão Rio Jacuí (IBGE, 1986).

A Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos possui uma área de 3.820km², correspondendo, com uma população aproximada de 975.000 habitantes, sendo que 90,6% ocupam as áreas urbanas e 9,4% estão nas áreas rurais. Esta bacia é delimitada, a leste, pela Serra Geral, e pela Bacia do Caí a oeste e a norte, e a sul pela Bacia do Rio Gravataí (COMITESINOS, 2006).

O trecho inferior, de Campo Bom até a foz no Delta do Jacuí é de grande concentração populacional e industrial, onde os principais arroios formadores drenam grandes centros urbanos como Estância Velha e Portão que são drenados pelo Arroio Portão (COMITESINOS, 2006).

A área de estudo está localizada no trecho inferior da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos o qual se apresenta densamente povoado e industrializado sendo que um dos trechos mais críticos relativo à degradação devido à contaminação por efluentes industriais está relacionado justamente à desembocadura do Arroio Portão.

Os pontos de amostragem de sedimento selecionados foram georreferenciados a partir do registro de sua localização espacial com o auxílio de aparelho receptor de sinais GPS e podem ser visualizados na Figura 3. O geoprocessamento dos dados espaciais e a produção de mapas foi feita com o programa QGIS, versão 2.8 – Wien (QGIS DEVELOPMENT TEAM, 2015).

No caso dos sedimentos, também foi efetuado um levantamento de dados relativos ao monitoramento da qualidade da água e dos sedimentos no Arroio Portão realizado pelos municípios de Portão e Estância Velha nos respectivos trechos do referido curso d'água integrantes dos seus limites geográficos. Esses dados incluem análises dos seguintes metais: alumínio (Al), bário (Ba), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), mercúrio (Hg) e zinco (Zn) realizadas pelo Laboratório do Centro de Tecnologia do Couro e do Calçado do SENAI (Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial). Foram avaliadas análises de resultados obtidos a partir de amostras coletadas em quatro campanhas de amostragem efetivadas em 2008, duas em 2009 e outras duas em 2010. O Ponto 7 foi incluído na campanha de 2009. A metodologia aplicada ao preparo das

amostras de sedimento foi adaptada do Standard Methods 21 (APHA, 2005). Os sedimentos foram digeridos com H_2SO_4 e HNO_3 em sistema aberto, a temperatura inferior a 60°C . A quantificação dos metais foi feita por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama (SM 3111 B 2005), Forno de Grafite (SM 3113 B 2005) e Vapor frio para Mercúrio (SM 3112 B 2005) (APHA, 2005). As coletas das amostras nas quais foram efetuadas as análises referidas anteriormente foram desenvolvidas pela equipe do SENAI e dos funcionários das Secretarias de Meio Ambiente dos municípios de Portão e Estância Velha.

Os sete pontos de coleta de sedimentos adotados na primeira campanha de amostragem deste trabalho eram correspondentes a alguns dos estabelecidos para o referido monitoramento.

O planejamento da amostragem de água e sedimentos foi baseado na norma NBR 9897 (ABNT, 1987) e no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos (CETESB, 2011).

4.3 Coleta e preparação inicial de amostras

4.3.1 Sedimento

Inicialmente, para o estudo piloto, foram definidos sete pontos de coleta de amostras de sedimento ao longo do curso do Arroio Portão. A distribuição espacial dos pontos de amostragem pode ser visualizada nas Figuras 3 e 4 (pontos C1-1 a C1-7). O Ponto C1-1 situa-se perto das nascentes do curso d'água. Nas proximidades deste ponto, em tese, não havia nenhuma fonte significativa de poluição; portanto, este ponto foi admitido como ponto de referência para níveis de base. Os pontos C1-2 a C1-7 são distribuídos a jusante do segmento de curso de água onde estão as principais fontes de poluição. Nestas amostras, razões de isótopos de carbono e nitrogênio foram determinadas por IRMS bem como foram analisados os metais Cr, Cu, Pb e Zn por espectrometria de absorção atômica.

Na segunda campanha de amostragem realizada foi feita coleta de amostras em nove pontos. Um destes sítios de amostragem (Ponto C2-1) estava localizado nas imediações do ponto C1-1 da campanha anterior, os pontos C2-A,

C2-B e C2-C também se localizavam a montante do aterro, porém a jusante de outras fontes de poluição, os pontos C2-D, C2-E e C2-F localizavam-se nas imediações do aterro e os pontos C2-G e C2-H em outro curso d'água localizado ao sul do aterro que também poderia ser afetado por descartes do aterro (Figuras 3 e 5, pontos C2-A a C2-H; Figura 6). Foram realizados ensaios de determinação de metais por XRF e de HPAs nas amostras desta campanha.

Na terceira campanha foi incorporado o design experimental para permitir a realização de ensaio replicado de pelo menos um nível para a estimativa de incerteza de amostragem. Para isso foram definidos oito pontos de coleta (C3-1 a C3-8, Figura 7), que é o mínimo preconizado pelos protocolos internacionais que tratam do tema (Ramsey e Ellison, 2007). Dois destes pontos foram posicionados à montante das saídas do escoamento pluvial do referido aterro, sendo um destes na nascente do curso d'água, em região à montante daquela onde situava-se o Ponto 1 das campanhas anteriores, e outros seis a jusante (Figuras 7 a 10). A modificação da localização do Ponto 1, que seria o ponto de referência, sem o impacto de lançamento de esgotos e efluentes industriais, foi feita em função de indícios de impacto na qualidade dos sedimentos possivelmente relativo à criação extensiva de gado nas imediações do local selecionado nas duas primeiras campanhas de amostragem. Em cada ponto foram coletados cerca de 2 kg de sedimento, em duplicata. Após a coleta, as amostras foram pré-homogeneizadas e fracionadas, separando cerca de uma quarta parte do volume e acondicionando em recipientes de polietileno previamente limpos de acordo com a metodologia para limpeza de frascos para análises de metais descrita em CETESB (2011). O restante da amostra foi armazenado em bandejas de alumínio, com interposição de selo de alumínio entre a amostra e a tampa para evitar a contaminação, limpos de acordo com a metodologia para limpeza de frascos para análises de compostos orgânicos descrita em CETESB (2011). As amostras coletadas foram mantidas em refrigeração durante o transporte e então armazenadas a aproximadamente -18°C.

FIGURA 3 - Localização da área de estudo e distribuição espacial dos pontos de coleta destacando as três diferentes campanhas de amostragem.

FIGURA 4 – Mapa da área de estudo mostrando os pontos de coleta da primeira campanha de amostragem e a localização do Aterro de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP).

FIGURA 5 - Mapa da área de estudo mostrando os pontos de coleta da segunda campanha de amostragem e a localização do Aterro de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP).

FIGURA 6 – Coleta de amostra de sedimento no Arroio Portão em 18-04-2013 e marcação de ponto para georreferenciamento com aparelho receptor de sinais GPS.

FIGURA 7 – Distribuição espacial dos pontos de coleta da terceira campanha de amostragem evidenciando, no mapa da porção superior da Figura, a modificação da localização do Ponto 1 (nascente) na terceira campanha de amostragem com relação às demais.

FIGURA 8- Detalhe da área de estudo mostrando os pontos de coleta da terceira campanha situados nas imediações do aterro de resíduos industriais perigosos (ARIP).

FIGURA 9 – Coleta de amostra de sedimento junto à nascente do Arroio Portão (Ponto C3-1) na terceira campanha de amostragem.

Nos pontos de coleta de sedimentos, foi feita medição de temperatura, condutividade elétrica, pH, potencial de oxidação-redução, oxigênio dissolvido e sólidos totais dissolvidos na água com a sonda multiparâmetros para monitoramento da qualidade de águas, marca Horiba, modelo U-52/10 adquirida com recursos do projeto submetido ao CNPq.

FIGURA 10 – Utilização da sonda multiparâmetro na coleta de amostra de sedimento no Arroio Portão (Ponto C3-2) na terceira campanha de amostragem.

4.3.2 Percolado

As amostras de percolado foram coletadas nas lagoas de contenção de percolado existentes nas instalações do aterro de resíduos industriais perigosos, em duplicata, em cada uma das oito lagoas, totalizando dezesseis amostras (Figura 11). Nos pontos de coleta de percolado, foi feita medição de temperatura, condutividade elétrica, pH, potencial de oxidação-redução, oxigênio dissolvido e

sólidos totais dissolvidos na água com a sonda multiparâmetros para monitoramento da qualidade de águas, marca Horiba, modelo U-52/10 (Figura 12).

FIGURA 11 – Mapa da área de estudo mostrando os pontos de coleta de percolado nas respectivas lagoas de contenção e os pontos de coleta de sedimentos junto ao aterro.

FIGURA 12 – Coleta de percolado de Aterro de Resíduos Industriais Perigosos em lagoa de contenção (Ponto 7).

4.4 Análises

As análises que integram este trabalho estão divididas basicamente em três grupos:

- metais,
- orgânicos
- razões isotópicas de elementos leves.

Dadas as diferentes necessidades de metodologias e equipamentos para realização dessas análises foram buscadas parcerias com outras instituições para viabilizar a sua execução. A seguir estão descritas as análises realizadas e as respectivas instituições parceiras:

- as análises de razões de isótopos de C e N nas amostras de sedimento da primeira campanha de amostragem foram desenvolvidas no Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA/ESALQ/USP com a colaboração do Prof. Dr. Luiz Antônio Martinelli;

- as análises de razões de isótopos de C e N nas amostras de sedimento da segunda e terceira campanhas foram feitas no Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/ESALQ/USP com a colaboração do Prof. Dr. Albertino Bendassoli;
- as análises de razão de isótopos de C e N nas amostras de percolado foram realizadas no Centro de Isótopos Estáveis (CIE) do Instituto de Biociências (IB) da Unesp, *Campus* de Botucatu;
- as análises de razão de isótopos do carbono inorgânico dissolvido ($\delta^{13}\text{C-DIC}$) no percolado, foram feitas no Laboratório do Instituto do Petróleo e dos Recursos Renováveis da PUC-RS;
- as análises de compostos orgânicos foram desenvolvidas no Laboratório de Química Orgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com a colaboração da Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Ruaro Peralba;
- as análises de metais por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) e/ou Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) foram realizadas no Laboratório de Caracterização Química e Isotópica do IPEN/CNEN-SP/USP;
- as análises de metais por Fluorescência de Raios X por dispersão de comprimento de onda foram feitas no Laboratório de Fluorescência de Raios X/CQMA/IPEN/CNEN-SP/USP, com a colaboração do Prof. Dr. Marcos Scapin.

4.4.1 Sedimento

4.4.1.1 Granulometria

Uma fração de cerca de 70 gramas de cada uma das dezesseis amostras de sedimento coletadas na terceira campanha de amostragem, secas em estufa a 60°C até estabilização da massa, foi submetida a uma análise de composição granulométrica no Laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências da UFRGS. Esta análise utilizou o método da peneiração utilizando-

se um jogo de peneiras metálicas com intervalo inteiro segundo Wentworth (1922) e Krumbein (1934). Na escala proposta por Wentworth, argilas (clay) são as partículas cuja dimensão é inferior a 1/256mm (0,0039mm), silte (silt) corresponde ao conjunto de partículas cujas dimensões se encontram entre esta dimensão e 1/16mm (0,0625mm), as partículas de areia (sand) têm entre 1/16mm e 1mm, os grânulos (granules) variam entre 1 e 4mm, os seixos (pebbles) entre 4 e 64mm, e os blocos (pebbles) têm mais de 64mm.

Para os sedimentos finos, argila e silte, foi utilizado o Método da Pipetagem (Análise Descontínua por Sedimentação) baseado na Lei de Stokes. Neste método determina-se a quantidade de material fino existente nas frações dimensionais silte e argila de acordo com as velocidades de sedimentação de cada uma dessas frações, delas retirando alíquotas por pipetagem.

4.4.1.2 Metais

As amostras de sedimento coletadas para a determinação de metais que estavam congeladas foram retiradas do freezer, colocadas em copos de Béquer de 1L previamente limpos de acordo com a metodologia para limpeza de frascos para análises de metais descrita em CETESB (2011) e secas em estufa a uma temperatura entre 40 e 60°C até a estabilização de sua massa.

O conteúdo de cada um dos copos de Béquer era então colocado em graal de porcelana previamente limpo com a seguinte sequência de lavagens: molho de 2min com solução de detergente Extran alcalino, enxágue abundante, enxágue com água purificada, molho com solução de HNO₃ grau de pureza para análise por cerca de cinco minutos, colocação em estufa a pelo menos 40°C por cerca de 20min. Este procedimento foi utilizado em todos os objetos e superfícies que tinham contato com a amostra. Em seguida, cada amostra era homogeneizada. Após, a amostra era triturada grosseiramente com o pistilo e peneirada com peneira metálica de 2mm de malha para remoção de resíduos maiores como pedregulhos e outros materiais, transferida novamente para o graal e triturada até sua homogeneização máxima. Em seguida, a amostra era peneirada em peneira de náilon, com malha de 62µm e, então, transferida para um copo de Béquer de volume apropriado o qual era tampado com filme plástico e colocada em dessecador.

A fração <63µm dos sedimentos foi utilizada por ser considerada a fase do sedimento mais quimicamente ativa (Ackermann, 1980). Esta fração representa a porção mais móvel dos sedimentos dentro dos sistemas lóticos e, por isso, possui grande importância do ponto de vista ambiental.

As amostras do extrato solubilizado de sedimento obtido por digestão ácida da fração <63µm, seguindo o método EPA 3051, foram analisadas por espectrometria de absorção atômica com o espectrômetro de absorção atômica marca Varian (modelo-Spectra AA-220-Fast Sequencial) para a determinação dos elementos Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn conforme metodologia descrita em Hortellani (2008). A validação do método foi feita por meio da análise de materiais de referência certificados (CRM) *Buffalo River Sediment* em triplicata. A digestão ácida foi feita com a adição de 9 mL de HNO₃ *sub-boiling* e 3 mL de HCl *sub-boiling* a uma massa de 0,5 a 1,0g de amostra ou CRM em tubos de teflon Xpress. A digestão foi feita em um sistema de digestão por micro-ondas modelo Mars 6 (CEM Corporation) a uma potência de 850-1800 com rampa de 5:30 minutos até um patamar de 4:30 minutos a 175°C. Após o resfriamento, o conteúdo dos tubos era transferido para um tubo de centrífuga de 50mL e avolumado a 40g com água ultrapura (Milli-Q®) com uma resistividade de 18 MΩ cm a 25 °C. A análise era feita na solução sobrenadante, após a decantação dos resíduos no tubo. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Química e Isotópica do IPEN/CNEN-SP/USP. Os ensaios foram feitos em duplicata para estimativa de incerteza com base em ensaio replicado em dois níveis, com leituras em triplicata.

Foram realizadas também, em amostras da fração <63µm e no sedimento seco e homogeneizado, análises semiquantitativas de metais por Fluorescência de Raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF) no Laboratório de Fluorescência de Raios X/CQMA/IPEN/CNEN-SP/USP. Para a realização das análises, uma porção da amostra entre 100 a 500mg é acondicionada em um cilindro adicionando-se entre 2 e 3g de ácido bórico a mesma. Esses materiais são compactados sob pressão de 5 t (100MpA) por 1 minuto, obtendo-se uma pastilha prensada de 20 mm de diâmetro. A pastilha prensada era submetida à análise para determinação dos elementos Si, Al, K, Fe, Ti, Ca, Mg, Na, P, S, Mn, Cr, Zr, Cu, Ni, Zn, Rb, Sr, Pb, Nb, As, Cl em espectrômetro de fluorescência de raios X da Rigaku, modelo RIX 3000. Os resultados referem-se à média e o desvio padrão estimados para um nível de confiança de 95%

4.4.1.3 Compostos orgânicos

As amostras de sedimento coletadas para a determinação de compostos orgânicos que estavam congeladas foram retiradas do freezer e liofilizadas nos recipientes de alumínio em que se encontravam por pelo menos 90 horas ou até o vácuo ter atingido seu nível máximo, que se situa na faixa de 200 μ Hg e 80 μ Hg, em liofilizador de bancada modelo LS3000, marca Terroni (Figura 13).

FIGURA 13 – Equipamento utilizado para a liofilização das amostras de sedimento em operação.

O conteúdo de cada uma das embalagens de alumínio era então colocado em gral previamente limpo com a seguinte sequência de lavagens: molho de 2min com detergente enzimático a 5% (v/v), enxágue abundante, enxágue com água purificada, colocação em estufa a pelo menos 40°C por cerca de 20min, limpeza com acetona seguida de limpeza com hexano. Este procedimento foi utilizado em todos os objetos e superfícies que tinham contato com a amostra. Em seguida, cada amostra era homogeneizada misturando com espátula de inox, tendo sido separado cerca de 60g para as análises de granulometria. Após, a amostra era triturada grosseiramente com o pistilo e peneirada com peneira metálica de 2mm de malha para remoção de resíduos maiores como pedregulhos e outros materiais e transferido novamente para o gral e triturada até sua homogeneização máxima. Após estes processos, a amostra era peneirada em peneira metálica, com malha de 62 μ m e, então, transferida para um copo de Béquer de volume apropriado

o qual era tampado com folha de alumínio previamente descontaminada e colocada em dessecador revestido com papel alumínio para evitar a exposição à luz solar. Desta amostra foram separadas 5g da fração de finos homogeneizada para análise de Carbono Orgânico Total e 1g da fração de finos homogeneizada para análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$.

A extração com solventes das amostras foi efetuada com uma mistura 1:1 de acetona grau pesticida e hexano grau pesticida, de acordo com o método EPA 3541 utilizando-se o equipamento de extração automática SOXTEC©2050 *Automatic System*. Foram adicionados cerca de 10g de amostra da fração fina do sedimento no cartucho de extração de celulose de 33X80mm, tendo sido duplicada uma das amostras ao longo do processo de extração para obter uma duplicata de matriz e adicionado cerca de 10g de sulfato de sódio previamente calcinado em um cartucho para obter um branco de método, bem como extraído em duplicata o Material de Referência Certificado (CRM104 SUPELCO).

O peso seco das amostras, foi determinado separando cerca de 2g de material e colocando em estufa a 105°C por pelo menos 12h (EPA 3541). Posteriormente as amostras foram colocadas em dessecador até estabilizar a temperatura e, então, pesadas novamente. O peso seco percentual foi calculado conforme a equação abaixo:

$$\text{peso seco (\%)} = \frac{\text{amostra seca (g)}}{\text{amostra inicial (g)}} \cdot 100$$

Cada amostra foi fortificada (em capela de exaustão) adicionando-se 25µL de solução de 20 µg/mL do padrão p-terfenil deuterado como padrão subrogado. O preparo desta solução foi feito diluindo 1mL da solução de padrões contendo 2000 µg/mL de cada um dos compostos anteriormente mencionados em 100mL de acetona grau pesticida em um balão volumétrico. Esta solução foi armazenada em freezer (Environment Canada, 2011).

A extração foi realizada com uma mistura 1:1 (v/v) de acetona e hexano de acordo com o método EPA 3541 (USEPA, 1994). Foram adicionados 40mL de acetona grau pesticida e 40mL de Hexano grau pesticida nos copos de extração de vidro do Equipamento SOXTEC©2050 *Automatic System* (em capela de exaustão) previamente tarados com duas a três esferas de vidro. As extrações foram feitas em quatro etapas tendo sido reservado um cartucho sem adição de amostra para análise como “branco de extração” e duplicada uma amostra em cada etapa.

O equipamento SOXTEC (Figura 14) foi programado de acordo com o método da USEPA para 60min de ebulição com imersão dos cartuchos no solvente, seguido de 60min de gotejamento de solvente. Após o término do processo, os copos contendo o extrato foram cobertos com folha de papel alumínio previamente calcinada e rotaevaporados até atingir o volume aproximado de 1 a 2mL.

FIGURA 14 – Equipamento SOXTEC®2050 utilizado para a extração dos analitos orgânicos das amostras de sedimento em operação.

O *cleanup* dos extratos foi feito inicialmente com passagem por coluna de cobre ativado para a remoção do enxofre elementar. Foram colocadas em um Béquer 5 g de cobre granular marca Leco e adicionado HCl até cobrir todo o cobre. A mistura foi agitada com bastão de vidro e então o ácido foi retirado e efetuadas duas lavagens com acetona P.A. seguida de lavagem com metanol P.A. e, então, de lavagem com hexano. Após as lavagens, o cobre foi adicionado a uma coluna de vidro na qual foi feita mais uma lavagem com hexano e adicionado o extrato deixando o mesmo reagir por cerca de 5 minutos com o cobre antes de eluir com 20 ml de hexano. O volume do eluato foi reduzido a cerca de 1 a 2ml com rotaevaporador antes da aplicação na coluna de adsorção de sílica/alumina.

A separação da fração dos aromáticos foi feita por meio de cromatografia líquida preparativa. Foram preparadas colunas de sílica/alumina de acordo com o método da UNEP modificado (UNEP, 1992). A sílica gel utilizada foi inicialmente ativada em estufa a 130°C por pelo menos 12h e então ativada com a adição de 5% de água ultrapura Milli-Q®, agitação e após, foi mantida em dessecador por

pelo menos 12h antes de seu uso. A alumina também foi previamente ativada em mufla a 450°C por pelo menos 12h e então desativada com a adição de 2% de água Milli-Q seguida de agitação e repouso por pelo menos 12h. O sulfato de sódio foi seco em mufla a 450°C por pelo menos 12h. Todos os adsorventes foram mantidos em dessecador até o preparo das colunas. As colunas de 10mm de diâmetro foram preparadas colocando-se um chumaço de lã de vidro previamente extraída na base, enchendo a mesma até a metade com hexano grau pesticida e adicionando-se uma mistura pastosa com 7g de sílica gel e hexano, com a válvula aberta, para eliminar um pouco do hexano e remover bolhas de ar. Após, era adicionada a mistura de alumina com hexano e, no topo desta, cerca de 1 g de sulfato de sódio. O extrato era adicionado no topo da coluna adicionando-se 20mL de hexano para eluição da fração alifática e, após, a segunda fração (HPAs) era eluída com uma solução a 20% de diclorometano em hexano (4mL de DCM em 16mL de hexano). Os eluatos tiveram seu volume reduzido a 1 a 2 mL com rotaevaporador e foram adicionados a *vials* para injeção em cromatógrafo com septos de teflon. Os volumes dos extratos foram reduzidos com fluxo de N₂ a menos de 0,5 mL, e então era adicionado 25 µL de solução de 20 µg/L de padrão de HPAs deuterados (Supelco 4-8902 contendo Acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12) como padrão interno. Os volumes dos extratos foram avolumados a 0,5 mL com hexano grau pesticida e, finalmente, cada extrato foi injetado em um sistema cromatográfico (CG-MS) em duplicata.

Foram feitas determinações dos compostos orgânicos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) selecionando-se dentre estes últimos os dezesseis definidos como prioritários pela EPA (*Environmental Protection Agency*) que são: acenafteno, benzo (g,h,i)perileno, fluoreno, fenantreno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, acenaftaleno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, fluoranteno, naftaleno e pireno por meio de padronização interna.

A fração de HPAs foi analisada em cromatógrafo a gás (modelo 6890) com detector de massas (modelo 5975C), da Agilent, equipado com coluna HP5-MS (60m x 0,25mm x 25 µm), injetor automático e gás Hélio (99,999%) como gás de arraste. As condições de análise foram: 1 µL de injeção no modo *splitless*; forno com T_{inicial} de 40°C por 1 min, seguido de taxa de aquecimento de 4°C min⁻¹ até 290°C com isoterma de 30 min, e modo de monitoramento seletivo de íons (SIM)

no detector. Estas análises foram realizadas de acordo com o método EPA 8270 (USEPA, 2007) no Laboratório de Química Orgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

4.4.1.4 Isótopos estáveis

As análises de razão de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) na fração $<63\mu\text{m}$ das amostras de sedimento foram feitas com equipamento de combustão acoplado ao Espectrômetro de Massas de Razão Isotópica Finnigan MAT Delta-S. A razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ é reportada em relação ao padrão VPBD em unidades de $\delta^{13}\text{C}$ per mil (‰), por convenção. A precisão da análise é de 0,3‰. A razão $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ é reportada com relação ao ar atmosférico em unidades de $\delta^{15}\text{N}$ per mil (‰) e a precisão desta análise é de 0,5‰. As análises das amostras da primeira campanha de amostragem foram realizadas no Laboratório de Ecologia Isotópica do CENA/ESALQ/USP com a colaboração do Prof. Dr. Luiz Antônio Martinelli e aquelas da segunda e terceira campanhas de amostragem no Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/ESALQ/USP com a colaboração do Prof. Dr. Albertino Bendassoli.

4.4.1.5 Carbono Orgânico Total

A determinação do Carbono Orgânico Total (COT) foi feita na fração fina dos sedimentos ($<63\mu\text{m}$) utilizando o aparelho WR-12 da marca LECO do Laboratório de Geoquímica Orgânica do Instituto de Geociências da UFRGS. A matéria orgânica por combustão, é convertida a CO_2 sendo este analisado por detector de condutividade térmica calibrado.

Uma massa de cerca de 0,25 g de cada amostra foi pesada em cadinho de porcelana e, após, adicionada solução de HCl para remoção de carbonatos. As amostras foram lavadas com água ultrapura (Milli-Q®) e colocadas em capela para secar antes de serem colocadas no equipamento.

O COT obtido é expresso em % da massa de C determinada em relação a massa inicial da amostra.

4.4.2 Percolado

Além das análises dos parâmetros em estudo foram efetuadas medidas de parâmetros auxiliares como pH, condutividade elétrica, temperatura, carbono total nas amostras de percolado coletadas. As medidas de pH, condutividade elétrica, temperatura, potencial de oxidação-redução e sólidos totais dissolvidos foram feitas com a sonda multiparâmetros para monitoramento da qualidade de águas, marca Horiba, modelo U-52/10.

4.4.2.1 Metais

As amostras de percolado foram submetidas à digestão ácida com base no método EPA 3015 e os extratos resultantes decantados foram analisados por espectrometria de absorção atômica para a determinação dos elementos Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn.

A digestão ácida foi feita com a adição de 3 mL de HNO₃ *sub-boiling* e 1 mL of HCl *sub-boiling* a uma massa de aproximadamente 20g de amostra líquida de percolado, previamente homogeneizada por agitação manual, em tubos de PTFE Xpress. A digestão foi feita, utilizando o procedimento EPA-3015 modificado, em um sistema de digestão por micro-ondas modelo Mars 6 (CEM Corporation) usando a tecnologia *One-touch*, que determina automaticamente todos os parâmetros, ajustando a potência entre 1030-1800. Foi configurada uma rampa de 20 minutos até atingir o patamar de temperatura de 120°C, permanecendo nessa temperatura por mais 5 minutos. Após o resfriamento, o conteúdo do tubo Xpress era transferido para um tubo de centrifuga de 50mL e avolumado até 30g com água ultrapura (Milli-Q®) com uma resistividade de 18 MΩ cm a 25 °C. A análise de metais foi feita na solução sobrenadante, após a decantação dos resíduos no tubo. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Química e Isotópica do IPEN/CNEN-SP/USP. Estas análises foram feitas em duplicata para estimativa de incerteza com base em ensaio replicado em dois níveis, com leituras em triplicata.

4.4.2.2 Isótopos estáveis

As análises de razão de isótopos de carbono nas amostras de percolado foram realizadas na amostra bruta, não filtrada, para $\delta^{13}\text{C}$ total e $\delta^{15}\text{N}$ total e, na alíquota filtrada, para determinação de razão de isótopos de carbono inorgânico dissolvido ($\delta^{13}\text{C}$ -CID) utilizando o sistema *GasBench* onde o CO_2 é extraído do carbonato dissolvido na água. As análises de $\delta^{13}\text{C}$ total e $\delta^{15}\text{N}$ total foram realizadas pelo Laboratório de Isótopos Estáveis da UNESP Botucatu com a colaboração do Prof. Carlos Ducatti. As análises de ($\delta^{13}\text{C}$ -CID) foram feitas no Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Naturais e Armazenamento de Carbono da PUC-RS.

4.4.2.2.1 Razão isotópica de C e N na amostra bruta

Cerca de 30 mL de cada amostra de percolado foi colocado em um Béquer de 50 mL e evaporado em capela até atingir um volume aproximado de 2 mL. As amostras concentradas foram acondicionadas em tubos Eppendorf de 2 mL e lacradas com Parafilm®. Estas amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Isótopos Estáveis da UNESP Botucatu onde foram secas em estufa de ventilação forçada (Marconi – MA 035, Piracicaba, Brasil), à temperatura de 50°C por um período de 48 horas. Aproximadamente 150 - 170 µg de cada amostra foram utilizados para análise da razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e aproximadamente 1200 - 1300 µg de chorume para a medida da razão isotópica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$. Após a secagem, cada amostra foi pulverizada a nível de talco ($\leq 250\mu\text{m}$) em moinho criogênico a base de nitrogênio líquido (-196°C), evitando-se contaminação cruzada. As amostras foram pesadas dentro de cápsulas de estanho e introduzidas por meio de amostrador automático no analisador elementar (EA 1108 – CHN – Fisons Instruments, Rodano, Itália) onde, em presença de oxigênio (O_2) e óxido de cobre (CuO) a amostra foi queimada quantitativamente para a obtenção de CO_2 e NO_x ; este último era, então, reduzido a N_2 na presença de cobre. Os gases formados foram separados em coluna cromatográfica gasosa e analisados no espectrômetro de massas de razões isotópicas (Delta S – Finnigan MAT, Bremen, Alemanha).

Os valores das razões isotópicas foram expressos em delta per mil ($\delta\text{‰}$) relativos aos padrões internacionais *PeeDee Belemnite* (PDB) para o ^{13}C e, nitrogênio do ar atmosférico para ^{15}N , de acordo com a seguinte equação geral:

$$\delta\text{‰} (\text{amostra, padrão}) = [(R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}) / R_{\text{padrão}}] \times 1000(1)$$

onde R representa a razão entre o isótopo menos abundante e o mais abundante, em particular $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$. Cada amostra foi analisada duas vezes para a obtenção dos valores médios; as medidas foram repetidas quando o desvio padrão era superior que 0,2‰ para $\delta\text{‰}^{13}\text{C}$ e 0,4‰ para $\delta\text{‰}^{15}\text{N}$.

A análise foi efetuada no espectrômetro de massa de baixa resolução (IRMS/EA), no Centro de Isótopos Estáveis Ambientais do Instituto de Biociências/Unesp/Botucatu.

O carbono presente na matriz é convertido em dióxido de carbono, com o uso de cápsula de estanho a temperatura de 1050°C, no Analisador Elementar acoplado ao espectrômetro de massa.

No IRMS/EA o dióxido de carbono é ionizado por impacto de elétrons com energia da ordem de 70 eV e resolvido para as massas/cargas: 44 ($^{12}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{16}\text{O}^+$); 45 ($^{13}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{16}\text{O}^+$; $^{12}\text{C} \ ^{17}\text{O} \ ^{16}\text{O}^+$); 46 ($^{12}\text{C} \ ^{18}\text{O} \ ^{16}\text{O}^+$). A razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ foi analisada a partir da combinação das relações das massas 45/44; 46/44 e corrigida a contribuição de ^{17}O na massa 45.

A razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ da amostra é mensurada comparativamente com a razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ do padrão internacional PDB (Fóssil *Belemnitella americana* da formação cretácea Pee Dee do Sul da Carolina/USA).

A comparação relativa entre a amostra e padrão expressa-se na terminologia isotópica como enriquecimento relativo ou delta per mil, mensurada pela expressão:

$$\delta\text{‰} \ ^{13}\text{C} = [(R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}}) - 1] \cdot 10^3,$$

na qual, R é a razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ da amostra e padrão, respectivamente e $\delta\text{‰} \ ^{13}\text{C}$ é o enriquecimento relativo (delta per mil) da amostra relativa ao padrão PDB^(3;4).

4.4.2.2.2 Razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ do carbono inorgânico dissolvido ($\delta^{13}\text{C}_{\text{-CID}}$)

As amostras de percolado foram agitadas manualmente após serem descongeladas em capela de exaustão e um volume de cerca de 10 mL foi extraído

com uma seringa com capacidade para 10 mL. A esta seringa foi acoplado um filtro de Politetrafluoretileno (PTFE) de 0,45 µm, de 25 mm de diâmetro e a este a agulha da seringa. O chorume foi introduzido perfurando-se com a agulha a tampa de borracha, lacrada com lacre de alumínio, de um frasco de vidro de 30 mL ao qual havia sido adicionado cerca de 1 g de P₂O₅ e cinco gotas de cloreto de benzalcônio (Zephiran®) para suprimir a atividade microbiana.

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ do CO₂ do *headspace* do frasco foram determinados utilizando-se um cromatógrafo gasoso da Thermo Fisher Scientific acoplado a um espectrômetro de massa de razão isotópica Thermo Scientific, modelo DELTA V Plus, por meio de uma interface Thermo GC IsoLink e Conflo IV (Thermo Fisher Scientific). Para análise, 25 µL de amostra foi injetado em modo de divisão (split 01:20) a 70°C, utilizando seringas herméticas (Hamilton). O cromatógrafo gasoso foi equipado com uma coluna capilar CarboxenTM1006 Plot (espessura de película de 30 m e 0,32 mm) e o seguinte programa de temperatura de forno usado: temperatura inicial de 70° C por 4 min; rampa para 150° C a 20° C. min⁻¹ e retenção por 3 min. A temperatura do reator de combustão (Ni/CuO/Pt) foi de 900° C e a H₂O gerado na interface de combustão foi removida pela passagem dos produtos da combustão através de um tubo de Nafion® (polímero fluorado). Ele atua como uma membrana semipermeável, através da qual a água passa livremente enquanto todos os outros produtos de combustão são mantidos no fluxo do gás de arraste. O Hélio foi usado como gás de arraste a uma taxa constante de 1,5 mL/min.

Todos os valores de $\delta^{13}\text{C}$ são relatados em relação a uma referência de CO₂ de composição isotópica de carbono conhecidos ($\delta^{13}\text{C} = -32.82 \pm 0.25\text{‰}$) que foi introduzida diretamente na fonte de íons em três pulsos, no início de cada execução. O gás de referência foi calibrado na escala *Vienna Pee Dee Belemnite* (VPDB) (Coplen, 2006). Cada medida foi realizada pelo menos em triplicata. Os dados isotópicos são relatados usando a notação de delta com variações de ¹³C/¹²C em relação ao padrão internacional VPDB como segue:

$$\delta^{13}\text{C} = (R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}} - 1) * 1000$$
 onde R é a relação isotópica da razão isotópica ¹³C/¹²C medida na amostra e do padrão, respectivamente, e as diferenças na razão entre o padrão e a amostra são reportadas em partes por mil ou per mil (‰).

4.4.2.3 Compostos orgânicos

As amostras de percolado foram agitadas vigorosamente manualmente após serem descongeladas em capela de exaustão e um volume de 500 mL foi medido em uma proveta de vidro de 1000 mL para a realização de extração líquido/líquido com funil de separação seguindo metodologia EPA 3510C (USEPA, 1996) adaptada e SPO ID PAH, versão 2.6 Environment Canada adaptado conforme segue.

As amostras foram fortificadas adicionando 25 µL de solução de 20 µg/mL de p-terfenil deuterado como padrão sub-rogado. As amostras fortificadas foram transferidas, então, para um funil de separação de 1000mL e foi adicionado 100mL de diclorometano (MeCl₂) grau pesticida. Cerca de metade do volume do solvente era utilizado para lavar a proveta removendo os resíduos da amostra. A mistura era agitada com movimentos circulares, com a tampa do funil virada para baixo, por seis minutos, abrindo-se a válvula da porção inferior do funil periodicamente para retirar o excesso de vapor. Após, o extrato era drenado e adicionava-se mais 100mL de diclorometano ao funil de separação, repetindo o processo anteriormente escrito.

O *cleanup* dos extratos foi feito inicialmente com passagem por coluna de cobre ativado para a remoção do enxofre elementar. Foram colocadas em um Béquer 5 g de cobre granular marca Leco e adicionado HCl até cobrir todo o cobre. A mistura foi agitada com bastão de vidro e então o ácido foi retirado e efetuadas duas lavagens com acetona P.A. seguida de lavagem com metanol P.A. e, então, de lavagem com hexano. Após as lavagens, o cobre foi adicionado a uma coluna de vidro na qual foi feita mais uma lavagem com hexano e adicionado o extrato deixando o mesmo reagir por cerca de 5 minutos com o cobre antes de eluir com 20 ml de hexano. O volume do eluato foi reduzido a cerca de 1 a 2ml com rotaevaporador antes da aplicação na coluna de adsorção de sílica/alumina.

