

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL DOS RIOS BARIGÜI E ALTO IGUAÇU
(PARANÁ): A CONTAMINAÇÃO ATUAL E A CONTAMINAÇÃO
RESIDUAL RELACIONADA AO ACIDENTE DA REPAR (2000)**

LUCAS PUERARI

ORIENTADOR: Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Renato Carrera

PORTO ALEGRE
2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL DOS RIOS BARIGÜI E ALTO IGUAÇU
(PARANÁ): A CONTAMINAÇÃO ATUAL E A CONTAMINAÇÃO
RESIDUAL RELACIONADA AO ACIDENTE DA REPAR (2000)**

LUCAS PUERARI

ORIENTADOR: Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto
CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Renato Carrera

BANCA EXAMINADORA: Prof. Dr. Antonio Pedro Viero
Dra. Clarissa Lovato Melo
Prof. Dr. Ricardo Giumelli Marquezan

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Geociências da Universidade Federal
do Rio Grande do Sul, em cumprimento às exigências
para obtenção do título de Mestre.

PORTO ALEGRE
2011

Puerari, Lucas

Avaliação ambiental dos rios Barigüi e Alto Iguaçu (Paraná): a contaminação atual e a contaminação residual relacionada ao acidente da REPAR (2000). / Lucas Puerari. - Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2011.

[110f.] il.

Dissertação (Mestrado). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2011.

Orientação: Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto

Co-Orientador: Prof. Dr. Renato Carrera

1. Avaliação Ambiental. 2. Contaminação. 3. Hidrocarbonetos. 4. Esteróis. 5. Coprostanol. I. Título.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Geociências - UFRGS
Renata Cristina Grun CRB 10/1113

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que com amor e confiança sempre me incentivaram, a continuar estudando e evoluindo, e pelo apoio em todos os momentos da minha vida.

À Lilian, minha esposa, meu norte, meu porto seguro, meu grande amor, pela enorme ajuda na dissertação e por todos os momentos que passamos e ainda iremos passar juntos, sem ela nenhum sonho valeria a pena.

Ao meu irmão Thiago, pela amizade e companheirismo durante todos esses anos.

Ao Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto, pela orientação, dedicação e pelas grandes oportunidades de trabalho.

Ao Prof. Dr. Renato Carrera, pela orientação na parte de esteróis.

À Petrobrás, especialmente à REPAR, pela permissão da utilização dos dados e pelo apoio em campo.

À equipe NARA, Artur, Lilian, Urso (Arthur), Ana Paula, pela amizade, discussões e ajuda nos trabalhos de campo e laboratório.

A todos meus amigos, geólogos ou não, pela companhia, churrascos, conversas, risadas, ou seja, pelos grandes momentos de descontração.

"Os rios são nossos irmãos, saciam nossa sede. Os rios carregam nossas canoas e alimentam nossas crianças. Se lhes vendermos nossa terra, vocês devem lembrar e ensinar para seus filhos que os rios são nossos irmãos e seus também. E, portanto, vocês devem, dar aos rios a bondade que dedicariam a qualquer irmão. "

Carta do Chefe Indígena Seattle (1854) ao Presidente Norte-Americano.

RESUMO

Os rios Iguaçu e Barigüi, nos trechos afetados pelo vazamento da REPAR (2000), foram amostrados em 18 pontos, em 3 campanhas (2007-2008). TPH, BTEX e HPA ocorrem na água com concentrações muito baixas ou nem foram detectados. Não há aporte de hidrocarbonetos proveniente da REPAR. No sedimento, não foram detectados BTEX, HPA têm concentrações baixas ou não foram detectados; TPH ocorre em concentrações 10 vezes menores que o padrão ambiental, mas foi detectado em todas as amostras. As maiores concentrações ocorrem no rio Iguaçu, a jusante da foz do Barigüi. Alguns HPA presentes no óleo derramado só ocorrem neste trecho, sugerindo origem a partir do rio Barigüi. As razões diagnósticas de HPA no sedimento não estabelecem ligação direta com o vazamento da REPAR, por predominarem indicações de fonte pirolítica ou mista. Entretanto, estudo do sedimento do Banhado 4 mostrou que muitas das razões diagnósticas de HPA que indicavam fonte petrogênica no óleo original passaram a indicar fonte pirolítica 7 anos após o acidente. O índice pirogênico é a única razão que manteve indicação de fonte petrogênica. Na estação seca, as concentrações médias de esteróis no sedimento do rio Barigüi são coprostanol (25,97 µg/g), coprostanona (4,67 µg/g), colesterol (9,02 µg/g), colestanol (4,15 µg/g) e colestanona (0,42 µg/g). Na estação chuvosa, as concentrações reduzem-se pela metade (colestanona não foi detectada). O rio Iguaçu apresenta resultados similares a montante de Fazenda Rio Grande. Mas, nesta localidade, as concentrações aumentam apenas na estação chuvosa para coprostanol (249,63 µg/g), coprostanona (11,6 µg/g), colesterol (81,85 µg/g) e colestanol (49,99 µg/g), o que é atribuído à lavagem do solo pela água pluvial. A influência de Araucária é marcada por altas concentrações de coprostanol (329,8 µg/g na estação seca e 229,25 µg/g na estação chuvosa). Daí até General Lúcio as maiores concentrações ocorrem no canal principal, na campanha seca (média de 246,08 µg/g); na campanha chuvosa, a média cai para 101,51 µg/g. Nos canais secundários, o comportamento é contrário, relacionado ao acúmulo de sedimentos contaminados ocorrer aí apenas na cheia. No rio Iguaçu, os valores médios de COT na estação chuvosa e na seca são semelhantes (~28 mg/g) e bem maiores do que no rio Barigüi (estação chuvosa 5,2 µg/g; seca 8,9 mg/g). As relações entre coprostanol e COT indicam que o aporte de esgoto é o principal fator de definição do teor de carbono orgânico sedimentar apenas para o canal principal do rio Iguaçu e na estação chuvosa. Nos canais secundários deste rio e no rio Barigüi, em qualquer estação, ocorre contribuição importante de outras fontes (vegetação e/ou produção primária *in situ*). Coprostanol e coprostanona apresentam forte correlação nas duas estações. A ausência de correlação entre

coprostanol e colesterol na estação seca, nos dois rios, pode ser explicada pela degradação do colesterol e/ou por parte deste provir de fonte diferente do coprostanol. As razões $[5\beta/(5\alpha+5\beta)\text{estanonona}]$ e $[5\beta/(5\alpha+5\beta)\text{estanol}]$ são superiores a 7 (altamente contaminado) em 16 pontos na estação chuvosa e em todos os 18 pontos na estação seca.

Palavras chave: avaliação ambiental, contaminação, hidrocarbonetos, esteróis, coprostanol.

ABSTRACT

The Iguaçu and Barigui rivers in parts affected by leakage REPAR (2000), were sampled in 18 points in three campaigns (2007-2008). TPH, BTEX and PAH occurring in water with very low concentrations or not detected. There is no input of oil from the REPAR. In the sediment, were not detected BTEX, PAH concentrations are low or not detected; TPH occurs in concentrations 10 times lower than the environmental standard, but was detected in all samples. The highest concentrations occur in the Iguaçu river, downstream from the mouth of Barigui. Some PAHs present in the oil spill occur only in this stretch, suggesting origin from the river Barigui. The reasons diagnostic of PAH in the sediment do not establish a direct connection with the leaking of REPAR, predominate source of indication by pyrolytic or mixed. However, a study of sediment from the Wetland 4 showed that many of the reasons diagnostic for PAH that indicated petrogenic source in the original oil passed indicate source pyrolytic seven years after the accident. Pyrogenic index is the only reason that kept indication of petrogenic source. In the dry season, the average concentrations of sterols in the sediment of Barigui river are coprostanol (25.97 $\mu\text{g/g}$), coprostanona (4.67 $\mu\text{g/g}$), cholesterol (9.02 $\mu\text{g/g}$), cholestanol (4.15 $\mu\text{g/g}$) and Cholestanones (0.42 $\mu\text{g/g}$). In the rainy season, the concentrations are reduced by half (Cholestanones was not detected). The Iguaçu river shows similar results upstream of Fazenda Rio Grande. But in this location the concentrations increase only during the rainy season to coprostanol (249.63 $\mu\text{g/g}$), coprostanona (11.6 $\mu\text{g/g}$), cholesterol (81.85 $\mu\text{g/g}$) and cholestanol (49.99 $\mu\text{g/g}$), which is assigned to wash the soil by rainwater. The influence of Araucaria is marked by high concentrations of coprostanol (329.8 $\mu\text{g/g}$ dry season and 229.25 $\mu\text{g/g}$ in the rainy season). Thence to General Lúcio the highest concentrations occur in the main channel in the dry campaign (average of 246.08 $\mu\text{g/g}$) in the rainy campaign, the average falls to 101.51 $\mu\text{g/g}$. In the secondary channels, the behavior is opposite, related to the accumulation of contaminated sediments occur there only in full. In the Iguaçu River, the average values of TOC in the rainy and dry seasons are similar (~ 28 mg/g) and much larger than the Barigui river (wet season 5.2 $\mu\text{g/g}$ dry 8.9 mg/g). The relationships between coprostanol and TOC indicate that the sewage discharges are the main factor defining the sedimentary organic carbon content just for the main channel of the Iguaçu river and the rainy season. In secondary channels this river and in the river Barigui, in any season, there is significant contribution from other sources (vegetation and/or primary production in situ). Coprostanol and coprostanona have strong correlation in both seasons. The lack of correlation between cholesterol and coprostanol in the dry season in the two rivers

can be explained by the degradation of cholesterol and/or part of this come from different source of coprostanol. The reasons [$5\beta / (5\alpha + 5\beta)$ estano] and [$5\beta / (5\alpha + 5\beta)$ stanol] are superior to 7 (highly polluted) on 16 points in the rainy season and all 18 points in the dry season.