A separação da fração dos aromáticos foi feita por meio de cromatografia líquida preparativa. Foram preparadas colunas de sílica/alumina de acordo com o método da UNEP modificado (UNEP, 1992). A sílica gel utilizada foi inicialmente ativada em estufa a 130°C por pelo menos 12h e então ativada com a adição de 5% de água Milli-Q®, agitação e após, foi mantida em dessecador por pelo menos 12h antes de seu uso. A alumina também foi previamente ativada em mufla a 450°C

por pelo menos 12h e então desativada com a adição de 2% de água Milli-Q® seguida de agitação e repouso por pelo menos 12h. O sulfato de sódio foi seco em mufla a 450°C por pelo menos 12h. Todos os adsorventes foram mantidos em dessecador até o preparo das colunas. As colunas de 10mm de diâmetro foram preparadas colocando-se um chumaço de lã de vidro previamente extraída na base, enchendo a mesma até a metade com hexano grau pesticida e adicionando-se uma mistura pastosa com 7g de sílica gel e hexano com a válvula aberta para eliminar um pouco do hexano e remover bolhas de ar. Após, foi adicionada a mistura de alumina com hexano e, no topo desta, cerca de 1g de sulfato de sódio. O extrato era adicionado no topo da coluna adicionando-se 20mL de hexano para eluição da fração alifática e, após, a segunda fração (HPAs) era eluída com uma solução a 20% de diclorometano em hexano (4mL de DCM em 16mL de hexano). Os eluatos tiveram seu volume reduzido a 1 a 2mL com rotaevaporador e foram adicionados a *vials* para injeção em cromatógrafo com septos de teflon. Os volumes dos extratos foram reduzidos com fluxo de N₂ a menos de 0,5 mL, foi adicionado 25µL de solução de 20ppm de padrão de HPAs deuterados (Supelco 4-8902 contendo Acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12) como padrão interno e uniformizados os volumes dos extratos com hexano grau pesticida a 0,5mL e, finalmente, cada extrato foi injetado em um sistema cromatográfico (CG-MS) em duplicata.

Foram feitas determinações dos compostos orgânicos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) selecionando-se dentre estes últimos os dezesseis definidos como prioritários pela EPA (*Environmental Protection Agency*) que são: acenafteno, benzo (g,h,i)perileno, fluoreno, fenantreno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, acenaftaleno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, fluoranteno, naftaleno e pireno.

A fração de HPAs foi analisada em cromatógrafo a gás (modelo 6890) com detector de massas (modelo 5975C), da Agilent, equipado com coluna HP5-MS (60m x 0,25mm x 25 µm), injetor automático e gás Hélio (99,999%) como gás de arraste. As condições de análise foram: 1 µL de injeção no modo splitless; forno com T_{inicial} de 40°C por 1 min, seguido de taxa de aquecimento de 4°C min⁻¹ até 290°C com isoterma de 30 min, e modo de monitoramento seletivo de íons (SIM)

no detector. Estas análises foram realizadas de acordo com o método EPA 8270 (USEPA, 2007).

A análise quantitativa dos HPA foi realizada por meio do método de padronização interna utilizando uma mistura dos 16 HPAs (acenafteno, benzo (g,h,i)perileno, fluoreno, fenantreno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, acenaftaleno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, fluoranteno, naftaleno e pireno) fornecida pela SUPELCO (CRM48905) e, como padrões internos, a mistura de padrões deuterados acenafteno-d10, criseno-d12, naftaleno-d8, perileno-d12 e fenantreno-d10.

A faixa de calibração utilizada para a análise dos HPAs foi de 20 a 120 ppb.

4.5 Análise e tratamento estatístico dos dados

Os dados obtidos nas campanhas de amostragem foram plotados em gráficos mostrando a distribuição dos valores correspondentes a cada parâmetro nas diferentes matrizes e pontos de coleta e realizadas as análises de estatística descritiva para todos os resultados com a determinação dos valores mínimo e máximo para cada variável, a média e o desvio padrão.

Também foram utilizadas técnicas exploratórias de estatística multivariada como a Análise de Agrupamentos e a Análise de Componentes Principais (PCA), que é um método estatístico multivariado que reduz o número de variáveis potencialmente correlacionadas a um menor número de vetores que podem ser plotados em duas dimensões (Mudge, 2009; Mudge, 2007). Esta técnica é mencionada pelo autor como uma forma de investigar fontes de contaminação ambiental uma vez que pode ser usada para demonstrar quais os produtos químicos têm comportamentos semelhantes em um conjunto de amostras e, assim, podem ser associados com uma fonte.

A análise de agrupamento é uma técnica exploratória não-supervisionada que permite agrupar observações, no caso em estudo, os pontos de coleta, com base nas semelhanças entre os dados das variáveis. Cada grupo descreve a classe à qual seus membros pertencem (Einax *et al*, 1997 *apud* Bhuiyan *et al*, 2011). Os dados referentes ao monitoramento da qualidade dos sedimentos

e os resultados obtidos na primeira campanha de coleta de amostras e os dados foram dispostos em matrizes de dados nas quais foram efetuadas análises de agrupamento utilizando o algoritmo de distância média UPGMA (*Unweighted Pair Group Method with Arithmetic Mean*) e correlação como medida de similaridade.

Também foi realizada a análise de correlação linear com o coeficiente de Pearson para avaliar as relações entre as variáveis, no caso os parâmetros determinados, e suas possíveis associações em termos de proveniência (fonte) e com a granulometria dos sedimentos. A matriz de coeficientes de correlação determina o quão bem a variância de cada constituinte pode ser explicada pela sua relação com os outros (Liu *et al*, 2003).

A PCA foi empregada com concentrações de metais e com razões isotópicas separadamente e depois, dados de concentrações de metais e razões isotópicas foram combinados em uma matriz única e a PCA foi realizada. Estas aplicações da técnica estatística foram feitas em duas etapas para avaliar se era possível alcançar uma melhor discriminação dos pontos com relação às fontes de poluição inferidas. Foi utilizado o mesmo método com os resultados obtidos na segunda campanha de amostragem. As concentrações de metal obtidas de análises de WD-XRF e os resultados das análises qualitativas de HPA, expressados em termos de presença ou ausência, foram utilizadas para realizar a análise PCA separado e, posteriormente, a mesma análise foi empregada na combinação destes valores. Os elementos Al, Si, K, Fe, Mg, Na, P, Ca, Zr, Rb e Sr não foram utilizados na análise PCA porque supunha-se que as diferenças entre esses elementos eram principalmente associadas com as variações de matriz de sedimentos e/ou não foram detectados em qualquer um dos pontos de amostragem. Esta metodologia foi empregada também com os dados da terceira campanha, contudo, os gráficos apresentados referem-se às análises com o conjunto completo dos parâmetros.

Para avaliação da contribuição antropogênica de metais e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos nos sedimentos foi feita uma comparação entre as concentrações de metais medidas nos sedimentos a jusante das fontes de poluição (Pontos C3-2 a C3-8) e o Ponto C3-1, que seria o ponto referência para a definição dos níveis de base. Esta comparação foi feita utilizando a fórmula proposta por Robaina *et al* (2002), descrita a seguir e os índices (I) resultantes foram plotados em gráficos.

$I = C_t / (X + 2\sigma)$, onde:

C_t : Concentração total no sedimento

X : Média do Ponto 1 (nascente)

σ : Desvio padrão

$X + 2\sigma$: Nível de base (Bg)

As análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o programa PAST, versão 3.0 (Hammer, 2001) e a planilha eletrônica Excel do pacote Microsoft Office ©. Alguns dos gráficos obtidos foram editados no programa de edição vetorial Inkscape ©, versão 0.48.

4.6 Estimativas de incerteza de amostragem e analítica

A incorporação de técnicas de metrologia forense neste trabalho foi feita por meio de estimativas das incertezas de amostragem e analítica. Estas estimativas foram feitas com os dados das coletas efetuadas na terceira campanha de amostragem de sedimentos e da coleta de amostras de percolado uma vez que nestas foi feito o planejamento da amostragem incorporando duplicatas em cada alvo conforme preconizado por Grøn *et al* (2007) e CETESB (2011).

As estimativas de incerteza com os dados resultantes das análises por XRF compreenderam apenas os elementos Si, Al, Ca, Mg, Mn, Na, P, Fe e S, pelo fato destes terem sido detectados em todas as amostras. De forma similar, para as estimativas com os resultados das medidas de HPAs foram excluídos aqueles não detectados nas amostras.

5 RESULTADOS

Os resultados das análises realizadas foram apresentados de acordo com o tipo de componente ambiental analisado, percolado e sedimento e, neste último caso, com as campanhas de amostragem efetuadas. No caso dos sedimentos, também foi apresentado o levantamento de dados relativos ao monitoramento da qualidade dos sedimentos do Arroio Portão realizado pelos municípios de Portão e Estância Velha.

5.1 Sedimentos

5.1.1 Avaliação preliminar com base em série histórica de determinações de metais nos sedimentos do Arroio Portão

As análises referentes ao monitoramento de poluição dos sedimentos realizado pelos órgãos ambientais dos municípios por onde passa o Arroio Portão, que incluíam cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), zinco (Zn), no período de 2008 a 2010 demonstraram grande variação nas concentrações de metais neste compartimento ambiental entre pontos e nos pontos ao longo do período. Os resultados não revelaram nenhuma tendência de diminuição das concentrações de metal em sedimentos no período de tempo compreendido nesta avaliação. Os pontos 4 a 6 exibiram as maiores concentrações dos metais analisados (Figura 15), sendo que o Ponto 4 apresentou as concentrações médias mais altas para os metais cromo (Cr), chumbo (Pb) e zinco (Zn). A maior concentração média de cobre (Cu) foi encontrada no Ponto 6, seguida pelo Ponto 5. As concentrações médias e máximas de cobre no sedimento aumentaram gradualmente do Ponto 4 ao 6, reduzindo-se a valores inferiores aos encontrados no ponto mais próximo à nascente no Ponto 7.

A distribuição espacial dos pontos 4 e 5 com relação às potenciais fontes de poluição revela que estes pontos estão dentro da área de influência de um curtume e do Aterro de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP), ambos de grande

porte (Figura 3). Os pontos 2 e 3 estão localizados a jusante da área urbana de Estância Velha onde são lançados esgotos domésticos e efluentes de curtume no curso de água. O ponto 2 está localizado cerca de 500 m a jusante de dois curtumes e o Ponto 3 a 1,2 km a jusante do ponto 2. Entre os pontos 2 e 3 não há atividades potencialmente poluidoras nas margens do curso de água.

TABELA 1 — Concentração de metais em amostras de sedimentos do Arroio Portão, coletadas nos Pontos 1 a 7, no período de 2008 a 2010, referentes ao monitoramento realizado pelas Prefeituras dos municípios de Estância Velha e Portão.

			2008				2009				2010	Mín-Máx	Média	DP
Ponto 1	Cr (mg/kg)	<0,002	<0,002	5,28	21,6	10,2	6,86	6,79	40,0	<0,002-40	16,78	13,96		
	Cu (mg/kg)	1,27	11,6	17,6	12,6	32,2	24,8	13,9	10,1	1,27-32,2	16,28	10,86		
	Pb (mg/kg)	0,51	<0,10	0,50	0,64	0,70	0,74	0,14	0,67	<0,1-0,74	0,62	0,33		
	Zn (mg/kg)	4,24	10,6	15,2	34,8	27,5	23	11,2	13,1	4,24-34,8	18,35	11,75		
Ponto 2	Cr (mg/kg)	<0,002	27,2	29,0	26,8	13,3	33,1	26,3	35,2	<0,002-35,2	27,43	14,26		
	Cu (mg/kg)	<1,0	3,75	4,59	4,29	11,1	7,24	4,58	7,02	<1,0-11,1	5,92	3,63		
	Pb (mg/kg)	1,06	<0,10	0,22	0,22	1,09	0,76	x	0,15	<0,1-1,09	0,67	0,47		
	Zn (mg/kg)	1,26	9,57	12,1	10,8	17,7	12,7	13,0	20,8	1,26-20,8	12,24	5,78		
Ponto 3	Cr (mg/kg)	6,05	13,5	10,1	34,7	195	21,7	34,1	64,8	<0,002-195	33,8	64,66		
	Cu (mg/kg)	<1,0	2,98	<2,5	4,61	42,3	3,55	6,31	9,07	<1,0-42,3	11,4	14,27		
	Pb (mg/kg)	0,34	<0,10	0,26	0,17	0,69	1,08	x	0,76	<0,1-1,08	0,51	0,39		
	Zn (mg/kg)	11,2	10,6	9,75	10,1	37,2	5,23	15,1	31,3	5,23-37,2	16,31	11,5		
Ponto 4	Cr (mg/kg)	60,3	39,3	16,7	599	31,2	x	772	x	16,7-772	253	3,55		
	Cu (mg/kg)	2,67	3,73	8,71	57,2	6,80	3,08	11,4	x	2,67-57,2	13,3	324,5		
	Pb (mg/kg)	0,74	<0,1	0,7	9,85	0,39	1,31	6,95	x	<0,1-9,85	2,6	0,01		
	Zn (mg/kg)	7,45	14,1	22,1	247	12,1	4,02	26,4	x	4,02-247	47,6	19,6		
Ponto 5	Cr (mg/kg)	73,3	21,3	15,3	814	310	101,00	39,4	38,6	15,3-814	196	277,91		
	Cu (mg/kg)	5,64	13,5	10,3	25,4	81,9	13,1	7,18	5,84	5,64-81,9	20,4	25,67		
	Pb (mg/kg)	3,70	1,32	0,73	6,58	1,20	4,34	x	1,40	0,73-6,58	2,98	2,38		
	Zn (mg/kg)	47,9	28,2	12,8	89,0	95,0	18,2	13,8	12,7	12,7-95	39,7	34,38		
Ponto 6	Cr (mg/kg)	10,6	26,2	24,4	x	320,0	9,16	443	12,8	9,16-443	120	173,53		
	Cu (mg/kg)	3,60	4,09	<2,5	4,50	117	10,8	18,8	9,80	<2,5-117	28,0	39,2		
	Pb (mg/kg)	0,79	<0,10	0,12	0,26	1,01	2,42	2,06	7,95	<0,1-2,42	0,92	0,84		
	Zn (mg/kg)	10,6	13,7	2,14	10,8	86,4	10,7	31,8	16,4	2,14-86,4	22,8	27,03		
Ponto 7	Cr (mg/kg)	x	x	x	x	4,86	28,1	34,0	8,2	4,86-34	18,8	14,42		
	Cu (mg/kg)	x	x	x	x	5,68	3,96	7,08	7,16	3,96-7,16	5,97	1,5		
	Pb (mg/kg)	x	x	x	x	0,46	1,01	0,28	1,72	0,46-1,01	0,73	0,48		
	Zn (mg/kg)	x	x	x	x	14,8	7,2	15,4	15,5	7,2-15,5	13,2	4,03		

As concentrações de metais em sedimentos obtidas nos pontos de amostragem foram comparadas aos limites estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) por meio de sua Resolução nº 454/2012 (BRASIL, 2012). Esta Resolução define limites de contaminantes em sedimentos para fins de dragagem de leitos de cursos d'água e fornecem orientações para a análise do sedimento dragado com o objetivo básico de evitar a contaminação na área de descarte. Os limites definidos pela regulamentação mencionada para os metais estudados baseiam-se nas orientações emitidas pelo Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (*Canadian Council of Ministers of the Environment-CCME*), as Diretrizes de Qualidade para Sedimentos (*Sediment Quality Guidelines-SQG*).

FIGURA 15 — Faixas de concentrações e valores médios dos metais cromo (Cr), cobre (Cu) chumbo (Pb) e Zinco (Zn) nos pontos de amostragem. As linhas tracejadas horizontais indicam os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 454/2012. O limite estabelecido para o chumbo é de $35 \mu\text{g.g}^{-1}$, portanto não está representado por estar fora da escala do gráfico uma vez que é muito superior aos níveis encontrados nas análises.

As concentrações de metais nos sedimentos foram comparadas com os limites estabelecidos pelo Nível 1, para águas doces, da referida Resolução, uma vez que esta é a única diretriz de caráter nacional que trata de contaminação de sedimentos. As concentrações máximas de Cr e Cu estavam acima do nível regulamentar nos pontos 3 a 6, e de Zn no ponto 4. Comparando os valores médios de metais obtidos nos pontos de amostragem com os limites regulamentares, observa-se que apenas as médias obtidas para o Cr ultrapassam esse limite nos pontos 3 a 6 (Fig. 15). Para o Cr os valores, inclusive, ultrapassam o limite estabelecido no Nível 2, para águas doces da referida Resolução, que é de 90 µg/g, no que diz respeito aos níveis médios para os pontos 4 a 6 e máximos para os pontos 3 a 6.

Foi realizada uma análise de agrupamento para avaliar semelhanças entre os locais de amostragem baseados em concentrações médias de metais. O dendrograma resultante, apresentado na Figura 16, exhibe três grupos principais: um formado pelo ponto 1, outro pelos pontos 4, 5 e 6 e outro pelos pontos 2, 3 e 7.

O grupo formado pelos pontos 4, 5 e 6 representa os sítios onde foram encontrados os maiores valores máximos e médios dos metais nos sedimentos, portanto os segmentos do curso d'água mais poluídos por fontes cujos efluentes possuam tais metais em sua composição. Tariq *et al* (2006) também encontraram Cr, Pb e Zn correlacionados com lançamentos de efluentes de curtume, e forte associação do Cr com os outros metais, indicando que este compartilhava uma origem comum com eles.

No outro grupo, o Ponto 3 exibiu maior discrepância com relação aos demais, provavelmente em função das concentrações de Cr e Cu que exibiram valores mais altos que as encontradas nos demais pontos deste grupo. O ponto 1, que seria o ponto não contaminado, tomado como referência por estar próximo à nascente e a montante dos lançamentos de efluentes urbanos e industriais, exibiu valores médios de Cu e Zn superiores aos dos pontos 2 e 7. Analisando os resultados individuais das análises verificou-se que os resultados das campanhas de 2009 exibiram valores que superavam os demais em mais de duas vezes. Tendo em vista que o ponto de coleta localiza-se num represamento de água do curso d'água e que os sedimentos coletados são superficiais, não se pode descartar o lançamento pontual de algum efluente contaminante por volta daquela época. Os pontos 2 e 7 exibiram maior semelhança devido aos níveis médios muito próximos

das concentrações dos diferentes metais, apenas o Cr exibiu um valor um pouco superior ao encontrado no Ponto 7. O fato do ponto 2 não exibir contaminação significativa pode indicar que as fontes existentes a montante não estivessem lançando cargas concentradas de contaminantes no período em questão. Quanto ao ponto 7, o mesmo se encontra mais afastado das fontes, a jusante das mesmas.

FIGURA 16 — Dendrograma resultante da análise de agrupamento com os valores médios das concentrações de metais obtidas do monitoramento de qualidade dos sedimentos utilizando o algoritmo de distância média UPGMA (Unweighted Pair Group Method with Arithmetic Mean) e correlação como medida de similaridade.

5.1.2 Primeira campanha de amostragem

5.1.2.1 Metais

As análises dos metais por EAA no Material de Referência Certificado (*Buffalo River Sediment*) são apresentadas na Tabela 2. A recuperação média dos metais no material de referência determinada durante o processo de validação foi de 91,6%. A recuperação para Cr foi a mais baixa dentre os metais determinados (58,01%). Isto está em conformidade com os resultados obtidos por Rodrigues e Formoso (2006), que relataram valores semelhantes em um estudo de extração sequencial de metais em sedimentos. Isto pode ser explicado porque o material de

referência é certificado para a extração total de metais. O cromo é conhecido como um elemento refratário, fortemente ligado aos silicatos, que são difíceis de digerir, o que confirma a recuperação relativamente baixa deste metal. De acordo com o método 3051A, os silicatos podem não ser dissolvidos e em alguns casos podem interferir na extração dos analitos. Os resultados de validação obtidos na análise do material de referência foram considerados satisfatórios para os fins deste trabalho.

TABELA 2 — Resultados obtidos na análise do Material de Referência Certificado (*Buffalo River Sediment*) e valores de recuperação para os metais analisados.

Metal	Resultado ¹ (µg/g)	Valor certificado ² (µg/g)	Recuperação %
Cr	78.32 ± 5.02	135 ± 5	58,01
Cu	95.98 ± 1.75	98.6 ± 5.0	97,34
Pb	161.19 ± 7.92	161 ± 17	100
Zn	487.90 ± 1.49	438 ± 12	111,39

¹Média ± Desvio Padrão

²Média ± limite de confiança de 95%

Os resultados obtidos nas análises de Cr, Cu, Pb e Zn realizadas em amostras de sedimento são apresentados na Tabela 3. Estes resultados estão em conformidade com os dados históricos no que diz respeito às expressivas variações das concentrações de metais. Apesar desta alta variabilidade, verifica-se que o Ponto C1-4 persistiu apresentando os valores mais elevados para todos os metais e exibindo concentrações muito elevadas de Cr, o que também está em conformidade com a análise de dados históricos. Nenhum dos metais analisados mostrou um aumento nas suas concentrações ao longo do curso de água. As concentrações relativamente baixas de metais no Ponto C1-5, poderiam ser atribuídas à diluição, uma vez que este ponto está localizado a jusante da foz de um curso d'água de vazão similar ao Arroio Portão, porém significativamente menos poluído.

A matriz de correlação entre as variáveis estudadas, incluindo o percentual de finos e concentrações dos metais é apresentada na Tabela 4. Foram observadas correlações positivas significativas apenas entre os metais Cr e Zn para o conjunto de dados avaliado. Em efluentes de curtumes, Tariq *et al* (2006) encontraram correlações positivas apenas para Zn e Pb dentre os metais

integrantes deste estudo, o que pode indicar que mesmo que estes metais compartilhem uma origem única, suas dinâmicas no meio ambiente podem modificar as relações que ocorrem na fonte em si.

TABELA 3 — Resultados das análises de metais, percentual de finos, razões de isótopos de C e N, percentual de C e N e razão C/N nas amostras de sedimentos coletadas nos Pontos C1-1 a C1-7 e as suas coordenadas de localização geográfica.

	Ponto C1-1	Ponto C1-2	Ponto C1-3	Ponto C1-4	Ponto C1-5	Ponto C1-6	Ponto C1-7	
Coordenadas UTM ¹	x 485116mE y 6721004mN	480327mE 6718030mN	480413mE 6716852mN	479940mE 6716068mN	479603mE 6714996mN	479322mE 6714478mN	479117mE 6714113mN	Limite CONAMA ²
Cr (µg/g)	30,40	437,61	85,85	953,89	61,35	22,46	12,15	37,30
Cu (µg/g)	12,79	10,10	14,68	17,87	10,79	9,29	10,37	35,70
Pb (µg/g)	5,56	1,01	7,50	21,68	7,26	10,23	8,29	35,00
Zn (µg/g)	19,42	43,10	32,74	50,87	26,48	17,31	35,05	123,00
% <63µm	4,01	0,69	3,00	11,90	3,84	12,85	10,60	—
δ ¹⁵ N (‰)	7,06	3,75	4,13	6,05	4,00	3,88	3,32	—
N (%)	0,04	0,02	0,03	0,19	0,04	0,28	0,18	—
δ ¹³ C (‰)	-22,15	-23,69	-24,32	-23,43	-24,85	-26,33	-27,92	—
C (%)	0,67	0,11	0,22	1,60	0,37	3,98	4,50	—
C/N	18,80	7,32	7,98	8,43	9,38	14,24	25,20	—

¹ Zona 22, Datum SAD69

² Resolução nº344/2004, Nível 1 (CONAMA 2004)

TABELA 4 — Matriz de correlação com os resultados das análises de metais, percentual de finos, razões de isótopos de C e N, percentual de C e N e razão C/N nas amostras de sedimentos coletadas nos Pontos C1-1 a C1-7 (n=7).

	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Pb (µg/g)	Zn (µg/g)	<63µm (%)	δ ¹⁵ N (‰)	N (%)	δ ¹³ C (‰)	C (%)	C/N
Cr (µg/g)		0,092	0,122	0,018	0,689	0,466	0,800	0,375	0,644	0,249
Cu (µg/g)	0,681		0,075	0,205	0,808	0,149	0,900	0,236	0,467	0,441
Pb (µg/g)	0,639	0,707		0,386	0,059	0,445	0,149	0,983	0,534	0,832
Zn (µg/g)	0,840	0,546	0,391		0,999	0,944	0,875	0,782	0,690	0,404
% <63µm	0,187	0,114	0,737	0,000		0,997	0,000	0,227	0,017	0,381
δ ¹⁵ N (‰)	0,333	0,606	0,348	-0,033	0,002		0,780	0,041	0,473	0,985
N (%)	0,119	-0,059	0,606	-0,074	0,969	-0,131		0,174	0,011	0,451
δ ¹³ C (‰)	0,399	0,515	-0,010	0,130	-0,525	0,774	-0,578		0,026	0,250
C (%)	-0,215	-0,332	0,286	-0,186	0,842	-0,328	0,870	-0,814		0,080
C/N	-0,504	-0,351	-0,099	-0,377	0,394	0,009	0,343	-0,503	0,701	

*Valores em negrito na metade superior indicam a probabilidade (p) das variáveis não estarem correlacionadas. Os valores em negrito e itálico na metade inferior indicam a correlação das variáveis onde p<0,05.

Uma vez que as análises foram feitas no sedimento total uma explicação possível para as grandes variações, inclusive em ordem de grandeza, das

concentrações de cromo tanto inter como intra sítios e observadas nas análises das amostras coletadas na primeira campanha e nos dados do monitoramento dos sedimentos, poderia ser devido à presença de partículas de materiais não decompostos com conteúdo elevado de cromo, como o couro curtido ao cromo (*wet-blue*), cujas concentrações de cromo ficam na faixa de 2,5-3% (Claas, 1994) sendo que Fernández-Sempere *et al* (1997) encontraram percentuais de cromo variando de 1,81 a 8,58% em amostras de couro em seus estudos.

Nas análises compreendidas neste estudo, a concentração da maioria dos metais em sedimentos estava abaixo dos limites regulamentares (CONAMA, 2012), exceto para Cr que mostrou concentrações significativamente acima desses limites, particularmente no Ponto C1-4.

Análise de agrupamento para este conjunto de dados (Figura 17), isolou o Ponto C1-4 e o Ponto C1- 2 dos demais pontos. Esta diferença é explicada em função da alta concentração de cromo encontrada nestes pontos. Foram formados grupos com os pontos C1-3 e C1-5, que exibiram valores intermediários de Cr, e com os pontos C1-1, C1-6 e C1-7 que exibiram, de forma geral, valores mais baixos de metais. Estes resultados estão de acordo com os dados do monitoramento apenas no que diz respeito ao Ponto C1-4 destacar-se dos demais devido às concentrações mais altas de todos os metais e dos pontos C1-1 e C1-7 fazerem parte de um mesmo subgrupo, uma vez que exibem concentrações menores de metais.

5.1.2.2 Razões de isótopos de carbono e nitrogênio e razão C/N

Os resultados das análises de razão isotópica de carbono total ($\delta^{13}\text{C}_{\text{‰}}$) evidenciam um gradiente de depleção no isótopo mais pesado da nascente para a foz do curso d'água observando-se uma variação de -22,15‰ no Ponto C1-1 até -27,92‰ no ponto C1-7. Esta tendência apenas não se verifica no Ponto C1-4, o qual exhibe uma composição isotópica onde ocorre um maior enriquecimento no isótopo mais pesado com relação aos pontos anterior e subsequente em termos de distribuição espacial como pode ser observado na Figura 18. Este enriquecimento no isótopo mais pesado observado no Ponto C1-4, poderia indicar uma fonte enriquecida em $\delta^{13}\text{C}$ naquela região.

FIGURA 17 — Dendrograma resultante da análise de agrupamento com os resultados das análises de metais em sedimento utilizando o algoritmo de distância média UPGMA (Unweighted Pair Group Method with Arithmetic Mean) e Distância Euclidiana como medida de similaridade.

Figura 18 — $\delta^{13}\text{C}$ do carbono total nos sedimentos coletados nos pontos de amostragem C1-1 a C1-7.

De forma geral, os valores de razão de isótopos de carbono $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ no carbono total dos sedimentos estão de acordo com uma origem da matéria orgânica associada ao sedimento proveniente predominantemente de plantas com metabolismo fotossintético C3. Os valores encontrados nos pontos C1-6 e C1-7

situam-se em torno dos valores médios encontrados em sedimentos de água doce, relatados como -26‰ (Trivelin, 2009; Boutton, 1991).

Os resultados das análises de $\delta^{15}\text{N}$ do nitrogênio total dos sedimentos demonstraram uma tendência geral similar à observada com os isótopos de carbono, ou seja, de depleção no isótopo mais pesado de montante para jusante do curso d'água. Esta tendência, de forma similar ao carbono, era descontinuada no Ponto C1-4, que exibiu um enriquecimento relativamente maior no isótopo mais pesado, como pode ser observado na Figura 19.

Figura 19 — $\delta^{15}\text{N}$ do nitrogênio total nos sedimentos coletados nos pontos de amostragem C1-1 a C1-7.

Assinaturas distintas e identificáveis de $\delta^{15}\text{N}$ foram determinadas para fertilizantes e esgoto, permitindo que razões isotópicas de nitrogênio sejam usadas com sucesso na discriminação entre essas fontes de contaminação de aquíferos, estuários e ambientes oceânicos (Andrews *et al*, 1998; Aravena *et al*, 1993; McClelland *et al*, 1997; Rogers, 1999; Wassenaar, 1995). A matéria orgânica derivada de esgotos apresenta valores de $\delta^{15}\text{N}$ na faixa de 3‰ (North *et al*, 2004), valores compatíveis com os encontrados nos pontos C1-2, C1-3, C1-5, C1-6 e C1-7 (Figura 19).

A razão C/N é utilizada para identificação de fontes de matéria orgânica (Dehairs *et al*, 2000; Bouillon, 2000; Cravotta III, 1997; Andrews *et al*, 1998) em ambientes terrestres e aquáticos. Os resultados das análises realizadas

demonstraram que os pontos C1-1, C1-6 e C1-7 exibiram os valores mais elevados de razão C/N, enquanto o ponto C1-2 exibiu o valor mais baixo (Figura 20).

Os valores encontrados para as razões C/N nos sedimentos coletados no Ponto C1-1 são compatíveis com os relatados por Cravotta III (1997) para solos associados a usos que envolvam a produção de dejetos de bovinos e, de fato, nas imediações do represamento das águas próximo à nascente observava-se criação de gado. Segundo o mesmo autor, valores mais elevados, na faixa de 29, foram encontrados em solos superficiais de florestas, e os mais baixos estavam associados a fertilizantes (0,59) e efluentes (4,5).

FIGURA 20 — Razão C/N nos sedimentos coletados nos pontos de amostragem C1-1 a C1-7.

Os resultados das análises de razões isotópicas de carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}$ ‰) apresentaram um gradiente de depleção no isótopo mais pesado da nascente para a foz do curso d'água constatando-se uma variação de -22.2 ‰ a -27.9 ‰ do Ponto C1-1 ao Ponto C1- C1-7. Esta tendência não foi mantida no Ponto C1-4, o qual mostrou um enriquecimento relativamente maior no isótopo mais pesado com relação aos Pontos anterior e posterior em termos de distribuição longitudinal.

Este enriquecimento relativo no isótopo mais pesado no Ponto C1-4 poderia estar associado a descargas com assinaturas isotópicas relativamente mais enriquecidas em $\delta^{13}\text{C}$ naquela região, tais como o percolado de aterros de resíduos cujas assinaturas isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ situam-se na faixa de -9.44‰ a 10.6‰ como descrevem Mostapa *et al* (2011).

No gráfico de dispersão (XY) obtido a partir da plotagem no plano cartesiano destes resultados (Figura 21), o Ponto C1-4 também se distingue dos demais. O Ponto C1-1, utilizado como referência com relação à contaminação por efluentes industriais e domésticos, apresentou valores mais enriquecidos em $\delta^{15}\text{N}$, o que explica sua correlação positiva com o eixo PC1.

Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ exibiram uma tendência similar àquela observada com os de $\delta^{13}\text{C}$, a dizer, depleção no isótopo mais pesado da nascente para a foz. Esta tendência, semelhantemente, ao que ocorreu com o carbono, apresentou descontinuidade no Ponto C1-4, onde foi constatado um enriquecimento relativamente maior no isótopo mais pesado. Assinaturas distintas e identificáveis de $\delta^{15}\text{N}$ foram determinadas para fertilizantes e esgotos domésticos, permitindo que as razões isotópicas de nitrogênio fossem utilizadas para discriminação de fontes de contaminação de aquíferos, estuários e ambientes oceânicos (Andrews *et al*, 1998, Aravena *et al*, 1993, McClelland *et al*, 1997, Rogers, 1999, Wassenaar, 1995). Matéria orgânica proveniente de esgotos exibe valores de $\delta^{15}\text{N}$ na faixa de 3 ‰ (North *et al*, 2004), o que é compatível com os valores encontrados nos Pontos C1-2, C1-3, C1-5, C1-6 e C1-7 (Tabela 3).

Figura 21 — Gráfico XY obtido da plotagem dos resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ nos pontos de amostragem C1-1 a C1-7.

North *et al* (2004) identificaram contaminação por percolado de aterro de resíduos em águas e sua incorporação na biomassa vegetal. Os autores relatam que na mineralização da matéria orgânica que ocorre no interior dos aterros o nitrogênio orgânico é convertido em amônia o que acarreta um fracionamento isotópico e, conseqüentemente, uma pequena mudança na assinatura isotópica do nitrogênio (Kendall, 1998). No entanto, a heterogeneidade das camadas e processos no interior da massa de resíduos pode criar microambientes oxidantes que levam a reações de volatilização e nitrificação. A volatilização da amônia acarreta em fracionamento isotópico modificando a abundância relativa dos átomos de N e deixando a massa de N-NH₄ remanescente altamente enriquecida em ¹⁵N-NH₄ (North *et al*, 2004). O alto enriquecimento em ¹⁵N-NH₄ relatado para percolado de aterros poderia esclarecer o aumento relativo em $\delta^{15}\text{N}$ observado nos sedimentos no Ponto C1-4.

5.1.3 Segunda campanha de amostragem

5.1.3.1 Determinação de metais por Fluorescência de Raios X por dispersão de comprimento de onda

Os resultados obtidos da análise de Fluorescência de Raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF) em amostras de sedimentos são mostrados na Tabela 5. Nos resultados exibidos, os pontos C2-A e C2-C apresentam valores acima dos limites de detecção para os metais Cr, Mn, Zn, Ni e Cu; os Pontos C2-B e C2-F para Cr, Mn e Zn; o Ponto C2-E para o Zn, Ni e Cu; o Ponto C2-G, localizado curso d'água ao oeste do aterro, para Cr, Ni e Cu e o ponto C2-H, também situado no curso d'água ao oeste do aterro, não mostrou nenhum metal acima do limite de detecção do método. O Ponto C2-1, usado como referência, porque era situado a montante de descargas industriais e de esgotos domésticos, apresentou a maior concentração de Mn. Isto poderia ser devido ao uso de terras para pecuária extensiva ao redor do local de amostragem, que é situado junto a um represamento do curso d'água que forma uma lagoa, uma vez que suplementos nutricionais de gado geralmente contêm manganês (Nadaska, 2012). O Ponto C2-D, embora posicionado no segmento do curso d'água

supostamente afetado por descargas de percolado, apenas apresentou concentrações de Mn acima do limite de detecção do método.

Este método analítico foi escolhido por causa da maior facilidade na preparação da amostra, comparado à EAA e ICP-MS e para avaliar sua aptidão para finalidade, conforme discutido por Ramsey e Boon (2012), a este tipo de situação. A baixa sensibilidade deste método não traria grandes problemas na maior parte das investigações criminais de poluição ambiental, uma vez que a maioria dos valores normativos mínimos para contaminação em solos de metal, a exceção é o Ni na legislação brasileira, estão acima do limite de detecção do método. Uma limitação do método utilizado é que ele não inclui os metais Pb e Cd que têm alta capacidade de acumulação no ambiente, perturbando o equilíbrio da biosfera (Newman e Clements, 2008), sendo assim, elementos preocupantes em matéria de poluição.

TABELA 5 — Resultados das análises WD-XRF em amostras de sedimentos coletadas nos pontos C2-1 e C2-A a C2-H.

	C2-1	C2-A	C2-B	C2-C	C2-D	C2-E	C2-F	C2-G	C2-H
Si (%)	32±1	39±1	39±1	37±1	37±1	41±1	41±1	43±1	42±1
Al (%)	5,5±0,1	4,6±0,1	5,0±0,1	4,8±1	6,3±0,1	3,9±0,1	3,0±1	2,6±0,1	2,8±0,1
K (%)	0,6±0,1	1,7±0,1	1,5±0,1	1,0±0,1	1,6±0,1	0,8±0,1	0,9±0,1	0,8±0,1	1,0±0,1
Fe (%)	4,4±0,1	1,6±0,1	1,5±0,1	2,1±0,1	1,5±0,1	0,9±0,1	1,0±0,1	0,6±0,1	0,5±0,1
Mg (%)	2,1±0,1	0,23±0,05	0,21±0,05	0,23±0,05	0,42±0,05	0,17±0,05	0,23±0,05	0,10±0,05	0,16±0,05
S (%)	0,28±0,05	0,30±0,05	0,32±0,05	0,64±0,05	1,3±0,1	0,26±0,05	0,29±0,05	0,14±0,05	0,09±0,05
Na (%)	<0,02	0,17±0,05	<0,02	0,14±0,05	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Ti (%)	0,40±0,05	0,23±0,05	0,32±0,05	0,34±0,05	0,23±0,05	0,19±0,05	0,13±0,05	0,09±0,05	0,10±0,05
P (%)	0,07±0,01	0,08±0,01	0,10±0,05	0,35±0,05	0,08±0,01	0,14±0,05	0,17±0,05	0,09±0,01	0,06±0,01
Ca (%)	1,5±0,1	0,36±0,05	0,41±0,05	0,47±0,05	0,37±0,05	0,25±0,05	0,55±0,05	0,19±0,05	0,06±0,01
Zr (µg/g)	<50	<50	<50	<50	0,007	<50	<50	<50	<50
Rb (µg/g)	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Sr (µg/g)	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
Cr (µg/g)	<50	247±30	242±30	548±50	<50	<50	455±50	270±30	<50
Mn (µg/g)	1355±100	153±20	160±20	221±20	206±20	<50	154±20	<50	<50
Zn (µg/g)	<50	530±50	498±50	131±20	<50	530±50	562±50	<50	<50
Ni (µg/g)	<50	105±10	<50	196±20	<50	54±10	<50	75±10	<50
Cu (µg/g)	<50	106±10	<50	199±20	<50	55±10	<50	76±10	<50

5.1.3.2 Determinação de razão de isótopos de C e N

Os resultados das análises de isótopos de C e N nas amostras de sedimentos encontram-se na Tabela 6. Similar ao observado na primeira campanha, estes resultados evidenciam um gradiente de depleção nos isótopos mais pesados de montante para jusante do curso d'água como pode ser verificado nos pontos C2-A a C2-C (Figura 22).

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos variaram de $-21,11\text{‰}$ no Ponto C2-A a $-23,92\text{‰}$ no Ponto C2-C. Nos pontos C2-D, C2-E e C2-F, situados na zona de influência do ARIP e dispostos num trecho de cerca de 100m de distância do Arroio Portão, verificou-se uma variação de $-21,36\text{‰}$ a $-24,52\text{‰}$ do Ponto C2-D ao C2-F, magnitude similar à verificada entre os pontos C2-A e C2-C que estavam distribuídos num trecho de cerca de 3,5 km de distância. Nos pontos C2-G e C2-H verificou-se a menor variação da razão de isótopos de carbono, tendo sido obtido o valor de $-22,54\text{‰}$ para o Ponto C2-G e $-22,95\text{‰}$ para o Ponto C2-H.

TABELA 6 — Resultados das análises de razões isotópicas de C e N e percentuais de C e N nas amostras.

Amostra	C-total (%)	^{13}C (δpdb)	N-total (%)	^{15}N (δar)
C2-A	1,41	-21,11	0,04	6,55
C2-B	0,12	-22,77	0,02	1,40
C2-C	0,07	-23,92	0,01	-0,18
C2-D	0,12	-21,36	0,02	-0,68
C2-E	0,08	-22,65	0,02	1,84
C2-F	0,49	-24,52	0,05	-0,49
C2-G	0,06	-22,54	0,01	-0,74
C2-H	0,12	-22,95	0,02	3,01

Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ variaram de $6,55\text{‰}$ no Ponto C2-A a $-0,18\text{‰}$ no Ponto C2-C. Nos pontos C2-D, C2-E e C2-F, situados na zona de influência do ARIP, verificou-se uma variação de $-0,49\text{‰}$ a $1,84\text{‰}$. Entre os pontos C2-G e C2-H, localizados no curso d'água ao oeste do aterro e a cerca de 100m de distância um do outro, verificou-se uma variação relativamente grande da razão de isótopos de nitrogênio, tendo sido obtido o valor de $-0,74\text{‰}$ para o Ponto C2-G e $3,01\text{‰}$ para o Ponto C2-H.

FIGURA 22 — Ilustração das variações das razões isotópicas de C e N nos sedimentos coletados no Arroio Portão na segunda campanha de coleta.

Foi elaborada uma matriz de correlação (Pearson r) com os resultados das análises de percentual de carbono e nitrogênio e suas razões isotópicas nas amostras de sedimento (Tabela 7). Esta matriz apenas evidenciou correlação significativa (intervalo de confiança de 95%) entre os valores de percentual de carbono e a razão isotópica de nitrogênio.

TABELA 7 — Matriz de correlação (Pearson r) com os resultados de C e N percentual e das razões isotópicas de C e N nas amostras de sedimento.

	C-total (%)	^{13}C (δ_{pdb})	N-total (%)	^{15}N (δ_{ar})
C-total (%)		0,337	0,052	0,029
^{13}C (δ_{pdb})	0,392		0,813	0,210
N-total (%)	0,703	-0,101		0,404
^{15}N (δ_{ar})	0,758	0,497	0,344	

• Os valores da porção inferior da tabela correspondem aos coeficientes de correlação e os da porção superior à probabilidade bicaudal das amostras não exibirem correlação. Os valores em negrito são aqueles em que a correlação foi significativa ($p > 0,05$).

5.1.3.3 Determinação de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HPAs)

Os HPAs acenafteno, benzo (g,h,i)perileno, fluoreno, fenantreno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, acenaftaleno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, fluoranteno, naftaleno e pireno foram detectados nos Pontos C2-D, C2-E e C2-F conforme apresentado na Tabela 8. A distribuição espacial dos pontos de amostragem onde estes compostos foram detectados estava topograficamente

associada com o aterro. Em pontos de coleta localizados a montante do aterro estes compostos não foram detectados.

TABELA 8 — Resultados das análises qualitativas de HPAs em amostras de sedimentos coletadas nos pontos C2-1 e C2-A a C2-H.

	Naf	Fen	Flu	Pir	Cri	BkP	BaP	BghiP	Ind
Ponto C2-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ponto C2-A	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ponto C2-B	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ponto C2-C	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ponto C2-D	-	-	-	+	-	-	-	-	-
Ponto C2-E	-	+	+	+	-	+	-	-	+
Ponto C2-F	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ponto C2-G	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ponto C2-H	+	+	+	+	+	+	+	+	-

¹ + detectado e – não detectado Naf: Naftaleno; Fen: Fenantreno; Flu: Fluoranteno; Pir: Pireno; Cri: Criseno; BkF: Benzo [k]fluoranteno; BaP: Benzo [a]pireno; BghiP: Benzo [g,h,i]perileno; Ind: Indeno [1,2,3-cd]pireno;

Embora estes compostos tenham sido identificados nos pontos localizados da área impactada pela suposta descarga de percolado do ARIP, no ponto C2-G, que estava localizado próximo ponto C2-H, nenhum dos compostos foram detectados. No ponto C2-D, localizado próximo aos pontos C2-E e C2-F, apenas o perileno, um HPA não-antropogênico (Ruffino *et al* 2009) foi identificado.

5.1.4 Terceira campanha de amostragem

5.1.4.1 Medidas de parâmetros auxiliares em campo

As medidas realizadas com o instrumento portátil de campo utilizado, a sonda multiparâmetros HORIBA®, realizadas na água coletada junto aos respectivos pontos de amostragem de sedimento são apresentadas na Tabela 9. Estes resultados expressam variações nos parâmetros físico-químicos das águas que podem estar associadas a uma presença maior ou menor de contaminantes nos diferentes segmentos do curso d'água em estudo onde ocorreu a amostragem de sedimentos. Essas medidas permitem compreender melhor o ambiente onde foram coletadas as amostras e auxiliar no entendimento de eventuais variações apresentadas nas análises de metais, isótopos e HPAs.

TABELA 9 — Resultados das medidas de parâmetros auxiliares com equipamento portátil de campo (sonda multiparâmetro Horiba U-52) nas águas coletadas junto aos respectivos pontos de amostragem de sedimentos.

Ponto	Temp (°C)	pH	ORP (ORPmV)	Condutividade Elétrica (mS/cm)	Turbidez (NTU)	OD (mg/L)	STD (g/L)
C3-1	25,4	6,4	144	0,07	17,6	8,07	0,045
C3-2	28,7	7,0	173	1,53	28,1	7,42	0,977
C3-3	31,6	7,3	199	1,23	34,1	3,01	0,790
C3-4	31,8	7,3	183	1,13	38,4	2,25	0,722
C3-5	32,0	7,3	183	1,13	38,4	2,25	0,722
C3-6	32,7	7,3	249	0,13	38,1	6,55	0,104
C3-7	32,2	7,3	241	0,91	43,4	2,86	0,547
C3-8	31,9	7,2	228	1,18	48,5	2,02	0,755

Os resultados das medidas evidenciam as diferenças na qualidade das águas no ponto de coleta junto à nascente (Ponto C3-1) e nos demais. Verifica-se, no Ponto C3-1, valores mais baixos de temperatura, pH, ORP, condutividade elétrica, turbidez e Sólidos Totais Dissolvidos e um maior teor de Oxigênio Dissolvido, que caracterizam uma melhor qualidade da água neste ponto, como era esperado uma vez que não existe lançamento de efluentes a montante do mesmo. Os demais pontos apresentam valores mais elevados destes parâmetros, indicando uma condição de impacto por lançamento de cargas poluidoras, com redução da qualidade das águas. O pH apresentou pouca variação entre os pontos a jusante de fontes de lançamento de cargas poluidoras, situando-se na faixa de 7,0 (Ponto 2) a 7,3 nos Pontos C3-3 a C3-7. A condutividade elétrica da água indica a quantidade de íons existentes na água e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes. Em geral, níveis superiores a 0,1 mS/cm indicam ambientes impactados. A condutividade elétrica medida variou de 0,069 mS/cm no Ponto C3-1 a 1,53 mS/cm no Ponto 3. No Ponto C3-6, foi registrado o valor de 0,133 mS/cm, o mais próximo aos valores encontrados na nascente que poderiam ser considerados níveis de base. Os demais pontos apresentaram valores de condutividade elétrica cerca de uma ordem de grandeza acima dos valores considerados basais. As medidas de turbidez exibiram praticamente um gradiente de acréscimo dos valores de montante para jusante do curso d'água, variando de 17,6 NTU no Ponto C3-1 a 48,5 NTU no Ponto C3-8. O Oxigênio Dissolvido, outro parâmetro importante do ponto de vista da qualidade das águas, quer pelo fato ser um fator limitante para a vida aeróbia aquática, quer pelas suas propriedades

químicas, apresentou valores de 2,02 mg/L, que indica corpos hídricos altamente impactados por cargas poluidoras, situando-se próximo ao limite mínimo estabelecido pela Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011), para corpos de água doce Classe 4, que é de 2,0 mg/L, a 8,07 mg/L na região da nascente. Os pontos C3-2 e C3-6 exibiram valores acima de 6,0 mg/L, considerados adequados para a manutenção da vida aquática, enquanto os pontos C3-3, C3-4, C3-5, C3-7 e C3-8, exibiram valores inferiores a 4,0 mg/L, que é o valor mínimo estabelecido pela Resolução anteriormente mencionada para águas doces Classe 3. As medidas de Potencial de Oxidação-Redução (ORP), que indica a capacidade de uma solução agir como agente oxidante ou redutor, exibiram valores positivos e na faixa de 144mV (Ponto C3-1) a 249mV (Ponto C3-6).

5.1.4.2 Granulometria

A partir dos resultados da composição granulométrica das amostras de sedimentos verificou-se que na composição das mesmas predominava a fração areia, portanto a classificação textural da maior parte das amostras era definida como areia (Tabela 10). A exceção se deu pelas amostras coletadas no Ponto C3-6, amostras 6A e 6B, que foram classificadas como areia com lama devido ao seu percentual maior de grãos finos (silte e argila) com relação às demais amostras. Os percentuais de finos (grãos de tamanho inferior a 63 µm) encontrados variaram de 1,03% na amostra 5A a 25,87% na amostra 6B. Os pontos C3-1, C3-3 e C3-4 exibiram as menores variações entre as amostras e os Pontos C3-2, C3-5, C3-6 e C3-7 exibiram variações expressivas demonstrando a heterogeneidade do meio em termos de dinâmica de deposição de partículas.

TABELA 10 — Composição granulométrica das amostras de sedimentos.

Amostra	Classificação textural	cascalho (%)	areia (%)	silte(%)	argila (%)	finos <63µm (%)
1A	areia	0,06	82,65	12,95	4,33	17,28
1B	areia	0	84	13	3	16
2A	areia	4,1	85,71	8,21	1,97	10,18
2B	areia	4,67	89,42	3,55	2,35	5,90
3A	areia	1,32	96,29	1,59	0,8	2,39
3B	areia	0,82	97,15	1	1,03	2,03
4A	areia	4,6	93,11	1,87	0,4	2,27
4B	areia	2,64	94,78	2,42	0,16	2,58

Amostra	Classificação textural	cascalho (%)	areia (%)	silte(%)	argila (%)	finos <63µm (%)
5A	areia	0	98,96	0,1	0,93	1,03
5B	areia	0,15	93,79	3,83	2,23	6,06
6A	areia c/ lama	7,07	73,95	12,8	6,18	18,98
6B	areia c/ lama	0	74,13	18,59	7,28	25,87
7A	areia	0,21	98,3	1,24	0,25	1,49
7B	areia	0	97,46	2,07	0,46	2,53
8A	areia	0,31	94,33	4,43	0,92	5,35
8B	areia	0	93,06	5,27	1,67	6,94

5.1.4.3 Determinação de metais por Espectrometria de Absorção Atômica

As análises dos metais no Material de Referência Certificado (*Buffalo River Sediment*) são apresentadas na Tabela 11. A recuperação média dos metais no material de referência determinada durante o processo de validação foi de 77,9%. A recuperação para Zn foi a mais alta (93,95%) e a para Cr foi a mais baixa dentre os metais determinados (55,4%), o que contribui para a redução da média de recuperação de todos os analitos. Contudo, estes valores relativamente baixos de recuperação para o Cr estão em conformidade com os resultados obtidos por Rodrigues e Formoso (2006), que relataram valores semelhantes em um estudo de extração sequencial de metais em sedimentos. Os resultados de validação obtidos na análise do material de referência foram considerados satisfatórios para os fins deste trabalho.

TABELA 11 — Resultados obtidos na análise do Material de Referência Certificado (*Buffalo River Sediment*) e valores de recuperação para os metais analisados.

Metal	Resultado ¹ (µg/g)	Valor certificado ² (µg/g)	Recuperação %
Cr	74,9 ± 3,6	135 ± 5	55,48
Cu	82,1 ± 1,9	98,6 ± 5,0	83,27
Mn	443,5 ± 4,7	555,5 ± 19	79,84
Ni	29,7 ± 0,37	44,1 ± 3	67,30
Pb	141,1 ± 1,7	161 ± 17	87,64
Zn	411,6 ± 2,1	438 ± 12	93,95

¹Média ± Desvio Padrão

²Média ± limite de confiança de 95%

Os resultados das determinações dos metais Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn nas amostras de sedimento coletadas nos Pontos C3-1 a C3-8 encontram-se na Tabela 12. Fica evidenciado a partir destes dados um expressivo incremento nas concentrações de metais, com exceção do Pb, nos pontos C3-2 a C3-8 com relação à nascente (Ponto C3-1).

TABELA 12 — Resultados das determinações dos metais Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn por Espectrometria de Absorção Atômica em amostras de sedimentos coletadas nos Pontos C3-1 a C3-8 em duplicata de amostragem e analítica.

	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Mn (µg/g)	Ni (µg/g)	Pb (µg/g)	Zn (µg/g)
1A	30,4 ± 1,2	19,4 ± 0,45	30,1 ± 0,1	4,48 ± 0,85	13,9 ± 0,9	31,4 ± 0,33
1A2	29,9 ± 0,11	19,6 ± 0,59	31,7 ± 0,3	4,78 ± 0,26	15,0 ± 0,5	30,8 ± 0,2
1B	39,5 ± 0,25	30,3 ± 0,63	56,8 ± 0,5	8,75 ± 0,58	17,0 ± 1,1	49,4 ± 0,5
1B2	37,6 ± 3,7	30,4 ± 0,3	56,5 ± 0,3	8,33 ± 0,34	16,9 ± 0,8	47,1 ± 00,2
2A	536 ± 11,7	138 ± 1	402 ± 2,4	142 ± 2,2	20,7 ± 1,1	174 ± 0,4
2A2	523 ± 14,1	137 ± 1,1	400 ± 0,5	145 ± 4,6	20,5 ± 1,2	172 ± 1,5
2B	258 ± 6,1	81 ± 0,5	268 ± 1,3	122 ± 5	10,9 ± 0,9	115 ± 1,2
2B2	255 ± 11	77,5 ± 0,16	260 ± 1,5	115 ± 1,1	8,7 ± 1,8	110 ± 0,5
3A	321 ± 18,2	79,6 ± 6	202 ± 1,0	181 ± 15	6,2 ± 0,4	153 ± 0,1
3A2	327 ± 4,1	87,7 ± 0,9	206 ± 1,9	187 ± 1,8	8,6 ± 1,7	163 ± 0,5
3B	369 ± 8,9	80,5 ± 0,7	196 ± 1,0	155 ± 1,8	6,9 ± 0,5	140 ± 0,5
3B2	358,8 ± 8	77,9 ± 0,7	194 ± 0,8	152 ± 4,3	6,7 ± 1,3	138 ± 0,2
4A	444 ± 7,5	79,9 ± 0,5	194 ± 0,7	183 ± 1,7	9,1 ± 1,5	158 ± 0,1
4A2	456 ± 5,8	71,6 ± 0,9	190 ± 1,4	187 ± 2,9	8,1 ± 1,0	155 ± 0,8
4B	588 ± 6,6	66,1 ± 0,3	186 ± 0,9	154 ± 0,54	13,0 ± 1,0	138 ± 0,8
4B2	602 ± 5,9	64,5 ± 0,4	181 ± 1,4	150 ± 1,6	11,1 ± 1,6	135 ± 0,3
5A	511 ± 10,2	230 ± 2,3	370 ± 1,3	221 ± 2,9	21,0 ± 1,7	329 ± 0,8
5A2	519 ± 5	231 ± 1,5	370 ± 1,2	222 ± 3	21,7 ± 1,1	326 ± 2,8
5B	380 ± 4,5	176 ± 0,81	340 ± 0,4	216 ± 1,5	17,2 ± 1,0	324 ± 0,5
5B2	376 ± 6,6	179 ± 1,6	348 ± 0,9	221 ± 1,4	16,8 ± 0,8	326 ± 3,4
6A	204 ± 4,9	123 ± 1	312 ± 0,6	151 ± 3	14,2 ± 2,3	172 ± 0,9
6A2	200 ± 11	125 ± 1,4	312 ± 1,1	141 ± 2,5	14,4 ± 1,3	170 ± 0,9
6B	174 ± 6,1	69,8 ± 0,31	204 ± 1,0	75,75 ± 2,9	13,9 ± 1,3	82,8 ± 0,2
6B2	175 ± 20	71,3 ± 0,75	203 ± 0,9	79,54 ± 1,9	13,6 ± 0,4	83,2 ± 0,4
7A2	259 ± 5,9	88,2 ± 1	187 ± 1,2	153 ± 2	5,1 ± 1,3	177 ± 15
7B	741 ± 9,5	171 ± 0,8	443 ± 2,0	336 ± 6,3	20,8 ± 0,9	466 ± 4,0
7B2	745 ± 14	174 ± 1,4	444 ± 1,6	341 ± 18	21,1 ± 2,1	469 ± 3,4

	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Mn (µg/g)	Ni (µg/g)	Pb (µg/g)	Zn (µg/g)
8A	399 ± 1,9	260 ± 0,4	433 ± 4,1	279 ± 5,5	18,3 ± 0,4	398 ± 6,3
8A2	383 ± 2,4	258 ± 1,1	425 ± 1,8	268 ± 2,7	20,9 ± 0,3	388 ± 2,4
8B	432 ± 7,6	268 ± 1,1	502 ± 4,5	304 ± 0,68	20,2 ± 0,63	381 ± 15
8B2	450 ± 15	272 ± 1	512 ± 4,6	294 ± 5,2	22,0 ± 1,3	384 ± 3,1

Para avaliação da contribuição antropogênica de metais nos sedimentos foi feita uma comparação entre as concentrações de metais medidas nos sedimentos a jusante das fontes de poluição (Pontos C3-2 a C3-8) e o Ponto C3-1, que seria o controle, definindo os níveis de base. Esta comparação foi feita utilizando a fórmula proposta por Robaina *et al* (2002) e os seus resultados estão apresentados na Tabela 13.

TABELA 13 — Relação entre a concentração total de metais nos sedimentos e o nível de base (Bg) estabelecido de acordo com as determinações nos sedimentos junto à nascente (Ponto C3-1).

	Cr	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn
Bg	34,3	43,8	24,9	6,6	15,7	39,7
2A	15,2	8,7	5,4	20,4	1,2	4,3
2B	7,3	5,7	3,1	16,9	0,6	2,8
3A	9,3	4,4	3,3	26,2	0,4	4,0
3B	10,4	4,2	3,1	21,9	0,4	3,4
4A	12,9	4,2	3,0	26,4	0,5	3,9
4B	17,0	4,0	2,6	21,7	0,7	3,4
5A	14,7	8,0	9,1	31,6	1,2	8,1
5B	10,8	7,5	7,0	31,1	1,0	8,0
6A	5,8	6,8	4,9	20,9	0,8	4,2
6B	5,0	4,4	2,8	11,1	0,8	2,0
7A	7,6	4,0	3,6	21,8	0,3	4,3
7B	21,3	9,6	6,8	48,3	1,2	11,5
8A	11,2	9,3	10,3	39,0	1,1	9,7
8B	12,6	11,0	10,7	42,6	1,2	9,5

* valores em *itálico* identificam os mínimos para cada elemento e os em **negrito** os máximos.

Os índices obtidos revelam que houve contribuição antropogênica de metais em todos os pontos de amostragem a jusante da nascente como pode ser visualizado na Figura 23. As menores contribuições foram do Pb cujo incremento ficou na faixa de 30 a 120% (0,3 a 1,2) e as maiores foram observadas nas concentrações de Ni, cujo aporte variou de 1.100 a 4.830% (11,1 a 48,3). Com relação às amostras, verificam-se os maiores índices para todos os metais, com

exceção do Cu, na amostra 7B, coletada no Ponto C3-7, onde foi constatado um incremento de 2.130% para Cr, 960% para o Mn, 4.830% para o Ni e 120% para o Pb. O Cu apresentou o maior índice de incremento na amostra 8B (1.070%), coletada no Ponto C3-8. Nesta amostra também verificaram-se níveis de incremento relativamente altos para os demais metais com 1.260% para o Cr, 1.100% para o Mn, 4.260% para o Ni, 120% para o Pb e 950% para o Zn.

FIGURA 23 — Gráfico ilustrando os índices de incremento dos metais analisados nas amostras de sedimento coletadas a jusante do Ponto C3-1.

As concentrações de metais em sedimentos obtidas nos pontos de amostragem na terceira campanha de coleta foram comparadas aos limites estabelecidos para sedimentos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) por meio de sua Resolução nº 454/2012 (BRASIL, 2012) estando esta comparação exposta na Figura 24.

Verifica-se na Figura 24 que os valores estabelecidos como basais de Cr, ou seja, os determinados nas amostras 1A e 1B, situam-se muito próximo dos valores orientadores estabelecidos para o nível 1, que representa o limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota, segundo a referida Resolução. As demais amostras exibiram concentrações de Cr bastante superiores aos valores estabelecidos pela Resolução CONAMA para o Nível 2, limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota. As concentrações de Cu ficaram abaixo do Nível 1 no Ponto 1 e entre este e o Nível 2 para os Pontos C3-2, C3-3, C3-4, C3-6 e C3-7. A amostra 5A do Ponto C3-5 e as amostras

coletadas no Ponto C3-8 exibiram concentrações acima dos valores estabelecidos pela Resolução CONAMA para o Nível 2. Com relação ao Ni, da mesma forma que com o Cu e o Zn, foram determinados teores abaixo do Nível 1 no Ponto C3-1. Nos Pontos C3-2, C3-3, C3-4 e C3-6, as concentrações de Ni ficaram entre os estabelecidos para os níveis 1 e 2, enquanto na amostra 7B do Ponto C3-7 e nos pontos C3-5 e C3-8 estas ultrapassaram o limite estabelecido para o Nível 2. As concentrações de Zn exibiram uma tendência ao longo dos diferentes pontos/amostras similar às do Ni. Todavia, no que diz respeito aos limites regulatórios, verifica-se que as amostras 2B e 6B exibiram teores de Zn abaixo dos limites estabelecidos para o Nível 1 e que os valores dos Pontos C3-3 e C3-4 e da amostra 2A situavam-se mais próximos do limiar do Nível 1 com relação ao Ni.

FIGURA 24— Gráficos ilustrando os níveis médios dos metais analisados nas amostras de sedimento com relação aos valores estabelecidos na legislação pertinente.

5.1.4.4 Determinação de elementos por Fluorescência de Raios X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF)

Na análise por WD-XRF, cujos resultados são apresentados na Tabela 14, apenas foram determinados Cr, Mn e Zn dentre os metais analisados por Absorção Atômica. Dentre estes metais, o Cr foi detectado com maior frequência, pois apenas ficou abaixo do limite de detecção do método nos Pontos C3-1 e C3-

6. Seus níveis variaram de 69µg/g na amostra 4A a 150 µg/g na amostra 7A. O Zn foi detectado apenas nas amostras dos pontos C3-5, C3-7 e C3-8 e variou de 50 µg/g, valor muito próximo do limite de detecção, na amostra 5B a 66 µg/g na amostra 8A. O Mn, dado em percentual, exibiu variação de 0,04% (o que corresponde a 400 µg/g) nas amostras 1B, 4A e 6A a 0,15% (1.500 µg/g) na amostra 2B, seguido de 0,12% (1.200 µg/g) na amostra 8B. Matsunami *et al* (2010), ao comparar metodologias úmidas com XRF encontraram divergências nos resultados para o metal Cr, porém estas divergências foram no sentido das técnicas úmidas como a EAA subestimarem o conteúdo deste metal, que não foi o observado no presente trabalho. Cabe ressaltar que, apesar das amostras analisadas por EAA e WD-XRF terem sido coletadas nos mesmos pontos, seu fracionamento e processamento para homogeneização foi feito em separado, o que pode ter contribuído, pelo menos em parte, para as diferenças encontradas nos resultados das duas metodologias para os mesmos metais. Ademais, não é o escopo deste trabalho a comparação entre metodologias analíticas.

TABELA 14 — Resultados das análises de elementos por WD-XRF em amostras de sedimentos coletadas nos Pontos C3-1 a C3-8 em duplicata de amostragem.

	Si (%)	Al (%)	K (%)	Fe (%)	Ca (%)	Mg (%)	S (%)	Na (%)	Mn (%)	P (%)	Cr (µg/g)	Cl (µg/g)	Zn (µg/g)
1A	26±1	9,4±0,5	2,3±0,1	4,2±0,1	0,39±0,05	0,32±0,05	0,10±0,01	0,22±0,05	0,08±0,01	0,07±0,01	<50	<50	<50
1B	26±1	9,2±0,5	2,2±0,1	3,4±0,1	0,41±0,05	0,35±0,05	0,14±0,05	0,29±0,05	0,04±0,01	0,06±0,01	<50	<50	<50
2A	23±1	9,6±0,5	1,5±0,1	7,6±0,1	0,94±0,05	0,51±0,05	0,25±0,05	0,28±0,05	0,09±0,01	0,20±0,05	100±20	<50	<50
2B	24±1	8,9±0,5	1,7±0,1	8,1±0,1	0,99±0,05	0,51±0,05	0,22±0,01	0,34±0,05	0,15±0,05	0,19±0,05	103±20	<50	<50
3A	24±1	9,2±0,5	1,2±0,1	6,3±0,1	1,1±0,1	0,52±0,0	1,1±0,1	0,28±0,05	0,07±0,01	0,22±0,05	101±20	<50	<50
3B	25±1	8,5±0,5	1,5±0,1	6,8±0,1	1,7±0,1	0,63±0,05	0,93±0,05	0,39±0,05	0,08±0,01	0,19±0,05	95±20	<50	<50
4A	19±1	7,5±0,5	0,9±0,1	3,9±0,1	0,65±0,05	0,44±0,05	6,8±0,1	0,31±0,05	0,04±0,01	0,13±0,05	69±20	<50	<50
4B	29±1	6,5±0,5	1,7±0,1	6,7±0,1	2,5±0,1	0,88±0,05	0,46±0,05	0,46±0,05	0,08±0,01	0,12±0,05	79±20	60±10	<50
5A	22±1	9,7±0,5	1,1±0,1	7,7±0,1	0,94±0,05	0,51±0,05	1,1±0,1	0,25±0,05	0,09±0,01	0,38±0,05	100±20	<50	55±10
5B	23±1	9,5±0,5	1,1±0,1	6,8±0,1	0,91±0,05	0,42±0,05	0,85±0,05	0,26±0,05	0,07±0,01	0,28±0,05	76±20	57±10	50±10
6A	28±1	10,0±0,5	1,4±0,1	3,7±0,1	0,33±0,05	0,28±0,05	0,16±0,05	0,16±0,05	0,04±0,01	0,06±0,01	<50	<50	<50
6B	26±1	9,6±0,5	1,4±0,1	4,5±0,1	0,48±0,05	0,32±0,05	0,28±0,01	0,05±0,01	0,06±0,01	0,10±0,01	<50	<50	<50
7A	25±1	9,4±0,5	1,2±0,1	6,2±0,1	1,1±0,1	0,58±0,0	1,0±0,1	0,59±0,05	0,07±0,01	0,23±0,05	150±20	208±20	51±10
7B	23±1	9,1±0,5	1,2±0,1	7,4±0,1	1,2±0,1	0,51±0,05	0,79±0,05	0,41±0,05	0,09±0,01	0,32±0,05	130±20	107±20	65±10
8A	21±1	9,5±0,5	1,0±0,1	7,7±0,1	1,1±0,1	0,51±0,05	1,3±0,1	0,26±0,05	0,10±0,01	0,30±0,05	71±20	78±20	66±10
8B	22±1	9,4±0,5	1,1±0,1	7,8±0,1	1,1±0,1	0,51±0,05	0,85±0,05	0,32±0,05	0,12±0,01	0,38±0,05	86±20	61±10	60±10

5.1.4.5 Razão de isótopos de carbono e nitrogênio

Os resultados das análises de razão de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$), bem como do respectivo percentual de carbono e nitrogênio das amostras podem ser visualizados na Tabela 15. Os valores de razão isotópica de carbono encontrados nas amostras do Ponto C3-1 apresentaram-se coerentes, com diferença uma ordem de grandeza inferior ao erro da medida. Este Ponto exibiu o menor enriquecimento em ^{13}C registrado com valores entre -26,17 ‰ - 26,20 ‰. O valor de maior enriquecimento em ^{13}C foi encontrado na amostra 6A, contudo esta amostra exibiu excesso de gás na análise, o que pode ter alterado o resultado. Nas demais amostras os valores variaram de -22,15 ‰ na amostra 2A a -24,36 ‰ na amostra 6B. A média dos pontos C3-2 a C3-8, desconsiderando o resultado da amostra 6A, que poderia se tratar de um erro analítico, foi -23,17 ‰. Plantas terrestres com metabolismo fotossintético C3 apresentam valores de cerca de -27 ‰ e plantas C4 exibem valores entre -17 ‰ e -9 ‰ (Boutton, 1991; Cai e Han, 1988).

A razão isotópica de $^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}$, da mesma forma que com a de $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ exibiu resultados muito próximos no Ponto C3-1, variando de 4,26 a 4,45 ‰. Os valores obtidos variaram de 1,43 ‰ na amostra 8A a 7,24 ‰ na amostra 2A, sendo que neste último ponto (Ponto C3-2) observou-se a maior variação entre as duas amostras dentre o conjunto dos pontos de coleta.

A plotagem dos valores de razão isotópica de carbono e de nitrogênio num gráfico XY (Figura 25) proporcionou a visualização de uma separação das amostras coletadas no Ponto C3-1 das demais. Neste gráfico também se observa uma proximidade entre os pontos C3-5 e C3-8 e entre os pontos C3-3, C3-4 e C3-7, enquanto os Pontos C3-2 e C3-6 exibiram variações grandes entre as duplicatas e dispersão com relação aos demais pontos.

A razão isotópica de nitrogênio da matéria orgânica particulada em esgotos reportada por Sweeney e Kaplan (1980) foi de +2,5 ‰. Os mesmos autores relataram valores de razão isotópica de nitrogênio em sedimentos variando de +4,9 ‰ a +7,8 ‰ e de razão isotópica de carbono entre -23,5 ‰ a -24 ‰ em regiões afetadas por lançamentos de esgotos.

A concentração de carbono nas amostras, dadas em percentual, variou de 0,94% na amostra 4A a 4,51% na amostra 1B, apresentando média de 2,5% e desvio padrão de 0,29%.

Os valores de nitrogênio variaram de 0,12%, na amostra 4A, a 0,5%, nas amostras 8B e 5A, exibindo média de 0,29% e desvio padrão de 0,03.

A partir das concentrações de carbono e nitrogênio foi feito o cálculo das razões carbono/nitrogênio das amostras tendo sido observada uma variação de 5,98 na amostra 7A a 11,78 na amostra 1B. Valores altos de C/N indicam uma alta taxa de materiais refratários, como lignina e celulose, na matéria orgânica particulada que se depositou nos sedimentos (Bouloubassi *et al*, 1997). Por outro lado, valores baixos de C/N indicam a presença de matéria orgânica fresca e intensa atividade bacteriana (Kerherve *et al*, 2000).

TABELA 15 — Resultados das análises de razão isotópica de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, percentual de C e N e razão C/N nas amostras de sedimentos coletadas nos Pontos C3-1 a C3-8.

Amostra	C-total (CT) (%)	^{13}C (δpdb) (‰)	N-total (%)	^{15}N (δar) (‰)	C/N
1A	3,60	-26,17±0,3	0,31	4,26±0,5	11,54
1B	4,51	-26,2±0,3	0,38	4,45±0,5	11,78
2A	2,07	-22,15±0,3	0,26	7,24±0,5	7,98
2B	1,72	-23,73±0,3	0,17	4,26±0,5	9,96
3A	1,23	-23,37±0,3	0,17	3,57±0,5	7,39
3B	1,32	-23,16±0,3	0,17	3,17±0,5	7,58
4A	0,94	-23,12±0,3	0,12	3,59±0,5	7,56
4B	1,43	-23,49±0,3	0,17	3,53±0,5	8,47
5A	3,55	-22,97±0,3	0,50	1,57±0,5	7,10
5B	3,36	-23,14±0,3	0,44	2,02±0,5	7,59
6A	3,56	19,49±0,3	0,34	1,8±0,5	10,39
6B	2,45	-24,36±0,3	0,23	2,33±0,5	10,64
7A	1,26	-22,92±0,3	0,21	3,58±0,5	5,98
7B	1,78	-22,79±0,3	0,26	2,64±0,5	6,91
8A	3,39	-23,03±0,3	0,44	1,43±0,5	7,73
8B	3,80	-22,97±0,3	0,50	1,44±0,5	7,56

FIGURA 25 — Gráfico XY plotando os resultados das razões isotópicas de carbono e nitrogênio nas amostras de sedimento coletadas nos Pontos C3-1 a C3-8.

5.1.4.5 Análises de COT, N e S

Os resultados obtidos nas análises de carbono orgânico total (COT) nas amostras de sedimentos, bem como as de nitrogênio e enxofre total estão descritos na Tabela 16. Os valores de COT variaram de 0,80%, na amostra 4A a 4,83% na amostra 1B. O valor médio foi de 2,59% e o desvio padrão de 0,34%. Comparando os valores de COT com os de Carbono Total (CT) apresentados na Tabela 15, verifica-se que os valores são muito próximos, chegando os primeiros a ultrapassar os valores de CT nos pontos C3-1, C3-5, C3-6 e C3-8, onde foram encontrados os valores mais elevados. Destaca-se que as determinações foram efetuadas em equipamentos diferentes e em porções diferentes da amostra homogeneizada, o que pode explicar as diferenças encontradas.

Nas amostras em questão infere-se uma composição mineralógica dos grãos com predominância do quartzo, com ocorrências secundárias de óxidos de ferro e feldspato, haja vista seu substrato geológico de origem correspondente ao apresentado em Rodrigues e Formoso (2006) e Robaina *et al* (2002). Na fração fina, a qual foi o objeto da determinação do CT e COT neste estudo, o argilomineral

do grupo da caolinita é o constituinte essencial. Portanto, uma vez que as formas inorgânicas do carbono são derivadas do material geológico de base e estão presentes nos sedimentos tipicamente na forma de carbonatos em minerais como a calcita e a dolomita (Schumacher, 2002), os quais não eram constituintes típicos ou predominantes do substrato geológico daquela região, estimou-se que a totalidade ou quase totalidade do carbono presente nos sedimentos fosse orgânico. Assim, entende-se que $COT \approx CT$ para os fins deste estudo uma vez que outra fonte de acréscimo de carbonatos no sedimento seria por lixiviação do solo agrícola após o procedimento de calagem e o uso do solo para fins agrícolas não era predominante na região.