Keywords: Environmental assessment, Contamination, Hydrocarbons, Sterols, Coprostanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa de localização da REPAR e rios Barigui e Iguaçu.....	14
Figura 2. Trabalhos de topografia preparatórios para a medição de vazão. (A): leitura de RN; (B): instalação de réguas.....	18
Figura 3. Leitura da velocidade da corrente com molinete.	19
Figura 4. Descontaminação de equipamento por hexano acondicionado em pisseta. Os resíduos são coletados em bacia e em seguida armazenados em bombonas até serem entregues na REPAR para disposição final.	19
Figura 5. Acondicionamento dos frascos em sacos individuais fechados e, em seguida, em isopor contendo gelo que, por sua vez, também está acondicionado em saco (zip-lock).	20
Figura 6. Amostragem de sedimento com draga VAN-VIN.....	22
Figura 7. Preenchimento dos frascos com sedimento utilizando espátula.	22
Figura 8. Área em estudo. Rios Barigui e Iguaçu com localização dos pontos de amostragem.	32
Figura 9. Mapa com o banhado 4 e as localizações dos pontos BH.....	63
Figura 10. Comparação entre os resultados de coprostanol das 3 campanhas.	67
Figura 11. A – Diagrama de correlação Coprostanol vs Carbono Orgânico na Campanha 1 (chuvosa). B – Diagrama de correlação Coprostanol vs Carbono Orgânico na Campanha 2 (seca). C – Diagrama de correlação Coprostanol vs Coprostanol/COT na Campanha 1. D – Diagrama de correlação Coprostanol vs Coprostanol/COT na Campanha 2.	70
Figura 12. A – Diagrama de correlação Coprostanol vs Coprostanona na Campanha 1 (chuvosa). B – Diagrama de correlação Coprostanol vs Coprostanona na Campanha 2 (seca). C – Diagrama de correlação Coprostanol vs Colesterol na Campanha 1. D – Diagrama de correlação Coprostanol vs Colesterol na Campanha 2.	75
Figura 13. A – Diagrama de correlação Coprostanol vs Colestanol na Campanha 1 (chuvosa). B – Diagrama de correlação Coprostanol vs Colestanol na Campanha 2 (seca). C – Diagrama de correlação Coprostanol vs Colestanona na Campanha 1. D – Diagrama de correlação Coprostanol vs Colestanona na Campanha 2.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Vazões dos rios Barigüi e Iguaçu.	34
Tabela 2. Concentrações de TPH, BTEX e 36 HPA, e parâmetros físico-químicos da água dos rios Barigüi e Iguaçu.	35
Tabela 3. Concentrações de HPA na água dos rios Barigüi e Iguaçu.	37
Tabela 4. Concentrações de BTEX na água dos rios Barigüi e Iguaçu.	38
Tabela 5. Concentrações de TPH, total BTEX, 36 HPA e carbono total no sedimento dos rios Barigüi e Iguaçu.	40
Tabela 6. Concentrações de HPA no sedimento dos rios Barigüi e Iguaçu.	41
Tabela 7. Concentrações de BTEX no sedimento dos rios Barigüi e Iguaçu.	42
Tabela 8. Comparação dos resultados de TPH na água com os de campanhas anteriores.	45
Tabela 9. Comparação dos resultados de HPA (soma de 16 compostos) na água com os de campanhas anteriores.	46
Tabela 10. Comparação dos resultados de BTEX na água com os de campanhas anteriores.	47
Tabela 11. Comparação dos resultados de TPH, benzeno e HPA em sedimento com os de campanhas anteriores.	48
Tabela 12. Concentrações de HPA no sedimento dos rios Barigüi e Iguaçu com indicação (amarelo) dos compostos típicos do óleo do vazamento.	53
Tabela 13. Resultado da razão FI/Pi e suas respectivas fontes de origem, para HPA Parentais, para sedimentos do Rio Iguaçu nas campanhas 1 e 2.	57
Tabela 14. Identificação de fonte dos hidrocarbonetos nos sedimentos dos rios Barigüi e Iguaçu (campanhas 1 e 2), através da razão FI/(FI+Pi).	58
Tabela 15. Valores da razão $\Sigma(\text{Outros HPA 3-6 anéis})/\Sigma(\text{5séries HPA aquilados})$ e respectivas indicações de fonte dos hidrocarbonetos de sedimentos do Rio Iguaçu nas campanhas 1 e 2.	58
Tabela 16. Resultados das razões diagnósticas de HPA, para o óleo derramado, e suas respectivas Classificações de origem de acordo com suas faixas limítrofes baseadas na literatura.	60
Tabela 17. Comparação entre as razões de HPA do óleo derramado com as encontradas nas amostras do Banhado 4.	64
Tabela 18. Análises de esteróis na campanha 1.	65
Tabela 19. Análises de esteróis na campanha 2.	66
Tabela 20. Análises de esteróis na campanha 3.	66
Tabela 21. Valores de concentração de coprostanol normalizados em relação ao COT.	72
Tabela 22. Concentração de Coprostanol em sedimentos de diferentes regiões do mundo.	79

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Condições instrumentais para determinação de esteróis.	25
Quadro 2. Faixa de concentração da curva de calibração de esteróis.....	26
Quadro 3. Compostos HPA presentes no óleo derramado.	51
Quadro 4. Razões diagnósticas para identificação de fonte de HPA.....	54
Quadro 5. Razões utilizadas para avaliação quantitativa da contaminação fecal.....	80

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1. LOCALIZAÇÃO E ACESSO À ÁREA DE ESTUDO	14
1.2. O FOCO DO ESTUDO, OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	15
2. METODOLOGIA.....	17
2.1. CUIDADOS PRELIMINARES E PROCEDIMENTOS BÁSICOS DE AMOSTRAGEM, MEDIÇÃO DE VAZÃO E DE TRANSPORTE E REMESSA DE AMOSTRAS	17
2.1.1. Amostragem de água superficial	21
2.1.2. Amostragem de sedimentos.....	21
2.2. Métodos analíticos	23
2.2.1. Esteróis	23
2.2.1.1. Preparo das amostras.....	23
2.2.1.2. Extração e purificação do extrato.....	24
2.2.1.3. Quantificação dos esteróis.....	24
2.2.2. Hidrocarbonetos	26
2.2.2.1. Hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) sedimento	27
2.2.2.2. Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HPA) sedimento	28
2.2.2.3. Análises de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) para água/sedimento	28
2.2.2.4. Hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) para água superficial	29
2.2.2.5. Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HPA) para água superficial ...	29
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
3.1. Condições meteorológicas durante os trabalhos de campo.....	30
3.2. Os Rios Iguaçu e Barigüi e suas Características nos Pontos de Amostragem.....	30
3.3. Parâmetros Físico-Químicos da Água dos Rios Barigüi e Iguaçu.....	34
3.4. Hidrocarbonetos na Água e Sedimento dos Rios Barigui e Iguaçu.....	35
3.4.1. Avaliação em Relação aos Padrões de Qualidade Ambiental	35
3.4.1.1. Água superficial	36
3.4.1.2. Sedimento.....	39
3.4.2. Evolução das Concentrações de Hidrocarbonetos na Área Afetada pelo Vazamento	43
3.4.3. Investigação da Fonte dos Hidrocarbonetos no Sedimento.....	49
3.4.3.1. Distribuição das Concentrações de HPA	49
3.4.3.2. Razões Diagnósticas de HPA.....	52
3.4.3.3. Razões Diagnósticas de HPA do Óleo do Vazamento.....	59
3.4.3.4. Modificação natural das razões diagnósticas de HPA em sedimento: investigação do comportamento do óleo derramado no Banhado 4.....	61

3.5. Esteróis.....	65
3.5.1. Coprostanol.....	67
3.5.2. Relações entre Coprostanol e Carbono Orgânico.....	69
3.5.3. Coprostanona, Colesterol, Colestanol e Colestanona.....	73
3.5.4. Comparação com outros Locais	78
4. SÍNTESE DOS RESULTADOS E INTERPRETAÇÕES	82
4.1. Vazões dos rios e propriedades físico-químicas da água.....	82
4.2. Hidrocarbonetos na Água	83
4.3. Hidrocarbonetos no Sedimento.....	84
4.4. Esteróis.....	86
5. CONCLUSÕES	90
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
ANEXO A – TABELAS DE RESULTADOS DAS CAMPANHAS 2 E 3	98

1. INTRODUÇÃO

1.1. LOCALIZAÇÃO E ACESSO À ÁREA DE ESTUDO

Este estudo foi efetuado em trechos dos rios Barigüi e Iguaçú (Fig. 1), ambos situados no Estado do Paraná. No caso do rio Barigüi, a parte estudada compreende desde a Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR), situada no município de Araucária, na região metropolitana de Curitiba, até a sua foz, no rio Iguaçú. O trecho do rio Iguaçú enfocado compreende desde a foz do rio Barigüi até a cidade de Balsa Nova, no município de mesmo nome.

O acesso à REPAR é efetuado pela BR-476. O acesso aos rios Barigüi e Iguaçú é facilitado pela existência de um grande número de estradas secundárias que, em grande parte, são asfaltadas ou de terra batida com manutenção efetuada com muita regularidade. O rio Barigüi só pode ser navegado por pequenos barcos.

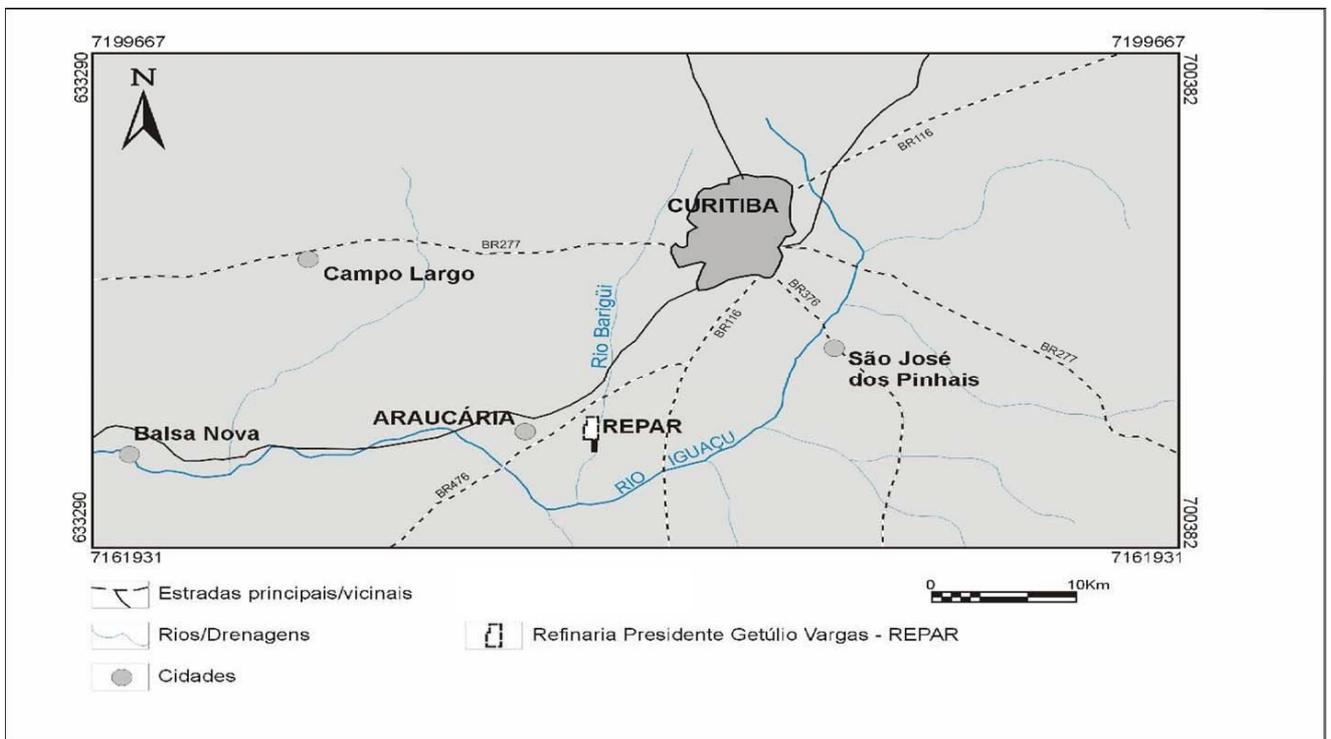


Figura 1. Mapa de localização da REPAR e rios Barigüi e Iguaçú.

1.2. O FOCO DO ESTUDO, OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

Em julho de 2000, o rio Barigüi e o alto rio Iguaçu foram afetados pelo maior vazamento de petróleo (4 milhões de litros de óleo cru) em área continental ocorrido no Brasil. Este acidente aconteceu na Refinaria Presidente Getúlio Vargas (Fig. 1). No rio Barigui, a mancha de óleo seguiu por cerca de 5 km até atingir o rio Iguaçu, onde foi detida no município de Balsa Nova, a cerca de 40 km a jusante da foz do rio Barigui.

Durante a fase de emergência e logo após o acidente, apenas a própria PETROBRAS efetuou coletadas esporádicas de água para análise de hidrocarbonetos. Nenhum estudo detalhado dos rios foi efetuado. Os trabalhos evidenciaram a presença de uma carga poluidora muito maior do que a então suposta para estes rios, tanto por resíduos urbanos, como pela existência de hidrocarbonetos de petróleo na água a montante do vazamento em concentrações superiores aos valores determinados pela legislação. Sucederam-se, então, acirradas discussões no meio acadêmico, na mídia e nos tribunais sobre quais eram as reais condições ambientais destes rios e quais são as origens (ligada ao vazamento ou não) e quantidades de contaminantes.

A carga poluidora dos dois rios, especialmente pelo Barigüi, já foi utilizada por técnicos da PETROBRÁS como um dos argumentos para minimizar os efeitos da degradação relacionada ao vazamento. Este ponto de vista não foi aceito por autoridades, técnicos dos órgãos ambientais e ambientalistas, mas era apoiado num fato, este sim inquestionável, de que o maior obstáculo enfrentado pela PETROBRAS nos trabalhos de contenção e remoção do óleo dos rios foi a quantidade extraordinária de lixo, que dificultava a operação das barreiras de contenção. As imagens de toneladas de lixo aprisionado nas barreiras causaram muito constrangimento para autoridades e população paranaense.

Por volta de 2005, iniciou-se, entre a REPAR e o principal órgão ambiental envolvido na questão, o Instituto Ambiental do Paraná IAP, uma nova fase de relações, agora caracterizadas pelo diálogo e pela busca de soluções. Assim, foi decidida a realização de uma reavaliação da contaminação por hidrocarbonetos na área afetada pelo vazamento, desde o scraper até Balsa Nova. O Núcleo de Avaliação e Remediação Ambiental NARA do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul foi contratado pela REPAR para realizar esta reavaliação.

A forte interação do NARA com o Programa de Pós-Graduação em Geociências da UFRGS convergiu com o interesse da PETROBRAS de que as investigações nos rios Barigüi

e Iguaçu fossem efetuadas de forma detalhada e contemplassem também a avaliação da contaminação por esgoto doméstico. Assim, criaram-se as condições para a realização desta dissertação de mestrado.

A realização do trabalho técnico para a PETROBRAS propiciou as condições para o desenvolvimento paralelo de um estudo científico original sobre esteróis. Esta técnica tem sido utilizada, desde os anos 80, em diversos locais do mundo, para avaliação da contaminação por esgotos domésticos principalmente em ambientes estuarinos. No final da década de 90, foi introduzida no Brasil, aonde tem sido aplicada em ambientes estuarinos, baías restritas e lagoas costeiras. Apenas recentemente esta técnica começou a ser, internacionalmente, aplicada em ambientes fluviais, inicialmente na água e apenas muito recentemente no sedimento, em trechos de rios situados dentro dos perímetros de grandes centros urbanos.

O principal objetivo desta dissertação é a investigação detalhada do comportamento dos esteróis no sedimento de ambiente fluvial, considerando uma grande variedade de situações, sejam elas naturais ou antrópicas. Ou seja, a proposta do trabalho é investigar os esteróis num segmento de quase 70 km do rio Iguaçu e noutro de 10 km do rio Barigui, situados fora da área metropolitana de Curitiba, tendo-se em mente avaliar os efeitos sobre o sedimento causados por: (1) *inputs* localizados de poluentes advindos de áreas com diferentes tipos de atividade humana (urbana, rural-urbana e industrial), (2) variações nas características do ambiente fluvial (trechos canalizados, trechos no leito natural, com meandros e sem meandros, canais secundários e zonas alagadas fora do canal principal e (3) variações sazonais. Como a geoquímica de esteróis nunca foi utilizada no âmbito do PPGGEO-UFRGS, o prof. Dr. Renato Carrera (PUC-RJ) foi convidado a co-orientar esta dissertação.

No que tange à parte de hidrocarbonetos, além do trabalho básico de avaliação da água e sedimento em relação aos parâmetros de qualidade ambiental, este trabalho se propôs a realizar uma investigação tendo como objetivo tentar discernir entre o que é contaminação atual e o que é contaminação ainda relacionada ao vazamento ocorrido em 2000.

2. METODOLOGIA

2.1. CUIDADOS PRELIMINARES E PROCEDIMENTOS BÁSICOS DE AMOSTRAGEM, MEDIÇÃO DE VAZÃO E DE TRANSPORTE E REMESSA DE AMOSTRAS

Antes do deslocamento da equipe do NARA para a REPAR, os laboratórios contratados (INNOLAB e Universidade Estadual do Rio de Janeiro) foram recontatados para que encaminhassem à REPAR os frascos necessários para acondicionar as diversas amostras, para confirmar as quantidades de material necessárias para cada tipo de análise e para estabelecimento da sistemática de conservação e remessa das amostras.

Na REPAR, antes do início da amostragem, foi efetuada vistoria prévia de toda a frascaria e embalagens de alumínio (amostras para coprostanol). Frascos recebidos abertos foram recusados, solicitando-se a remessa de frascos fechados. Ainda nesta fase, foi estabelecido o sistema de numeração das amostras que foi convencionado da seguinte forma: Ponto (alfa-numérico), ano (completo), mês (2 números), dia (2 números), natureza da amostra, especificação da amostra, Exemplos: MBar20070120sed, ou seja, amostra de sedimento, coletada no dia 20 de janeiro de 2007, no ponto MBa,. Em cada frasco foi anotado o tipo de análise a ser efetuada.

Os primeiros passos após a chegada em Araucária foram a obtenção de cartas topográficas da COMEC e a checagem dos pontos de amostragem previstos. Alguns pontos não puderam ser localizados a partir das coordenadas fornecidas. Entretanto, como as denominações destes pontos referem-se às barreiras implantadas pela REPAR à época do vazamento, eles puderam ser identificados com o auxílio de pessoal que participou dos trabalhos nos rios Barigüi e Iguaçu no ano 2000. Em seguida, os pontos foram checados no campo para avaliação das condições de cada local para amostragem e realização de medições de vazão.

A amostragem e a medição de vazão em cada local foram sempre efetuadas no mesmo dia e nas mesmas condições hidrológicas, tendo em vista a geração de dados para cálculos de transporte de massa, mas estes, conforme se verificou ao longo do trabalho, não foram necessários. Assim, o procedimento rotineiro em cada ponto de amostragem foi realizar inicialmente os trabalhos de topografia (Fig. 2) necessários para a medição de vazão

(instalação de marcos e réguas, onde necessário, e levantamento de seção), em seguida efetuar as medições de corrente e, logo após, efetuar a amostragem. A figura 3 ilustra a utilização do molinete.

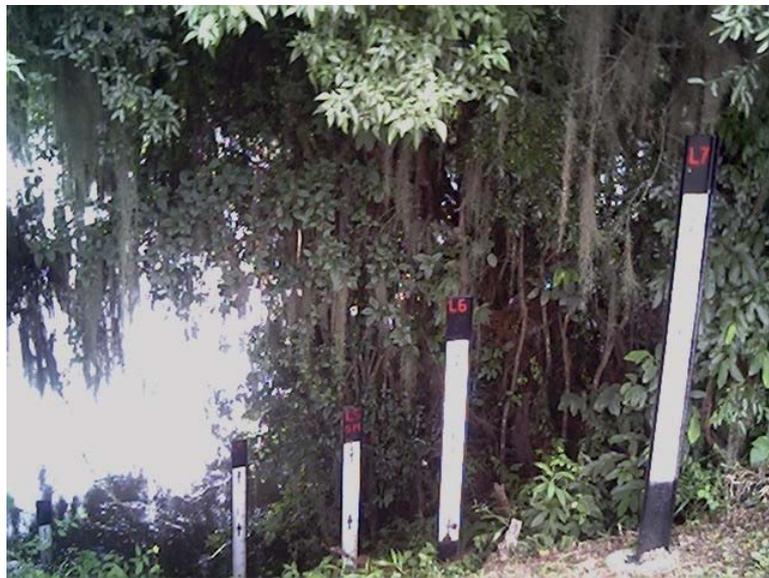
**A****B**

Figura 2. Trabalhos de topografia preparatórios para a medição de vazão. (A): leitura de RN; (B): instalação de réguas.

Na amostragem, o coletor utilizou luvas cirúrgicas de látex e os equipamentos e ferramentas (draga, espátula, etc) foram descontaminados (Fig. 4) com o seguinte procedimento: lavados e escovados com água potável e detergente isento de fosfato e, em seguida, lavados com, na seqüência, água potável, água deionizada, isopropanol, hexano (grau pesticida), isopropanol e água deionizada. No procedimento de descontaminação utilizava-se luva de nitrile e era observado o melhor posicionamento em relação ao vento. Os resíduos gerados eram acondicionados em bombonas e entregues à REPAR para destinação final.



Figura 3. Leitura da velocidade da corrente com molinete.



Figura 4. Descontaminação de equipamento por hexano acondicionado em pisseta. Os resíduos são coletados em bacia e em seguida armazenados em bombonas até serem entregues na REPAR para disposição final.

Conforme instruções dos laboratórios, as quantidades de amostras coletadas foram, para a água superficial: BTEX (3 frascos de 40mL), TPH (1L), HPA (2L), DBO (1L); DQO (1L), COT (1L). Para os sedimentos, as quantidades foram: TPH (250g), BTEX (250g), HPA (250g), coprostanol (250g).

Imediatamente após a coleta, os frascos eram acondicionados em sacos plásticos individuais fechados, evitando contaminação. Para serem protegidas da luz e refrigeradas, as amostras eram colocadas em isopores com gelo. Este último, por sua vez, era acondicionado em zip-locks para evitar que seu derretimento gerasse líquido no isopor (Fig. 5). Ao fim de cada dia de campo, as amostras eram transferidas para um refrigerador apropriado disponibilizado pela REPAR.



Figura 5. Acondicionamento dos frascos em sacos individuais fechados e, em seguida, em isopor contendo gelo que, por sua vez, também está acondicionado em saco (zip-lock).

A remessa de amostras para os laboratórios foi efetuada via SEDEX a cada 3 dias, no máximo, de modo a respeitar, com folga, o prazo máximo de 7 dias, desde a coleta até o recebimento da amostra, conforme solicitação dos laboratórios. Juntamente com as amostras era enviada uma ficha de custódia preenchida conforme o modelo do laboratório. Uma cópia de cada ficha era guardada pela equipe. Ao receber as amostras, o laboratório imediatamente enviava e-mail à equipe do projeto contendo a ficha de custódia com dados adicionais relativos ao recebimento das amostras (data da chegada, temperatura, condições dos frascos e

isopores). Assim, foi possível verificar que todo o processo de transporte/recebimento das amostras desenvolveu-se sem maiores problemas.

2.1.1. Amostragem de água superficial

A amostragem de água superficial para análise de hidrocarbonetos foi efetuada diretamente nos frascos fornecidos pelo laboratório. Nos casos das amostras para análise de DBO, DQO e COT, cujos frascos contêm reagentes, a água era coletada em frasco de vidro e, em seguida, transferida para o frasco com reagente.

Para medição de parâmetros físico-químicos na água superficial foram utilizadas as sondas multi-parâmetros HORIBA U10 (oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, pH, temperatura, salinidade e turbidez) e HORIBA D52 (potencial de oxi-redução).

Os procedimentos de calibração foram efetuados a cada 3 dias utilizando as soluções padrões para os parâmetros pH e Potencial Redox fornecidas pelos fabricantes: solução padrão 100-4 para pH e as soluções padrões nº 160-51 (257mV a 25⁰C) e nº 160-22 (89mV a 25⁰C) para a calibração do eletrodo de ORP.

2.1.2. Amostragem de sedimentos

A amostragem de sedimento foi efetuada com draga VAN-VIN (Fig. 6). O material foi inicialmente colocado em bandeja metálica (Fig. 7) e, em seguida, transferido para os frascos com o auxílio de espátula. Os frascos foram sempre cuidadosamente preenchidos evitando vazios no seu interior e na parte superior. O material para análise de esteróis era acondicionado em recipientes de alumínio.