TABELA 16 — Resultados das análises elementares de carbono, na forma de Carbono Orgânico Total (COT), nitrogênio e enxofre em amostras de sedimentos

Amostra	COT (%)	N (%)	S (%)
1A	4,29±0,04	0,38±0,04	0,11±0,00
1B	4,83±0,01	0,42±0,01	0,09±0,01
2A	2,07±0,05	0,29±0,01	0,16±0,01
2B	1,66±0,16	0,20±0,16	0,08±0,02
3A	1,19±0,09	0,18±0,00	0,22±0,00
3B	1,17±0,07	0,19±0,02	0,17±0,00
4A	0,80±0,02	0,14±0,02	0,11±0,01
4B	1,38±0,01	0,20±0,02	0,11±0,00
5A	3,77±0,14	0,50±0,04	0,35±0,00
5B	3,60±0,18	0,47±0,04	0,29±0,00
6A	3,76±0,05	0,40±0,01	0,25±0,01
6B	2,60±0,16	0,27±0,02	0,14±0,01
7A	1,19±0,14	0,20±0,00	0,14±0,01
7B	1,65±0,07	0,26±0,03	0,16±0,00
8A	3,43±0,04	0,46±0,02	0,36±0,01
8B	4,03±0,08	0,55±0,01	0,36±0,01

Outro fator importante a ser ressaltado é o fato das análises apresentadas terem sido realizadas apenas na fração fina. Farkas *et al* (2007) também mediram COT na fração fina em sedimentos do Rio Po tendo obtido valores na faixa de 2,0% a 8,7%, com uma média de 4.1% (DP = 3,2).

Os valores de nitrogênio total variaram de 0,14% na amostra 4A a 0,55% na amostra 8B, com uma média de 0,32% e desvio padrão de 0,13%. As amostras do Ponto 1 exibiram valores relativamente altos, acima da mediana (0,28%).

Os resultados obtidos nas análises de enxofre variaram de 0,08, na amostra 2B a 0,36%, nas amostras coletadas no Ponto 8, com uma média de 0,19 e desvio padrão de 0,1. Os Pontos 1 e 4 exibiram valores menores ou iguais ao percentil 25 (0,11%).

5.1.4.6 Hidrocarbonetos Aromáticos

Os resultados das determinações dos dezesseis HPAs definidos pela Agência de Proteção Ambiental Norte-americana (EPA) como prioritários: naftaleno (Naf), acenaftileno (Aci), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Flt), pireno (Pir), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[a]pireno (BaP), benzo[k]fluoranteno (BkF), indeno[1,2,3-cd]pireno (Ind), dibenzo[a,h]antraceno (DBahA) e benzo[g,h,i]perileno (BghiP) nas amostras de sedimentos encontram-se na Tabela 17.

TABELA 17 — Resultados das determinações dos 16 HPAs prioritários nas amostras de sedimento coletadas em duplicata.

Amostra	Naf (µg/kg)	AcI (µg/kg)	Ace (µg/kg)	Flu (µg/kg)	Fen (µg/kg)	Ant (µg/kg)	Flt (µg/kg)	Pir (µg/kg)	BaA (µg/kg)	Cri (µg/kg)	BbF (µg/kg)	BkF (µg/kg)	BaP (µg/kg)	BghiP (µg/kg)	DBahA (µg/kg)	Ind (µg/kg)
1A	0,5	0,8	0,5	0,6	0,9	0,8	0,8	1,0	0,8	0,5	0,3	0,8	0,6	1,0	1,3	1,1
1B	4,4	0,7	0,7	1,1	2,0	0,9	0,7	1,0	0,8	0,5	0,4	1,0	0,7	1,0	1,3	1,0
1B2	0,6	0,7	0,5	0,7	1,0	0,8	0,9	1,1	1,0	0,6	0,3	0,8	0,7	1,1	1,3	1,0
2A	0,5	0,6	0,5	0,6	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7	0,4	0,3	0,8	0,6	1,0	1,3	1,0
2B	16,9	0,9	0,9	1,4	2,7	1,0	1,0	1,1	0,8	0,5	0,4	0,8	0,6	1,1	1,3	1,0
3A	34,0	0,8	1,3	2,1	5,1	1,3	1,9	1,6	1,0	1,2	1,1	1,5	1,3	1,8	1,8	1,7
3B	3,9	0,7	1,0	1,6	3,8	1,1	1,4	1,3	0,9	1,1	1,1	1,6	1,3	1,6	1,8	1,6
4A	33,4	0,9	1,5	2,5	6,2	1,5	1,6	1,8	0,9	1,1	1,0	1,3	1,2	1,7	1,8	1,6
4B	1,0	0,7	0,6	0,7	0,9	0,8	0,8	1,0	0,7	0,4	0,4	0,8	0,8	1,0	1,3	1,0
4B2	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,7	0,7	0,8	0,7	0,4	0,3	0,8	0,7	1,0	1,3	1,0
5A	5,6	2,0	1,1	2,7	6,9	1,6	2,0	4,8	0,8	1,6	11,3	9,6	39,9	1,1	1,7	1,3
5B	3,2	1,8	0,8	2,0	5,5	1,5	1,4	5,3	0,8	1,1	0,9	1,3	3,1	1,1	1,5	1,5
5B2	6,1	1,7	0,7	1,5	3,9	1,3	1,3	5,3	0,7	0,5	0,5	1,3	1,7	1,1	1,3	1,5
6A	2,5	0,8	0,5	0,6	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7	0,5	0,4	1,1	1,2	1,1	1,4	1,0
6B	1,2	0,8	0,5	0,9	2,0	0,9	0,8	2,9	0,8	0,5	0,3	0,8	0,7	1,1	1,4	1,0
7A	1,9	0,9	0,5	1,0	2,0	0,9	0,8	1,9	0,7	0,4	0,4	0,8	0,8	1,0	1,3	1,0
7B	3,0	0,9	0,6	0,6	0,7	0,8	0,8	0,8	0,7	0,4	0,4	0,9	1,0	1,0	1,3	1,0
7B2	1,6	0,9	0,6	1,0	2,3	1,0	0,9	3,3	0,9	0,6	0,4	0,9	0,8	1,0	1,3	1,1
8A	2,3	0,8	0,6	0,6	0,7	0,8	0,8	0,8	0,7	0,5	0,5	1,3	1,5	1,1	1,4	1,0
8B	1,6	0,7	0,6	0,7	0,8	0,8	0,8	0,9	0,7	0,4	0,4	1,1	1,1	1,0	1,3	1,0
CONAMA n°454/12 ¹	34,6	5,87	6,71	21,2	41,9	46,9	111	53	31,7	57,1	-	-	31,9	-	6,22	-
CONAMA n°454/12 ²	391	128	88,9	144	515	245	2355	875	385	862	-	-	782	-	135	-
¹ Nível 1 ; ² Nível 2																

Naftaleno (Naf); Acenaftileno (AcI); Acenafteno (Ace); Fluoreno (Flu); Fenantreno (Fen); Antraceno (Ant); Fluoranteno (Flt); Pireno (Pir); Benzo(a)antraceno (BaA); Criseno (Cri); Benzo(b)fluoranteno (BbF); Benzo(k)fluoranteno (BkF); Benzo(a)pireno (BaP); Benzo(g,h,i)perileno (BghiP); Dibenzo(a,h)antraceno (DBahA) e Indeno(1,2,3-cd)pireno (IndP).

Verifica-se que a maioria dos HPAs não foi detectado em níveis superiores ao do limite de detecção do método nas amostras analisadas. O naftaleno foi o único encontrado em mais de uma amostra, tendo sido detectado nas amostras 2B, 3A e 4A e em níveis próximos ao Nível 1 da Resolução CONAMA nº 454/12 como fica demonstrado na Figura 26.

FIGURA 26 — Gráficos ilustrando os níveis médios dos HPAs Naftaleno e Benzo(a)pireno nas amostras de sedimento e os níveis estabelecidos na legislação pertinente.

Para avaliação da contribuição antropogênica de HPAs nos sedimentos foi feita uma comparação entre as concentrações destes compostos medidas nos sedimentos a jusante das fontes de poluição (Pontos C3-2 a C3-8) e o Ponto C3-1, que seria o controle utilizado para a definição dos níveis de base (Figura 27). Esta comparação foi feita utilizando a fórmula proposta por Robaina *et al* (2002) já apresentada na avaliação dos níveis de metais em sedimentos.

FIGURA 27 — Gráfico ilustrando os índices de incremento dos HPAs analisados nas amostras de sedimento coletadas a jusante do Ponto C3-1.

A partir desta comparação verifica-se que o naftaleno foi o composto que exibiu concentrações expressivamente superiores às encontradas no ponto definido como controle na quase totalidade dos pontos a jusante deste, excetuando-se a amostra 2A. Outros compostos que exibiram altos níveis de incremento em mais da metade das amostras foram o Benzo(b)fluoranteno, o Benzo(k)fluoranteno e o Benzo(a)pireno. Destaca-se este último, uma vez que se trata de composto classificado pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) no Grupo 1, ou seja, para o qual existe evidências suficientes de carcinogenicidade nas pesquisas já realizadas.

5.2 Percolado

5.2.1 Medidas de parâmetros auxiliares em campo

As medidas dos parâmetros auxiliares temperatura, pH, Potencial de Oxidação/Redução (ORP), Condutividade Elétrica, Turbidez, Oxigênio Dissolvido e Sólidos Totais Dissolvidos realizadas em campo com a sonda multiparâmetro Horiba, modelo U-52 na ocasião da coleta das amostras de percolado são apresentados na Tabela 18.

Os resultados das medidas demonstram as características deste material que se trata de solução aquosa com altas concentrações de componentes orgânicos e inorgânicos tanto dissolvidos como particulados. As temperaturas medidas variaram de 21,52, na amostra 2B a 27,4 °C na amostra 3B, com uma média de 23,98 e desvio padrão de 1,82. O pH variou de 6,29 na amostra 5A a 8,47 na amostra 3A, seguida da 3B com 8,39. O pH médio foi de 7,78 com desvio padrão de 0,53. O Potencial de Óxido/Redução exibiu valores bastante negativos em todas as amostras indicando um ambiente fortemente redutor com variação de -107 na amostra 3A a -427 na amostra 4A. O valor médio foi de -333,88, com desvio padrão de 92,94. A condutividade elétrica variou de 10,20 mS/cm na amostra 3B a 57,7 mS/cm na amostra 4A, com uma média de 28,31mS/cm e desvio padrão de 16,05 mS/cm. Estes níveis indicam uma carga bastante elevada de íons no percolado uma vez que valores acima de 0,1mS/cm em águas doces superficiais já são

indicativos de contaminação. A turbidez exibiu variações na faixa de 256 NTU na amostra 1A a 1000 NTU, que é o topo da escala de medida do equipamento, na maior parte das amostras (Pontos 2, 5, 7 e 8 e amostra 4A). A média foi de 808,19 e o desvio padrão 291,85. O Oxigênio Dissolvido variou de 1,09 mg/L na amostra 8A a 6,36 mg/L na amostra 3A, com uma média de 2,62 mg/L e desvio padrão de 1,74 mg/L. Os Sólidos Totais Dissolvidos, que estão relacionados com a Condutividade Elétrica, apresentaram valores de 6,35 g/L na amostra 3B a 34,6 g/L na amostra 4A, com uma média de 17,23 g/l e desvio padrão de 9,53 g/L.

TABELA 18 —Resultados das medidas de parâmetros auxiliares com equipamento portátil de campo (sonda multiparâmetro Horiba U-52) nas oito lagoas onde foram coletadas as amostras de percolado.

Ponto	Temp (°C)	pH	ORP (ORPmV)	Cond. Eletr. (mS/cm)	Turbidez (NTU)	OD (mg/L)	STD (g/L)
1A	23,4	7,88	-400	16,8	256	3,53	10,4
1B	23,48	7,89	-412	16,7	257	4,36	10,4
2A	26,84	8,04	-377	51,7	1000	1,53	31
2B	27,4	8,03	-387	51,8	1000	1,25	31,1
3A	22,7	8,47	-107	11,4	351	6,36	7,08
3B	21,52	8,39	-141	10,2	536	2,45	6,35
4A	24,49	7,99	-427	57,7	1000	1,36	34,6
4B	25,08	8,04	-375	25,1	664	3,1	15,5
5A	26,09	6,29	-244	31,4	1000	5,79	18,6
5B	25,63	7,91	-372	34,8	1000	1,17	21,2
6A	21,94	7,62	-354	16,5	898	4,05	10,3
6B	22,05	7,42	-331	17,7	969	1,6	11
7A	22,31	8,01	-392	41,1	1000	1,16	25,1
7B	22,53	8,01	-369	41	1000	1,96	25
8A	24,37	7,26	-308	14,1	1000	1,09	8,76
8B	23,82	7,26	-346	14,9	1000	1,1	9,26

5.2.2 Determinação de metais por Espectrometria de Absorção Atômica

Os resultados das determinações dos metais cromo, cobre, manganês, níquel, chumbo e zinco nas amostras de percolado coletadas em duplicata em cada uma das oito lagoas de contenção do Aterro de Resíduos Industriais Perigosos encontram-se na Tabela 19.

TABELA 19 — Resultados das determinações de metais nas amostras coletadas em duplicatas nas lagoas de percolado.

	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Mn (µg/g)	Ni (µg/g)	Pb (µg/g)	Zn (µg/g)
1A	2,91 ± 0,03	< 0,05	30,64 ± 0,10	0,11 ± 0,03	< 0,10	< 0,04
1A2	2,98 ± 0,03	< 0,05	0,34 ± 0,02	0,12 ± 0,02	< 0,10	< 0,04
1B	4,37 ± 0,02	< 0,05	0,59 ± 0,02	0,16 ± 0,02	< 0,10	< 0,04
1B2	4,3 ± 0,1	< 0,05	0,61 ± 0,01	0,15 ± 0,01	< 0,10	< 0,04
2A	30,3 ± 0,4	0,15 ± 0,01	1,11 ± 0,01	0,87 ± 0,03	< 0,10	0,75 ± 0,01
2A2	29,5 ± 0,1	0,13 ± 0,01	0,98 ± 0,01	0,83 ± 0,03	< 0,10	0,67 ± 0,00
2B	31,6 ± 0,3	0,17 ± 0,01	1,19 ± 0,01	0,87 ± 0,04	< 0,10	0,79 ± 0,01
2B2	29,94 ± 0,46	0,15 ± 0,02	1,01 ± 0,00	0,86 ± 0,02	< 0,10	0,71 ± 0,00
3A	3,22 ± 0,03	< 0,05	0,14 ± 0,01	0,17 ± 0,02	< 0,10	< 0,04
3A2	3,28 ± 0,01	< 0,05	0,16 ± 0,01	0,18 ± 0,01	< 0,10	< 0,04
3B	3,54 ± 0,05	< 0,05	0,29 ± 0,02	0,21 ± 0,01	< 0,10	< 0,04
3B2	3,45 ± 0,08	< 0,05	0,26 ± 0,01	0,20 ± 0,03	< 0,10	< 0,04
4A	29,1 ± 0,4	< 0,05	0,56 ± 0,01	0,67 ± 0,02	< 0,10	0,12 ± 0,01
4A2	29,1 ± 0,5	< 0,05	0,55 ± 0,02	0,63 ± 0,03	< 0,10	0,12 ± 0,00
4B	27,7 ± 0,5	< 0,05	0,49 ± 0,01	0,64 ± 0,02	< 0,10	0,09 ± 0,01
4B2	26,2 ± 0,1	< 0,05	0,49 ± 0,00	0,62 ± 0,00	< 0,10	0,09 ± 0,01
5A	16,5 ± 0,2	0,19 ± 0,01	0,67 ± 0,01	0,51 ± 0,02	< 0,10	0,17 ± 0,00
5A2	15,6 ± 0,3	0,18 ± 0,01	0,63 ± 0,01	0,48 ± 0,02	< 0,10	0,16 ± 0,00
5B	14,9 ± 0,5	0,12 ± 0,01	0,73 ± 0,02	0,48 ± 0,02	< 0,10	0,20 ± 0,00
5B2	14,4 ± 0,1	0,10 ± 0,01	0,7 ± 0,02	0,49 ± 0,01	< 0,10	0,19 ± 0,01
6A	5,85 ± 0,19	< 0,05	0,36 ± 0,01	0,42 ± 0,02	< 0,10	< 0,04
6A2	5,9 ± 0,08	< 0,05	0,37 ± 0,00	0,44 ± 0,03	< 0,10	< 0,04
6B	5,73 ± 0,14	0,05 ± 0,01	0,35 ± 0,01	0,56 ± 0,01	0,16 ± 0,04	0,16 ± 0,01
6B2	5,76 ± 0,05	0,06 ± 0,00	0,36 ± 0,01	0,56 ± 0,03	0,16 ± 0,04	0,17 ± 0,00
7A	16,74 ± 0,27	0,12 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,61 ± 0,00	0,29 ± 0,03	0,32 ± 0,01
7A2	16,72 ± 0,32	0,12 ± 0,01	0,31 ± 0,00	0,6 ± 0,03	0,29 ± 0,04	0,31 ± 0,00
7B	16,77 ± 0,25	0,09 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,6 ± 0,01	0,25 ± 0,04	0,31 ± 0,00
7B2	16,76 ± 0,42	0,11 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,59 ± 0,03	0,23 ± 0,03	0,28 ± 0,01
8A	20,75 ± 0,36	0,23 ± 0,00	13,33 ± 0,22	0,12 ± 0,05	< 0,10	1,17 ± 0,01
8A2	28,32 ± 0,21	0,33 ± 0,01	18,84 ± 0,09	0,15 ± 0,03	< 0,10	1,61 ± 0,01
8B	25,26 ± 0,13	0,28 ± 0,01	16,06 ± 0,13	0,12 ± 0,01	< 0,10	1,42 ± 0,03
8B2	27,26 ± 0,35	0,28 ± 0,01	17,39 ± 0,19	0,15 ± 0,02	< 0,10	1,56 ± 0,01

Os metais determinados exibiram variações entre os pontos de coleta caracterizando as diferenças entre as lagoas de contenção. Estas variações provavelmente eram devidas aos diferentes tipos de resíduos contidos nas diversas células do ARIP a partir dos quais era produzido o percolado direcionado a estas lagoas. O metal mais abundante e detectado em todas as amostras, portanto, em todas as lagoas de contenção, foi o cromo cujos níveis variaram de 2,91 mg/L na amostra 1A a 31,6 mg/L na amostra 2B, com uma média de 16,08 mg/L e desvio padrão de 10,58 mg/L. A Resolução CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011) estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e o percolado seria enquadrado como efluente do Aterro de Resíduos Industriais Perigosos. O padrão de lançamento para o cromo nesta Resolução é de 0,5 mg/L, portanto, o valor máximo, encontrado na amostra 2B, é mais de 60 vezes superior ao padrão, caracterizando o potencial poluidor do percolado. O cobre foi identificado nas lagoas 2, 5, 7 e 8 e 6, sendo que nesta última apenas em uma das amostras e em níveis próximos ao limite de detecção do método. As concentrações de cobre variaram de 0,05 mg/L, que é o limite de detecção do método, na amostra 6B a 0,33 mg/L na amostra 8A2, valores inferiores ao padrão estabelecido na legislação que é de 1 mg/L. O manganês foi detectado em todas as amostras de percolado em concentrações que variaram de 0,14 mg/L, na amostra 3A a 18,84 mg/L na amostra 8A2, com uma média de 2,5 mg/L e um desvio padrão de 5,39 mg/L. O limite da Resolução CONAMA nº 430/2011 para o Mn é de 1 mg/L, assim, o valor médio encontrado para o Mn foi cerca 2,5 vezes maior do que o padrão e algumas amostras exibiam valores também bastante superiores a este. O níquel foi detectado em todas as amostras, portanto, em todas as lagoas. Suas concentrações variaram de 0,11 mg/L na amostra 1A a 0,87 nas amostras 2A e 2B, com uma média de 0,44 mg/L e um desvio padrão de 0,25 mg/L. O chumbo foi detectado apenas no Ponto 7 em concentrações que variaram de 0,23 a 0,29 mg/L e em uma das amostras do Ponto 6, na amostra 6B com uma concentração de 0,16 mg/L. O zinco foi detectado nos pontos 2, 5, 7 e 8 e na amostra 6B do Ponto 6 com concentrações variando de 0,12 mg/L na amostra 4A a 1,61 mg/L na amostra 8A2. Estes três últimos metais exibiram valores inferiores ao estabelecido na legislação referida, quais sejam de 2,0 mg/L para o Ni, 0,5 mg/L para o Pb e 5 mg/L para o Zn.

Foi feita uma matriz de correlação de Pearson com os resultados das determinações de metal nas diferentes amostras de percolado tendo sido identificadas correlações positivas e significativas para $p \leq 0,05$ entre os metais Cr e Cu, Cr e Ni, Cr e Zn, Cu e Mn, Cu e Zn e Mn e Zn, conforme demonstra a Tabela 20. O chumbo, que foi detectado apenas na lagoa identificada pelo Ponto 7 e em uma das amostras da lagoa identificada pelo Ponto 6, não exibiu qualquer correlação com os demais metais.

TABELA 20 — Matriz de correlação (Pearson r) com os resultados os resultados das determinações de metal nas diferentes amostras de percolado.

	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Cr		0,000	0,032	0,001	0,656	0,000
Cu	0,586		0,000	0,983	0,988	0,000
Mn	0,379	0,769		0,014	0,297	0,000
Ni	0,579	0,004	-0,431		0,127	0,767
Pb	-0,082	-0,003	-0,190	0,275		0,663
Zn	0,632	0,893	0,896	-0,054	-0,080	

*Valores em negrito na metade superior indicam a probabilidade (p) das variáveis não estarem correlacionadas. Os valores em negrito e itálico na metade inferior indicam a correlação das variáveis onde $p < 0,01$.

5.2.3 Razões de Isótopos

Os resultados das análises brutas de razão isotópica de carbono e nitrogênio nas amostras de percolado e das análises de razão isotópica de carbono no carbono inorgânico dissolvido, os percentuais de nitrogênio na forma de N_2 e de carbono na forma de CO_2 e as razões encontram-se na Tabela 21.

Verifica-se que os percentuais de nitrogênio na alíquota de amostra analisada variaram de 0,13% a 4,6% com uma média de 1,58% e desvio padrão de 1,58%, o que demonstra uma grande variação no conteúdo de nitrogênio entre as diferentes lagoas amostradas. Os percentuais de carbono também exibiram uma variação importante, com um valor mínimo de 1,47% e máximo de 14,15%, com média de 7,16% e desvio padrão de 4,42%.

TABELA 21 — Resultados das análises de razão isotópica de carbono e nitrogênio, de razão isotópica de carbono no carbono inorgânico dissolvido e de percentuais de carbono e nitrogênio nas amostras de percolado coletadas em duplicata.

	N ₂ (%)	¹⁵ N (‰)	CO ₂ (%)	δ ¹³ C (‰)	δ ¹³ C-DIC (‰)	C/N
1 A	0,44	8,86	3,26	-16,90	20,139	7,44
1 B	0,67	9,51	4,28	-16,54	19,360	6,38
2 A	0,50	19,96	5,18	-17,02	16,29	10,44
2 B	1,01	19,24	7,55	-16,81	16,01	7,50
3 A	4,60	36,43	13,83	-14,58	18,97	3,01
3 B	4,31	39,19	14,15	-14,71	23,29	3,29
4 A	2,15	45,82	7,58	-14,67	-3,31	3,53
4 B	3,10	46,50	10,39	-14,28	-1,96	3,35
5 A	3,16	55,77	14,11	-13,58	28,14	4,46
5 B	3,32	50,62	12,09	-13,48	25,42	3,64
6 A	0,31	20,13	2,99	-15,36	20,37	9,57
6 B	0,50	21,23	4,14	-15,75	17,53	8,29
7 A	0,61	13,98	5,7	-16,59	20,39	9,36
7 B	0,36	14,50	6,01	-16,48	20,518	16,73
8A	0,13	14,93	1,47	-14,82	25,23	10,97
8 B	0,18	14,45	1,96	-14,51	25,85	11,01

As análises de razão de isótopos de nitrogênio demonstraram que todas as amostras se apresentam bastante enriquecidas em ¹⁵N, com valores positivos variando de 8,86 ‰ a 55,77 ‰, média de 26,94 ‰ e desvio padrão de 15,94 ‰. Os valores de δ¹⁵N encontrados no percolado são superiores aos reportados por Mohammadzadeh (2006) e por North *et al* (2004) para a razão isotópica do nitrogênio do amônio (δ¹⁵N-NH₄) que encontraram um valor máximo de cerca de 15‰. Zhang *et al* (2013) relatam que o nitrogênio amoniacal (N-NH₄) constitui-se no composto nitrogenado mais prevalente em percolados de aterros, contribuindo com cerca de 58–70% do nitrogênio total destes. Isto, associado ao expressivo fracionamento isotópico (ε) do nitrogênio verificado na volatilização da amônia descrito por North e Frew (2007) que se situa na faixa de 40 a 60 ‰ poderia esclarecer os valores encontrados nas amostras de percolado analisadas neste trabalho.

Os valores isotópicos do δ¹³C do carbono total das amostras de percolado variaram de -13,48 ‰ a -17,02 ‰, com uma média de -15,38 ‰ e um desvio padrão de 1,2 ‰. Constata-se, portanto, uma variação relativamente pequena nos resultados destas determinações. Mohammadzadeh (2006)

encontrou valores de razão isotópica de carbono da fração orgânica dissolvida ($\delta^{13}\text{C-COD}$) na faixa de -17,4 ‰ a -28,8 ‰ para amostras de percolado de aterros de resíduos sólidos municipais e de -11,2 ‰ a 15,4 ‰ para as razões do carbono inorgânico dissolvido ($\delta^{13}\text{C-CID}$). Os valores de $\delta^{13}\text{C-CID}$ encontrados no presente trabalho variaram de - 3,31‰ a 28,14‰ com uma média de 18,26 ‰ e um desvio padrão de 8,88 ‰, ou seja, de forma similar ao verificado no estudo mencionado, exibiram variações mais expressivas do que aquelas observadas quando incluída a fração orgânica do carbono. O $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ produzido durante a metanogênese, processo que ocorre no interior das células de um aterro, sofre enriquecimento em $\delta^{13}\text{C}$ e seus valores situam-se na faixa de 10‰ a 20 ‰ (Wimmer *et al*, 2013). Desta forma, os valores enriquecidos em $\delta^{13}\text{C}$ encontrados em maior e menor grau no $\delta^{13}\text{C-CID}$ neste trabalho evidenciam o resultado do processo de metanogênese nas células do aterro que determinou uma assinatura isotópica característica no $\delta^{13}\text{C-CID}$ do percolado.

5.2.4 Hidrocarbonetos Aromáticos

Os resultados das determinações dos dezesseis HPAs definidos pela Agência de Proteção Ambiental Norte-americana (EPA) como prioritários: naftaleno (Naf), acenaftileno (Aci), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Flt), pireno (Pir), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[a]pireno (BaP), benzo[k]fluoranteno (BkF), indeno[1,2,3-cd]pireno (Ind), dibenzo[a,h]antraceno (DBahA) e benzo[g,h,i]perileno (BghiP) nas amostras de percolado encontram-se na Tabela 22.

Verifica-se que o naftaleno foi o único composto encontrado em mais de uma amostra, tendo sido detectado nas amostras 2B, 3A e 4A.

Na Resolução CONAMA 430/2011, que estabelece padrões para o lançamento de efluentes, não se encontram definidos limites para HPAs.

TABELA 22 — Resultados das determinações dos 16 HPAs prioritários nas amostras de percolato coletadas em duplicata.

Amostra	Naf (µg/L)	Ac1 (µg/L)	Ace (µg/L)	Flu (µg/L)	Fen (µg/L)	Ant (µg/L)	Flt (µg/L)	Pir (µg/L)	BaA (µg/L)	Cr1 (µg/L)	BbF (µg/L)	BkF (µg/L)	BaP (µg/L)	BghiP (µg/L)	DBahA (µg/L)	Ind (µg/L)
1A	0,036	0,012	0,010	0,012	0,017	0,024	0,017	0,024	0,014	0,009	0,007	0,016	0,011	0,021	0,026	0,020
1B	0,011	0,012	0,010	0,012	0,016	0,017	0,017	0,020	0,014	0,009	0,007	0,016	0,011	0,021	0,026	0,020
2A	0,052	0,015	0,010	0,018	0,032	0,017	0,018	0,021	0,016	0,009	0,008	0,016	0,013	0,023	0,027	0,020
2B	0,013	0,012	0,010	0,012	0,017	0,016	0,015	0,019	0,014	0,009	0,007	0,016	0,011	0,021	0,026	0,020
3A	0,037	0,012	0,010	0,013	0,018	0,015	0,014	0,021	0,015	0,009	0,007	0,016	0,012	0,021	0,026	0,019
3B	0,104	0,012	0,011	0,012	0,017	0,016	0,014	0,021	0,014	0,009	0,007	0,016	0,011	0,021	0,026	0,020
4A	0,132	0,012	0,010	0,012	0,017	0,018	0,016	0,021	0,014	0,009	0,007	0,016	0,011	0,021	0,026	0,020
4B	0,406	0,012	0,011	0,013	0,016	0,015	0,015	0,017	0,014	0,009	0,011	0,020	0,011	0,021	0,026	0,020
5A	0,118	0,006	0,006	0,007	0,012	0,008	0,007	0,012	0,007	0,004	0,008	0,011	0,006	0,010	0,013	0,010
5B	0,216	0,012	0,011	0,012	0,015	0,015	0,014	0,018	0,014	0,009	0,007	0,016	0,011	0,021	0,026	0,019
6A	0,122	0,012	0,011	0,012	0,016	0,015	0,015	0,017	0,014	0,009	0,007	0,016	0,011	0,021	0,026	0,019
6B	0,216	0,012	0,011	0,012	0,015	0,015	0,014	0,018	0,014	0,009	0,007	0,016	0,011	0,021	0,026	0,019
7A	0,420	0,016	0,022	0,033	0,042	0,017	0,015	0,031	0,015	0,010	0,046	0,049	0,012	0,021	0,026	0,020
7B	0,113	0,012	0,010	0,012	0,016	0,016	0,015	0,019	0,014	0,009	0,007	0,016	0,011	0,021	0,026	0,020
8A	0,126	0,014	0,012	0,020	0,027	0,033	0,017	0,022	0,014	0,009	0,045	0,048	0,011	0,021	0,026	0,020
8B	0,141	0,015	0,014	0,021	0,023	0,026	0,016	0,021	0,014	0,009	0,014	0,016	0,011	0,021	0,026	0,019

Naftaleno (Naf); Acenafileno (Ac1); Acenafeno (Ace); Fluoreno (Flu); Fenantreno (Fen); Antraceno (Ant); Fluoranteno (Flt); Pireno (Pir); Benzo(a)antraceno (BaA); Criseno (Cr1); Benzo(b)fluoranteno (BbF); Benzo(k)fluoranteno (BkF); Benzo(a)pireno (BaP); Benzo(g,h,i)perileno (BghiP); Dibenzo(a,h)antraceno (DBahA) e Indeno(1,2,3-cd)pireno (IndcP).

5.3 Estimativas de Incerteza de amostragem e analítica

Os resultados das estimativas de incerteza de amostragem relativos às coletas efetuadas na terceira campanha de amostragem de sedimentos estão apresentados de acordo com o tipo de ensaio replicado realizado e com as análises.

5.3.1 Sedimento

5.3.1.1 Ensaio Replicado em um Nível

Os resultados obtidos a partir do cálculo das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medição realizadas com os resultados das análises granulométricas estão apresentados na Tabela 23. O resultado denota um Desvio Padrão Relativo (DPR), que corresponde à incerteza u , de 37,7 %. Ou seja, com base nas análises efetuadas, para que os resultados levassem em consideração a incerteza da amostragem, estimada por meio do ensaio replicado em um nível, este valor deveria ser reportado. Assim, no caso do resultado da amostra 1A, onde se obteve uma medição de 17,29% de grãos com tamanhos inferiores a 63 μm , o valor a ser reportado, considerando a incerteza estimada, seria de $17,29 \pm 6,52$. A menor variação entre as duplicatas de um alvo foi de 0,07, constatada no Ponto C3-1 e a maior foi de 1,41, constatada no Ponto C3-5.

Na Tabela 23 estão apresentados os cálculos das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medição realizadas com os resultados das determinações dos elementos (Si, Al, Ca, Mg, Mn, Na, P, Fe e S) por WD-XRF nas amostras de sedimento coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem (alvos).

TABELA 23 — Resultados das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medição realizadas com os resultados das análises granulométricas nas amostras de sedimento coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem (alvos).

Alvo (Ponto)	x_{iA}	x_{iB}	$D_i = x_{iA} - x_{iB} $	$\bar{x}_i = \left(\frac{x_{iA} + x_{iB}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
1	17,29	16,00	1,29	16,64	0,07
2	10,18	5,90	4,28	8,04	0,53
3	2,39	2,03	0,36	2,21	0,16
4	2,27	2,58	0,31	2,42	0,12
5	1,03	6,06	5,03	3,54	1,41
6	18,98	25,87	6,89	22,42	0,30
7	1,49	2,53	1,04	2,01	0,51
8	5,35	6,94	1,59	6,14	0,25
Intervalo Médio da Amostragem					0,42
Desvio Padrão relativo da medida					37,70

Os valores das estimativas demonstram uma notável variação entre os diferentes metais analisados observando-se um Desvio Padrão Relativo (DPR) mínimo de 4,7% para o Al e máximo de 42,4 % para o S, um valor médio de 21,8 %, com um desvio padrão de 12,4%. Valores relativamente mais baixos de DPR também foram observados para os elementos Si (8,3%), Fe (15,4%) e Mg (15,5 %). Destaca-se que tais elementos, em especial o Si e o Al, são constituintes da matriz mineralógica dos sedimentos.

TABELA 24 — Resultados das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medição realizadas com as amostras de sedimento coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem (alvos) submetidas à análise por WD-XRF.

	Alvo (Ponto)	x_{iA}	x_{iB}	$D_i= x_{iA}-x_{iB} $	$\bar{x}_i = (\frac{x_{iA} + x_{iB}}{2})$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
Si	1	26	26	0	26	0
	2	23	24	1	23,5	0,04
	3	24	25	1	24,5	0,04
	4	19	29	10	24	0,41
	5	22	23	1	22,5	0,04
	6	28	26	2	27	0,07
	7	25	23	2	24	0,08
	8	21	22	1	21,5	0,04
Intervalo Médio da Amostragem						0,09
Desvio Padrão relativo da medição						8,29
Al	1	9,4	9,2	0,2	9,3	0,02
	2	9,6	8,9	0,7	9,25	0,07
	3	9,2	8,5	0,7	8,85	0,08

	Alvo (Ponto)	x_{iA}	x_{iB}	$D_i = x_{iA} - x_{iB} $	$\bar{x}_i = \left(\frac{x_{iA} + x_{iB}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
	4	7,5	6,5	1	7	0,14
	5	9,7	9,5	0,2	9,6	0,02
	6	10,0	9,6	0,4	9,8	0,04
	7	9,4	9,1	0,3	9,25	0,03
	8	9,5	9,4	0,1	9,45	0,01
	Intervalo Médio da Amostragem					0,05
	Desvio Padrão relativo da medição					4,69
Ca	1	0,39	0,41	0,02	0,4	0,05
	2	0,94	0,99	0,05	0,965	0,05
	3	1,1	1,7	0,6	1,4	0,43
	4	0,65	2,5	1,85	1,575	1,17
	5	0,94	0,91	0,03	0,925	0,03
	6	0,33	0,48	0,15	0,405	0,37
	7	1,1	1,2	0,1	1,15	0,09
	8	1,1	1,1	0	1,1	0
	Intervalo Médio da Amostragem					0,27
	Desvio Padrão relativo da medição					24,32
Mg	1	0,32	0,35	0,03	0,335	0,09
	2	0,51	0,51	0	0,51	0
	3	0,52	0,63	0,11	0,575	0,19
	4	0,44	0,88	0,44	0,66	0,67
	5	0,51	0,42	0,09	0,465	0,19
	6	0,28	0,32	0,04	0,3	0,13
	7	0,58	0,51	0,07	0,545	0,13
	8	0,51	0,51	0	0,51	0
	Intervalo Médio da Amostragem					0,17
	Desvio Padrão relativo da medição					15,54
Mn	1	0,08	0,04	0,04	0,06	0,67
	2	0,09	0,15	0,06	0,12	0,5
	3	0,07	0,08	0,01	0,075	0,13
	4	0,04	0,08	0,04	0,06	0,67
	5	0,09	0,07	0,02	0,08	0,25
	6	0,04	0,06	0,02	0,05	0,4
	7	0,07	0,09	0,02	0,08	0,25
	8	0,1	0,12	0,02	0,11	0,18
	Intervalo Médio da Amostragem					0,38
	Desvio Padrão relativo da medida					33,78
Na	1	0,22	0,29	0,07	0,25	0,27
	2	0,28	0,34	0,06	0,31	0,19
	3	0,28	0,39	0,11	0,33	0,33
	4	0,31	0,46	0,15	0,38	0,39
	5	0,25	0,26	0,01	0,25	0,04
	6	0,16	0,05	0,11	0,10	1,05

	Alvo (Ponto)	x_{IA}	x_{IB}	$D_i = x_{IA} - x_{IB} $	$\bar{x}_i = \left(\frac{x_{IA} + x_{IB}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
	7	0,59	0,41	0,18	0,5	0,36
	8	0,26	0,32	0,06	0,29	0,21
				Intervalo Médio da Amostragem		0,35
				Desvio Padrão relativo da medição		31,47
P	1	0,07	0,06	0,01	0,06	0,15
	2	0,2	0,19	0,01	0,19	0,05
	3	0,22	0,19	0,03	0,20	0,15
	4	0,13	0,12	0,01	0,12	0,08
	5	0,38	0,28	0,1	0,33	0,30
	6	0,06	0,1	0,04	0,08	0,5
	7	0,23	0,32	0,09	0,27	0,33
	8	0,3	0,38	0,08	0,34	0,23
				Intervalo Médio da Amostragem		0,22
				Desvio Padrão relativo da medição		19,91
Fe	1	4,2	3,4	0,8	3,8	0,21
	2	7,6	8,1	0,5	7,85	0,06
	3	6,3	6,9	0,55	6,57	0,08
	4	3,9	6,7	2,8	5,3	0,52
	5	7,7	6,8	0,9	7,25	0,12
	6	3,7	4,5	0,8	4,1	0,19
	7	6,2	7,4	1,2	6,8	0,18
	8	7,7	7,8	0,1	7,75	0,01
				Intervalo Médio da Amostragem		0,17
				Desvio Padrão relativo da medição		15,46
S	1	0,10	0,14	0,04	0,12	0,33
	2	0,25	0,22	0,03	0,235	0,13
	3	1,10	0,93	0,17	1,015	0,17
	4	6,80	0,46	6,34	3,63	1,75
	5	1,10	0,85	0,25	0,975	0,26
	6	0,16	0,28	0,12	0,22	0,54
	7	1,00	0,79	0,21	0,895	0,23
	8	1,30	0,85	0,45	1,075	0,42
				Intervalo Médio da Amostragem		0,48
				Desvio Padrão relativo da medição		42,44

No que diz respeito à distinção entre os pontos amostrais com relação aos elementos determinados por XRF, as menores variações foram observadas nos pontos C3-5 e C3-7 e as maiores variações nos pontos C3-4 e C3-6, como fica demonstrado no gráfico apresentado na Figura 28.