Parte do material era separado para descrição sedimentológica e de suas características organolépticas. Outra parte do material era acondicionada em zip-lock para medição de VOC no campo. Foi utilizado o aparelho GASTECH-INNOVA SV (soil vapor), que permite a detecção de gases naturais e combustíveis voláteis em percentagem de LEL (lower exposition limit) ou em ppm. Permite, também, que se faça a discriminação das leituras com eliminação do metano (ME - methane elimination) e sem a eliminação do metano (CH₄).

Na calibração do aparelho foi empregado o gás padrão com 0.42% de hexano. A frequência de calibração ocorreu na base de uma calibração para cada 3 dias de amostragem. Entre duas medições sucessivas efetuava-se a calibração com ar.



Figura 6. Amostragem de sedimento com draga VAN-VIN.



Figura 7. Preenchimento dos frascos com sedimento utilizando espátula.

2.2. Métodos analíticos

As análises químicas dos parâmetros TPH, HPA, BTEX, DBO, DQO e COT foram efetuadas pelo laboratório INNOLAB. O professor Renato Carrera efetuou as análises de esteróis em laboratório da Universidade Estadual do Rio de Janeiro.

2.2.1. Esteróis

Os procedimentos analíticos para determinação de esteróis (coprostanol, epi-coprostanol, coprostanona, colestanona, colesterol, colestanol) em amostras de sedimento por CG/DIC são descritos a seguir.

2.2.1.1. Preparo das amostras

As amostras de sedimento foram enviadas para o LaGOM (Laboratório de Geoquímica Marinha), do Departamento de Oceanografia da UERJ, cerca de 3 a 4 dias após serem coletadas. As amostras congeladas, e armazenadas em isopor para o transporte. Imediatamente após o recebimento no laboratório, foram acondicionadas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a análise, que ocorreu após cerca de 30 dias.

Os sedimentos foram descongelados, homogeneizados, e 2 sub-amostras foram retiradas para determinação do teor de umidade e dos esteróis. O teor de umidade foi determinado por gravimetria após secagem em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ até atingir peso constante (cerca de 24 horas de secagem). O teor de umidade foi determinado para correção da análise de esteróis, que foi realizada em sedimento úmido.

2.2.1.2. Extração e purificação do extrato

Na determinação de esteróis, realizada em sedimento úmido, foi pesado cerca de 10-20 gramas, em balança com precisão de $\pm 0,0001$ g. Os sedimentos foram misturados com sulfato de sódio anidro (descontaminado a 450 °C por 8 horas e mantido em dessecador), na proporção de 1:2 (amostra:sulfato) ou até formar uma massa homogênea e seca. Em seguida, a amostra foi transferida para cartucho de celulose (previamente descontaminados com diclorometano por 8 horas), e adicionados 5400 ng de androstanol (5α -androstan- 3β -ol) como padrão de recuperação.

A extração dos sedimentos foi feita em aparelho Soxhlet, com 200 mL de mistura de diclorometano:acetona (1:1, v/v), durante 24 horas, com cerca de 4 refluxos por hora. O volume do extrato bruto foi concentrado em evaporador rotatório até cerca de 5 mL, e posteriormente com fluxo suave de N_2 até cerca de 1mL. Durante a redução de volume, foi feita a troca do solvente de extração para n-hexano.

Os esteróis foram isolados do extrato bruto por cromatografia em coluna aberta. Foi usada uma coluna de vidro de 30 cm de comprimento e 1,3 cm de diâmetro interno, preenchida com sílica-gel/alumina neutra (11 g de sílica e 1 g de alumina, ambas ativadas a 200 °C e 5 % desativadas com água classe 1), cobre ativado (2 cm) e sulfato de sódio (1 cm). Inicialmente foram usados 75 mL de n-hexano e 50 mL de n-hexano:diclorometano (1:1, v/v) para retirada dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, respectivamente, cujas frações não foram recolhidas. Por fim, na fração F3 os esteróis foram eluídos da coluna com 50 mL de mistura diclorometano:metanol (9:1, v/v). O volume da F3 foi reduzido em evaporador rotativo e por fluxo de N_2 até cerca de 1 mL para posterior quantificação dos esteróis.

2.2.1.3. Quantificação dos esteróis

A fração dos esteróis (F3) foi analisada por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama (CG/DIC), utilizando-se o equipamento HP6890, nas condições analíticas discriminadas no quadro 1.

Antes de injeção no aparelho, os esteróis foram derivatizados com BSTFA (bis-trimetilsilil-trifluoroacetamida). Os extratos foram secos, adicionaram-se 100 μ L de BSTFA e

250 μL de acetonitrila, e a mistura foi aquecida a 85 $^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos. Após a reação, o extrato foi novamente seco e avolumado a 1 mL com n-hexano.

A quantificação dos compostos individuais foi feita pelo método de padronização interna, sendo usado o colestano (5000 ng) como padrão interno, e através de curva de calibração. A curva de calibração foi construída com os 6 esteróis considerados no presente trabalho (coprostanol, epicoprostanol, coprostanona, colestanona, colesterol e colestanol), usando-se padrões (Sigma-Aldrich) com >97 % de pureza. O coeficiente de correlação da curva para cada composto individual foi superior a 0,99.

Quadro 1. Condições instrumentais para determinação de esteróis.

Equipamento	HP 6890
Coluna	HGP-5 (30 m, 0,32 mm de di e 0,25 μm de filme)
Programa de temperatura	60 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 min 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 220 $^{\circ}\text{C}$ 1 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 220 $^{\circ}\text{C}$ a 280 $^{\circ}\text{C}$ 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 280 $^{\circ}\text{C}$ a 300 $^{\circ}\text{C}$ 300 $^{\circ}\text{C}$ durante 10 min
Temperatura do injetor	280 $^{\circ}\text{C}$
Temperatura do detector	300 $^{\circ}\text{C}$
Gases:	
Carreador:	Hélio: 1,4 mL min^{-1} , a fluxo constante
Make-up:	Nitrogênio: 33 mL min^{-1}
Detector:	Ar: 360 mL min^{-1} ; Hidrogênio: 33 mL min^{-1}
Volume de Injeção	1 mL

A faixa de concentração para a calibração do aparelho está detalhada no quadro 2. As amostras cujas concentrações ficaram fora da curva de calibração foram diluídas e novamente analisadas.

A identificação de cada esterol individual foi feita através do tempo de retenção, tomando como base os resultados da curva de calibração.

O ponto P1 da curva (Quadro 2) foi utilizado para calcular o limite de quantificação da metodologia. Considerando-se a massa média extraída (10 g de sedimento seco), o limite de quantificação para cada esterol individual foi de 0,10 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Quadro 2. Faixa de concentração da curva de calibração de esteróis.

Composto	P1 (ng/mL)	P2 (ng/mL)	P3 (ng/mL)	P4 (ng/mL)	P5 (ng/mL)	P6 (ng/mL)
androstanol	1014	2535	5070	10140	25350	50700
coprostanol	1024	2560	5120	10240	25600	51200
epicoprostanol	1016	2540	5080	10160	25400	50800
colesterol	1002	2505	5010	10020	25050	50100
colestanol	1002	2505	5010	10020	25050	50100
coprostanona	1004	2510	5020	10040	25100	50200
colestanoa	1018	2545	5090	10180	25450	50900

2.2.2. Hidrocarbonetos

Para análise de hidrocarbonetos o laboratório da INNOLAB utiliza o método de cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (FID). Cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: a fase estacionária, e a fase móvel.

A amostra é transportada por uma corrente de gás através de uma coluna empacotada com um sólido recoberta com uma película de um líquido. Devido a sua simplicidade, sensibilidade e efetividade para separar os componentes de misturas, a cromatografia de gás é uma das ferramentas mais importantes em química. É amplamente usada para análises quantitativas e qualitativas de espécies químicas e para determiná-la constantes termoquímicas tais como calores de solução e vaporização, pressão de vapor e coeficientes de atividade.

Um detector de ionização de chama (FID ou DIC) consiste em uma chama de hidrogênio (H₂)/ ar e um prato coletor. O efluente passa da coluna do CG através da chama, a qual divide em moléculas orgânicas e produz íons. Os íons são recolhidos em um eletrodo negativo e produzem um sinal elétrico. O FID é extremamente sensível com uma faixa dinâmica grande, sua única desvantagem é que destrói a amostra.

Os detectores por ionização de chama são usados para detectar hidrocarbonetos (HC) como o metano (CH_4), etano (C_2H_6), acetileno (C_2H_2), etc.

A amostra a ser analisada mistura-se com hidrogênio (H_2), hidrogênio mais hélio (He) ou hidrogênio mais nitrogênio (N_2). Os íons e elétrons que se formaram na chama ficam presos em um eletrodo coletor permitem que uma corrente flua no circuito externo. A corrente é proporcional aos íons formados, o que depende da concentração de hidrocarbonetos nos gases e é detectada por um eletrômetro e mostrada na saída análoga. O FID oferece uma leitura rápida, precisa e contínua da concentração total de HC para níveis tão baixos como ppb.

Os Procedimentos de análise TPH, HPA e BETX, tanto na água superficial quanto no sedimento, são listados a seguir. As informações foram disponibilizadas via e-mail em 23 de maio de 2008.

2.2.2.1. Hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) sedimento

Procedimento: Adicionar a 20g da amostra *in natura* 20mL de acetona e 10mL de solvente de extração, levar ao banho ultrassônico por 30 minutos a 45°C, esfriar colocar 30mL de água destilada e homogeneizar por 1 minuto. Retirar a fase orgânica para tubo de ensaio e lavar com água destilada, se necessário, para eliminar interferentes, é feito um clean up usando sílica gel. Concentrar 5mL de extrato até volume de 0,8mL. Transferir para vial de 2mL. A amostra é levada a um Cromatógrafo em fase gasosa equipado com detector de ionização de chama (FID) modelo CP-3800, fabricado pela Varian, possuindo certificado de calibração. Uma alíquota do extrato é injetada diretamente numa coluna CP-SIL8CB do cromatógrafo com programação de temperatura. A quantificação é feita com a técnica de padronização externa, utilizando-se como padrão de referência certificada o óleo diesel e óleo lubrificante.

2.2.2.2. Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HPA) sedimento

Procedimento: Secar 30g de amostra com cal e adicionar a 20mL da mistura n-hexano + tolueno 1:1, nesta fase é colocado um padrão Surrogate para determinar taxa de recuperação do processo. Levar ao banho ultrassônico por 45 minutos a 40°C, esfriar e retirar uma alíquota de 5mL da fase orgânica para tubo de ensaio graduado e concentrar através de um sistema de concentração com fluxo de nitrogênio (Turbo vap) até 0,5mL e se necessário, para eliminar interferentes, é feito um clean up usando coluna de sílica gel (500mg/3mL). Transferir o extrato para um vial e adicionar padrão interno. A amostra é levada a um Cromatógrafo em fase gasosa equipado com espectrômetro de massa modelos CP-3800 e Saturno 2200 respectivamente, fabricados pela Varian, possuindo certificado de calibração. Uma alíquota do extrato é injetada diretamente numa coluna CP-SIL8CB-MS do Cromatógrafo com programação de temperatura. A quantificação é feita com a técnica de padronização interna, com utilização de padrões deuterados (Naftaleno-d8, Acenafteno-d10 e Fenantreno-d10) e padrão de referência certificado, rastreado ao NIST.

2.2.2.3. Análises de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) para água/sedimento

Procedimento: Transferir a amostra para um Headspace, vertendo-a, no caso de líquida, ou transferindo-a, no caso de solo, com espátula de metal, até atingir o peso de 10g de amostra. Lacrar o Headspace com tampa metálica contendo septo de silicone/ teflon, adicionar padrão interno e surrogate, e encaminhá-los para o amostrador automático no sistema GC-MS. O método utiliza a técnica de headspace, que é a migração dos compostos voláteis através do equilíbrio, entre a fase líquida ou sólida, com a fase gasosa com o uso de aquecimento e agitação controlados. Uma alíquota dessa fase (vapor) é removida através de uma seringa do tipo “gastight” e injetada diretamente numa coluna DB5-MS do Cromatógrafo com programação de temperatura, acoplado a um espectrômetro de massa, possuindo certificado de calibração. A quantificação é feita com a técnica de padronização interna, com utilização de padrão deuterado (d10-orto-xileno) e padrão de referência certificado, rastreado ao NIST.

2.2.2.4. Hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) para água superficial

Procedimento: Tomar 900mL da amostra, adicionar 6 gotas de ácido sulfúrico para baixar o pH. Adicionar cerca de 3g de sulfato de magnésio e 10mL de solvente de extração. Agitar vigorosamente por 30 minutos em agitador magnético. Transferir para funil de separação e separar o extrato orgânico. Concentrar 5 mL de extrato até volume de 0,8mL. Transferir para vial de 2ml. A amostra é levada a um Cromatógrafo em fase gasosa equipado com detector de ionização de chama (FID) modelo CP-3800, fabricado pela Varian, possuindo certificado de calibração. Uma alíquota do extrato é injetada diretamente numa coluna CP-SIL8CB do Cromatógrafo com programação de temperatura. A quantificação é feita com a técnica de padronização externa, utilizando-se como padrão de referência certificada o óleo diesel e óleo lubrificante.

2.2.2.5. Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HPA) para água superficial

Procedimento: Tomar 1000 mL da amostra em funil de separação, adicionar 30g de cloreto de sódio, colocar padrão Surrogate para determinar a taxa de recuperação do processo, adicionar 60mL n-hexano e agitar por 5 minutos . Separar o extrato orgânico filtrar através de sulfato de sódio e concentrá-lo utilizando evaporadores rotativos até 0,5mL e se necessário, para eliminar interferentes, é feito um clean up usando coluna de sílica gel (500mg/3mL). Transferir o extrato para um vial e adicionar padrão interno. A amostra é levada a um Cromatógrafo em fase gasosa equipado com espectrômetro de massa modelos CP-3800 e Saturn 2200 respectivamente, fabricados pela Varian, possuindo certificado de calibração. Uma alíquota do extrato é injetada diretamente numa coluna CP-SIL8CB-MS do Cromatógrafo com programação de temperatura. A quantificação é feita com a técnica de padronização interna, com utilização de padrões deuterados (Naftaleno-d8, Acenafteno-d10 e Fenantreno-d10) e padrão de referência certificado, rastreado ao NIST.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Condições meteorológicas durante os trabalhos de campo

Os trabalhos de campo da primeira campanha nos rios Barigüi e Iguaçu ocorreram a partir do dia 14 de janeiro de 2007, sendo iniciados pela visita aos locais para avaliação de suas condições. As medições de vazão e a amostragem de sedimento de corrente ocorreram entre os dias 19 de janeiro e 25 de janeiro de 2007. Nesta campanha as precipitações nos dias anteriores à amostragem foram muito pequenas, intensificando-se um pouco nos dias 19 e 20, para depois não ocorrerem mais precipitações até o fim da amostragem.

A segunda campanha de campo ocorreu do dia 10 ao dia 15 de julho de 2007. Na semana anterior ao trabalho não choveu. Precipitações pequenas ocorreram nos dias 11 e 15 de julho.

O trabalho de amostragem da terceira campanha ocorreu entre os dias 09 ao dia 14 de janeiro de 2008. Nesta campanha ocorreram chuvas intensas nos dias 03 e 04, na semana anterior ao início do trabalho. Precipitações moderadas também ocorreram durante a execução dos trabalhos.

3.2. Os Rios Iguaçu e Barigüi e suas Características nos Pontos de Amostragem

O rio Iguaçu é o principal rio do Estado do Paraná. Ele percorre cerca de 1000 km, desde as nascentes na Serra do Mar, a leste, na região Metropolitana de Curitiba, até as Cataratas do Iguaçu, a oeste, na fronteira com a Argentina.

Na área de estudo (Fig.8), o rio pode ser dividido em dois trechos. No primeiro, do lado montante, onde o rio atravessa áreas mais urbanizadas e é atravessado por rodovias importantes, ele foi canalizado em grande parte de sua extensão. Nos pontos de amostragem neste trecho, a largura do canal varia de 36m a 46m e a profundidade varia de 1,48m a 1,89m.

Imediatamente a jusante de Araucária, o rio Iguaçu foi canalizado apenas em alguns trechos curtos e esparsos. A partir do ponto Pad 2, o rio segue apenas no seu leito natural. Ele é meandrante, com alta sinuosidade, com amplas planícies de inundação, paleocanais e muitos

meandros abandonados. Nos pontos de amostragem deste trecho, a largura do canal principal varia de 38m a 42m e a profundidade varia de 1,40m a 2,97m.

O rio Barigüi (Fig. 8) nasce em Almirante Tamandaré, a 15km de Curitiba, atravessa a capital do Paraná e deságua na margem direita do rio Iguaçu, após um percurso com extensão total de 60km. Próximo à sua foz, ele passa por bairros da cidade de Araucária, passa ao lado do aterro sanitário da Caximba e da REPAR. Neste trecho, ele recebe a contribuição do arroio Saldanha, através do qual foi atingido pelo óleo do vazamento ocorrido em julho de 2000. Nos pontos de amostragem deste estudo, o canal tem uma largura de 15m a 20m e profundidade de 0,20m a 0,50m.

Um dos critérios empregados na escolha dos pontos a serem amostrados foi o de aproveitar, sempre que possível, locais de amostragem de trabalhos anteriores, de modo a permitir comparações. Neste sentido, foram mantidas as denominações criadas pelos técnicos da PETROBRAS na época do vazamento.

Os pontos M Bar e M Bar 1 situam-se no rio Barigüi, a montante do arroio Saldanha. Os pontos PO Av e Bar P2 situam-se neste mesmo rio, a jusante do arroio Saldanha. Em todos estes pontos, as amostras foram sempre coletadas no meio do canal.

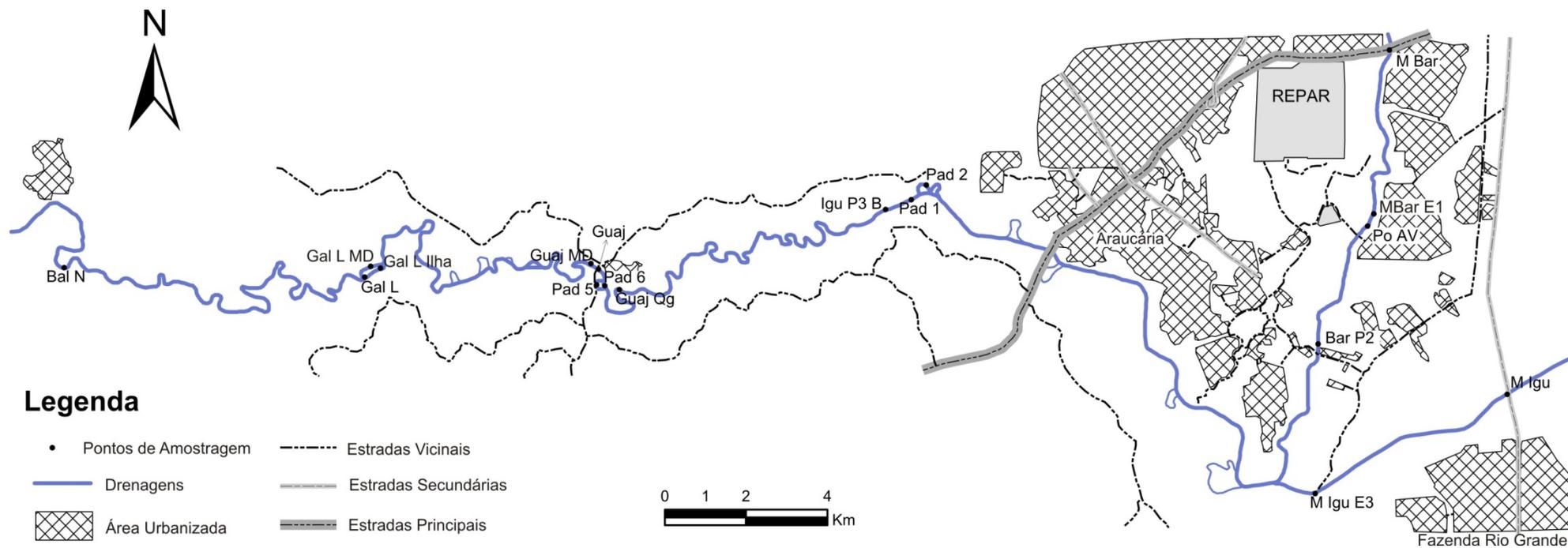


Figura 8. Área em estudo. Rios Barigui e Iguaçu com localização dos pontos de amostragem.

No rio Iguçu as estações M Igu e M Igu E3, onde as amostras coletadas no canal central representam a porção do rio não afetada pelo vazamento (montante da foz do rio Barigüi). Daí para jusante, os pontos correspondem a locais de amostragem no canal principal ou a locais especiais, selecionados para verificar a extensão “lateral” da contaminação. No primeiro caso, enquadram-se os pontos Pad 2, Pad 1, Igu P3B, Guaj QG, Pad 5, Guaj, Gal L MD, Gal L e Bal N. No segundo caso, enquadram-se os pontos Pad 6 (área sempre coberta por água, mas fora do canal principal), Guaj MD (área sempre coberta por água, mas fora do canal principal) e Gal L Ilha (estreito braço de rio que forma uma ilha). A pedido da REPAR foi amostrado um ponto em União da Vitória, situado cerca 200 km a jusante de Balsa Nova e onde nunca foi noticiado que o óleo lá tivesse chegado.

O principal objetivo das medições de vazão dos rios foi o de permitir que as massas de contaminante transportado pudessem ser calculadas, caso necessário. Assim sendo, elas foram efetuadas em todas as campanhas, mas não em todos os pontos, pois alguns se situam muito próximos de outros. Os valores de vazão podem ser vistos na tabela 1. Observa-se uma diferença considerável nos portes dos rios Barigüi e Iguçu. Com relação à primeira campanha, o rio Barigüi, próximo à sua foz, apresenta uma vazão de $14,874\text{m}^3/\text{s}$ na estação chuvosa (janeiro) e de $2,808\text{m}^3/\text{s}$ na estação seca (julho). As vazões do rio Iguçu imediatamente a montante da foz do rio Barigüi são de $24,268\text{m}^3/\text{s}$ (cheia) e $9,348\text{m}^3/\text{s}$ (seca), ou seja, da ordem de cinco vezes maiores do que as medidas no rio Barigüi.

No mesmo quadro observa-se também que as vazões medidas na campanha mais chuvosa (janeiro de 2007) são cerca de cinco vezes maiores do que as vazões medidas na campanha mais seca (julho de 2007). A campanha de janeiro de 2008 foi realizada na estação chuvosa, mas, neste ano, choveu bem menos do que no ano anterior.

Tabela 1. Vazões dos rios Barigui e Iguaçu.