FIGURA 28 — Gráfico ilustrando as variações dos intervalos médios dos resultados das determinações dos elementos por WD-XRF nos oito diferentes alvos de amostragem.

Na Tabela 25 estão apresentados os cálculos das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medida realizadas com os resultados das determinações das razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) nas amostras de sedimento coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem (alvos). As estimativas demonstram uma pequena variação entre os valores das razões isotópicas determinados nas amostras coletadas em duplicata, em especial para os isótopos de carbono, tendo sido constatado um Desvio Padrão Relativo (DPR) mínimo de 3,7 % para esta razão e de 16,8 % para as razões isotópicas de N.

TABELA 25 — Resultados das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medida realizadas com os resultados das análises de isótopos de C e N nas amostras de sedimento coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem (alvos).

	Alvo (Ponto)	x_{iA}	x_{iB}	$D_i = x_{iA} - x_{iB} $	$\bar{x}_i = \left(\frac{x_{iA} + x_{iB}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
$\delta^{13}\text{C}$	1	-26,17	-26,2	0,03	-26,18	-0,00
	2	-22,15	-23,73	1,58	-22,94	-0,07
	3	-23,37	-23,16	0,21	-23,26	-0,01
	4	-23,12	-23,49	0,37	-23,30	-0,01
	5	-22,97	-23,14	0,17	-23,055	-0,01
	6	-19,49	-24,36	4,87	-21,92	-0,22
	7	-22,92	-22,79	0,13	-22,85	-0,00
	8	-23,03	-22,97	0,06	-23	-0,00
Intervalo Médio da Amostragem						0,04
Desvio Padrão relativo da medição						3,69

	Alvo (Ponto)	x_{iA}	x_{iB}	$D_i = x_{iA} - x_{iB} $	$\bar{x}_i = \left(\frac{x_{iA} + x_{iB}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
$\delta^{15}\text{N}$	1	4,26	4,45	0,19	4,35	0,04
	2	7,24	4,26	2,98	5,75	0,52
	3	3,57	3,17	0,4	3,37	0,12
	4	3,59	3,53	0,06	3,56	0,02
	5	1,57	2,02	0,45	1,79	0,25
	6	1,8	2,33	0,53	2,06	0,26
	7	3,58	2,64	0,94	3,11	0,30
	8	1,43	1,44	0,01	1,43	0,01
Intervalo Médio da Amostragem						0,19
Desvio Padrão relativo da medição						16,78

No que diz respeito à distinção entre os pontos amostrais, as menores variações de razão isotópica de carbono foram observada nos Pontos C3-1 e Ponto C3-8 (-0,00) e a maior foi no Ponto C3-6 (-0,22). A menor variação de razão isotópica de nitrogênio foi de 0,01, observada no Ponto C3-8 e a maior foi de 0,52 no Ponto C3-2. No gráfico apresentado na Figura 29 verifica-se que os alvos que exibiram maior homogeneidade entre as duplicatas para estes dois parâmetros ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) foram os Pontos C3-4, C3-8 e C3-1. Já os pontos C3-2 e C3-6 exibiram as maiores variações entre as duplicatas para os dois parâmetros enquanto os pontos C3-3, C3-5 e C3-7 exibiram pouca variação para o $\delta^{13}\text{C}$ entre as duplicatas e maiores variações para o $\delta^{15}\text{N}$ entre as mesmas.

FIGURA 29 — Gráfico ilustrando as variações dos intervalos médios dos resultados das determinações das razões isotópicas de C e N nos oito diferentes alvos de amostragem.

Os cálculos das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medida realizadas com os resultados das determinações dos HPAS nas amostras de sedimento coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem encontram-se na Tabela 26. O criseno e o Benzo(a)Antraceno foram eliminados da análise por não terem sido detectados em níveis acima do limite inferior da curva de calibração. Os resultados das estimativas demonstram uma ampla variação entre os valores determinados nas amostras coletadas em duplicata, particularmente para os hidrocarbonetos Naftaleno (76,2 %) e Fenantreno (54,7 %). O menor Desvio Padrão Relativo observado (7,01 %) foi o do Benzo(g,h,i)Perileno, seguido do Dibenzo(a,h)Antraceno (7,6 %). Os valores mais reduzidos de Desvio Padrão Relativo verificados, na sua maior parte nos HPAs de maior peso molecular, provavelmente estão associados ao fato da maior parte destes não ter sido identificada em níveis acima do limite de detecção nas amostras examinadas.

TABELA 26 — Resultados das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medição realizadas para as determinações dos HPAs nas amostras de sedimento coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem (alvos).

	Alvo (Ponto)	x_{iA}	x_{iB}	$D_i = x_{iA} - x_{iB} $	$\bar{x}_i = \left(\frac{x_{iA} + x_{iB}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
Naf	1	0,45	0,57	0,12	0,51	0,23
	2	0,49	16,86	16,37	8,67	1,89
	3	33,95	3,91	30,04	18,93	1,59
	4	33,42	0,95	32,47	17,18	1,89
	5	5,55	6,07	0,52	5,81	0,09
	6	2,47	1,16	1,31	1,815	0,72
	7	1,85	1,63	0,22	1,74	0,13
	8	2,27	1,61	0,66	1,94	0,34
Intervalo Médio da Amostragem						0,86
Desvio Padrão relativo da medição						76,20
Aci	1	0,81	0,73	0,08	0,77	0,10
	2	0,6	0,87	0,27	0,73	0,37
	3	0,81	0,66	0,15	0,73	0,20
	4	0,86	0,68	0,18	0,77	0,23
	5	1,97	1,74	0,23	1,85	0,12
	6	0,78	0,81	0,03	0,79	0,04
	7	0,86	0,91	0,05	0,88	0,06
	8	0,76	0,72	0,04	0,74	0,05
Intervalo Médio da Amostragem						0,15
Desvio Padrão relativo da medição						13,09

	Alvo (Ponto)	x_{iA}	x_{iB}	$D_i = x_{iA} - x_{iB} $	$\bar{x}_i = \left(\frac{x_{iA} + x_{iB}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
Ace	1	0,49	0,53	0,04	0,51	0,08
	2	0,48	0,9	0,42	0,69	0,61
	3	1,3	0,98	0,32	1,14	0,28
	4	1,48	0,57	0,91	1,02	0,89
	5	1,07	0,74	0,33	0,90	0,36
	6	0,54	0,52	0,02	0,53	0,04
	7	0,54	0,56	0,02	0,55	0,04
	8	0,55	0,56	0,01	0,55	0,02
Intervalo Médio da Amostragem						0,29
Desvio Padrão relativo da medição						25,62
Flu	1	0,6	0,66	0,06	0,63	0,09
	2	0,58	1,39	0,81	0,98	0,82
	3	2,08	1,56	0,52	1,82	0,29
	4	2,51	0,67	1,84	1,59	1,16
	5	2,74	1,51	1,23	2,12	0,58
	6	0,64	0,85	0,21	0,74	0,28
	7	0,95	1,03	0,08	0,99	0,08
	8	0,64	0,65	0,01	0,645	0,016
Intervalo Médio da Amostragem						0,41
Desvio Padrão relativo da medição						36,76
Fen	1	0,88	1,02	0,14	0,95	0,15
	2	0,72	2,72	2	1,72	1,16
	3	5,14	3,75	1,39	4,44	0,31
	4	6,16	0,92	5,24	3,54	1,48
	5	6,94	3,9	3,04	5,42	0,56
	6	0,69	1,99	1,3	1,34	0,97
	7	1,96	2,26	0,3	2,11	0,14
	8	0,68	0,8	0,12	0,74	0,16
Intervalo Médio da Amostragem						0,62
Desvio Padrão relativo da medição						54,72
Ant	1	0,75	0,79	0,04	0,77	0,05
	2	0,75	1,02	0,27	0,88	0,30
	3	1,32	1,11	0,21	1,21	0,17
	4	1,5	0,8	0,7	1,15	0,61
	5	1,61	1,25	0,36	1,43	0,25
	6	0,8	0,9	0,1	0,85	0,12
	7	0,9	0,97	0,07	0,93	0,07
	8	0,8	0,8	0	0,8	0,00
Intervalo Médio da Amostragem						0,19
Desvio Padrão relativo da medição						17,54
Flt	1	0,79	0,86	0,07	0,82	0,08
	2	0,71	0,99	0,28	0,85	0,33
	3	1,9	1,4	0,5	1,65	0,30

	Alvo (Ponto)	x_{iA}	x_{iB}	$D_i = x_{iA} - x_{iB} $	$\bar{x}_i = \left(\frac{x_{iA} + x_{iB}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
	4	1,57	0,77	0,8	1,17	0,68
	5	1,95	1,26	0,69	1,60	0,43
	6	0,72	0,8	0,08	0,76	0,10
	7	0,84	0,93	0,09	0,88	0,10
	8	0,79	0,78	0,01	0,78	0,01
		Intervalo Médio da Amostragem				0,26
		Desvio Padrão relativo da medição				22,72
Pir	1	1,01	1,04	0,03	1,025	0,03
	2	0,76	1,1	0,34	0,93	0,36
	3	1,64	1,3	0,34	1,47	0,23
	4	1,78	0,96	0,82	1,37	0,6
	5	4,79	5,33	0,54	5,06	0,11
	6	0,75	2,85	2,1	1,8	1,17
	7	1,92	3,25	1,33	2,58	0,51
	8	0,77	0,87	0,1	0,82	0,12
		Intervalo Médio da Amostragem				0,39
		Desvio Padrão relativo da medição				34,73
BbF	1	0,32	0,34	0,02	0,33	0,06
	2	0,33	0,36	0,03	0,34	0,09
	3	1,08	1,06	0,02	1,07	0,02
	4	0,99	0,36	0,63	0,67	0,93
	5	11,32	0,5	10,82	5,91	1,83
	6	0,43	0,33	0,1	0,38	0,26
	7	0,35	0,41	0,06	0,38	0,15
	8	0,46	0,41	0,05	0,43	0,11
		Intervalo Médio da Amostragem				0,43
		Desvio Padrão relativo da medição				38,41
BkF	1	0,77	0,78	0,01	0,775	0,01
	2	0,78	0,78	0	0,78	0
	3	1,53	1,6	0,07	1,56	0,04
	4	1,3	0,81	0,49	1,05	0,46
	5	9,56	1,33	8,23	5,44	1,51
	6	1,1	0,83	0,27	0,96	0,28
	7	0,84	0,9	0,06	0,87	0,07
	8	1,29	1,05	0,24	1,17	0,20
		Intervalo Médio da Amostragem				0,32
		Desvio Padrão relativo da medição				28,67
BaP	1	0,57	0,65	0,08	0,61	0,13
	2	0,58	0,59	0,01	0,58	0,02
	3	1,35	1,31	0,04	1,33	0,03
	4	1,24	0,8	0,44	1,02	0,43
	5	39,93	1,7	38,23	20,81	1,84

	Alvo (Ponto)	x_{iA}	x_{iB}	$D_i = x_{iA} - x_{iB} $	$\bar{x}_i = \left(\frac{x_{iA} + x_{iB}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
	6	1,21	0,65	0,56	0,93	0,60
	7	0,75	0,79	0,04	0,77	0,05
	8	1,49	1,14	0,35	1,31	0,27
	Intervalo Médio da Amostragem					0,42
	Desvio Padrão relativo da medição					37,30
BgHiP	1	1,04	1,05	0,01	1,04	0,01
	2	1,02	1,06	0,04	1,04	0,04
	3	1,77	1,63	0,14	1,7	0,08
	4	1,67	1,04	0,63	1,35	0,46
	5	1,09	1,07	0,02	1,08	0,02
	6	1,06	1,06	0	1,06	0
	7	1,03	1,02	0,01	1,02	0,01
	8	1,06	1,05	0,01	1,05	0,01
	Intervalo Médio da Amostragem					0,08
	Desvio Padrão relativo da medição					7,01
DbahA	1	1,34	1,32	0,02	1,33	0,01
	2	1,28	1,3	0,02	1,29	0,01
	3	1,81	1,75	0,06	1,78	0,03
	4	1,8	1,3	0,5	1,55	0,32
	5	1,73	1,33	0,4	1,53	0,26
	6	1,36	1,36	0	1,36	0
	7	1,29	1,32	0,03	1,30	0,02
	8	1,35	1,33	0,02	1,34	0,01
	Intervalo Médio da Amostragem					0,08
	Desvio Padrão relativo da medição					7,60
Ind	1	1,08	0,97	0,11	1,02	0,11
	2	0,96	0,98	0,02	0,97	0,02
	3	1,69	1,58	0,11	1,63	0,07
	4	1,6	1	0,6	1,3	0,46
	5	1,33	1,46	0,13	1,39	0,09
	6	1,04	1,01	0,03	1,02	0,02
	7	0,98	1,08	0,1	1,03	0,1
	8	1,01	1	0,01	1,00	0,01
	Intervalo Médio da Amostragem					0,11
	Desvio Padrão relativo da medição					9,82

O Ponto C3-4 exibiu maiores variações para a maioria dos HPAs, observando-se variações maiores para a maior parte destes compostos nos pontos C3-5, C3-2 e C3-6. As menores variações entre as duplicatas foram observadas nos pontos C3-1, C3-3 e C3-8 (Figura 30).

FIGURA 30 — Gráfico ilustrando as variações dos intervalos médios dos resultados das determinações dos HPAs nos oito diferentes alvos de amostragem.

5.3.1.2 Ensaio Replicado em dois Níveis

A partir do Ensaio Replicado em dois Níveis, ou seja, agregando também duplicatas do processo analítico, foi possível calcular o Desvio Padrão Relativo da Medição com as incertezas derivadas das análises incorporadas às da amostragem. Os resultados dos cálculos dos intervalos médios da análise e da medição e os Desvios Padrão da Análise, da Amostragem e da Medição a partir das determinações dos metais Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn por EAA nas amostras de sedimento coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem e analisadas em duplicata estão expostos na Tabela 27. Os Desvios Padrões Relativos das Medições para os metais variaram de 28,18 % para o Ni a 31,66 % para o Cr. Observa-se que o mais elevado valor do componente da incerteza analítica foi registrado para o Pb (6,52%) e o menor para o Zn (1,33 %). O componente da incerteza da amostragem foi mais elevado para o Cr (31,64 %) e menor para o Ni (28,16 %).

TABELA 27 — Resultados das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medida realizadas com os resultados das determinações dos metais Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn por EAA nas amostras de sedimento coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem (alvos).

	Alvo (Ponto)	x_{iA1}	x_{iA2}	$D_{i1}= x_{iA1}-x_{iA2} $	$\bar{x}_{i1} = (\frac{x_{iA1} + x_{iA2}}{2})$	x_{iB1}	x_{iB2}	$D_{i2}= x_{iB1}-x_{iB2} $	$\bar{x}_{i2} = (\frac{x_{iB1} + x_{iB2}}{2})$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$		
Cr	1	30,40	29,98	0,42	30,19	39,47	37,60	1,87	38,5305	8,34		
	2	536,00	523,00	13,00	529,50	257,90	255,00	2,9	256,45	273,05		
	3	321,00	327,20	6,20	324,10	369,50	358,80	10,7	364,15	40,05		
	4	443,70	455,90	12,20	449,80	588,30	601,60	13,3	594,95	145,15		
	5	511,00	519,20	8,20	515,10	380,00	375,70	4,3	377,85	137,25		
	6	204,20	200,00	4,20	202,10	174,00	175,00	1,00	174,50	27,60		
	7	269,20	259,20	10,00	264,20	741,00	745,00	4,00	743,00	478,80		
	8	398,60	383,40	15,20	391,00	432,00	450,00	18,00	441,00	50,00		
				$\bar{D}_{iA} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$	8,68				$\bar{D}_{iB} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$	7,01	$\bar{D} = \frac{\sum D_i}{n}$	145,03
				$S_{análise} = \frac{\bar{D}_{análise}}{1,128}$	6,95				$S_{medição} = \frac{\bar{D}}{1,128}$	128,57	$\bar{D}_{análise} = \frac{\bar{D}_{i1} + \bar{D}_{i2}}{2}$	7,84
									$S_{amostragem} = \sqrt{S_{medição}^2 - \left(\frac{S_{análise}}{\sqrt{2}}\right)^2}$ = 128,48			
DPR_{análise} = 2,07				DPR_{amostragem} = 31,64				DPR_{medida} = 31,66				
Cu	1	19,43	19,63	0,20	19,53	30,30	30,43	0,13	30,36	10,83		
	2	137,96	136,88	1,08	137,42	80,99	77,85	3,14	79,42	58,00		
	3	83,24	87,68	4,44	85,46	80,54	77,89	2,65	79,21	6,24		

Alvo (Ponto)	x_{IA1}	x_{IA2}	$D_{i1}= x_{iA1}-x_{iA2} $	$\bar{x}_{i1} = (\frac{x_{iA1} + x_{iA2}}{2})$	x_{IB1}	x_{IB2}	$D_{i2}= x_{iB1}-x_{iB2} $	$\bar{x}_{i2} = (\frac{x_{iB1} + x_{iB2}}{2})$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$	
4	79,93	71,65	8,28	75,79	66,13	64,46	1,67	65,29	10,49	
5	230,50	230,87	0,37	230,68	175,94	178,70	2,76	177,32	53,36	
6	123,33	124,59	1,26	123,96	69,79	71,32	1,53	70,55	53,40	
7	91,62	88,22	3,40	89,92	171,46	173,96	2,50	172,71	82,79	
8	260,13	258,33	1,80	259,23	268,46	272,42	3,96	270,44	11,21	
		$\bar{D}_{iA} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$	2,61			$\bar{D}_{iB} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$	2,29	$\bar{D} = \frac{\sum D_i}{n}$	35,79	
							$\bar{D}_{análise} = \frac{\bar{D}_{i1} + \bar{D}_{i2}}{2}$		2,44	
		$s_{análise} = \frac{\bar{D}_{análise}}{1,128}$	2,17		$s_{medição} = \frac{\bar{D}}{1,128}$	31,73	$s_{amostragem} = \sqrt{s_{medição}^2 - \left(\frac{s_{análise}}{\sqrt{2}}\right)^2}$ = 31,69			
		DPR_{análise} = 2,24			DPR_{amostragem} = 29,65		DPR_{medida} = 29,67			
Mn	1	30,60	32,30	1,70	31,45	57,40	57,00	0,40	57,20	25,75
	2	2011,20	2096,20	85,00	2053,7	1437,9	1357,50	80,40	1397,7	656,00
	3	410,40	444,30	33,90	427,35	411,00	402,80	8,20	406,90	20,45
	4	404,20	363,70	40,50	383,95	334,40	325,70	8,70	330,05	53,90
	5	1179,80	1184,70	4,90	1182,2	917,70	915,40	2,30	916,55	265,70
	6	640,70	612,10	28,60	626,4	353,10	370,10	17,00	361,60	264,80
	7	467,10	458,90	8,20	463	880,10	897,20	17,10	888,65	425,65
	8	1328,70	1301,70	27,00	1315,2	1384,3	1374,90	9,40	1379,6	64,400
		$\bar{D}_{iA} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$	28,72			$\bar{D}_{iB} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$	17,94	$\bar{D} = \frac{\sum D_i}{n}$	222,08	

Alvo (Ponto)	x_{iA1}	x_{iA2}	$D_{i1} = x_{iA1} - x_{iA2} $	$\bar{x}_{i1} = \left(\frac{x_{iA1} + x_{iA2}}{2}\right)$	x_{iB1}	x_{iB2}	$D_{i2} = x_{iB1} - x_{iB2} $	$\bar{x}_{i2} = \left(\frac{x_{iB1} + x_{iB2}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
$\bar{D}_{análise} = \frac{\bar{D}_{i1} + \bar{D}_{i2}}{2} \quad 23,33$									
$s_{análise} = \frac{\bar{D}_{análise}}{1,128} \quad 20,68 \quad s_{medição} = \frac{\bar{D}}{1,128} \quad 196,88 \quad s_{amostragem} = \sqrt{s_{medição}^2 - \left(\frac{s_{análise}}{\sqrt{2}}\right)^2} = 196,33$									
DPR_{análise} = 3,07			DPR_{amostragem} = 29,08			DPR_{medida} = 29,12			
1	5,74	6,05	0,31	5,89	10,17	9,75	0,42	9,96	4,06
2	29,83	29,12	0,71	29,47	24,08	23,42	0,66	23,75	5,72
3	38,08	38,15	0,07	38,11	31,77	31,10	0,67	31,435	6,68
4	38,03	38,27	0,24	38,15	31,89	31,17	0,72	31,53	6,62
5	44,61	44,70	0,09	44,65	42,83	44,57	1,74	43,70	0,95
6	30,46	30,15	0,31	30,30	16,35	16,70	0,35	16,52	13,78
7	31,24	30,81	0,43	31,02	67,17	67,46	0,29	67,31	36,29
Ni 8	56,10	54,56	1,53	55,33	60,27	60,13	0,14	60,20	4,872
$\bar{D}_{iA} = \frac{\sum D_{i1}}{n} \quad 0,46 \quad \bar{D}_{iB} = \frac{\sum D_{i1}}{n} \quad 0,62 \quad \bar{D} = \frac{\sum D_i}{n} \quad 9,87$									
$\bar{D}_{análise} = \frac{\bar{D}_{i1} + \bar{D}_{i2}}{2} \quad 0,54$									
$s_{análise} = \frac{\bar{D}_{análise}}{1,128} \quad 0,48 \quad s_{medição} = \frac{\bar{D}}{1,128} \quad 8,75 \quad s_{amostragem} = \sqrt{s_{medição}^2 - \left(\frac{s_{análise}}{\sqrt{2}}\right)^2} = 8,75$									
DPR_{análise} = 1,77			DPR_{amostragem} = 28,16			DPR_{medida} = 28,17			

	Alvo (Ponto)	x_{IA1}	x_{IA2}	$D_{i1} = x_{IA1} - x_{IA2} $	$\bar{x}_{i1} = \left(\frac{x_{IA1} + x_{IA2}}{2}\right)$	x_{IB1}	x_{IB2}	$D_{i2} = x_{IB1} - x_{IB2} $	$\bar{x}_{i2} = \left(\frac{x_{IB1} + x_{IB2}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
	1	14,65	15,75	1,10	15,20	17,82	17,69	0,13	17,75	2,55
	2	21,48	21,28	0,20	21,38	11,66	9,45	2,21	10,55	10,82
	3	7,27	9,31	2,04	8,29	7,74	7,44	0,30	7,59	0,70
	4	9,91	8,93	0,98	9,42	13,77	11,92	1,85	12,84	3,42
	5	21,74	22,43	0,69	22,085	18,02	17,59	0,43	17,80	4,28
	6	15,01	15,17	0,16	15,09	14,66	14,41	0,25	14,53	0,55
	7	5,63	5,84	0,21	5,735	21,69	21,90	0,21	21,79	16,06
Pb	8	19,05	21,71	2,66	20,38	20,92	22,77	1,85	21,84	1,46
			$\bar{D}_{IA} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$	1,00			$\bar{D}_{IB} = \frac{\sum D_{i2}}{n}$	0,90	$\bar{D} = \frac{\sum D_i}{n}$	4,98
									$\bar{D}_{análise} = \frac{\bar{D}_{i1} + \bar{D}_{i2}}{2}$	0,95
			$S_{análise} = \frac{\bar{D}_{análise}}{1,128}$	0,84		$S_{medição} = \frac{\bar{D}}{1,128}$	4,41		$S_{amostragem} = \sqrt{S_{medição}^2 - \left(\frac{S_{análise}}{\sqrt{2}}\right)^2}$ = 4,37	

DPR_{análise} = 6,52**DPR_{amostragem} = 29,93****DPR_{medida} = 30,11**

	1	31,39	30,80	0,59	31,09	49,41	47,08	0,02	48,24	17,15
	2	174,64	171,88	2,76	173,26	114,72	110,50	4,22	112,61	60,65
	3	160,07	163,28	3,21	161,67	140,47	138,15	2,32	139,31	22,36
Zn	4	158,40	154,87	3,53	156,63	138,53	135,39	3,14	136,96	19,67
	5	328,91	326,14	2,77	327,52	323,56	325,85	2,29	324,70	2,82
	6	171,67	170,18	1,49	170,92	82,80	83,24	0,44	83,02	87,90
	7	173,83	176,91	3,08	175,37	466,13	468,89	2,76	467,51	292,14

Alvo (Ponto)	x_{IA1}	x_{IA2}	$D_{i1} = x_{IA1} - x_{IA2} $	$\bar{x}_{i1} = \left(\frac{x_{IA1} + x_{IA2}}{2}\right)$	x_{IB1}	x_{IB2}	$D_{i2} = x_{IB1} - x_{IB2} $	$\bar{x}_{i2} = \left(\frac{x_{IB1} + x_{IB2}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
8	398,07	388,25	9,82	393,16	381,43	384,50	3,07	382,96	10,19
		$\bar{D}_{iA} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$	3,40			$\bar{D}_{iB} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$	2,28	$\bar{D} = \frac{\sum D_i}{n}$	64,11
								$\bar{D}_{análise} = \frac{\bar{D}_{i1} + \bar{D}_{i2}}{2}$	2,84
		$s_{análise} = \frac{\bar{D}_{análise}}{1,128}$	2,52			$s_{medição} = \frac{\bar{D}}{1,128}$	56,84	$s_{amostragem} = \sqrt{s_{medição}^2 - \left(\frac{s_{análise}}{\sqrt{2}}\right)^2}$ = 56,81	
		DPR_{análise} = 2,24				DPR_{amostragem} = 29,65		DPR_{medida} = 29,67	

Quanto às diferenças entre as duplicatas verifica-se na Figura 31 que o Ponto C3-7 exibiu maiores variações para todos os metais determinados e os pontos C3-8 e C3-3 as menores. Os pontos C3-2 e C3-1 também exibiram variações para todos os metais enquanto os pontos C3-5 e C3-6 apresentaram variações pequenas para alguns metais, para o Zn e Ni no caso do Ponto C3-5 e para o Pb e Cr no Ponto C3-6 e variações maiores para os demais metais dos respectivos pontos.

FIGURA 31 — Gráfico ilustrando as variações dos intervalos médios dos resultados das determinações dos metais Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn nos oito diferentes alvos de amostragem.

5.3.2 Percolado

5.3.2.1 Ensaio Replicado em um Nível

Os resultados obtidos a partir do cálculo das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medição realizadas com os resultados das medições dos parâmetros auxiliares Temperatura, pH, ORP, Condutividade Elétrica, Turbidez e Oxigênio Dissolvido estão apresentados na Tabela 28. O parâmetro que exibiu maior variação foi o Oxigênio Dissolvido com 43,99 %, o que era esperado uma vez que a distribuição do oxigênio tende a ser bastante heterogênea neste tipo de meio. A menor variação (1,8 %) foi observada para o parâmetro Temperatura.

TABELA 28 —Resultados das medidas de parâmetros auxiliares (Temperatura (°C), pH, ORP (ORPmV), Condutividade Elétrica (CE) (mS/cm), Turbidez (NTU) e Oxigênio Dissolvido (mg/L)) nas oito lagoas onde foram coletadas as amostras de percolado.

	Alvo (Ponto)	x_{iA}	x_{iB}	$D_i = x_{iA} - x_{iB} $	$\bar{x}_i = \left(\frac{x_{iA} + x_{iB}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
Temp	1	23,4	23,5	0,1	23,4	0,004
	2	26,8	27,4	0,6	27,1	0,022
	3	22,7	21,5	1,2	22,1	0,054
	4	24,5	25,1	0,6	24,8	0,024
	5	26,1	25,6	0,5	25,8	0,019
	6	21,9	22,0	0,1	21,9	0,004
	7	22,3	22,5	0,2	22,4	0,009
	8	24,4	23,8	0,6	24,1	0,025
Intervalo Médio da Amostragem						0,02
Desvio Padrão relativo da medição						1,80
pH	1	7,88	7,89	0,01	7,88	0,001
	2	8,04	8,03	0,01	8,03	0,001
	3	8,47	8,39	0,08	8,43	0,009
	4	7,99	8,04	0,05	8,01	0,006
	5	6,29	7,91	1,62	7,10	0,228
	6	7,62	7,42	0,20	7,52	0,026
	7	8,01	8,01	0	8,01	0
	8	7,26	7,26	0	7,26	0
Intervalo Médio da Amostragem						0,034
Desvio Padrão relativo da medição						3,02
ORP	1	-400	-412	12,0	-406	-0,029
	2	-377	-387	10,0	-382	-0,026
	3	-107	-141	34,0	-124	-0,274
	4	-427	-375	52,0	-401	-0,130
	5	-244	-372	128	-308	-0,415
	6	-354	-331	23,0	-342	-0,067
	7	-392	-369	23,0	-380	-0,060
	8	-308	-346	38,0	-327	-0,116
Intervalo Médio da Amostragem						0,140
Desvio Padrão relativo da medição						12,40
CE	1	16,8	16,7	0,10	16,7	0,006
	2	51,7	51,8	0,10	51,7	0,002
	3	16,0	17,0	1,00	16,5	0,061
	4	57,7	25,1	32,6	41,4	0,787
	5	31,4	34,8	3,40	33,1	0,103
	6	16,5	17,7	1,20	17,1	0,070
	7	41,1	41,0	0,10	41,0	0,002
	8	14,1	14,9	0,80	14,5	0,055
Intervalo Médio da Amostragem						0,136
Desvio Padrão relativo da medição						12,04

	Alvo (Ponto)	x_{iA}	x_{iB}	$D_i = x_{iA} - x_{iB} $	$\bar{x}_i = \left(\frac{x_{iA} + x_{iB}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
Turb.	1	256	257	1,00	256	0,004
	2	1000	1000	0,00	1000	0,00
	3	16,0	17,0	1,00	16,5	0,061
	4	1000	664	336	832	0,404
	5	1000	1000	0,00	1000	0,00
	6	898	969	71,0	933	0,076
	7	1000	1000	0,00	1000	0,00
	8	1000	1000	0,00	1000	0,00
Intervalo Médio da Amostragem						0,068
Desvio Padrão relativo da medição						6,03
OD	1	3,53	4,36	0,83	3,94	0,210
	2	1,53	1,25	0,28	1,39	0,201
	3	16,0	17,0	1,00	16,5	0,061
	4	1,36	3,1	1,74	2,23	0,780
	5	5,79	1,17	4,62	3,48	1,327
	6	4,05	1,6	2,45	2,82	0,867
	7	1,16	1,96	0,80	1,56	0,513
	8	1,09	1,1	0,01	1,09	0,009
Intervalo Médio da Amostragem						0,496
Desvio Padrão relativo da medição						43,99

Com relação às diferenças entre as duplicatas de um alvo, foram constatadas as maiores variações para a maior parte dos parâmetros na Lagoa 5 (Ponto 5) e as menores na Lagoa 8 (Ponto 8). Verifica-se que as lagoas 1 e 2 exibiram comportamentos muito similares com relação à variação entre os parâmetros exibindo homogeneidade para a maior parte dos parâmetros com exceção do Oxigênio Dissolvido (Figura 32).

Na Tabela 29 estão apresentados os cálculos das estimativas de Intervalo Médio da Amostragem e Desvio Padrão Relativo (DPR) da medição realizadas com os resultados das determinações das razões isotópicas de nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$), carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e da razão isotópica de carbono no Carbono Inorgânico Dissolvido ($\delta^{13}\text{C-CID}$) nas amostras de percolado coletadas em duplicata nas oito diferentes lagoas de contenção (alvos). Os valores das estimativas demonstram uma pequena variação entre os valores das razões isotópicas determinados nas amostras coletadas em duplicata, em especial para os isótopos de carbono, de forma similar ao observado com as razões isotópicas nos sedimentos, tendo sido constatado um Desvio Padrão Relativo de 1,4 %. A maior

variação se deu para a razão isotópica de carbono no Carbono Inorgânico Dissolvido ($\delta^{13}\text{C}\text{-CID}$) tendo sido estimado um DPR de 11,8% para este parâmetro.

FIGURA 32 — Gráfico ilustrando as variações dos intervalos médios dos resultados das determinações dos parâmetros auxiliares Temperatura, pH, Potencial de Oxidação-Redução, Condutividade Elétrica, Turbidez e Oxigênio Dissolvido nas oito diferentes lagoas de percolado.

TABELA 29 — Resultados das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medida realizadas com os resultados das análises granulométricas nas amostras de sedimento coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem (alvos).

	Alvo (Ponto)	x_{iA}	x_{iB}	$D_i = x_{iA} - x_{iB} $	$\bar{x}_i = \left(\frac{x_{iA} + x_{iB}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
$\delta^{15}\text{N}$	1	8,86	9,51	0,65	9,18	0,07
	2	19,96	19,23	0,73	19,59	0,04
	3	36,43	39,19	2,76	37,81	0,07
	4	45,81	46,5	0,69	46,15	0,01
	5	55,77	50,62	5,15	53,19	0,10
	6	20,12	21,23	1,11	20,67	0,05
	7	13,98	14,50	0,52	14,24	0,04
	8	14,92	14,45	0,47	14,68	0,03
Intervalo Médio da Amostragem						0,10
Desvio Padrão relativo da medição						4,60
$\delta^{13}\text{C}$	1	-16,9	-16,54	0,36	-16,72	0,02
	2	-17,02	-16,81	0,21	-16,91	0,01
	3	-14,58	-14,71	0,13	-14,64	0,01
	4	-14,67	-14,28	0,39	-14,47	0,03
	5	-13,58	-13,48	0,1	-13,53	0,01
	6	-15,36	-15,75	0,39	-15,55	0,02
	7	-16,59	-16,48	0,11	-16,53	0,01
	8	-14,82	-14,51	0,31	-14,66	0,02
Intervalo Médio da Amostragem						0,01
Desvio Padrão relativo da medição						1,44

	Alvo (Ponto)	x_{iA}	x_{iB}	$D_i = x_{iA} - x_{iB} $	$\bar{x}_i = \left(\frac{x_{iA} + x_{iB}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
$\delta^{13}\text{C-CID}$	1	20,13	19,35	0,78	19,74	0,04
	2	16,29	16,01	0,28	16,15	0,02
	3	18,97	23,29	4,32	21,13	0,20
	4	-3,31	-1,95	1,36	-2,63	-0,52
	5	28,14	25,41	2,73	26,77	0,11
	6	20,37	17,52	2,85	18,94	0,15
	7	20,39	20,52	0,13	20,45	0,01
	8	25,22	25,85	0,63	25,53	0,02
$\Sigma =$						1,06
Intervalo Médio da Amostragem						0,13
Desvio Padrão relativo da medição						11,77

No que diz respeito à distinção entre os pontos amostrais, verificou-se por meio da análise dos intervalos médios de amostragem que a menor variação de razão isotópica de nitrogênio foi observada no Ponto 4 (0,01), seguida pelos pontos 8 (0,03), 7 (0,04) e 2 (0,04) e a maior foi no Ponto 5 (0,10). A menor variação de razão isotópica de carbono foi de 0,01, observada no Ponto 7 e a maior foi de 0,03 no Ponto 4. As variações das medições de $\delta^{13}\text{C-CID}$ exibiram maior amplitude entre os alvos da amostragem, tendo sido verificado o menor intervalo no Ponto 7 (0,01) e o maior no Ponto 4 (0,52). O gráfico apresentado na Figura 33, demonstra a amplitude de variação dos intervalos médios da amostragem para os parâmetros $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{13}\text{C-CID}$ nos oito diferentes alvos de amostragem.

FIGURA 33— Gráfico ilustrando as variações dos intervalos médios dos resultados das determinações das razões isotópicas de N e C ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{13}\text{C-CID}$) nas oito diferentes lagoas de percolado.

Os cálculos das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medida realizadas com os resultados das determinações dos 16 HPAS nas amostras de percolado coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem encontram-se na Tabela 30. Os resultados das estimativas demonstram uma ampla variação entre os valores determinados nas amostras coletadas em duplicata para o hidrocarboneto Naftaleno (76,72 %), tendo sido verificadas altas variações também para o Benzo(b)Fluoranteno (37,84%) e para o Benzo(k)Fluoranteno (28,77 %). Neste último, as variações se deveram à grande amplitude observada nos resultados das duplicatas dos alvos amostrais 7 e 8. Os demais HPAs analisados exibiram variação do Desvio Padrão Relativo de 0,56 % (Dibenzo(a,h)Antraceno) a 16 % (Pireno).

TABELA 30 — Resultados das estimativas de intervalo médio da amostragem e desvio padrão relativo da medição realizadas para as determinações dos 16 HPAs nas amostras de percolado coletadas em duplicata nos oito pontos de amostragem (alvos).

	Alvo (Ponto)	x_{iA}	x_{iB}	$D_i = x_{iA} - x_{iB} $	$\bar{x}_i = \left(\frac{x_{iA} + x_{iB}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
Naf	1	0,03	0,01	0,02	0,02	1,00
	2	0,05	0,01	0,04	0,03	1,33
	3	0,03	0,1	0,07	0,06	1,08
	4	0,13	0,4	0,27	0,26	1,02
	5	0,11	0,21	0,10	0,16	0,62
	6	0,12	0,21	0,09	0,16	0,54
	7	0,42	0,11	0,31	0,26	1,17
	8	0,12	0,14	0,02	0,13	0,15
Intervalo Médio da Amostragem						0,86
Desvio Padrão relativo da medição						76,72
Flu	1	0,012	0,012	3,5E-05	0,01	0,00
	2	0,018	0,012	0,00	0,015	0,40
	3	0,013	0,012	0,00	0,01	0,03
	4	0,012	0,013	0,00	0,01	0,06
	5	0,007	0,012	0,00	0,01	0,49
	6	0,012	0,012	0,00	0,01	0,01
	7	0,033	0,044	0,01	0,04	0,28
	8	0,020	0,021	0,00	0,02	0,08
Intervalo Médio da Amostragem						0,17
Desvio Padrão relativo da medição						15,02
Fen	1	0,02	0,02	0,00	0,02	0,034
	2	0,03	0,02	0,01	0,02	0,61
	3	0,02	0,02	0,00	0,02	0,04
	4	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02
	5	0,01	0,01	0,00	0,01	0,27

	Alvo (Ponto)	x_{iA}	x_{iB}	$D_i = x_{iA} - x_{iB} $	$\bar{x}_i = \left(\frac{x_{iA} + x_{iB}}{2}\right)$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
	6	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02
	7	0,04	0,016	0,02	0,03	0,91
	8	0,03	0,02	0,00	0,02	0,13
	Intervalo Médio da Amostragem					0,25
	Desvio Padrão relativo da medição					2,66
Pir	1	0,02	0,02	0,00	0,02	0,16
	2	0,02	0,02	0,00	0,00	0,10
	3	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00
	4	0,02	0,02	0,00	0,02	0,20
	5	0,01	0,02	0,016	0,01	0,42
	6	0,02	0,02	0,00	0,02	0,05
	7	0,03	0,02	0,01	0,02	0,45
	8	0,02	0,02	0,00	0,02	0,06
	Intervalo Médio da Amostragem					0,18
	Desvio Padrão relativo da medição					16,00
BbF	1	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
	2	0,00	0,00	0,00	0,01	0,13
	3	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
	4	0,01	0,01	0,00	0,01	0,54
	5	0,01	0,01	0,001	0,01	0,16
	6	0,01	0,01	0,000	0,01	0,01
	7	0,05	0,01	0,039	0,036	1,49
	8	0,04	0,01	0,031	0,039	1,07
	Intervalo Médio da Amostragem					0,43
	Desvio Padrão relativo da medição					37,85
BkF	1	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00
	2	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00
	3	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00
	4	0,02	0,020	0,00	0,02	0,23
	5	0,01	0,02	0,00	0,01	0,31
	6	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00
	7	0,05	0,02	0,03	0,03	1,03
	8	0,05	0,02	0,03	0,03	1,01
	Intervalo Médio da Amostragem					0,32
	Desvio Padrão relativo da medição					28,77
BgHiP	1	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00
	2	0,02	0,02	0,00	0,02	0,09
	3	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00
	4	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00
	5	0,01	0,02	0,01	0,02	0,67
	6	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00
	7	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00
	8	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00

Alvo (Ponto)	x_{iA}	x_{iB}	$D_i= x_{iA}-x_{iB} $	$\bar{x}_i = (\frac{x_{iA} + x_{iB}}{2})$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$	
Intervalo Médio da Amostragem					0,10	
Desvio Padrão relativo da medição					8,48	
DbahA	1	0,026	0,026	0,000	0,026	0,003
	2	0,027	0,026	0,001	0,027	0,038
	3	0,026	0,026	0,000	0,026	0,000
	4	0,026	0,026	0,000	0,026	0,001
	5	0,026	0,026	0,000	0,026	0,005
	6	0,026	0,026	0,000	0,026	0,000
	7	0,026	0,026	0,000	0,026	0,003
	8	0,026	0,026	0,000	0,026	0,002
Intervalo Médio da Amostragem					0,06	
Desvio Padrão relativo da medição					0.57	

Quanto às diferenças entre os alvos de amostragem, verificou-se por meio da análise dos intervalos médios de amostragem que a menor variação foi observada no Ponto 2, onde o intervalo foi zero, seguido dos pontos 3 e 6 onde o intervalo foi de 0,0002. A maior variação foi observada no ponto 7 (1,49), seguida do Ponto 2 (1,33). As variações das medições de naftaleno exibiram maior amplitude entre os alvos da amostragem, tendo sido verificado o menor intervalo no Ponto 8 (0,15) e o maior no Ponto 2 (1,33). O gráfico apresentado na Figura 34, demonstra a amplitude de variação dos intervalos médios da amostragem para os HPAs detectados nas análises das amostras de percolado nos oito diferentes alvos de amostragem.

FIGURA 34 — Gráfico ilustrando as variações dos intervalos médios dos resultados das determinações dos HPAs detectados nas amostras coletadas nas oito diferentes lagoas de percolado.

5.3.2.2 Ensaio Replicado em dois níveis

A partir do Ensaio Replicado em dois Níveis, ou seja, agregando também duplicatas do processo analítico, foi possível calcular o Desvio Padrão Relativo da Medição com as incertezas derivadas das análises incorporadas às da amostragem. Os resultados dos cálculos dos intervalos médios da análise e da medição e os Desvios Padrão da Análise, da Amostragem e da Medição a partir das determinações dos metais Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn por EAA nas amostras de percolado coletadas em duplicata nas oito diferentes lagoas de contenção (alvos de amostragem) e analisadas em duplicata estão expostos na Tabela 31. Os Desvios Padrões Relativos das Medições para os parâmetros analisados variaram de 8,33 % para o Cr a 25,83 % para o Pb. Observa-se que o mais elevado valor do componente da incerteza analítica foi registrado para o Pb (45,43 %) e o menor para o Cr (1,33 %). O componente da incerteza da amostragem foi mais elevado para o Zn (19,79 %) e menor para o Cr (8,11 %).

TABELA 31 — Resultados dos cálculos dos intervalos médios da análise e da medição e os Desvios Padrão da Análise, da Amostragem e da Medição a partir das determinações dos metais Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn por EAA nas amostras de percolado coletadas em duplicata nas oito diferentes lagoas de contenção.

Alvo (Ponto)		x_{IA1}	x_{IA2}	$D_{i1}= x_{iA1}-x_{iA2} $	$\bar{x}_{i1} = (\frac{x_{iA1} + x_{iA2}}{2})$	x_{IB1}	x_{IB2}	$D_{i2}= x_{iB1}-x_{iB2} $	$\bar{x}_{i2} = (\frac{x_{iB1} + x_{iB2}}{2})$	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x}_i}$
Cr	1	2,91	2,98	0,07	2,94	4,37	4,35	0,02	4,36	1,41
	2	30,29	29,46	0,83	29,87	31,60	29,94	1,66	30,77	0,89
	3	3,22	3,28	0,06	3,25	3,54	3,45	0,09	3,49	0,24
	4	29,12	29,10	0,02	29,11	27,70	26,16	1,54	26,93	2,18
	5	16,54	15,64	0,9	16,09	14,90	14,44	0,46	14,67	1,42
	6	5,85	5,90	0,05	5,87	5,73	5,76	0,03	5,74	0,13
	7	16,74	16,72	0,02	16,73	16,77	16,76	0,01	16,76	0,03
	8	20,75	28,32	7,57	24,53	25,26	27,26	2	26,26	1,72
		$\bar{D}_{iA} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$		1,19			$\bar{D}_{iB} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$	0,72	$\bar{D} = \frac{\sum D_i}{n}$	1,00
		$s_{análise} = \frac{\bar{D}_{análise}}{1,128}$		0,85			$s_{medição} = \frac{\bar{D}}{1,128}$	0,89	$\bar{D}_{análise} = \frac{\bar{D}_{i1} + \bar{D}_{i2}}{2}$	0,96
								$s_{amostragem} = \sqrt{s_{medição}^2 - \left(\frac{s_{análise}}{\sqrt{2}}\right)^2} = 0,66$		
		DPR_{análise} = 3,88		DPR_{amostragem} = 8,10				DPR_{medição} = 8,33		
Cu	1	0,04	0,03	0,01	0,03	0,03	0,03	0,00	0,03	0,00
	2	0,18	0,16	0,02	0,17	0,20	0,18	0,02	0,19	0,02
	3	0,20	0,20	0,00	0,20	0,20	0,20	0,00	0,20	0,00
	4	0,03	0,06	0,03	0,04	0,03	0,03	0,00	0,03	0,01
	5	0,22	0,21	0,01	0,21	0,15	0,13	0,02	0,14	0,07
	6	0,04	0,06	0,02	0,05	0,08	0,09	0,01	0,08	0,03
	7	0,15	0,15	0,00	0,15	0,12	0,14	0,02	0,13	0,02

8	0,26	0,36	0,10	0,31	0,31	0,31	0,00	0,31	0,00
		$\bar{D}_{iA} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$	0,023			$\bar{D}_{iB} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$	0,09	$\bar{D} = \frac{\sum D_i}{n}$	0,021
								$\bar{D}_{análise} = \frac{\bar{D}_{i1} + \bar{D}_{i2}}{2}$	0,016
		$s_{análise} = \frac{\bar{D}_{análise}}{1,128}$	0,014		$s_{medição} = \frac{\bar{D}}{1,128}$	0,019		$s_{amostragem} = \sqrt{s_{medição}^2 - \left(\frac{s_{análise}}{\sqrt{2}}\right)^2} = 0,016$	
	DPR_{análise} = 13,07			DPR_{amostragem} = 18,24			DPR_{medida} = 19,38		
	1	0,40	0,30	0,1	0,35	0,60	0,60	0,00	0,25
	2	1,00	1,00	0,00	1,00	1,20	1,00	0,20	0,10
	3	0,10	0,20	0,1	0,15	0,30	0,30	0,00	0,15
	4	0,60	0,60	0,00	0,6	0,50	0,50	0,00	0,10
	5	3,40	3,20	0,2	3,3	3,80	3,60	0,20	0,40
Mn	6	1,90	1,80	0,1	1,85	1,70	1,90	0,20	0,05
	7	1,60	1,60	0,00	1,6	1,70	1,60	0,10	0,05
	8	14,20	19,70	5,50	16,95	17,20	18,40	1,20	0,85
			$\bar{D}_{iA} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$	0,75			$\bar{D}_{iB} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$	0,24	$\bar{D} = \frac{\sum D_i}{n}$
								$\bar{D}_{análise} = \frac{\bar{D}_{i1} + \bar{D}_{i2}}{2}$	0,49
		$s_{análise} = \frac{\bar{D}_{análise}}{1,128}$	0,44		$s_{medição} = \frac{\bar{D}}{1,128}$	0,22		$s_{amostragem} = \sqrt{s_{medição}^2 - \left(\frac{s_{análise}}{\sqrt{2}}\right)^2} = 0,22$	
	DPR_{análise} = 10,34			DPR_{amostragem} = 18,02			DPR_{medida} = 18,74		
	1	0,13	0,14	0,01	0,13	0,19	0,18	0,01	0,05
	2	0,89	0,86	0,03	0,87	0,89	0,88	0,01	0,01
Ni	1	0,13	0,14	0,01	0,13	0,19	0,18	0,01	0,05
	2	0,89	0,86	0,03	0,87	0,89	0,88	0,01	0,01

3	0,20	0,21	0,01	0,20	0,24	0,22	0,02	0,23	0,02
4	0,38	0,66	0,28	0,52	0,67	0,64	0,03	0,65	0,13
5	0,54	0,51	0,03	0,52	0,50	0,51	0,01	0,50	0,02
6	0,45	0,47	0,02	0,46	0,58	0,58	0,00	0,58	0,12
7	0,64	0,62	0,02	0,63	0,63	0,61	0,02	0,62	0,01
8	0,14	0,18	0,04	0,16	0,15	0,18	0,03	0,16	0,00

$$\bar{D}_{iA} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$$

0,05

$$\bar{D}_{iB} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$$

0,02

$$\bar{D} = \frac{\sum D_i}{n}$$

0,05

$$\bar{D}_{análise} = \frac{\bar{D}_{i1} + \bar{D}_{i2}}{2} \quad 0,03$$

$$s_{análise} = \frac{\bar{D}_{análise}}{1,128} \quad 0,03$$

$$s_{medição} = \frac{\bar{D}}{1,128} \quad 0,04$$

$$s_{amostragem} = \sqrt{s_{medição}^2 - \left(\frac{s_{análise}}{\sqrt{2}}\right)^2} = \mathbf{0,03}$$

DPR_{análise} = 8,37**DPR_{amostragem} = 10,08****DPR_{medida} = 10,91**

Pb	1	0,05	0,01	0,04	0,03	0,04	0,06	0,02	0,05	0,02
	2	0,07	0,03	0,04	0,05	0,00	0,07	0,07	0,03	0,01
	3	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,04	0,03	0,02	0,00
	4	0,06	0,09	0,03	0,07	0,08	0,09	0,01	0,08	0,01
	5	0,05	0,04	0,01	0,04	0,05	0,06	0,01	0,05	0,01
	6	0,09	0,11	0,02	0,10	0,20	0,20	0,00	0,20	0,10
	7	0,33	0,33	0	0,33	0,29	0,20	0,09	0,24	0,08
	8	0,08	0,11	0,03	0,09	0,13	0,10	0,03	0,11	0,02
				$\bar{D}_{iA} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$					$\bar{D}_{iB} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$	$\bar{D} = \frac{\sum D_i}{n}$
				0,02					0,03	

$$\bar{D}_{análise} = \frac{\bar{D}_{i1} + \bar{D}_{i2}}{2} \quad 0,02$$

$$s_{análise} = \frac{\bar{D}_{análise}}{1,128} \quad 0,03$$

$$s_{medição} = \frac{\bar{D}}{1,128} \quad 0,02$$

$$s_{amostragem} = \sqrt{s_{medição}^2 - \left(\frac{s_{análise}}{\sqrt{2}}\right)^2} = \mathbf{0,03}$$

DPR _{análise} = 45,42				DPR _{amostragem} = 12,29			DPR _{medida} = 25,82			
Zn	1	0,03	0,02	0,01	0,02	0,04	0,02	0,02	0,03	0,00
	2	0,79	0,71	0,08	0,75	0,83	0,84	0,01	0,83	0,08
	3	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00
	4	0,15	0,15	0,00	0,15	0,12	0,12	0,00	0,12	0,03
	5	0,21	0,20	0,01	0,20	0,24	0,22	0,02	0,23	0,02
	6	0,05	0,06	0,01	0,05	0,19	0,20	0,01	0,19	0,14
	7	0,35	0,34	0,01	0,34	0,34	0,32	0,02	0,33	0,01
	8	1,20	1,65	0,45	1,42	1,45	1,60	0,15	1,52	0,10
$\bar{D}_{iA} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$			0,07	$\bar{D}_{iB} = \frac{\sum D_{i1}}{n}$			0,03	$\bar{D} = \frac{\sum D_i}{n}$		0,05
$\bar{D}_{análise} = \frac{\bar{D}_{i1} + \bar{D}_{i2}}{2}$										0,05
$s_{análise} = \frac{\bar{D}_{análise}}{1,128}$			0,04	$s_{medição} = \frac{\bar{D}}{1,128}$			0,04	$s_{amostragem} = \sqrt{s_{medição}^2 - \left(\frac{s_{análise}}{\sqrt{2}}\right)^2} = \mathbf{0,03}$		
DPR _{análise} = 1,33				DPR _{amostragem} = 30,75			DPR _{medida} = 30,75			

Quanto às diferenças entre as duplicatas de amostragem, verifica-se na Figura 35 que o Ponto 1 exibiu maiores variações para todos os metais determinados e o ponto 8, as menores. O Ponto 6 exibiu as maiores variações para os metais Cu, Pb e Zn e a segunda maior para o Ni, e variações pequenas para o Mn e Cr.

FIGURA 35 — Gráfico ilustrando as variações dos intervalos médios dos resultados das determinações das razões isotópicas de N e C ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{13}\text{C-DIC}$) nas oito diferentes lagoas de percolado.

6 DISCUSSÃO

6.1 Caracterização dos sedimentos

Nas análises realizadas nos sedimentos ao longo do desenvolvimento deste estudo foi constatada uma importante heterogeneidade espacial na distribuição dos contaminantes estudados. Os sedimentos, ao contrário da água, podem ser extremamente heterogêneos (Simpson *et al*, 2005). Shuttleworth *et al* (1999) relataram que heterogeneidade espacial, tanto no tamanho de grão como na distribuição do contaminante estava relacionada à existência de micronichos com alta concentração de contaminantes e alta atividade bacteriana. A influência da bioturbação e bioirrigação, ou seja o comportamento de organismos na migração dos contaminantes no sedimento são bem documentados (Forster, 1996; Petersen *et al*, 1998; Ciarelli *et al*, 1999; Rasmussen *et al*, 2000; Ciutat e Boudou, 2003; Simpson e Batley, 2003). Os diferentes hábitos alimentares e de escavação dos organismos afetam a distribuição das partículas e seu enriquecimento ou depleção em matéria orgânica, injetam oxigênio e alteram os fluxos dos contaminantes nos sedimentos. Esta complexidade pode dificultar as interpretações de resultados e as comparações com limites de Diretrizes de Qualidade, devido às diferenças que podem ocorrer em análises de sedimentos brutos, sem homogeneização.

Uma das importantes fontes de heterogeneidade dos sedimentos são as variações na sua composição granulométrica. Em sedimentos, maiores concentrações de metais são encontradas na fração de tamanho de grão abaixo 63 μm (Dalziel *et al*, 1993). Há uma forte correlação entre a diminuição do tamanho de grão e o aumento das concentrações de metais, bem como a presença de areia pode servir como um diluente para partículas mais finas ricas em metais. De acordo com Horowitz (1991), sedimentos com maiores frações de areia podem acabar por diluir concentrações significativas de metais. Os resultados obtidos na análise de composição granulométrica realizadas com as amostras da primeira coleta revelam uma alta predominância da fração areia nos sedimentos ao longo de todo o curso de água. A porcentagem de finos (partículas com diâmetros inferiores a 63 μm)

variou de 0,7% na amostra coletada no Ponto C3-2 até 12,08% no ponto C3-6. Embora o substrato geológico explique a predominância da fração areia em sedimentos do Arroio Portão, a baixa fração de finos encontrada poderia estar relacionada ao método usado para sua estimativa. Bordon *et al* (2011) e Cesar *et al* (2007) descreveram também baixo teor de fração de grãos finos, usando um método similar de análise granulométrica.

Ante o acima exposto, devido aos efeitos de tamanho de grão do sedimento nas concentrações de metais em sedimentos, uma das formas de normalização aplicadas às concentrações de contaminantes em sedimentos (Mudge, 2009) é ajustar as concentrações de metais ao percentual de finos a fim de determinar o grau de enriquecimento derivado de poluição e, também, para permitir comparações entre locais com diferentes composições granulométricas, reduzindo assim os efeitos de diluição e a contribuição de partículas maiores. Um método proposto pelo Departamento de Recursos Naturais de Winsconsin (Wisconsin Department of Natural Resources, 2003) baseia-se no pressuposto de que a maioria dos metais numa amostra está associada com a fração fina (silte + argila). A normalização da concentração de metal é feita dividindo-se a concentração em massa pela porcentagem de fração fina, expressa como uma fração decimal de mg de metal/kg de finos. Todavia, diferentes metais exibem diferentes graus de associação com a fração fina e, quando a fração fina se situa abaixo de 50% das frações combinadas totais, que é o caso de todos os resultados observados nos diferentes pontos de amostragem e nas diferentes coletas neste estudo, esta normalização pode não representar a concentração real de metal (Horowitz, 1991). Além disso, os resultados das análises de correlação entre os resultados das análises de metais e o percentual de finos no âmbito deste estudo não evidenciaram correlações positivas significativas nos resultados da primeira campanha de amostragem (Tabela 4) e tampouco nos resultados da terceira campanha de amostragem, onde a metodologia de análise granulométrica foi refinada para o método da pipetagem para obter uma estimativa mais precisa do percentual de finos, demonstrados na Tabela 32. Verifica-se, neste último caso, correlações significativas negativas entre os metais Cr e Ni e o percentual de finos nas amostras, sendo que neste caso a determinação dos metais foi feita na fração fina da amostra.

TABELA 32— Matriz de correlação (Pearson r) com os resultados das análises de metais nas amostras de sedimento coletadas em duplicata nos oito pontos de coleta da terceira campanha (n=16).

	C-total (%)	13C (δpdb)	N-total (%)	15N (δar)	C/N	% finos	Cr	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn
C-total (%)		0,49	0,00	0,23	0,05	0,05	0,12	0,66	0,21	0,61	0,00	0,62
13C (δpdb)	-0,19		0,90	0,33	0,09	0,48	0,09	0,01	0,08	0,03	0,85	0,11
N-total (%)	0,87	0,03		0,05	0,93	0,63	0,91	0,06	0,00	0,28	0,00	0,03
15N (δar)	-0,32	-0,26	-0,50		0,47	0,82	0,72	0,16	0,02	0,04	0,49	0,03
C/N	0,49	-0,44	0,02	0,20		0,00	0,00	0,03	0,03	0,00	0,83	0,01
% finos	0,50	-0,19	0,13	0,06	0,83		0,01	0,28	0,22	0,01	0,50	0,07
Cr	-0,40	0,44	-0,03	-0,10	-0,73	-0,66		0,00	0,04	0,00	0,23	0,00
Mn	0,12	0,61	0,48	-0,37	-0,54	-0,29	0,67		0,00	0,00	0,01	0,00
Cu	0,33	0,45	0,71	-0,57	-0,54	-0,32	0,53	0,91		0,00	0,01	0,00
Ni	-0,14	0,53	0,29	-0,52	-0,77	-0,60	0,80	0,86	0,83		0,17	0,00
Pb	0,67	0,05	0,77	-0,19	0,06	0,18	0,32	0,62	0,66	0,36		0,02
Zn	0,13	0,42	0,53	-0,56	-0,65	-0,47	0,70	0,87	0,90	0,94	0,58	

*Valores em negrito na metade superior indicam a probabilidade (p) das variáveis não estarem correlacionadas. Os valores em negrito e itálico na metade inferior indicam a correlação das variáveis onde $p < 0,01$.

Os resultados das análises por WD-XRF permitiram uma caracterização integral das amostras, uma vez que a análise inclui a massa total da amostra, como pode ser constatado nas Figuras 36 e 37 onde, nas amostras de sedimento coletadas na maioria dos pontos, o Si constituía mais de 80% da composição total das mesmas, seguido do Al, os quais são constituintes da matriz mineralógica dos sedimentos. Nas análises granulométricas foi determinado que os sedimentos eram constituídos predominantemente por areia, que por sua vez é composta por quartzo (SiO_2).

FIGURA 36 — Gráficos ilustrando as proporções de elementos determinados por WD-XRF nas amostras de sedimento coletadas na segunda campanha, sendo o gráfico inferior um detalhe retirando-se os elementos mais abundantes (Si e Al) para melhor visualização das proporções dos demais.

FIGURA 37 — Gráficos ilustrando as proporções de elementos determinados por WD-XRF nas amostras de sedimento coletadas na terceira campanha, sendo o gráfico inferior um detalhe retirando-se os elementos mais abundantes (Si e Al) para melhor visualização das proporções dos demais.

Já os resultados das análises por WD-XRF nas amostras da terceira campanha (Figura 37) demonstraram uma proporção menor de Si na massa total da amostra e uma proporção relativamente maior de Al, o que ocorreu devido ao fato desta análise ter sido realizada na fração fina (silte+argila). Outro aspecto que se destaca é a proporção relativamente maior de K e menor de Fe nos pontos das regiões de nascente com relação aos demais nas duas campanhas de coleta.

Porém, de forma geral, os resultados das análises por WD-XRF não se mostraram adequados para a realização de análises de identificação de assinatura

química das amostras uma vez que os seus limites de detecção para os contaminantes eram relativamente elevados, o que excluía as amostras onde os mesmos não haviam sido detectados das comparações.

As médias das análises de metais dos pontos de amostragem por Espectrometria de Absorção Atômica foram utilizadas para a verificação das proporções entre os mesmos em cada ponto conforme pode ser visualizado na Figura 38.

FIGURA 38 — Gráfico ilustrando as proporções de elementos determinados por EAA nas amostras de sedimento coletadas na terceira campanha.

O gráfico demonstra diferenças evidentes na proporção dos metais analisados entre o Ponto C3-1, na região das nascentes, e os demais observando-se uma proporção relativamente menor de Cr e maior de Pb e Zn na nascente, com relação aos demais pontos a jusante.

Com base nas das proporções entre os metais demonstradas no Gráfico não foi possível identificar diferenças de assinatura entre o Ponto 2, que é aquele localizado a montante do aterro, porém afetado por outras fontes de lançamento de efluentes.

Com relação à caracterização isotópica dos sedimentos, observou-se uma tendência longitudinal de depleção no isótopo mais pesado de montante para jusante do curso d'água nas análises realizadas nas campanhas 1 e 2 de amostragem, tendência esta que apenas não era mantida nos Pontos localizados

na área de influência do aterro, onde se observava valores relativamente mais enriquecidos no isótopo mais pesado (Figuras 18, 19 e 22).

Uma possível explicação para esta situação seria o fato dos sedimentos da região de influência do aterro exibirem uma assinatura isotópica diferenciada em função do lançamento de percolado. A composição isotópica do carbono inorgânico dissolvido do percolado de aterros ($\delta^{13}\text{C-CID}$) situa-se na faixa de 14 a 23‰, segundo Walsh *et al* (1993). North *et al* (2004) encontraram valores médios de $16,11 \pm 0,23$ para o percolado do aterro *Green Island Landfill* (GILF) na cidade de Dunedin, Nova Zelândia. Este enriquecimento no isótopo mais pesado é devido ao fracionamento ocorrido no processo de decomposição dos resíduos, geralmente dominado pela fase metanogênica (Walsh *et al*, 1993), onde a liberação do metano favorece a liberação dos isótopos mais leves deixando a fração remanescente do carbono enriquecida em ^{13}C . Van Breukelen *et al* (2003) também encontraram valores de $\delta^{13}\text{C-CID}$ variando de 9 a 13‰ em uma pluma de contaminação por percolado. Walsh *et al* (1993) ainda avaliaram, por meio de modelos de mistura, os efeitos da diluição do percolado, verificando que misturas contendo 5% de percolado resultariam em um enriquecimento do $\delta^{13}\text{C-CID}$ da solução entre 10 a 20‰, enquanto a 1% este enriquecimento ficaria na faixa de 4 a 7‰. Outros fatores devem ser investigados para corroborar estas inferências, contudo foi constatado na ocasião das investigações referentes à mortalidade dos peixes que grandes volumes de percolado eram lançados no curso d'água nas imediações do Ponto C1-4 pelo aterro ali existente, o que, associado à maior concentração de contaminantes metálicos também verificada neste ponto, poderia explicar os níveis de $\delta^{13}\text{C}$ do carbono total relativamente mais elevados encontrados neste ponto.

Com relação aos isótopos de nitrogênio, North *et al* (2004) identificaram contaminação por percolado de aterro sanitário em águas e sua incorporação na biomassa vegetal. Os autores relatam que na deterioração da matéria orgânica nos aterros o nitrogênio orgânico é convertido em amônia levando a uma pequena mudança nas razões de isótopos de nitrogênio (Kendall, 1998). No entanto, apesar dos aterros serem geralmente considerados ambientes anaeróbios, a mistura heterogênea dos resíduos pode criar bolsas de ar e água da chuva criando microambientes oxidantes. Estas condições oxidantes no aterro podem causar duas reações: volatilização e nitrificação. A volatilização provoca um fracionamento isotópico, deixando o NH_4 remanescente altamente enriquecido em ^{15}N o que

explica os valores encontrados para o $\delta^{15}\text{N-NH}_4$ do percolado de 22.31 ± 3.76 (North *et al*, 2004). Estes valores altamente enriquecidos no isótopo pesado observado no $\delta^{15}\text{N-NH}_4$ do percolado de aterros sanitários poderiam explicar o aumento relativo neste observado no Ponto C1-4, o qual encontra-se na área de influência do aterro.

Contudo, nas análises realizadas na terceira campanha de coleta verificou-se que a razão isotópica dos pontos localizados na área de influência do aterro exibiam valores de $\delta^{13}\text{C}$ na faixa de -22,79 a -23,49 ‰ e no ponto à montante do aterro (Ponto C3-2) os valores encontrados nas duplicatas foram de -22,15 ‰ e -23,73 ‰. Os valores do Ponto C3-6 foram excluídos da avaliação uma vez que o mesmo aparentemente tratava-se de um ponto que não exibia indícios de contaminação a partir da avaliação dos parâmetros analisados. Inclusive nas medições de parâmetros auxiliares com o equipamento portátil, verificou-se que os valores de Condutividade Elétrica eram menores e de Oxigênio Dissolvido, mais elevados. Este ponto exibia medidas mais próximas daquelas observadas para a nascente para a maior parte dos parâmetros analisados, em especial a razão carbono/nitrogênio, não obstante o raio de dispersão entre os pontos C3-4, C3-5 e C3-6 fosse muito pequeno, de cerca de 10m (Figura 8). Situação similar ocorreu com as razões isotópicas de N, onde foram observadas variações muito grandes entre os pontos localizados na área de influência do aterro, que não permitiam a identificação de uma assinatura e/ou a distinção com relação aos pontos à montante. Desta forma, não ficou clara uma assinatura isotópica distinta para os sedimentos nos pontos afetados a partir das análises realizadas.

Salienta-se que na terceira campanha de coleta foram encontrados valores de razão isotópica com maior depleção no isótopo pesado com relação aos valores da primeira campanha de coleta para a região de nascente, uma vez que o ponto de coleta teve sua localização alterada para uma região à montante daquela do ponto utilizado nas outras campanhas, portanto menos sujeito à intervenções antrópicas.

A caracterização dos sedimentos com base nos HPAs ficou prejudicada tendo em vista que a maior parte destes foi detectada em níveis muito próximos do limite de detecção do método na maioria dos pontos de coleta. Apenas o naftaleno foi detectado em níveis próximos aos do Nível 1 da Resolução CONAMA nº 454/2012 em mais de um ponto (Pontos C3-3 e C3-4) e o benzo(a)pireno foi detectado em um ponto (Ponto C3-5). Outros HPAs como o Acenafteno,

Fenantreno, Fluoreno, Pireno, Benzo(b)Fluoranteno exibiram níveis baixos, com relação aos estabelecidos na norma, porém apresentaram incremento nestes compostos quando comparados aos níveis do ponto da região da nascente (Figura 27).

6.2 Caracterização do percolado

O percolado se tratava de uma das fontes suspeitas de poluição do curso d'água, assim, a análise dos diferentes grupos de parâmetros buscou a definição de sua assinatura química, para verificar a existência de correspondência entre esta assinatura e aquela encontrada nos sedimentos onde estes teriam sido lançados.

As análises de metais no percolado denotaram uma variação muito grande entre as proporções dos metais nas diferentes lagoas de contenção (Figura 39), o que sugere que as mesmas recebiam percolado de células do aterro nas quais havia composições distintas de resíduos depositados.

Para fins de comparação com as proporções relativas de metais nos sedimentos, foram utilizados os valores médios dos metais considerando todas as lagoas (Figura 39). Contudo, infere-se que uma vez que o percolado de diferentes células do aterro tem variações significativas na sua assinatura química relativa às proporções entre os diferentes metais e os lançamentos deste no curso d'água não sejam constantes, os próprios lançamentos de percolado poderiam ocasionar uma heterogeneidade na distribuição de contaminantes nos sedimentos na região afetada.

As razões isotópicas de $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C-CID}$ no percolado, cujos valores médios podem ser verificados na Figura 40, permitiram constatar que o mesmo possui uma assinatura distintiva com relação a estes parâmetros, particularmente o $\delta^{15}\text{N}$ e o $\delta^{13}\text{C-CID}$, os quais exibiram enriquecimento muito significativo no isótopo mais pesado em relação às razões isotópicas comumente observadas nas fontes de N e C predominantes na natureza onde o intervalo observado para a atmosfera, águas doces, solos e plantas é de -8 a +14‰ para o N e de -35‰ para a matéria orgânica particulada em águas doces a -6‰ para o CO_2 atmosférico (CRAVOTTA III 1997). Não foram realizadas análises de razão isotópica do carbono inorgânico presente no sedimento pela falta de metodologias

descritas na literatura para tal e pela dificuldade em se desenvolver metodologias para este tipo de análise. Tais análises poderiam permitir uma comparação mais resolutiva em termos de correlação de fonte/destino ambiental com as razões de $\delta^{13}\text{C}$ -CID do percolado.

FIGURA 39 — Gráficos ilustrando as proporções de metais determinados por EAA nas amostras de percolado, sendo o gráfico inferior um detalhe retirando-se o elemento mais abundante (Cr) para melhor visualização das proporções dos demais.

FIGURA 40 — Gráfico ilustrando as razões isotópicas médias encontradas nas amostras de percolado.

Quanto aos HPAs, a caracterização do percolado com base nestes compostos ficou prejudicada tendo em vista que a maior parte destes foi detectada em níveis muito baixos na maioria dos pontos de coleta, sendo a que maioria destes foi detectada em valores inferiores aos do limite inferior da curva de calibração (0,02µg/L) para a quantificação na maioria dos pontos. Apenas o naftaleno foi detectado em níveis mais altos (máximo de 0,42 µg/L), particularmente nos Pontos 4 e 7 (Tabela 22). Outros HPAs como o Acenafteno, Fenantreno, Fluoreno, Pireno, Benzo(b)Fluoranteno foram detectados no Ponto 7.

6.3 Estimativas de incerteza de amostragem

As estimativas de incerteza das medições são informações necessárias para uma tomada de decisão adequada, em qualquer campo de atividades em que sejam utilizadas medidas (Ramsey e Ellison, 2007), não sendo diferente na área forense. Aliás, no campo da perícia criminal ambiental, área emergente da criminalística, estas se revestem de particular importância haja vista que em muitas situações estas medidas poderão definir uma situação como crime ambiental, com suas implicações de penalização do autor da conduta.