PONTO DE COLETA	Vazão Q(m ³ /s)		
	Campanha 1	Campanha 2	Campanha 3
M Bar	4,653	2,837	3,490
M Bar E1	11,246	2,294	6,145
PO av	10,851	2,435	5,924
Bar P2	14,874	2,808	7,017
M Igu	24,268	9,348	25,551
M Igu E3	25,332	11,854	44,998
Igu P3B	85,921	16,320	49,339
Guaj QG	86,155	18,975	61,724
Guaj	86,155	18,975	61,724
Guaj MD	86,155	18,975	61,724
Gal L MD	100,351	20,673	70,966
Gal L Ilha	100,351	20,673	70,966
Gal L	100,351	20,673	70,966
Bal N	98,170	23,465	74,739

3.3. Parâmetros Físico-Químicos da Água dos Rios Barigui e Iguaçu

A tabela 2 apresenta os parâmetros físico-químicos dos rios. Analisando os valores de pH para o rio Barigui e Iguaçu pode-se dizer que as águas são de natureza neutra a levemente ácida, no primeiro o pH varia de 7 a 6,23, e no rio Iguaçu os valores ficam entre 7,12 a 5,7. A temperatura da água do Barigui varia entre 20,5° e 24°C e no rio Iguaçu de 21,8° a 25,8°C, esta variação ocorre provavelmente devido a amostragem ter sido efetuada em dias diferentes. No rio Iguaçu foram medidos os valores de oxigênio dissolvido mais baixos (0,15mg/L no M Igu E3 e no máximo 2,68mg/L no Bal N) com exceção do U-Vit (6,79 mg/L), localizado a mais de 200km do local do vazamento. No Barigui o menor valor de OD medido foi 2,57mg/L no Bar P2 e o maior foi 4,95 no Po Av. As águas com OD entre 2mg/L e 4mg/L podem ser classificadas como Classe 3 pelo CONAMA nº357, acima de 4 elas pertencem a Classe 2, resultados abaixo de 2mg/L não existe classificação. No rio Barigui, a condutividade elétrica varia de 0,215 a 0,304uS e no rio Iguaçu varia de 0,074 (no U-Vit) a 0,177uS.

Tabela 2. Concentrações de TPH, BTEX e 36 HPA, e parâmetros físico-químicos da água dos rios Barigüi e Iguaçú.

ÁGUA SUPERFICIAL CAMPANHA 2007/01															
SETOR	PONTO DE COLETA	PARÂMETROS DE LABORATÓRIO								PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS					
		TPH (mg/L)	BTEX (µg/L)	36-HPA (µg/L)	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	COP (mg/L)	COD (mg/L)	COT (mg/L)	Eh (mV)	pH	OD (mg/L)	Cond. Elet. (uS)	Temp. (C°)	
Rio Barigüi	Montante	M Bar	<0,03	<1	<0,015	17	32	5	11	16	-77	7	4,17	0,248	24,1
		M Bar E1	<0,03	<1	<0,015	12	23	5	7	12	112	6,41	4,61	0,219	21,7
	Local e Jusante	PO av	<0,03	<1	<0,015	12	46	5	11	16	66	6,27	4,95	0,215	22,7
		Bar P1	<0,03	<1	<0,015	13	58	3	11	14	107	6,23	3,99	0,228	24
		Bar P2	<0,03	<1	<0,015	15	74	4	12	16	-190	6,7	2,57	0,304	20,5
Rio Iguaçú	Montante	M Igu	<0,1	<1	0,078	15	27	6	9	15	80	6,3	0,26	0,161	23,3
		M Igu E3	<0,03	<1	0,1	16	27	4	13	17	71	7,12	0,15	0,177	24,8
	Jusante	U-Vit	<0,1	<1	<0,015	13	31	3	4	7	105	6,6	6,79	0,074	25,8
		Igu P3B	<0,03	<1	<0,015	12	29	4	11	15	112	5,7	1,71	0,118	22,3
		Guaj	<0,1	<1	<0,015	13	35	2	15	17	31	6,46	1,42	0,122	22,2
		Gal L	<0,1	<1	<0,015	16	68	4	8	12	174	6,65	1,68	0,116	21,8
		Bal N	<0,1	<1	<0,015	16	47	2	8	10	39	6,4	2,68	0,11	23,3
Branco e Duplicatas	Bar P2 Dup	<0,1	<1	<0,015	14	52	3	19	22						
	Guaj Dup	0,2	<1	<0,015	13	56	4	15	19						
	Br Tra	<0,03	<1	<0,015											
	Guaj B	0,2	<1	0,043											

3.4. Hidrocarbonetos na Água e Sedimento dos Rios Barigui e Iguaçú.

3.4.1. Avaliação em Relação aos Padrões de Qualidade Ambiental

O primeiro passo na avaliação dos resultados das análises de hidrocarbonetos e parâmetros de campo na água e no sedimento foi a sua comparação com os valores de referência adotados por órgão de controle e fiscalização ambiental. Os critérios aplicáveis como comparação para os resultados obtidos foram os seguintes.

Para TPH na água não existem critérios definidos explicitamente para o caso da água superficial. Assim, utilizou-se o valor de intervenção (600µg/L) da Lista Holandesa para a água subterrânea.

Para os BTEX e os HPAs na água superficial, utilizou-se a Resolução do CONAMA nº357 para as águas superficiais das Classes I e II. Conforme pode ser observado na tabela 4, ambas as classes são conjuntamente subdivididas em dois tipos de padrão, um primeiro, mais restritivo, que considera o cultivo de organismo para fins de consumo intenso e outro, menos restritivo, que não considera o consumo. Também foram utilizados os valores constantes na Portaria nº518.

No caso dos sedimentos, foram aplicados os valores da Lista Holandesa para solo/sedimento.

Os resultados obtidos nas 3 campanhas foram muito semelhantes, de modo que aqui são apresentados apenas os resultados da primeira campanha (janeiro de 2007). Os resultados das campanhas de julho de 2007 e janeiro de 2008 encontram-se em anexo.

3.4.1.1. Água superficial

Todas as amostras analisadas para TPH na campanha de janeiro de 2007 (Tab. 2) apresentaram resultados abaixo do valor de intervenção da Lista Holandesa ($600\mu\text{g/L}$). Nas campanhas de julho de 2007 e janeiro de 2008 (em anexo), os resultados também estão abaixo do limite de intervenção.

Com uma única exceção, as amostras analisadas para HPA (Tab. 3) apresentaram resultados abaixo dos valores de intervenção do CONAMA nº357 ou da Portaria nº518 para todos os compostos HPA contemplados nestas listas. A exceção trata-se, na verdade, de uma indefinição no caso da amostra Gal. L. Observa-se que esta amostra tem limite de quantificação (L.Q.) de $0,03\mu\text{g/L}$, diferentemente de todas as demais, cujos L.Q. são de $0,01\mu\text{g/L}$. O L.Q. da amostra Gal. L. é superior ao valor de intervenção de $0,018\mu\text{g/L}$, se considerado o cultivo de organismos para consumo intensivo e inferior ao valor de intervenção ($0,05\mu\text{g/L}$) se não considerado o cultivo e consumo. Nas campanhas de julho de 2007 e janeiro de 2008 os compostos HPAs (em anexo) foram detectados em pouquíssimos casos. Em todos eles, as concentrações são muito pouco superiores aos limites de detecção e/ou de quantificação. Casos de LQ superior ou igual aos valores de referência também ocorrem em algumas das amostras.

Não foram detectadas concentrações de BTEX (Tab. 4) nas amostras estudadas e os limites de detecção e/ou quantificação das análises são inferiores aos valores encontrados na legislação ambiental. Nas duas campanhas seguintes (em anexo), os resultados também foram inferiores aos valores de intervenção.

Comparando-se as amostras conforme as localizações dos pontos de amostragem, não se encontra nenhuma variação sistemática dos resultados entre áreas a montante e a jusante do acidente em todas as campanhas.

Tabela 3. Concentrações de HPA na água dos rios Barigüi e Iguaçú.

ANÁLISES DE LABORATÓRIO 36 HPA (µg/L)	ÁGUA SUPERFICIAL CAMPANHA 2007/01																CONAMA nº357 Classes I e II (µg/L)		PORTARIA nº 518 (µg/L)
	PONTOS																		
	Rio Barigüi					Rio Iguaçú							Branco e Duplicatas						
	Montante		Jusante			Montante		Jusante					Duplicatas		Branco de Transporte	Branco de Campo			
M BAR	M BAR EI	PO av	BAR-P1	BAR-P2	Migu	Migu-E3	U-VIT	IGU-P3B	GUAJ	GAL-L	BAL N	BAR P2 Dup	GUAJ-Dup	BR-TRA	GUAJ-B	A	B		
Naftaleno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,025			
2-MetilNaftaleno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,018			
1-MetilNaftaleno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,017	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
C2-Naftalenos	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,016	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
C3-Naftalenos	0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,056	0,067	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
C4-Naftalenos	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,022	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
Acenaftaleno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
Acenafteno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
Fluoreno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
C1-Fluorenos	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
C2-Fluorenos	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
C3-Fluorenos	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
Dibenzotiofeno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
C1-Dibenzotiofenos	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
C2-Dibenzotiofenos	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
C3-Dibenzotiofenos	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
Fenantreno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
C1-Fenantrenos	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
C2-Fenantrenos	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
C3-Fenantrenos	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
C4-Fenantrenos	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
Antraceno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
Fluoranteno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
Pireno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
C1-Pirenos	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
C2-Pirenos	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
Benzo(a)antraceno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,018	0,05	
Criseno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,018	0,05	
C1-Crisenos	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
C2-Crisenos	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
Benzo(b)fluoranteno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,018	0,05	
Benzo(k)fluoranteno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,018	0,05	
Benzo(a)pireno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,018	0,05	
Perileno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			
Indeno(123-cd)pireno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,018	0,05	
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	0,018	0,05	
Benzo(ghi)perileno	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015			

A: Padrões para corpos d'água onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo

B: Padrões para corpos d'água sem consumo

3.4.1.2. Sedimento

Os resultados das análises de TPH em sedimento (Tab. 5) mostram que este conjunto de compostos foi detectado em todas as amostras. Os valores, entretanto, são muito inferiores (pelo menos 10 vezes menores) ao valor de intervenção (5.000mg/kg) para o solo, conforme a Lista Holandesa. Todas as amostras analisadas nas duas campanhas seguintes (Anexo A) também forneceram concentrações de TPH muito inferiores (pelo menos 10 vezes menores) ao valor de intervenção.

Compostos HPA (Tab. 6) não foram detectados ou ocorrem com concentrações mínimas, que ultrapassam em muito pouco os limites de quantificação. Nos casos onde as concentrações de HPA puderam ser somadas, os somatórios são muito inferiores (pelo menos 100 vezes menores) ao valor de intervenção da Lista Holandesa para a soma de 10 HPA. Nas campanhas seguintes as concentrações obtidas (em anexo) são semelhantes às da primeira.

Compostos BTEX (Tab. 7) não foram detectados nas amostras. Caso ocorram, suas concentrações seriam inferiores ao L.Q. de 0,001mg/kg, o qual é, por sua vez, muito inferior aos valores de referência. As tabelas em anexo mostram que, nas campanhas seguintes, os resultados das análises de BTEX são semelhantes aos da primeira campanha.

Tabela 5. Concentrações de TPH, total BTEX, 36 HPA e carbono total no sedimento dos rios Barigüi e Iguaçu.