Nos crimes de poluição e correlatos, os resultados dos exames periciais decisivos para permitir o enquadramento ou não da situação investigada, são baseados em medições de parâmetros ambientais. A heterogeneidade da

distribuição do analito, ou seja, o parâmetro a ser determinado, na matriz ambiental é um fator relevante para o resultado da análise. É sabido que em algumas matrizes, como por exemplo a água, esta distribuição é relativamente mais homogênea, enquanto em materiais particulados, como os sedimentos, a desigualdade na distribuição é maior (Simpson *et al*, 2005). Esta heterogeneidade se dá tanto na escala da amostra como na de sua distribuição espacial no ambiente do qual foi retirada. A heterogeneidade da amostra pode ser reduzida com técnicas de homogeneização como moagem, peneiramento, entre outros. Já a espacial, idealmente, deve ser estimada por meio de metodologias específicas como as propostas nos manuais da NORDTEST (Grøn *et al*, 2007) e EURACHEM (Ramsey e Ellison, 2007), e não ser baseada apenas em um protocolo preestabelecido de amostragem, definido como boas práticas e tido como adequado ao propósito, como questionam Ramsey e Thompson (2007).

A metodologia de estimativa de incerteza da amostragem desenvolvida neste estudo, que foi baseada em replicatas, permitiu avaliar as incertezas do processo de amostragem, ou seja, principalmente derivadas de sua heterogeneidade espacial, para as situações em que foi realizado o ensaio replicado em um nível. Nas situações em que foi realizado o ensaio replicado em dois níveis, com a replicação do processo de análises também, como foi o caso das análises de metais por EAA nas amostras de percolado e de sedimentos, pode ser feita a estimativa da incerteza global da medição, ou seja, incluindo a do processo de amostragem e do analítico.

Os valores do Desvio Padrão Relativo (DPR) da medição calculados para os ensaios replicados em um nível aplicados às amostragens da terceira campanha de coleta para as análises de granulometria, elementares por WD-XRF, de razões isotópicas de C e N ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e HPAs (Naf, Aci, Ace, Flu, Fen, Ant, Flt, Pir, BbF, BkF, BaP, BghiP, DbahA e Ind) nos sedimentos e de parâmetros auxiliares medidos em campo (Temperatura, pH, Potencial de Oxidação-Redução, Condutividade Elétrica, Turbidez e Oxigênio Dissolvido), razões isotópicas de N e C e do C-CID ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{13}\text{C}$ -CID) e HPAs (Naf, Flu, Fen, Pir, BbF, BkF, BghiP, DbahA) estão sintetizados na Tabela 33.

Os resultados apresentados demonstram uma grande amplitude de valores de DPR, ou seja, de incerteza da amostragem, para ambas as matrizes, sedimento e percolado. O valor mais baixo verificado para o sedimento foi de 3,69%

para o parâmetro $\delta^{13}\text{C}$, seguido de 4,69% para o parâmetro Al e o mais elevado foi 76,2%, para o HPA naftaleno. Estes resultados são plenamente coerentes com as condições ambientais e os resultados analíticos observados, uma vez que o Al, juntamente com o Si que também exibiu valores relativamente baixos para o DPR, são constituintes da matriz geológica dos sedimentos e, uma vez que a análise por WD-XRF é uma análise total, os seus resultados expressam os valores da composição da matriz dos sedimentos, os quais são mais constantes, pois são valores relativos aos processos naturais diagenéticos, metamórficos e pedogenéticos que ocorrem em escala de tempo geológica. No caso do naftaleno, de fato foram encontradas variações muito grandes entre os resultados das replicatas, contudo, uma vez que o ensaio não incorporou a replicata do processo analítico, não foi possível determinar se as diferenças se deviam à distribuição do composto no ambiente, ou ao processo analítico. Fica claro que se valores de incerteza tão altos como os observados para o naftaleno ocorrem, estes devem ser reportados, pois com uma incerteza tão importante, a “certeza” sobre a tomada de decisão que estaria embasada neste resultado fica muito frágil, principalmente do ponto de vista forense. Tomando como exemplo o resultado da amostra 3A, de 34 $\mu\text{g/g}$ de naftaleno, ao ser reportado informando o valor da incerteza teríamos 34 ± 26 $\mu\text{g/g}$. Posto que o limite do Nível 1 da Resolução CONAMA nº454/12 para este composto é de 34,6 $\mu\text{g/g}$, este resultado poderia estar muito abaixo ou muito acima do limite, pois o intervalo onde se situa o valor “real” da medição é de 8 $\mu\text{g/g}$ a 60 $\mu\text{g/g}$. Assim, caso esta medição fosse a única evidência de um suposto crime de poluição ficaria difícil embasar uma sentença de condenação ou absolvição do autor. Por outro lado, caso uma medida com um grau de incerteza tão elevado fosse realizada sem a devida quantificação e relato da incerteza e integrasse uma peça probatória como uma Laudo Pericial, o que impediria um magistrado de utilizá-la para fundamentar sua sentença? A princípio, nada. Por isso a importância do desenvolvimento de metodologias que permitam esta quantificação no campo das ciências forenses, em especial na perícia criminal ambiental.

Todavia, apesar do valor de incerteza encontrado para o naftaleno ser relativamente alto, trabalhos recentes relataram incerteza de amostragem de cerca de 95 % para HPAs e de 70 % para PCBs em solos (Zhou *et al*, 2014).

TABELA 33 — Resultados das estimativas desvio padrão relativo da medição realizadas para as análises de amostras da terceira campanha de coleta para as quais foi feito o ensaio replicado em um nível.

sedimento		percolado	
Análise	DPR	Análise	DPR
% finos	37,7	Temp	1,8
WD-XRF Si	8,29	pH	3,02
WD-XRF Al	4,69	ORP	12,4
WD-XRF Ca	24,32	CE	12,04
WD-XRF Mg	15,54	Turb	6,03
WD-XRF Mn	33,78	OD	43,98
WD-XRF Na	31,47	$\delta^{15}\text{N}$	4,6
WD-XRF P	19,91	$\delta^{13}\text{C}$	1,44
WD-XRF Fe	15,46	$\delta^{13}\text{C}$ -CID	11,77
WD-XRF S	42,44	Naf	76,72
$\delta^{13}\text{C}$	3,69	Flu	15,02
$\delta^{15}\text{N}$	16,78	Fen	2,66
Naf	76,2	Pir	16
Aci	13,09	BbF	37,85
Ace	25,62	BkF	28,77
Flu	36,76	BghiP	8,48
Fen	54,72	DbahA	0,57
Ant	17,54	-	-
Flt	22,72	-	-
Pir	34,73	-	-
BbF	38,41	-	-
BkF	28,67	-	-
BaP	37,3	-	-
BghiP	7,01	-	-
DbahA	7,6	-	-
Ind	9,82	-	-

Nos resultados de desvio padrão relativo do percolado o menor valor foi do $\delta^{13}\text{C}$ e o maior do naftaleno, da mesma forma como o sedimento, contudo, verifica-se valores mais baixos para a maior parte dos parâmetros medidos em ambas as matrizes no percolado. Isto é esperado, uma vez que o percolado, apesar de apresentar altas concentrações de sólidos suspensos, é uma solução aquosa e, segundo Simpson *et al* (2005) as matrizes aquosas exibem maior homogeneidade na distribuição de seus componentes.

Cabe destacar que nos valores de DPR para ensaios replicados em um nível, as incertezas do processo analítico estão embutidas, pois cada replicata de amostra foi submetida à análise e os erros sistemáticos e randômicos intrínsecos estão contidos nos seus resultados. Como geralmente a incerteza da amostragem é superior à analítica (Ramsey e Thompson 2007), os resultados deste tipo de ensaio podem ser considerados satisfatórios e adequados ao propósito de estimativa da incerteza da medição.

Os valores do Desvio Padrão Relativo (DPR) da medição e seus componentes, que são o $DPR_{análise}$ e o $DPR_{amostragem}$, calculados para os ensaios replicados em dois níveis aplicados às amostragens da terceira campanha de coleta para as análises de metais por Espectrometria de Absorção Atômica em amostras de sedimento e percolado estão descritos na Tabela 34.

TABELA 34 — Resultados das estimativas desvio padrão relativo da medição realizadas para as análises de amostras da terceira campanha de coleta para as quais foi feito o ensaio replicado em dois níveis.

	Sedimento			Percolado		
	$DPR_{análise}$	$DPR_{amostragem}$	$DPR_{medição}$	$DPR_{análise}$	$DPR_{amostragem}$	$DPR_{medição}$
Cr	2,07	31,64	31,66	3,88	8,11	8,33
Cu	2,24	29,65	29,67	13,07	18,25	19,38
Mn	3,07	29,08	29,12	10,34	18,02	18,74
Ni	1,78	28,16	28,18	8,37	10,08	10,91
Pb	6,52	29,93	30,11	45,43	12,29	25,83
Zn	1,33	30,75	30,76	11,40	19,79	20,59

Verifica-se que, neste caso, as incertezas associadas à amostragem encontram-se na faixa de 28,16 (Ni) a 31,64% (Cr) nas determinações de metais em sedimentos, ou seja, uma variação relativamente pequena entre os diferentes metais. As incertezas associadas ao processo analítico correspondem a uma fração (menos de 1/10 na maior parte dos casos) daquelas verificadas para a amostragem e variaram de 1,33%, para o Zn, a 6,52%, para o Pb.

Para as análises de percolado se observou um intervalo relativamente maior de incerteza entre os parâmetros determinados variando de 8,33 % para o Cr a 25,83 % para o Pb, sendo que, no caso do chumbo, verificou-se uma incerteza do processo analítico bastante importante, quase quatro vezes superior à da amostragem. De forma geral, as incertezas do processo analítico foram mais

elevadas nas análises de percolado, variando de 3,88 % para o Cr a 45,43% para o Pb. A incerteza da amostragem variou de 8,11 % para o Cr a 19,79% para o Zn.

Depreende-se, portanto, das estimativas de incerteza de amostragem relatadas neste trabalho, que as variações destas são dependentes da matriz e do parâmetro analisado. Os resultados confirmaram o relatado por SIMPSON *et al* (2005) de que as amostras aquosas são mais homogêneas e as particuladas mais heterogêneas. As incertezas da medição dos metais foram maiores nas amostras de sedimento, porém variaram menos entre os parâmetros, ao contrário do que ocorreu com o percolado, onde as incertezas da medição foram relativamente menores, contudo, observou-se maior variação entre os parâmetros. As diferenças também foram maiores nos resultados das análises por WD-XRF em sedimentos – variaram de 4,69 % para o Al, a 42,44 % para o S – com relação aos resultados das análises de metais por EAA. As medições de razão isotópica de carbono exibiram as menores incertezas em ambas as matrizes.

6.4 Caracterização de crime ambiental por meio de abordagem multiparamétrica

Os resultados apresentados foram usados para ilustrar um procedimento forense ambiental criminal onde restrições de tempo e orçamento são fatores limitantes para a realização dos trabalhos. Isto implica que o examinador forense deve fazer escolhas e procurar alternativas para obter informações relevantes neste âmbito limitado.

No caso em estudo, o monitoramento da poluição do córrego foi feito usando os dados de concentração de metal que poderiam ser utilizados para identificação de fontes (Yay *et al*, 2006; Gu *et al*, 2012). No entanto, dependendo do escopo da investigação, geralmente um número elevado de amostras é necessário para que essas análises produzam resultados estatisticamente significativos, haja vista a heterogeneidade do meio que causa variâncias importantes nos resultados, o que foi comprovado pela quantificação das incertezas derivadas da amostragem nos resultados deste estudo. O conjunto de dados de parâmetros adicionais, tais como assinaturas isotópicas, relatadas como potenciais traçadoras de percolado de aterro (North *et al*, 2004; North *et al*, 2006; Mostapa *et al*, 2011) e análises de HPAs (Khalili *et al*, 1995; Sisino *et al*, 2003), que também

são usados para identificação de fontes, deve ser avaliada como uma ferramenta potencial para melhorar a confiabilidade da identificação de fontes de poluição e, conseqüentemente das provas de crimes de poluição.

O uso forense de uma abordagem multiparamétrica para a investigação de fontes de contaminantes pode agregar maior acurácia na identificação de uma fonte suspeita. Neste trabalho, uma melhor discriminação dos sítios de amostragem da primeira campanha de acordo com as fontes suspeitas é mostrada no gráfico de dispersão (Figura 41) onde concentrações de metal e valores de razão isotópica de C e N em sedimentos foram reunidos para uma Análise de Componentes Principais (PCA), usando uma matriz de correlação para padronizar os valores que estão em diferentes escalas. Neste gráfico, o Ponto C1-4, relacionado com as descargas de percolado do aterro, foi plotado distintamente separado dos outros pontos. Da mesma forma, o Ponto C1-1, considerado como ponto de referência, porque estava localizado a montante dos lançamentos de esgotos industriais e domésticos, carregou positivamente no PC2, afastado dos demais. Os pontos C1-2, C1-3 e C1-5, que estavam sob a influência de fontes semelhantes, agruparam-se ao longo do eixo do PC1 e os pontos C1-6 e C1-7, posicionados mais distante das fontes, também foram plotados próximos um do outro.

FIGURA 41 – Gráfico de dispersão obtido a partir da análise de componentes principais de Cr, Cu, Pb, Zn, $\delta^{13}\text{C}$ ‰ e $\delta^{15}\text{N}$ ‰, nos pontos de amostragem C1-1 a C1-7 da primeira campanha, mostrando a contribuição das variáveis para cada componente. PC1 explica 56% da variância dos dados, PC2 25% e PC3 13,2%.

Os carregamentos (*loadings*) das variáveis para os dois eixos (componentes 1 e 2) do gráfico da Figura 41 ordenados em ordem decrescente de valores são apresentados na Figura 42. Verifica-se que as concentrações dos metais Cu e Cr são as mais fortemente relacionadas com a variância dos dados e estão associadas ao Componente Principal 1, enquanto as razões de isótopos de C e N estão associadas ao Componente Principal 2 e são as mais fortemente relacionadas com a variância dos dados neste eixo.

FIGURA 42 – Carregamentos (*loadings*) das variáveis utilizadas na Análise de Componentes Principais a partir da qual foi obtido o gráfico da Fig.41 para os dois eixos (componentes 1 e 2).

O mesmo procedimento foi realizado utilizando-se os dados médios obtidos para os pontos de coleta das análises dos diferentes grupos de parâmetros realizadas nas amostras de sedimento coletadas na terceira campanha, tendo sido obtido o Gráfico apresentado na Figura 43.

Neste gráfico, novamente é observada uma distinção dos pontos de coleta com base nas fontes inferidas de contaminação. Assim, o Ponto C3-1, localizado na região da nascente está posicionado negativamente no eixo 1, o qual está associado com a maior parte dos metais e HPAs e com as razões isotópicas de carbono. Verifica-se que os Pontos C3-2 e C3-6 também estão em posição similar. O Ponto C3-2 é aquele situado à montante do aterro em questão, portanto

sofrendo efeito de fontes teoricamente distintas de poluição. O Ponto C3-6 é nitidamente distinto no que diz respeito às suas características geoquímicas, uma vez que até mesmo as análises de parâmetros de qualidade da água realizadas neste ponto demonstraram valores mais baixos de Condutividade Elétrica e mais elevados de Oxigênio Dissolvido, caracterizando um menor impacto por poluentes naquela região específica.

Os pontos C3-3 e C3-4, que aparecem agrupados, estavam localizados a montante dos demais, próximos a um ponto onde havia sido constatado descarte de percolado no curso d'água em ocasião pretérita.

Os pontos C3-5, C3-7 e C3-8 estavam localizados sequencialmente à jusante dos demais e, portanto, dos lançamentos do aterro.

FIGURA 43 – Gráfico de dispersão obtido a partir da análise de componentes principais de dos metais analisados por EAA, elementos por WD-XRF, isótopos de C e N, percentual de C e N e razão C/N e HPAs nos pontos de amostragem C3-1 a C3-8 da terceira campanha, mostrando a contribuição das variáveis para cada componente. PC1 explica 38,6% da variância dos dados, PC2 explica 27,4% e PC3 18,2%.

FIGURA 44 – Carregamentos (loadings) das variáveis utilizadas na Análise de Componentes Principais a partir da qual foi obtido o gráfico da Fig.43 para os dois eixos (componentes 1 e 2).

Buscando relacionar a suposta fonte de poluição, que seria o percolato, com o sedimento, que seria o seu destino no ambiente, foram calculados os valores médios para os resultados dos metais, razão de isótopos de C e N e HPAs para o percolato, para os Pontos C3-3, C3-4, C3-5, C3-7 e C3-8 das coletas de sedimentos, que estariam a jusante dos lançamentos do aterro, e associados aos valores do Ponto C3-1 de coleta, localizado na região da nascente e o Ponto C3-2, a montante do aterro numa matriz de correlação à qual foi aplicada a Análise de Componentes Principais (PCA). O gráfico resultante pode ser visualizado na Figura 45 e os carregamentos (loadings) das variáveis para os dois eixos do gráfico (componentes 1 e 2) na Figura 46.

FIGURA 45 – Gráfico de dispersão obtido a partir da análise de componentes principais de dos valores médios dos metais analisados por EAA, isótopos de C e N e HPAs nos Pontos C3-3, C3-4, C3-5, C3-7 e C3-8, nos valores médios do percolado, no Ponto C3-1 (Nascente) e no Ponto C3-2 (montante), mostrando a contribuição das variáveis para cada componente. PC1 explica 79,3% da variância dos dados e PC2 explica 14,37%.

FIGURA 46 – Carregamentos (loadings) das variáveis utilizadas na Análise de Componentes Principais a partir da qual foi obtido o gráfico da Fig.45 para os dois eixos (componentes 1 e 2).

Verifica-se, no referido gráfico, que os resultados das análises dos diferentes grupos de parâmetros permitem distinguir todos os pontos, estando os Pontos C3-1 e C3-2 associados negativamente com o eixo do componente 2, o ponto que representa a média dos sedimentos na área de influência do aterro está positivamente carregado nos eixos de ambos os componentes e o que representa as médias do percolado positivamente associado ao eixo do componente 2 e negativamente ao do eixo do componente 1.

Em situações de crimes ambientais é essencial lembrar que a ausência de evidência não é necessariamente evidência de ausência. A heterogeneidade espacial geoquímica de sedimentos de cursos d'água pode facilmente levar a um erro tipo 2, que, neste caso, seria de rejeitar a hipótese de poluição, com a análise de uma única ou poucas amostras. Isso poderia ser resolvido com um plano de amostragem extenso, atingindo um tamanho de amostra (n) capaz de apresentar provas de que existe realmente contaminação no local suspeito e com métodos que permitam a identificação da fonte (o autor do crime) com uma precisão razoável. O ônus da prova está do lado do estado (povo) no processo penal, portanto, o examinador deve buscar meios para fornecer evidência sólida, para que os operadores da lei possam conduzir o processo com eficiência e o real infrator ser devidamente condenado. O desenvolvimento de metodologias de avaliação a serem aplicadas aos dados ambientais para melhorar a significância dos achados auxiliaria o processo de investigação e julgamento dos crimes contra o meio ambiente.

Um exemplo dessas metodologias é a abordagem Tríade descrita por Chapman (1990) para avaliar a degradação induzida por poluição em sedimentos que se baseia em três componentes: na química de sedimentos, bioensaio de sedimentos e parâmetros *in situ*, tais como a estrutura da comunidade bentônica. As informações fornecidas por cada componente são únicas e complementares e os componentes são combinados para fornecer informações que não podem ser obtidas através de uma análise de componente único. Delconte *et al* (2014) usou uma abordagem multi-isótopo multi-traçador para identificar e quantificar as intrusões de NO_3 nas águas subterrâneas. Recentemente, Yang *et al* (2013) e Xue (2012) usaram um modelo Bayesiano desenvolvido como extensão no Programa estatístico R de código livre, chamada análise de isótopos estáveis em R (SIAR) para atribuição de fonte e realização de estimativas de contribuições proporcionais de nitratos em águas superficiais. O desenvolvimento e aproveitamento deste tipo de metodologia de análise de dados na área criminal ambiental vai ao encontro dos métodos de interpretação de evidências Bayesianos que estão sendo cada vez mais aplicados à apresentação de evidências em juízo (Ehleringer, 2010).

Tendo em vista as mencionadas finalidades deste tipo de exame pericial, a definição do alvo da amostragem requer especial atenção uma vez que a distribuição de contaminantes no ambiente usualmente sofre significativas

variações espaciais e temporais. A prescrição da lei penal ambiental, no caso do Art. 54, não especifica a extensão do compartimento no qual foi causada a poluição, apenas a possibilidade de risco à saúde humana decorrente da mesma e a ocorrência de morte da fauna e destruição de vegetação. Assim, entende-se que a determinação de níveis mesmo que pontuais de poluição superiores aos determinados pela legislação e demais regulamentos que estabeleçam diretrizes de qualidade ambiental seria suficiente para a caracterização deste tipo de crime. Portanto, o alvo da amostragem seria o compartimento ambiental atingido pelos efluentes ou emissões potencialmente poluidoras.

6.5 Caracterização de crime de poluição com base em análise de metais em sedimentos

Os resultados das análises de metais realizadas em amostras de sedimentos nas diferentes campanhas de amostragem permitiram concluir que havia incremento, derivado de ação antrópica, nas concentrações dos metais Cr, Cu, Mn, Ni, Zn e, em menor grau, Pb, nos sedimentos do curso d'água denominado Arroio Estância Velha/Arroio Portão a jusante da região de nascente. Os metais Cr, Cu, Ni e Zn foram encontrados em níveis superiores aos do Nível 2 para águas doces definidos pela Resolução CONAMA nº 454/2012, que estabelece diretrizes relativas aos sedimentos. Os limites definidos pela referida Resolução baseiam-se nas Diretrizes de Qualidade de Sedimento (DQS) utilizadas pela agência ambiental do Canadá (*Environment Canada*). Os valores dividem-se em dois níveis: o mais baixo, denominado TEL (*Threshold Effect Level*) e o mais alto, denominado PEL (*Probable Effect Level*). Estes dois níveis delimitam intervalos de probabilidade de ocorrência de efeitos biológicos adversos. Abaixo do nível mais baixo (TEL) espera-se que os efeitos adversos ocorram com uma menor frequência (25%) e acima do nível mais alto (PEL) espera-se observar algum efeito adverso com maior frequência (acima de 50%). Estas probabilidades são estimadas com base num banco de dados de efeitos biológicos de sedimentos (BEDS) que registra a coocorrência entre concentrações de contaminantes e efeitos em macroinvertebrados bentônicos (CCME, 2001). A agência ambiental norte-americana (USEPA) define sedimentos contaminados como '*solo, matéria*

orgânica, areia ou outros minerais que se acumulam no fundo da água do corpo e contêm materiais perigosos ou tóxicos em níveis que podem afetar adversamente a saúde humana ou o ambiente' (USEPA, 1998). Esta definição é similar à definição do crime de poluição no sentido de que sedimentos contaminados/poluídos são aqueles que podem danificar ou afetar negativamente a saúde humana. Sedimentos contaminados servem como uma fonte persistente de produtos químicos tóxicos para os seres humanos ou os organismos aquáticos. A exposição humana resulta do contato direto e da ingestão de peixes e invertebrados como crustáceos e moluscos nos quais se acumularam materiais tóxicos, bem como à água potável que tenha sido exposta à sedimentos contaminados cujos contaminantes possam ter sido biodisponibilizados (USEPA, 2005). Organismos aquáticos, particularmente espécies bentônicas, continuamente expostos a contaminantes nos sedimentos, podem resultar em toxicidade crônica e aguda ao longo da cadeia trófica. Os produtos químicos tóxicos acumulados nos organismos aquáticos podem inviabilizar seu uso para consumo humano e constituir-se em um risco para a macrofauna de consumidores aquáticos e terrestres. Dessa forma, entende-se que tal situação, ou seja, a presença de contaminantes em sedimentos acima do Nível 2 da Resolução CONAMA nº 454/2012 caracteriza a ocorrência de crime ambiental de poluição de acordo com a conduta descrita no Art. 54 da Lei nº 9.605/98. Esta afirmação está fundamentada no embasamento da definição dos níveis da referida resolução naqueles estabelecidos pela agência ambiental canadense onde o PEL (que corresponde ao Nível 2 da referida Resolução CONAMA) quantifica, com base em estudos de causa-efeito em organismos, os riscos de efeitos adversos derivados da contaminação e estabelecem valores de probabilidade de efeito. Assim, uma vez que a probabilidade de ocorrência de efeitos adversos é superior à 50%, quando estes níveis são ultrapassados pode-se extrapolar para a possibilidade de riscos à saúde humana, o que caracteriza o crime de perigo à saúde humana definido pela lei penal ambiental.

7 CONCLUSÕES

Os resultados das análises de metais realizadas em amostras de sedimentos nas diferentes campanhas de amostragem permitiram concluir que havia incremento, derivado de ação antrópica, nas concentrações dos metais Cr, Cu, Mn, Ni, Zn e, em menor grau, Pb, nos sedimentos do curso d'água denominado Arroio Estância Velha/Arroio Portão a jusante da região de nascente. Os metais Cr, Cu, Ni e Zn foram encontrados em níveis superiores aos do Nível 2 para águas doces definidos pela Resolução CONAMA nº 454/2012, que estabelece diretrizes relativas aos sedimentos. Com base no já discutido, conclui-se que a poluição dos sedimentos em níveis superiores ao Nível 2 da referida Resolução enquadraria a conduta do poluidor no crime de poluição definido pela lei penal ambiental em seu Art. 54 (Lei nº 9.605/98). Desta forma, é possível afirmar que existe poluição em níveis que possam causar danos à saúde humana, ou mortandade de animais e/ou destruição da flora nos sedimentos do Arroio Portão.

As análises dos diferentes grupos de parâmetros, no âmbito das análises realizadas, não permitiram estabelecer uma correlação entre os constituintes do percolado do aterro e a poluição no sedimento que seria afetado pelo lançamento do mesmo. Contudo, uma análise de componentes principais com o conjunto de dados possibilitou a distinção dos pontos que estariam associados com o aterro com aquele situado a montante do mesmo, portanto sofrendo influência de outras fontes. Assim, a abordagem multiparamétrica apresentada neste trabalho proporcionou uma melhor discriminação dos pontos de coleta com base na sua localização com relação às fontes de poluição. Isto foi obtido com a utilização de combinações de dados dos diferentes tipos de parâmetros em uma matriz de correlação na qual foi aplicada a Análise de Componentes Principais. Cabe destacar que o crime ambiental a que se refere o presente estudo ocorreu vários anos antes das coletas de amostras cujas análises integram este trabalho, o que denota que o conjunto dos resultados obtidos por meio das análises dos diversos parâmetros fortaleceu a interpretação relativa à discriminação de fontes de poluição, apesar da provável atenuação das evidências devido ao passar do tempo. Isto é particularmente relevante para a perícia criminal onde os recursos e tempo disponíveis para a coleta e o processamento das evidências são bastante escassos.

As estimativas de incerteza de amostragem utilizadas neste trabalho evidenciaram grandes variações nos resultados decorrentes da heterogeneidade da distribuição dos contaminantes no meio. Para a utilização destas medições no âmbito forense conclui-se que as incertezas devem preferencialmente ser estimadas e reportadas visando um efetivo apoio às tomadas de decisões baseadas nos resultados destas medidas. Assim, entende-se que uma amostragem pontual, desconsiderando o relato das incertezas, não poderia fornecer prova irrefutável de existência ou, particularmente, de ausência de poluição para fins criminais em especial quando os níveis de poluentes determinados se encontram próximos aos limites estabelecidos pela legislação pertinente.

Este estudo demonstrou que, apesar da alta heterogeneidade da distribuição dos metais, um evidente enriquecimento em metais, especialmente o cromo, é associado com curtumes e a um aterro de resíduos perigosos localizados às margens do Arroio Portão, contudo, há que se salientar que a contaminação por metais também ocorre a montante do aterro decorrente de outros lançamentos, o que reforça a importância do uso da abordagem multiparamétrica para a discriminação das fontes.

As concentrações de metal em sedimento não apresentaram uma tendência de aumento rio abaixo. Ao invés disto, os pontos localizados nos trechos mais próximos à foz mostraram níveis de metais mais baixos. Os sítios que apresentaram maior concentração de metal foram aqueles mais próximos a fontes de poluição, indicando que estes contaminantes são rapidamente removidos da coluna d'água, depositando-se nos sedimentos, por estarem associados ao material particulado. Isto significa que, a fim de investigar a contaminação derivada do efluente neste curso d'água, os pontos de amostragem devem ser localizados nas proximidades dos pontos de lançamento de poluentes.

A abordagem multiparamétrica deveria ser mais explorada na identificação de fontes de poluição ambiental, preferencialmente incluindo razões isotópicas dentre os parâmetros, uma vez que estas razões podem agregar uma informação de origem de substâncias que outros parâmetros não conferem. Uma recomendação para estudos futuros seria explorar a inferência bayesiana associada à abordagem multiparamétrica para quantificação das probabilidades associadas aos eventos relacionados aos supostos crimes investigados.

A perícia criminal ambiental, como área emergente da criminalística, é propícia para estabelecer mudanças de paradigmas já ultrapassados das ciências forenses, como o da expressão de resultados categoricamente que ainda são adotados de forma quase dogmática neste país. É necessário maior desenvolvimento de pesquisas científicas nas diversas áreas das ciências forenses no Brasil, em especial a ambiental, visando a apresentação de resultados mais consistentes e defensáveis. É importante também difundir a ideia da necessidade da estimativa e relato das incertezas em todas as medições feitas nos exames periciais, pois o conhecimento e o relato das incertezas tornam o trabalho mais consistente e útil para as tomadas de decisão de seus usuários com base nos resultados contidos nos Laudos Periciais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). NBR 10157: Aterros de Resíduos Perigosos - Critérios para Projeto, Construção e Operação. ABNT, Rio de Janeiro, 1987.

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). NBR 9897: Planejamento de Amostragem de Efluentes Líquidos e Corpos Receptores. ABNT, Rio de Janeiro, 1987.

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. ABNT, Rio de Janeiro, 1987.

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). NBR 13896: Aterros de Resíduos Não Perigosos - Critérios para Projeto, Construção e Operação. ABNT, Rio de Janeiro, 1997.

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). NBR 10004: Resíduos sólidos: classificação. ABNT, Rio de Janeiro, 2004.

ACKERMANN, F. A procedure for correcting for grain-size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environ. Technol. Lett.* v.1, p. 518–527, 1980.

APHA (American Public Health Association). American Water Works Association (AWWA) e Water Environment Federation (WEF). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition, 2005.

ANDREWS, J.; GREENAWAY, A.; DENNIS, P. Combined Carbon Isotope and C/N Ratios as Indicators of Source and Fate of Organic Matter in a Poorly Flushed, Tropical Estuary: Hunts Bay, Kingston Harbour, Jamaica. *Estuar. Coast. Shelf. S.*, v. 46, n. 5, p. 743–756, 1998.

ARAVENA, R.; EVANS, M.; CHERRY, J. Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems. *Ground Water*. v. 31, n. 2, p.180–6, 1993.

AZEVEDO, A. L. V.; CARVALHO, P. G. M. Meio Ambiente: O que vira caso de polícia? “VII Encontro da Sociedade Brasileira de Economia Ecológica”. 2007 Disponível em:<http://www.ecoeco.org.br/conteudo/publicacoes/encontros/vii_en/mesa2/trabalhos/meio_ambiente_o_que_vira_caso_de_policia.pdf>. Acesso em: 02 jun. 2010.

BARBIERI, C.B. Subsídios para desenvolvimento de metodologia de perícia criminal ambiental: estudo de caso de poluição ambiental ocasionada por aterro de resíduos industriais perigosos em Arroio do Meio, RS. 2003. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

BARBIERI, C.B.; SCHWARZBOLD, A.; RAYA RODRIGUEZ, M. T. Environmental Crime Investigation in Arroio do Meio, Rio Grande do Sul, Brazil: Tannery and Shoe Factory Waste Landfill Case Study. *Env. For.*, v. 8, n. 4, p. 361 – 369, 2007.

BELLO FILHO, N. B. Anotações ao crime de poluição. *Rev. Cej*, Brasília. n. 22, p. 49-62, 2003. Disponível em:

<<http://www.jf.jus.br/ojs2/index.php/revcej/article/viewFile/564/744>>. Acesso em 14 dez. 2014.

BHUIYAN, M.A.H.; SURUVI, N.I.; DAMPARE, S.B.; ISLAM, M.A.; QURAISHI, S. B.; GANYAGLO, S.; SUZUKI, S. Investigation of the possible sources of heavy metal contamination in lagoon and canal water in the tannery industrial area in Dhaka, Bangladesh. *Environ. Monit. Assess.* v.175, n.1-4, p. 633–49, 2011. doi:10.1007/s10661-010-1557-6

BJØESETH, A. Source and emissions of PAH. In: BJØESETH, A.; RAMDAHL, T. (Ed.) *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. New York: Marcel Dekker, 1985. v. 2. p. 1–20.

BORDON, I. C. A. C.; SARKIS, J. E.S.; GOBBATO, G.M.; HORTELLANI, M. A.; PEIXOTO, C. Metal Concentration in Sediments from the Santos Estuarine System: a Recent Assessment. *J. Braz. Chem. Soc.* v. 22, n. 10, p. 1858-1865, 2011.

BOUILLON, S.; CHANDRA MOHAN, P.; SREENIVAS, N.; DEHAIRS, F. Sources of suspended organic matter and selective feeding by zooplankton in an estuarine mangrove ecosystem as traced by stable isotopes. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* v. 208, p. 79–92, 2000.

BOULOUBASSI, I.; LIPIATOU, E.; SALIOT, A.; TOLOSA, I.; BAYONA, J.M.; ALBAIGE´S, J.. Carbon sources and cycle in the western Mediterranean – The use of molecular markers to determine the origin of organic matter. *Deep-Sea Res. II* v. 44, p. 781–799, 1997.

BOUTTON, T.W. Stable carbon isotope ratio of natural material: II. Atmospheric, terrestrial, marine, and freshwater environments. In: COLEMAN, D.C.; FRAY, D. (Ed.) *Carbon Isotope Techniques*, San Diego: Academic Press Inc.1991. p.173-185.

BRASIL. Lei nº 3.689, de 03 de outubro de 1941. Código de Processo Penal. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Rio de Janeiro, 13 out.1941 e retificado em 24 out. 1941. Disponível em: <

http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-lei/Del3689Compilado.htm>. Acesso em: 12 set. 2014.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 02 set.1981. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm>. Acesso em: 12 set. 2014.

BRASIL. Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, 13 fev.1998 e retificado em 17 fev.1998. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L9605.htm>. Acesso em: 12 set. 2014.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. 2011. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 15 dez. 2014.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>>. Acesso em: 15 dez. 2014.

BRASIL. Ministério Saúde. Portaria nº 2.914, de 11 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em:<http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/port_2914_qualidade_h2o.pdf>. Acesso em: 31 de dez. 2011.

BRASIL. Secretaria Nacional de Segurança Pública. Diagnóstico da Perícia Criminal no Brasil. Ministério da Justiça. Brasília, 2012. Disponível em: <http://portal.mj.gov.br/main.asp?View={4E0605ED-A923-47D1-8313-91B5B639C26E}&eBrowserType=NN&LangID=pt-br¶ms=itemID={FA4BDF56-9993-4157-B712-0442D8D15805};&UIPartUID={2218FAF9-5230-431C-A9E3-E780D3E67DFE}>>. Acesso em: 20 out. 2013.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 454, de 01 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Revoga as Resoluções nº 344 de 2004 e nº 421 de 2010. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 15 de dez. 2014.

BRASIL. Conselho Nacional de Trânsito (CONTRAN). Resolução nº 432, de 23 de janeiro de 2013. Dispõe sobre os procedimentos a serem adotados pelas autoridades de trânsito e seus agentes na fiscalização do consumo de álcool ou de outra substância psicoativa que determine dependência, para aplicação do disposto nos arts. 165, 276, 277 e 306 da Lei nº 9.503, de 23 de setembro de 1997 – Código de Trânsito Brasileiro (CTB).. Disponível em: <[http://www.denatran.gov.br/download/Resolucoes/\(resolução%20432.2013c\).pdf](http://www.denatran.gov.br/download/Resolucoes/(resolução%20432.2013c).pdf)>. Acesso em: 15 de dez. 2014.

CAI, D.L.; HAN, Y.B. Carbon isotopic composition and flux of particulate organic matter in the Changjiang. *Acta Oceanology Sinica*, v.17, p. 337-342, 1998.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary table (updated)*. Canadian Sediment Quality Guidelines, Winnipeg: CCME, 2001. Disponível em: <<http://st-ts.ccme.ca/en/index.html>>. Acesso em: 05 abr. 2012.

CESAR, A.; CHOUERI, R. B.; RIBA, I.; MOVALES-CASELLES, C.; PEREIRA, C. D. S.; SANTOS, A. R.; ABESSA, D. M. S.; DEL VALLS, T. A. Comparative sediment quality assessment in different littoral ecosystems from Spain (Gulf of Cadiz) and Brazil (Santos and São Vicente estuarine system) *Environ. Int.* v.33, n.4, p. 429-435, 2007.

CETESB (Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo). Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2008 [recurso eletrônico] / CETESB. São Paulo: CETESB, 2009. 528 p. Disponível em: <http://www.outorga.com.br/pdf/relatorio_2008.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2013.

CETESB (Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo). Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. Organizadores: BOTELHO, C.J.B.; COELHO, M.J.; SATO, ZANOLI, M.I.; LAMPARELLI, M.C., São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011. 326 p.il. Disponível em: <http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/guia-nacional-coleta-2012.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2012

CETESB (Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo). Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2013 [recurso eletrônico] / CETESB. São Paulo: CETESB, 2014. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios>>. Acesso em: 15 jun. 2014.

CHAPMAN, P. M. The Sediment Quality Triad Approach to Determining Pollution-Induced Degradation, *Sci. Total Environ.* v.98, p.815–825, 1990.

CHEN, F.; TAYLOR, W. D.; ANDERSON, W. B.; HUCK, P. M. Application of fingerprint-based multivariate statistical analyses in source characterization and tracking of contaminated sediment migration in surface water. *Environ. Pollut.* v. 179, p. 224–31, 2013. doi:10.1016/j.envpol.2013.04.028.

CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSSEN, P.; ALBRECHTSEN, H.-J. HERON, G.; NIELSEN, P. H.; BJERG, P. L. ; HOLM, P.E. Attenuation of Landfill Leachate Pollutants in Aquifers. *Critical Reviews in Environ. Science and Technol.* v. 24, n. 2, p.119-202, 1994.

CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSSEN, P.; BJERG, P. L.; JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, J. B.; BAUN, A.; ALBRECHTSEN, H.-J; HERON, G. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Appl. Geochem.*, v.16, p. 659-718, 2001.

CIARELLI, S.; VAN STRAALLEN, N.M.; KLAP, V.A.; VAN WEZEL, A.P. Effects of sediment bioturbation by the estuarine amphipod *Corophium volutator* on fluoranthene resuspension and transfer into the mussel (*Mytilus edulis*). *Environ. Toxicol. Chem.* v.18, p.318-328, 1999.

CIUTAT, A.; BOUDOU, A. Bioturbation effects on cadmium and zinc transfers from a contaminated sediment and on metal bioavailability to benthic bivalves. *Environ. Toxicol. Chem.* v.22, p.1574-1581, 2003.

CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. M. *Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtume*. Porto Alegre: SENAI, 1994. 664p.

CLARK, R.B. *Marine Pollution*. Oxford: Claredon Press, 1997. 4 ed. 270p.

COMITESINOS. Página na internet do Comitê de Gerenciamento da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos. Qualidade das águas: dados atualizados. Disponível em: <http://www.comitesinos.com.br/qualidade/dados.htm>. Acesso em: 18 nov. 2006.

COMMITTEE ON IDENTIFYING THE NEEDS OF THE FORENSIC SCIENCES COMMUNITY - National Research Council of the National Academies. *Strengthening Forensic Science in the United States: a path forward*. Washington, D.C.:The National Academies Press, 2009. ISBN: 0-309-13131-6, 352 p. Disponível em:<<http://www.nap.edu/catalog/12589.html>>. Acesso em: 20 mai. 2012.

COPLEN, T.B.; BRAND, W.A.; GEHRE, M.; GRONING, M.; MEIJER, H.A.J.; TOMAN, B.; VERKOUTEREN, R.M. After two decades a second anchor for the VPDB $\delta^{13}\text{C}$ scale. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* v.20, p. 3165–3166, 2006.

COSTA, H. J.; SAUER, T. C., Jr. Forensic approaches and considerations in identifying PAH background. *Environ. Forensics.* v.6, n.1, p. 9–16, 2005.

CRAVOTTA III, C. A. Use of Stable Isotopes of Carbon, Nitrogen, and Sulfur to Identify Sources of Nitrogen in Surface Waters in the Lower Susquehanna River Basin, Pennsylvania. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2497, 1997. Disponível em: < <http://pubs.usgs.gov/wsp/wsp2497/pdf/wsp2497.pdf>>. Acesso em: 18 mar. 2012.

- CULOTTA, L.; GIANGUZZA, A.; ORECCHIO, S. Leaves of *Nerium oleander* L. as Bioaccumulators of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in the air of Palermo (Italy): Extraction and GC-MS Analysis, Distribution and Sources. *Polycycl. Aromat. Comp.* v. 25, n. 4, p. 327-344, 2005.
- DALZIEL, J.A.; YEATS, P.A.; LORING, D.H. Water chemistry and sediment core data from Pictou Harbour and the East River Estuary. Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences. 1993. Disponível em: <<http://www.dfo-mpo.gc.ca/Library/144705.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2012.
- DAUBERT v. MERRELL DOW PHARMACEUTICALS, Inc., 509 U.S. 579 .1993. [22, 36 (at 594), 86, 118, 121].
- DEHAIRS, F.; RAO, R.G.; CHANDRA MOHAN, P.; RAMAN, V.; MARGUILLIER, S.; HELLINGS, L. Tracing mangrove carbon in suspended matter and aquatic fauna of the Gautami-Godavari Delta, Bay of Bengal (India). *Hydrobiologia*. v. 431, p. 225–41, 2000.
- DELCONTE, C. A.; SACCHI, E.; RACCHETTI, E.; BARTOLI, M.; MAS-PLA, J.; RE, V. Nitrogen inputs to a river course in a heavily impacted watershed: a combined hydrochemical and isotopic evaluation (Oglio River Basin, N Italy). *Sci. Total Environ.* v.466-467, p.924–938, 2014. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.07.092.
- EHLERINGER, J. *CSI or Academic Iso-Gap? Forensic Potential of Isotopes, Investigative Needs, and Judicial Requirements*. In: Fourth FIRMS (Forensic Isotope Mass Spectrometry) Network Conference. April 11-14, 2010, Washington, D.C.
- EINAX, J. W.; ZWANZIGER, H.W.; GEIB, S. Chemometrics in environmental analysis. Weinheim: Wiley, 1997.
- ENVIRONMENT CANADA. Pacific and Yukon Laboratory for Environmental Testing. Chemistry section. Standard operating procedure for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. SOP ID.: PAH. Version: 2.6 Issue Date: November 1, 2011. Author: ENGLAR, R. North Vancouver, BC.
- FANG, M.D., HSIEH, P.C., KO, F.C., BAKER, J. E., LEE, C.L. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Kaoping River and submarine canyon system, Taiwan. *Mar. Pollut. Bull.* v.54, n. 8, p. 1179–89, 2007. doi:10.1016/j.marpolbul.2007.04.012.
- FARKAS, A.; ERRATICO, C.; VIGANÒ, L. Assessment of the environmental significance of heavy metal pollution in surficial sediments of the River Po. *Chemosphere*, v. 68, n. 4, p. 761–768, 2007. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.12.099.
- FERNÁNDEZ-SEMPERE, J.; BARRUESO-MARTÍNEZ, M. L.; FONT-MONTESINOS, R.; SABATER-LILLO, M. C. Characterization of tannery wastes comparison of three leachability tests. *J. Haz. Mater.* v. 54, n.1-2, p. 31–45, 1997. doi:10.1016/S0304-3894(96)01870-5.

FORSTER, S. Spatial and temporal distribution of oxidation events occurring below the sediment- water interface. *Mar. Ecol.*, v.17, p.309-319, 1996.

FÖRSTNER, U; SALOMONS, W. Trace metal analysis of polluted sediments, Part I, assessment of sources and intensities. *Environ. Technol.* v. 1, n.11, p. 494 – 505, 1980.

FREITAS, V. P.; FREITAS, G. P. Crimes contra a Natureza. 6ª. ed., São Paulo: RT, 2000.

GARRETT, R.G. The determination of sampling and analytical errors in exploration geochemistry. *Econ. Geol.* v. 64, p. 568–569, 1969.

GARRETT, R.G. Sampling methodology. In: Howarth, R.J. (ed) *Handbook Of Exploration Geochemistry*, v. 2: Statistics and data analysis in geochemical prospecting. Amsterdam: Elsevier, 1983.

GESAMP (Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution). UNESCO-IOC. *Anthropogenic Influences on Sediment Discharge to the Coastal Zone and Environmental Consequences*. 1993. 67p. Disponível em: <http://www.gesamp.org/data/gesamp/files/media/Publications/Reports_and_Studies_52/gallery_1351/object_1374_large.pdf> Acesso em: 15 abr. 2015.

GRECO, R. *Curso de Direito Penal*. v.1. Rio de Janeiro: Impetus, 2010.

GRØN, C.; HANSEN, J.B.; MAGNUSSON, B.; NORDBOTTEN, A.; KRYSELL, M.; ANDERSEN, K.J.; LUND, U. *Uncertainty from sampling – A Nordtest Handbook for Sampling Planners on Sampling Quality Assurance and Uncertainty Estimation*. Nordic Innovation Centre, Oslo, 2007. Disponível em: <<http://www.nordtest.info/index.php/technical-reports/item/uncertainty-from-sampling-a-nordtest-handbook-for-sampling-planners-on-sampling-quality-assurance-and-uncertainty-estimation-nt-tr-604.html>> Acesso em: 12 nov. 2012.

GU, Y.-G.; WANG, Z.-H.; LU, S.-H.; JIANG, S.-J.; MU, D.-H.; SHU, Y.-H. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify source of anthropogenic impacts on metallic elements in sediments from the mid Guangdong coasts, China. *Environ. Pollut.* v.163, p.248–255, 2012. doi:10.1016/j.envpol.2011.12.041.

GY, P. M. *Sampling of Particulate Materials – Theory and Practice*. Amsterdam: Elsevier, 1979. 431p.

GY, P. M. *Sampling of Heterogeneous and Dynamic Material Systems*. Amsterdam: Elsevier, 1992. 654p.

GY, P. M. *Sampling for Analytical Purposes*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1998. 153p.

GY, P. M. Proceedings of First World Conference on Sampling and Blending. Special Issue of *Chemometr. Intell. Lab.*, v.74, p.7–70, 2004.

HAASE, J. Projeto Marca D'água. Relatórios Preliminares 2001: A Bacia do Rio dos Sinos, Rio Grande do Sul – 2001, Janeiro 2002.

HAMMER, Ø.: HARPER, D.A.T.; RYAN, P.D. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. *Palaeontol. Electron.* v. 4, n. 1, 2001. 9 p.

HOROWITZ, A. J. *A Primer on Sediment Trace Element Chemistry*. 2. Ed. Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1991. 136pp.

HORTELLANI, M.A.; SARKIS, J.E.; ABESSA, D.M.S.; SOUSA, E.C.P.M. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos - São Vicente. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 31, n. 1, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000100003&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 10 jun. 2010.

HUMPHREY, J. D. Stable Isotopes of Hydrogen as an Environmental Indicator for Landfill Leachate . In: DENVER ANNUAL MEETING, November 7–10, 2004, Denver, *Proceedings of Denver Annual Meeting*, p.169-175.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). PROJETO RADAMBRASIL. Levantamento de Recursos Naturais. V. 33, 1986. 791 p.il.

IMWINKELRIED, E.J. *Forensic Metrology: The New Honesty about the Uncertainty of Measurements in Scientific Analysis*. UC Davis Legal Studies Research Paper No. 317. 2012. Disponível em: <<http://ssrn.com/abstract=2186247> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.2186247>>. Acesso em: 25 set. 2014.

INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). NITDICLA-057. *Critérios para acreditação da amostragem de águas e matrizes ambientais*. 2009. 12 p.

INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia). *Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados*. Duque de Caxias, RJ. 2012. 94 p. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/vim_2012.pdf>. Acesso em: 30 set. 2015.

IAI (International Association for Identification). Resolution VII. Identification News, n. 29, 1979.

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; RAKNUZZAMAN, M.; HABIBULLAH-AL-MAMUN, M.; ISLAM, M. K. Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecol. Indic.* v.48, p. 282–291, 2015. doi:10.1016/j.ecolind.2014.08.016.

ISO (International Organization for Standardization). ISO 3534-1 *Statistics — vocabulary and symbols*. Geneva, 1993.

ISO (International Organization for Standardization).ISO Metrology Group. *International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (VIM)*. USA, 1984.

ISO (International Organization for Standardization). *International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (VIM)*. Draft of the 3rd version. Geneva. 2004. Disponível em:

<http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_200_2012.pdf>.

Acesso em: 15 fev. 2015.

JAIN, M.K.; SHARMA, C.K. Distribution of trace metals in the Hindon River system, India. *J. Hydrol.* v. 253, p. 81-90, 2001.

JOHNSEN, A. R.; WICK, L. Y.; HARMS, H. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environ. Pollut.* v.133, n.1, p.71-84, 2005.

doi:10.1016/j.envpol.2004.04.015

JORNADA, D.H. Curso de Incerteza de Amostragem para Laboratórios Ambientais. Apostila. Porto Alegre, Rede Metrológica RS, 2010.

KENDALL, C. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In: Kendall, C.; McDonnell, J.J. (Ed). *Isotope tracers in catchment hydrology*. Amsterdam: Elsevier, 1998. p. 519– 76.

KENNISH, M. *Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution*. Boca Raton, FL: Petralia Publications, 1997. 523 p.

KERHERVE, P.; MINAGAWA, M.; HEUSSNER, S.; MONACO, A. Stable isotopes ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) and settling organic matter of the northwestern Mediterranean Sea: biochemical implications. *Oceanol. Acta.* v. 24 (Suppl.), p.S77–S85, 2000.

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.

KJELDSSEN, P., BARLAZ, M.A., ROOKER, A.P., BAUN, A., LEDIN, A., CHISTENSEN, T.H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* v. 32, p. 297–336, 2002.

KRIEGER, E.I.F. Avaliação da Contaminação das Águas Subterrâneas na Área de Influência da Usina de Tratamento de Resíduos S/A – UTRESA, em Estância Velha (RS). 2000. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

KRUMBEIN, W. C. The Probable Error of Sampling Sediments for Mechanical Analysis. *Amer. Jour. Sci.*, v. 27,p.204-214, 1934.

LICHTFOUSE, E.; ROGERS, K.; PAYET, C.; RENAT, J. C. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Composition, a Novel Parameter to Study the Downward Migration of Paper Sludge in Soils. *Geochem. Trans.* v. 3, n. 6, p. 48–50, 2002.

LINDAU, C. W.; DELAUNE, R. D.; PATRICK, W.H.; LAMBREMONT, E. N. Assessment of Stable Nitrogen Isotopes in Fingerprinting Surface Water Inorganic Nitrogen Sources. *Water Air Soil Poll.* v.48, p. 489-496, 1989.

LIU, C. W.; LIN, K. H.; KUO, Y. M. Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a blackfoot disease area in Taiwan. *Sci. Total Environ.* v.313, p. 77–89, 2003.

MANCINI, S. A.; LACRAMPE-COULOUME, G.; LOLLAR, B. S. Source Differentiation for benzene and Chlorobenzene Groundwater Contamination: A Field Application of Stable Carbon and Hydrogen Isotope Analyses. *Environ Forensics*, v.9, p. 177-186, 2008.

MATSUNAMI, H.; MATSUDA, K.; YAMASAKI, S. I.; KIMURA, K.; OGAWA, Y.; MIURA, Y.; TSUCHIYA, N. Rapid simultaneous multi-element determination of soils and environmental samples with polarizing energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry using pressed powder pellets. *Soil Sci. Plant Nutr.* v. 56, n. 4, p. 530–540, 2010. doi:10.1111/j.1747-0765.2010.00489.x.

McCLELLAND, J.W.; VALIELA, I.; MICHENER, R.H. Nitrogen-stable isotope signatures in estuarine food webs: A record of increasing urbanization in coastal watersheds. *Limnol. Oceanogr.* v. 42, n. 5, p.930–7, 1997.

McELROY, A.E.; FARRINGTON, J.W.; TEAL, J.M. Bioavailability of PAH in the aquatic environment. In: VARANASI, U. *Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic environment*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1989.

MIDÓN, M.S. *Derecho Probatorio: Parte General*. p. 306-309. Mendoza: Ediciones Jurídicas Cuyo, 2007a.

MIDÓN, M.S. Concepto de prueba. Jerarquía y contenido del derecho a la prueba. In: *Tratado de la prueba*. MIDÓN, M.S. (Coord.). 1. ed. Resistencia: Librería de la Paz, 2007b.

MODIN, H.; PERSSON, K. M.; ANDERSSON, A.; VAN PRAAGH, M. Removal of metals from landfill leachate by sorption to activated carbon, bone meal and iron fines. *J. Hazard. Mater.* v.189, n.3, p. 749–754, 2011. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.001.

MOHAMMADZADEH, H. Isotopic analysis of ammonium (^{15}N - NH_4), nitrate (^{18}O , ^{15}N) and dissolved carbon (^{13}C) in landfill leachate plume. *Environmental Sci. Technol.* v.3, p1-6, 2006.

MOHAMMADZADEH, H.; CLARK, I. Degradation pathways of dissolved carbon in landfill leachate traced with compound-specific ^{13}C analysis of DOC. *Isot. Environ. Healt. S.* v. 44, n. 3, p. 267–294, 2008.

MOSTAPA, R.; SYAFALNI, M–T. A–R.; ABUSTAN, I. Comparison Between Conventional And Stable Isotope Techniques In Determining Distribution Of Landfill Leachate In Groundwater and Surface Waters In Perak, Malaysia – Techniques Of Water Resources Investigation. *International Journal of Environmental Sciences*. v. 1, n. 5, p. 948-958, 2011.

MUDGE, S.M. *Methods in Environmental Forensics*, Boca Raton, FL: CRC Press, 2009. 246pp.

MUDGE, S. Multivariate Statistical Methods in Environmental Forensics. *Environ. Forensics*, v.8, n.1, p.1527-5930, 2007.

NADASKA, G.; LESNY, J.; MICHALIK, I. *Environmental Aspect of Manganese Chemistry*. 2012. Disponível em:<<http://heja.szif.hu/ENV/ENV-100702-A/env100702a.pdf>>. Acessado em: 10 jul. 2013.

NEFF, J.M. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment – Sources, Fates and Biological Effects*. London: Applied Science Publishers Ltd., 1979. 261p.

NEUFELD, P.;SCHECK, B. Making Forensic Science more scientific. *Nature*. v. 464, n.18. 2010.

NEWMAN, M.C.; Clements, H. *Ecotoxicology - A Comprehensive Treatment*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008. 878 p.

NIST (National Institute of Standards and Technology). Expert Working Group on Human Factors in Latent Print Analysis. Latent Print Examination and Human Factors: Improving the Practice through a Systems Approach. U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology. 2012. Disponível em:< <http://www.nist.gov/oles/upload/latent.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2014.

NORTH, J.C.; FREW, R.D.; PEAKE, B.M. The use of carbon and nitrogen isotope ratios to identify landfill leachate contamination: Green Island Landfill, Dunedin, New Zealand. *Environ. Int.* v. 30, n. 5, p. 631–720, 2004.

NORTH, J. C.; FREW R. D.; VAN HALE, R. Can stable isotopes be used to monitor landfill leachate impact on surface waters? *J. Geochem. Explor.* v.88, p.49–53, 2006.

NORTH, J. C.; FREW, R. D. Isotopic characterization of leachate from seven New Zealand landfills. In: *Landfill Research Focus*. Editor: LEHMANN, E.C. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2007. p. 199-261. ISBN: 1-60021-775-3 2007.

NTEKIM, E.E.V.; EKERE, S.J; UKPONG, E.E. Heavy metals distribution in sediments from Calabar River, Southeastern Nigeria. *Environ. Geol.* v.21, p. 237-241, 1993.

NUDI, A. H. *Avaliação da contaminação de manguezais da Baía de Guanabara utilizando caranguejos Ucides cordatus como bioindicador de poluentes de petróleo e desenvolvimento de metodologias de análises*. 2005. Tese (Doutorado) – Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

OLIVEIRA, M. T. G.; ROLIM, S. B. A.; MELLO-FARIAS, P. C.; MENEGUZZI, A.; LUTCKMEIER, C. Industrial Pollution of Environmental Compartments in the Sinos River Valley, RS, Brazil: Geochemical–Biogeochemical Characterization and Remote Sensing. *Water Air Soil Pollut.* v.192, p.183–198, 2008. doi 10.1007/s11270-008-9645-8.

PAIXÃO, J. F. Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Industriais. Relatório de Pesquisa. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), Brasília, 2012.

Disponível em:

http://ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120927_relatorio_residuos_solidos_industriais.pdf. Acesso em: 23 jan. 2015.

PAVESE, F.; Molinar, G.F. *Modern Gas-based Temperature and Pressure Measurements*. New York: Plenum, 1992.

PETERSEN, K.; KRISTENSEN, E.; BJERREGAARD, P. Influence of bioturbating animals on flux of cadmium into estuarine sediment. *Mar. Environ. Res.*, v.45, p. 403-415, 1998.

PETRISOR, I.G. *Environmental Forensics Fundamentals A Practical Guide*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2014. 374 p. ISBN: 978-1-4665-7158-7.

PHILP, R. P. The emergence of stable isotopes in environmental and forensic geochemistry studies: a review. *Environ. Chem. Lett.* v.5, p.57–66, 2007. DOI 10.1007/s10311-006-0081-y.

PRADO, A.R.M. Crimes de poluição: uma resposta do Direito Penal aos novos riscos. Curitiba: Juruá, 2010.

QGIS DEVELOPMENT TEAM. 2015. Version 2.8 - Wien. Quantum GIS Geographic Information System. Open Source Geospatial Foundation Project. Disponível em: <http://qgis.osgeo.org>. Acesso em: 10 mai. 2015.

RAMAMOORTHY, S.; RUST, B.R. Heavy metal exchange process in sediment water systems. *Environ. Geol.* v. 2, n.3, p.165-172, 1978.

RAMSEY, M.H.; ARGYRAKI, A. Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land. *Sci. Total Environ.* v.198, p. 243–257, 1997.

RAMSEY, M. H.; THOMPSON, M. Uncertainty from sampling in the context of fitness for purpose. *Accredit. Qual. Assur.* v. 12, n.10, p. 503–513, 2007. doi:10.1007/s00769-007-0279-0.

RAMSEY, M. H.; ELLISON, S. L. R. (Eds.). *Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches* (Eurachem/ EUROLAB, CITAC/Nordtest/AMC Guide). Eurachem, 2007. Disponível em: <http://www.eurachem.org/guides/UfS_2007.pdf> Acesso em: 10 nov. 2010.

RAMSEY, M.H.; BOON, K.A. Can in situ geochemical measurements be more fit-for-purpose than those made ex situ? *Appl. Geochem.* v. 27, n. 5, p. 969–976, 2012. doi:10.1016/j.apgeochem.2011.05.022.

RASMUSSEN, A.D.; BANTA, G.T.; ANDERSEN, O. Cadmium dynamics in estuarine sediments: Effects of salinity and lugworm bioturbation. *Environ. Toxicol. Chem.* v.19, p.380-386, 2000.

RENOU, S., GIVAUDAN, J.G., POULAINA, S., DIRASSOUYANB, F., MOULIN, P. Landfill leachate treatment: review and opportunity. *J. Hazard. Mater.* v.150, p. 468–493, 2008.

RIO DE JANEIRO (Estado). Comando de Polícia Ambiental da Polícia Militar do Estado do Rio de Janeiro. Gráfico “Crimes e Infrações Ambientais Registrados pelo Comando de Polícia Ambiental da PMERJ”, 2014. Disponível em: <http://arquivos.proderj.rj.gov.br/isp_imagens/Uploads/RTPU032014Graficos.pdf>. Acesso em: 15 dez. 2014.

ROBAINA, L. E.; FORMOSO, M. L. L.; ALBERTO, C.; PIRES, F. Metais pesados nos sedimentos de corrente como indicadores de risco ambiental – Vale do Rio dos Sinos, RS. *Revista Do Instituto Geológico*, v. 23, n.2, p. 35–47, 2002.

RODRIGUES, M.; FORMOSO, M. Geochemical distribution of selected heavy metals in stream sediments affected by tannery activities. *Water Air Soil Pollut.* v. 169, p. 167–184, 2006. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/FN84556263T215W6.pdf>> Acesso em: 15 mar. 2012.

ROGERS, K. M. Effects of sewage contamination on macro-algae and shellfish at Moa Point, New Zealand using stable carbon and nitrogen isotopes. *New Zeal. J. Mar. Fresh.* v.33, p.181–188, 1999.

RUBIN, A.J. *Aqueous environmental chemistry of metals*. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, 2.ed.,1976. 289p.

RUFFINO, B.; ZANETTI, M. C.; GENON, G. Supercritical Fluid Extraction of a Light PAH Contaminated Sand. *Soil Sediment Contam.* v. 18, n. 3, p. 328-344, 2009. doi:10.1080/15320380902799342.

RULE, J. Assessment of trace element geochemistry of Hampton Roads Harbor and Lower Chesapeake Bay area sediments. *Environ. Geol.* v.8, n.4, p. 209-219, 1986.

SÁ, A.L.; HERCULANO, A.M.; PINHEIRO, M.C.; SILVEIRA, L.C.L.; DO NASCIMENTO, J.L.M.; CRESPO-LÓPEZ, M.E. Exposição humana ao mercúrio na região oeste do estado do Pará. *Revista Paraense de Medicina*, v.20, n.1, p.19-25, 2006.

SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. *Metals in the hydrocycle*. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 349p.

SALOMONS, W.; MOOK, W.G. Natural tracers for sediment transport studies. *Continental Shelf Research*, v.7, p.1333-1343, 1987.

SCHUMACHER, B.A. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. *Ecol. Risk Assess. Support Cent.* P. 1–23, 2002.

SHUTTLEWORTH, S.M.; DAVISON, W.; HAMILTON-TAYLOR, J. Two-dimensional and fine structure in the concentrations of iron and manganese in sediment pore-waters. *Environ. Sci. Technol.* v. 33, p. 4169-4175, 1999.

SIMPSON, S.L.; BATLEY, G.E. Disturbances to metal partitioning during toxicity testing Fe(II)-rich estuarine porewaters and whole-sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* v.22, p.424-432, 2003.

SIMPSON, S.L.; BATLEY, G.E.; CHARITON, A.A.; STAUBER, J.L.; KING, C.K.; CHAPMAN, J.C.; HYNE, R.V.; GALE, S.A.; ROACH, A.C.; MAHER, W.A. *Handbook for Sediment Quality Assessment*. Centre for Environmental Contaminants Research. Bangor, NSW: CSIRO Energy Technology, 2005. 117 p. Disponível em: <<https://publications.csiro.au/rpr/download?pid=procite:9b5d8b41e8e1-4602-b58c-13bd21e96e73&dsid=DS1>>. Acesso em: 24 out. 2013.

SINGH, M.; ANSARI, A.A.; MÜLLER, G.; SINGH, I.B. Heavy metals in freshly deposited sediments of the Gomti River (a tributary of the Ganga River): effects of human activities. *Environ. Geol.* v. 29 n.3/4, p. 246-252, 1997.

SINGH, K.P.; MOAN, D.; SINGH, V.K.; MALIK, A. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti River sediments - a tributary of the Ganges, India. *J. Hydrol.* v. 312, p.14 -1, 2005
SOARES, H.M.V.M.; BOAVENTURA, R.A.R.; MACHADO, A.A.S.C.; ESTEVES DA SILVA, J.C.G. Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data. *Environ. Pollut.* v.105, p. 311 -323, 1999.

SISINNO, C. L.; PEREIRA NETTO, A. D.; REGO, E. C.; LIMA, G. S. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos *Cad. Saúde Pública.* v.19, n.2, p.671–676, 2003.

SOARES, J.F. A reconstrução do conceito de crime ambiental. Conteúdo Jurídico, Brasília,DF, 29 dez. 2012. Disponível em: <<http://www.conteudojuridico.com.br/?artigos&ver=2.41481&seo=1>>. Acesso em: 13 mai. 2015.

SOLER,A.; CANALS, A.; GOLDSTEIN, S. L., OTERO, N., ANTICH, N.; SPANGENBERG, J. Sulfur and Strontium Isotope composition of the Llobregat River (NE Spain): tracers of natural and anthropogenic chemicals in streamwaters. *Water Air Soil Poll.* v.136, p. 207–224, 2002.

SONEGHETI, V. *O Recurso à Ciência no Processo : a prova científica no Direito Processual Brasileiro*. 2012. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo. Disponível em: <[http://portais4.ufes.br/posgrad/teses/tese_5699_Disserta%E7%E3o - Victor Sonegheti - O Recurso %E0 Ci%Eancia no Processo - A Prova Cient%EDifca no Direito Processual Civil Brasileiro.pdf](http://portais4.ufes.br/posgrad/teses/tese_5699_Disserta%E7%E3o-Victor-Sonegheti-O-Recurso-%E0-Ci%Eancia-no-Processo-A-Prova-Cient%EDifca-no-Direito-Processual-Civil-Brasileiro.pdf)>. Acesso em: 02 mar. 2015.

SWEENEY, R.E.; KAPLAN, I.R. Natural abundance of N as a source indicator for near-shore marine sedimentary and dissolved nitrogen. *Mar. Chem.* v. 9, p. 81-94, 1980.

TARIQ, S. R.; SHAH, M. H.; SHAHEEN, N.; KHALIQUE, A.; MANZOOR, S.; JAFFAR, M. Multivariate analysis of trace metal levels in tannery effluents in relation to soil and water: a case study from Peshawar, Pakistan. *J. Environ. Manage.* v. 79, n.1, p. 20–9, 2006. doi:10.1016/j.jenvman.2005.05.009.

TAYLOR, B. N.; KUYATT, C. E., Guidelines for evaluating and expressing uncertainty in NIST measurement results, NIST technical note no. 1297, National Institute of Standards and Technology, 1994. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/Pubs/guidelines/TN1297/tn1297s.pdf>> Acesso em: 21 set. 2014.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIEŚNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ. Pollut.* v.162, p. 110–119, 2012. doi:10.1016/j.envpol.2011.10.025.

TRIVELIN, P.C.O. Fracionamento dos Isótopos Estáveis de Carbono na Fixação do CO₂ Atmosférico por Plantas C3, C4 e CAM: Aplicações. Apostila do Curso de Pós-Graduação em Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP. Piracicaba, 2009.

UNITED NATIONS. A/RES/45/121, 68th Plenary Meeting, 14 December, 1990. Disponível em: <<http://www.un.org/documents/ga/res/45/a45r121.htm>> . Acesso em: 03 fev. 2014.

UNITED NATIONS. A/RES/50/145, 97th Plenary Meeting, 14 December, 1995. Disponível em: < <http://www.un.org/documents/ga/res/50/a50r145.htm>> . Acesso em: 03 fev. 2014.

UNEP (United Nations Environment Programme). *Determinations of Petroleum Hydrocarbons in Sediments*. Reference Methods for Marine Pollution Studies 20, 1992. 75 p.

UNEP (United Nations Environment Programme). UNEP Year Book 2012: Emerging Issues in our Global Environment. Nairobi, 2012a. Disponível em: <http://www.unep.org/yearbook/2012/pdfs/UYB_2012_FULLREPORT.pdf>. Acesso em: 02 mar. 2015.

UNEP (United Nations Environment Programme). 21 Issues for the 21st Century: Result of the UNEP Foresight Process on Emerging Environmental Issues. Alcamo, J. and Leonard, S.A. (eds.). 2012b. Disponível em: <http://www.unep.org/pdf/Foresight_Report-21_Issues_for_the_21st_Century.pdf>. Acesso em: 02 mar. 2015.

UNESCO. World Water Assessment Programme. Facts and Figures- Water pollution is on the rise globally. Disponível em: <<http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/wwap/facts-and-figures/all-facts-wwdr3/fact-15-water-pollution/>> Acesso em: 15 dez. 2014.

US EPA (United States Environmental Protection Agency). Method 3541. *Automated Soxhlet Extraction*. In Methods for Evaluation of Solid Waste, Physical/Chemical Methods, 3rd Edition, USEPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington DC, 1994. Disponível em: <<http://www.epa.gov/solidwaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3541.pdf>> Acesso em: 20 mar. 2013.

US EPA (United States Environmental Protection Agency). Method 3510C. Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction. 1996. Disponível em: <<http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3510c.pdf>>. Acesso em 15 set. 2013.

US EPA (United States Environmental Protection Agency). *EPA's Contaminated Sediment Management Strategy*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC. EPA 823/R-98/001, 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/OST/cs/stratndx.html>>. Acesso em: 20 mai. 2013.

US EPA (United States Environmental Protection Agency). Predicting toxicity to amphipods from sediment chemistry (Final Report). EPA/600/R-04/030. Washington, DC: USEPA National Center for Environmental Assessment Office of Research and Development, 2005. Disponível em: <http://archive.orr.noaa.gov/book_shelf/548_sed_tox_final_3_05.pdf>. Acesso em: 30 out. 2013.

US EPA (United States Environmental Protection Agency). Method 8270D. *Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*. 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8270d.pdf>>. Acesso em 15 set. 2013.

VAN BREUKELLEN, B. M.; RÖLING, W. F. M.; GROEN, J.; GRIFFIOEN, J.; VAN VERSEVELD, H. W. Biogeochemistry and isotope geochemistry of a landfill leachate plume. *J. Contam. Hydrol.* v.65, n.3-4, p.245–68, 2003. doi:10.1016/S0169-7722(03)00003-2.

WALSH, D.C.; LAFLEUR, R.G.; BOPP, R.F. Stable carbon isotopes in dissolved inorganic carbon of landfill leachate. *Gr. Wat. Man.* v.16, p.153-167, 1993.

WANG, Z.; YANG, C.; PARROTT, J.L.; FRANK, R.A.; YANG, Z.; BROWN, C.E.; HEWITT, L.M. Forensic source differentiation of petrogenic, pyrogenic, and biogenic hydrocarbons in Canadian oil sands environmental samples. *J. Hazard. Mater.* v.271, p.166–77, 2014. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.02.021.

WASSENAAR, L.I. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of ¹⁵N and ¹⁸O in NO₃. *Appl. Geochem.* v.10, p. 391–405, 1995.

WENTWORTH, C. K. A. Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *The Journal of Geology*, v. 30, n. 5, p. 377-392, 1922. Published by: The University of Chicago Press Stable. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/30063207>>. Acesso em 10 abr. 2015.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Polynuclear aromatic compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data, v. 32, p. 1–453.

Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol1-42/mono32.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2014.

WIMMER, B.; HRAD, M.; HUBER-HUMER, M.; WATZINGER, A.; WYHLIDAL, S.; REICHENAUER, T. G. Stable isotope signatures for characterising the biological stability of landfilled municipal solid waste. *Waste Management*. v. 33, n.10, p. 2083–90, 2013. doi:10.1016/j.wasman.2013.02.017.

WISCONSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES. Contaminated Sediment Standing Team Members. *Consensus-Based Sediment Quality Guidelines Recommendations for Use & Application Interim Guidance*, Madison, WI, 2003. Disponível em:

<http://dnr.wi.gov/org/aw/rr/technical/cbsqg_interim_final.pdf.> Acessado em: 30 jun. 2011.

XUE, D.; BAETS, B.; CLEEMPUT, O.; VAN, HENNESSY, C.; BERGLUND, M.; BOECKX, P. Use of a Bayesian isotope mixing model to estimate proportional contributions of multiple nitrate sources in surface water. *Environ. Pollut.* v.161, p.43–49, 2012. doi:10.1016/j.envpol.2011.09.033.

YANG, L.; HAN, J.; XUE, J.; ZENG, L.; SHI, J.; WU, L.; JIANG, Y. Nitrate source apportionment in a subtropical watershed using Bayesian model. *Sci. Total Environ.*, v.463-464, p340–347, 2013. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.06.021.

YAY, O. D.; ALAGHAB, O.; TUNCEL, G. Multivariate statistics to investigate metal contamination in surface soil. *J. Environ. Manage.* v.86, p.581–594, 2008.

YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, H.; GOYETTE, D., SYLVESTRE, S. PAHs in Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios source and composition. *Org. Geochem.* v. 33, n. 4, p. 489-515, 2002.

ZAKARIA, M. P.; GEIK, K. H.; LEE, W. Y.; HAYET, R. Landfill leachate as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to Malaysian waters. *Coast. Mar. Sci.* v.26, n.2, p.116–123, 2005.

ZEMO, D. Use of Parent Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Proportions to Attribute PAH Sources in Sediments: A Case Study from the Pacific Northwest. *Environ. Forensics*, v. 10, n. 3, p. 229-239, 2009.

ZHANG, Q.-Q.; TIAN, B.-H.; ZHANG, X.; GHULAM, A.; FANG, C.-R.; HE, R. Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants. *Waste Management*. v. 33, n.11, p. 2277–86, 2013. doi:10.1016/j.wasman.2013.07.021.

ZHOU, J. L.; SIDDIQUI, E.; NGO, H. H.; GUO, W. Estimation of uncertainty in the sampling and analysis of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil in Brighton, UK. *Sci. Total Environ.* v.497, p.163–171, 2014. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.07.097.

ZHOU, Y.; OEHMEN, A.; LIM, M.; VADIVELU, V.; NG, W. J. The role of nitrite and free nitrous acid (FNA) in wastewater treatment plants. *Water Res.*, v.45, n.15, p. 4672–82, 2011. doi:10.1016/j.watres.2011.06.025.