SEDIMENTO CAMPANHA 2007/01						
PONTOS			Análises de Laboratório (mg/kg)			
			TPH	BTEX	36-HPA	COT
Rio Barigüi	Montante	M Bar	47	<0,001	<0,01	8890
		M Bar E1	101	<0,001	0,059	10152
	Local e Jusante	PO av	9	<0,001	<0,001	1021
		Bar P2	35	<0,001	0,046	701
		Bar P2 -Dup	16	<0,001	0,018	1183
Rio Iguaçu	Montante	M Igu	279	0,002	0,079	21573
		M Igu E3	124	<0,001	0,912	38866
	Jusante	U-VIT	9	<0,001	<0,01	3640
		PAD-1	58	<0,001	0,033	5514
		PAD-2	343	<0,001	0,105	36617
		PAD-5	217	<0,001	0,321	7698
		PAD-6	445	<0,001	0,311	47551
		Igu P3B	123	<0,001	0,888	25261
		Guaj	164	<0,001	<0,01	39602
		Guaj -Dup	289	<0,001	0,016	45012
		Guaj QG	418	<0,001	0,16	39179
		Guaj MD	61	<0,001	0,02	21067
		Gal L	389	<0,001	0,423	37460
		Gal L MD	408	<0,001	0,235	28587
		Gal L Ilha	281	<0,001	0,139	31364
Bal N	324	<0,001	0,021	44585		

Tabela 6. Concentrações de HPA no sedimento dos rios Barigüi e Iguaçú.

SEDIMENTO CAMAPANHA 2007/01																								
ANÁLISES DE LABORATÓRIO 36 HPA (mg/kg)	PONTOS																			LISTA HOL. (mg/kg)	CETESB (mg/kg)			
	Rio Barigüi				Rio Iguaçú																Duplicatas		VP	VI
	Montante		Local e Jusante		Montante			Jusante													BAR-P2- Dup	GUAJ- Dup		
	M BAR	M BAR EI	PO av	BAR-P2	Migu	Migu- E3	U VIT	PAD 1	PAD 2	PAD 5	PAD 6	IGU- P3B	GUAJ	GUAJ- QG	GUAJ- MD	GAL-L	GAL-L- MD	GAL-L- Ilha	BAL N					
Naftaleno	<0,01	<0,010	<0,01	<0,010	<0,01	0,02	<0,010	<0,010	<0,010	<0,01	0,018	0,012	<0,010	<0,010	<0,010	0,027	0,014	0,01	<0,010	<0,01	<0,010			
2-MetilNaftaleno	<0,010	<0,01	<0,01	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,01	<0,010	0,01	0,015	<0,010	<0,01	<0,010	<0,01	0,029	0,016	0,01	<0,010	<0,010	<0,010			
1-MetilNaftaleno	<0,010	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01	0,014	<0,010	<0,010	<0,01	<0,010	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,010	<0,010			
C2-Naftalenos	<0,010	<0,010	<0,01	<0,010	<0,010	0,033	<0,01	<0,01	<0,010	0,01	0,021	0,016	<0,01	<0,010	<0,01	0,036	0,021	0,013	<0,010	<0,010	<0,010			
C3-Naftalenos	<0,010	0,01	<0,01	<0,010	<0,010	0,078	<0,01	<0,010	0,016	0,013	0,036	0,043	<0,010	0,021	<0,01	0,044	0,027	0,016	<0,010	<0,010	<0,010			
C4-Naftalenos	<0,010	<0,010	<0,01	<0,010	<0,010	0,113	<0,01	<0,010	0,012	0,018	0,032	0,059	<0,010	0,014	0,01	0,029	0,02	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Acenaftaleno	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			
Acenafteno	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			
Fluoreno	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			
C1-Fluorenos	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,011	<0,01	<0,01	<0,010	0,01	<0,01	0,017	<0,01	<0,010	<0,01	<0,010	<0,010	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01			
C2-Fluorenos	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,010	0,032	<0,01	<0,01	<0,010	0,01	<0,010	0,051	<0,01	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,01	<0,010			
C3-Fluorenos	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,010	0,015	<0,01	0,01	0,025	0,038	0,036	<0,01	<0,010	0,02	<0,010	0,021	0,015	0,01	0,01	<0,010	<0,010			
Dibenzotiofeno	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			
C1-Dibenzotiofenos	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,010	0,061	<0,01	<0,010	<0,010	0,012	<0,010	0,055	<0,01	0,012	<0,010	0,015	0,012	<0,010	<0,010	<0,01	<0,010			
C2-Dibenzotiofenos	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,026	<0,01	<0,01	<0,010	0,01	0,01	0,028	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,01	<0,010			
C3-Dibenzotiofenos	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,010	0,058	<0,01	<0,010	<0,010	0,011	<0,010	0,019	<0,01	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,01	<0,010			
Fenantreno	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	0,012	<0,01	<0,01	<0,010	0,01	<0,010	0,011	<0,01	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,01	<0,010			
C1-Fenantrenos	<0,01	0,026	<0,01	<0,01	<0,010	0,028	<0,01	<0,010	0,01	0,01	0,021	0,024	<0,01	0,015	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,01	<0,010			
C2-Fenantrenos	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	0,025	<0,01	<0,01	0,012	0,017	0,025	0,047	0,055	<0,010	0,038	0,01	0,031	0,024	0,018	0,011	<0,01	0,016			
C3-Fenantrenos	<0,01	0,023	<0,010	<0,010	0,018	0,135	<0,01	0,011	0,015	0,028	0,03	0,136	<0,010	0,029	<0,010	0,023	0,021	0,018	<0,010	<0,01	<0,010			
C4-Fenantrenos	<0,01	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,085	<0,01	<0,010	0,01	0,016	0,011	0,102	<0,01	0,011	<0,01	0,02	0,014	<0,010	<0,010	<0,01	<0,01			
Antraceno	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			
Fluoranteno	<0,01	<0,010	<0,01	<0,010	<0,01	0,014	<0,01	<0,010	<0,010	0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,010	<0,01	0,021	<0,010	<0,010	<0,01	<0,010	<0,01			
Pireno	<0,01	<0,010	<0,01	<0,010	<0,010	0,019	<0,01	<0,010	<0,010	<0,010	0,01	0,014	<0,01	<0,010	<0,01	0,02	<0,010	<0,010	<0,01	<0,010	<0,01			
C1-Pirenos	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,010	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,038	<0,01	<0,01	<0,01	0,011	<0,010	<0,010	<0,01	<0,010	<0,01			
C2-Pirenos	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,010	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01			
Benzo(a)antraceno	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			
Criseno	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			
C1-Crisenos	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			
C2-Crisenos	<0,01	<0,010	<0,01	<0,010	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,011	<0,01	<0,01	<0,01	0,013	<0,010	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01			
Benzo(b)fluoranteno	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			
Benzo(k)fluoranteno	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			
Benzo(a)pireno	<0,010	<0,010	<0,01	0,046	0,026	0,087	<0,01	<0,01	<0,010	0,16	<0,010	0,014	<0,01	<0,010	<0,01	0,083	0,036	0,044	<0,01	0,018	<0,01			
Perileno	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	0,055	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01	0,173	<0,01	<0,010	<0,01	<0,010	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			
Indeno(123-cd)pireno	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01			
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01			
Benzo(ghi)perileno	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01	<0,01	<0,01	<0,010	<0,010	<0,01	<0,01	<0,010	<0,01			
Soma 10 HPAs				0,046	0,026	0,133				0,18	0,028	0,047				0,131		0,054		0,018	40			

3.4.2. Evolução das Concentrações de Hidrocarbonetos na Área Afetada pelo Vazamento

A REPAR forneceu dois relatórios inéditos que contém análises de hidrocarbonetos em água e sedimentos dos rios Barigüi e Iguaçu. Alguns dos locais amostrados no presente trabalho haviam sido amostrados anteriormente, permitindo comparações diretas.

Logo após o acidente, a água destes locais foi amostrada em dias diferentes (entre 20 de julho e 7 de agosto) existindo de 2 a 5 análises por local (DIQUIM/SEQUOR, 2000) efetuadas pela PETROBRAS. Em janeiro de 2001 (REPAR/SMS, 2001), cada local foi amostrado 1 vez, o trabalho incluiu a coleta de sedimento e as análises foram efetuadas pelo SENAI-PR. As tabelas 8, 9 e 10 comparam aqueles dados de água aos da presente campanha.

Na tabela 8, observa-se o decréscimo das concentrações de TPH na água da campanha de julho de 2000 até a de fevereiro de 2007. No rio Barigüi, em julho de 2000, as concentrações a montante da área impacta são em torno de 10 vezes menores do que as concentrações a jusante. Mesmo assim, as concentrações a montante (incluindo o rio Iguaçu) são bastante altas se comparadas com as observadas em fevereiro de 2001 ou janeiro de 2007. Observa-se ainda que, em fevereiro de 2001, as concentrações já se encontravam abaixo do valor de intervenção ($600\mu\text{g/L}$)

Na tabela 9, são comparados os somatórios de 16 HPA. As concentrações decrescem da campanha de julho de 2000 até a de fevereiro de 2007. No caso do rio Barigüi, as concentrações a montante da área impactada são bem menores do que a jusante, mas, mesmo assim, chamam a atenção pelos altos valores observados. No rio Iguaçu, as concentrações a montante e a jusante são bastante semelhantes. Em fevereiro de 2001, as concentrações de HPA já se encontravam abaixo dos valores de intervenção.

Na tabela 10, são comparados os dados de BTEX. Em julho de 2000, no caso do rio Barigüi, observa-se que a água a montante da área impactada já continha estes compostos em concentrações consideráveis: benzeno e tolueno foram detectados (1 e 4 vezes, respectivamente) em concentrações acima dos seus valores de intervenção (5 e $2\mu\text{g/L}$, respectivamente). Ao atingir a área impactada, a água recebeu uma grande carga adicional dos 4 compostos cujas concentrações aumentaram na ordem de 1 centena de vezes. No rio Iguaçu, percebe-se a presença significativa de compostos BTEX a montante da foz do rio Barigüi. Chamam a atenção, nos dois rios, as concentrações de etilbenzeno na campanha de fevereiro de 2001. Embora sejam altos, estes valores situam-se, porém, abaixo do valor de intervenção para este composto ($90\mu\text{g/L}$). Em fevereiro de 2001, todos os compostos BTEX já ocorriam

em concentrações abaixo dos respectivos valores de intervenção, com a única exceção do ponto Guaj, onde o valor destacadamente alto de benzeno ($213\mu\text{g/L}$) sugere uma contaminação local não relacionada ao acidente do ano 2000.

A tabela 11 compara os resultados das análises químicas de sedimentos do presente trabalho com as de fevereiro de 2001. Os valores de TPH encontrados em fevereiro de 2001 parecem muito baixos, levantando-se, assim, a suspeita de que tenha ocorrido algum erro analítico, algum problema de unidade naqueles resultados ou, o mais provável, que a coleta de sedimentos não tenha sido efetuada de modo adequado (não nos foram disponibilizados dados sobre a técnica de amostragem). Nas duas campanhas, os BTEX e HPA ocorrem com concentrações muito baixas (predominam os casos abaixo dos limites de quantificação). Em síntese, em fevereiro de 2001, os sedimentos não apresentavam mais evidências de contaminação – efetuada a ressalva sobre a confiabilidade dos dados de TPH.

Dentre todos os parâmetros de hidrocarbonetos analisados na água e no sedimento, apenas o TPH em sedimento apresentou concentrações significativas nas campanhas efetuadas para este trabalho.

Na primeira campanha, nas amostras do rio Barigüi, observa-se que as concentrações de TPH (Tab. 11) das amostras coletadas a montante da foz do arroio Saldanha (47mg/kg e 101mg/kg) são maiores do que aquelas de amostras coletadas a jusante (9mg/kg , 35mg/kg e 16mg/kg). Além disto, cabe destacar que a concentração do ponto M Bar, o qual situa-se a montante de todos pontos de contribuição de águas oriundas da REPAR, e não apenas a montante do arroio Saldanha, apresentou uma concentração de TPH no sedimento maior do que a do ponto M Bar E1. Ou seja, as concentrações de TPH no sedimento do rio Barigüi não podem ser atribuídas ao acidente, nem às atividades atuais da REPAR.

Tabela 8. Comparação dos resultados de TPH na água com os de campanhas anteriores. Obs.: as análises químicas de 2000 foram efetuadas pela PETROBRAS; as de 2001 pelo SENAI-PR; e as de 2007 pela INNOLAB.

ÁGUA SUPERFICIAL					
PONTOS			TPH (µg/L)		
			JULHO 2000	FEVEREIRO 2001	JANEIRO 2007
Rio Barigüi	Montante	M Bar			<30
		M Bar E1	8123,3	378,71	<30
			5539,6		
			1218,6		
			650,4		
	3876,8				
	Local e Jusante	PO av	29716		<30
			20861		
			4474		
			18846		
			37343		
		Bar P1		27,84	<30
	Bar P2			<30	
	Rio Iguaçu	Montante	M Igu		
M Igu E3			6614,8	108,7	<30
			1034,7		
			1506,9		
			584,7		
637,9					
Jusante		U-Vit	926,4		<100
			362,7		
		Igu P3B		167,45	<30
		Guaj	1992,6	100,84	<100
			554		
		Gal L		<10	<100
		Bal N	553,1	95,82	<100
526,4					

Tabela 9. Comparação dos resultados de HPA (soma de 16 compostos) na água com os de campanhas anteriores. Obs.: análises químicas de 2000 efetuadas pela PETROBRAS; de 2001 pelo SENAI-PR; e de 2007 pela INNOLAB.

ÁGUA SUPERFICIAL					
PONTOS			HPA (µg/L)		
			JULHO 2000	FEVEREIRO 2001	JANEIRO 2007
Rio Barigüi	Montante	M Bar			<0,015
		M Bar E1	360,5	<0,01	<0,015
			65,7		
			22,3		
			1		
	181,1				
	Local e Jusante	PO av	1936		<0,015
			1025		
			245		
			981		
			2226		
		Bar P1		<0,01	<0,015
	Bar P2			<0,015	
	Rio Iguçu	Montante	M Igu		
M Igu E3			68,7	<0,01	<0,015
			36,2		
			24,1		
			2,1		
7,3					
Jusante		U-Vit	10,3		<0,015
			31,7		
		Igu P3B		<0,01	<0,015
		Guaj	30,8	<0,01	<0,015
			46,2		
	Gal L		<0,01	<0,015	
Bal N	15,7	<0,01	<0,015		
	27				

Tabela 10. Comparação dos resultados de BTEX na água com os de campanhas anteriores.

Obs.: as análises químicas de 2000 foram efetuadas pela PETROBRAS; as de 2001 pelo SENAI-PR; e as de 2007 pela INNOLAB.

ÁGUA SUPERFICIAL COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE BTEX

SETOR	PONTO DE COLETA	BENZENO (µg/L)			TOLUENO (µg/L)			ETILBENZENO (µg/L)			XILENOS (µg/L)			
		JULHO 2000	FEVEREIRO 2001	JANEIRO 2007	JULHO 2000	FEVEREIRO 2001	JANEIRO 2007	JULHO 2000	FEVEREIRO 2001	JANEIRO 2007	JULHO 2000	FEVEREIRO 2001	JANEIRO 2007	
Rio Barigüi	Montante	M Bar												
		M Bar E1	nd			5,5			nd			0,8		
	7,0				32			5,4			36			
	nd		<2	<1	2,3	<2	<1	0,5	22	<1	2,4	<2	<1	
	nd				2,4			0,4			1,1			
	nd				nd			nd			nd			
	Local e Jusante	PO av	661			1281			103			960		
			705			1448			109			999		
			705		<1	1367		<1	103		<1	936		<1
			53			3,8			0,8			286		
			nd			8,5			nd			0,5		
		Bar P1		<2	<1		<2	<1		22	<1		<2	<1
Bar P2														
Rio Iguaçú	Montante	M Igu												
		M Igu E3	nd			18			0,8			1,4		
	1,2				6,3			3,7			24,2			
	nd		<2	<1	1,8	<2	<1	1	28	<1	3	<2	<1	
	nd				13			1,4			2,4			
	nd				1,2			nd			0,5			
	Jusante	U-Vit	nd		<1	0,6		<1	nd		<1	1,5		<1
			nd			1,5			0,6			3,4		
		Igu P3B		<2	<1		<2	<1		<2	<1		<2	<1
		Guaj	nd	213	<1	0,4	<2	<1	0,9	<2	<1	3,8	<2	<1
			nd			0,8			nd			0,7		
		Gal L		<2	<1		<2	<1		58	<1		<2	<1
Bal N	nd	<2	<1	nd	<2	<1	0,40	51	<1	1,7	<2	<1		
	7,3			0,4			nd			87				

Tabela 11. Comparação dos resultados de TPH, benzeno e HPA em sedimento com os de campanhas anteriores.

Obs.: as análises químicas de 2001 foram efetuadas pelo SENAI-PR e as de 2007 pela INNOLAB.

PONTOS			SEDIMENTO					
			Análises de Laboratório (mg/kg)					
			TPH		BENZENO		16 HPA	
			fev/01	jan/07	fev/01	jan/07	fev/01	jan/07
Rio Barigüi	Montante	M Bar		47		<0,001		<0,01
		M Bar E1	0,379	101	<0,002	<0,001	<0,0001	<0,01
	Local e Jusante	PO av		9		<0,001		<0,01
		Bar P1	0,597		<0,002		<0,0001	
		Bar P2		35		<0,001		0,046
Rio Iguaçu	Montante	M Igu		279		0,002		0,026
		M Igu E3	0,064	124	<0,002	<0,001	<0,0001	0,152
	Jusante	U-VIT		9		<0,001		<0,01
		PAD-1		58		<0,001		<0,01
		PAD-2		343		<0,001		<0,01
		PAD-5		217		<0,001		0,16
		PAD-6		445		<0,001		0,038
		Igu P3B	1,003	123	<0,002	<0,001	<0,0001	0,061
		Guaj	0,052	164	<0,002	<0,001	<0,0001	<0,01
		Guaj QG		418		<0,001		<0,01
		Guaj MD		61		<0,001		0,02
		Gal L	0,727	389	<0,002	<0,001	<0,0001	0,151
		Gal L MD		408		<0,001		<0,050
		Gal L Ilha		281		<0,001		0,054
		Bal N		324		<0,001		<0,01

A concentração média de TPH nos sedimentos do rio Barigüi é de 41,6mg/kg, contrastando muito com o rio Iguaçu, onde a média é de 269mg/kg (valor obtido excluindo-se a amostra duplicata e a amostra de União da Vitória) e valores superiores a 400mg/kg são frequentes. Este padrão de distribuição poderia resultar da migração dos sedimentos. Estes teriam sido contaminados principalmente nas partes do rio Barigüi mais próximas ao Ponto Zero e, atualmente, estariam no rio Iguaçu e não mais no rio Barigüi. Por outro lado, no rio Iguaçu, a montante da foz do rio Barigüi, duas amostras de sedimento apresentaram concentrações de TPH de 124mg/kg e 279mg/kg, respectivamente, sendo este último valor compatível com o trecho a jusante da foz do Barigüi, o que prejudicaria um pouco interpretação acima.

Entretanto, os resultados da segunda campanha (Anexo A) reforçam de forma contundente a interpretação formulada acima, tanto pela distribuição dos valores absolutos quanto pelas médias: média do rio Barigüi de 51mg/kg; média do rio Iguaçu a montante da

foz do rio Barigüi de 91mg/kg; e média do rio Iguaçu a jusante da foz do rio Barigüi de 233mg/kg.

Alternativamente, poder-se-ia interpretar que este trecho do rio Iguaçu é “regularmente” contaminado pelas areiras, fazendo com que seus sedimentos “mantenham-se” com concentrações de TPH mais altas do que a montante. Entretanto, num caso, de aporte “regular” de contaminantes, seria de se esperar que a água também mostrasse evidências de contaminação, mas isto não ocorre.

Portanto, a interpretação mais provável é que a maior parte dos sedimentos contaminados por hidrocarbonetos encontrados no rio Iguaçu seja proveniente do rio Barigüi e corresponda a sedimentos contaminados na época do acidente que migraram com transporte fluvial.

3.4.3. Investigação da Fonte dos Hidrocarbonetos no Sedimento

3.4.3.1. Distribuição das Concentrações de HPA

Apesar das concentrações dos hidrocarbonetos no sedimento serem baixas em relação a padrões de qualidade ambiental e aparentemente essencialmente relacionadas a outras fontes, ainda cabe investigar se uma parte deles, por menor que seja, poderia estar relacionada ao vazamento. Neste sentido, foram efetuadas comparações utilizando especialmente os compostos HPA devido à sua maior capacidade de permanecerem aderidos a partículas. A tabela 12 apresenta os resultados das análises dos compostos HPA da primeira campanha, relacionando os pontos situados a montante e a jusante do local do vazamento com os compostos HPA presentes na composição do óleo original.

Os compostos HPA predominantes no óleo derramado (Quadro 3) são os alquinaftalenos, alquifenantrenos e alquifluorenos. Esses compostos aromáticos não foram detectados nos sedimentos do rio Barigui, tanto nos pontos localizados a montante quanto a jusante do local do acidente. Nos pontos do rio Iguaçu a jusante do acidente, alguns compostos ocorrem em concentrações detectáveis o que não se verifica nos pontos a montante, principalmente na campanha realizada no período de seca (campanha 2). Nas campanhas realizadas no período de cheia isto também ocorreu, mas para um número menor

de compostos e pontos. Essa relação pode ser observada, por exemplo, para o composto C4-Naftaleno. Este não foi detectado nos pontos a montante, M Igu e M Igu-E3). E a jusante do vazamento ocorre com concentrações mais elevadas nos pontos localizados a certa distância da cidade de Araucária: Guaj (0,060mg/kg) e Guaj QG (0,051mg/kg). Nos locais mais próximos do vazamento, PAD 2, PAD 5 e PAD 6, por exemplo, os níveis desse composto são menores (0,016mg/kg, 0,017mg/kg e 0,011mg/kg, respectivamente). Os seguintes compostos também apresentaram resultados semelhantes: 2-MetilNaftaleno, 1-MetilNaftaleno, C1-Fluoreno, Fenantreno, C4-Fenantreno.

Em síntese, compostos HPA típicos do óleo do vazamento ocorrem no rio Iguazu a jusante da foz do Barigüi, mas não ocorrem naquele rio a montante da foz do Barigüi e não ocorrem no rio Barigüi. Assim, apesar das concentrações de HPA serem baixas, o padrão de distribuição conduz à interpretação de que os sedimentos com HPA encontrados no rio Iguazu correspondem a sedimentos do rio Barigüi, altamente contaminados à época do vazamento, que migraram e, durante o transporte, tiveram suas concentrações de HPA fortemente reduzidas.

Quadro 3. Compostos HPA presentes no óleo derramado.

Composição do Óleo Derramado	
Composto	Concentrações (ug/g de petróleo)
Naftaleno	982,5
2-MetilNaftaleno	3200,7
1-MetilNaftaleno	1257
C2-Naftalenos	3243,7
C3-Naftalenos	2299,6
C4-Naftalenos	1087,7
Acenafteno	4,7
Acenaftileno	7,6
Fluoreno	105,3
C1-Fluorenos	193
C2-Fluorenos	288,7
C3-Fluorenos	231,1
Fenantreno	269,7
C1-Fenantrenos	1104,7
C2-Fenantrenos	818,8
C3-Fenantrenos	456,7
C4-Fenantrenos	113,7
Antraceno	1,9
Fluoranteno	15,2
Pireno	13,5
C1-Pirenos	91,3
C2-Pirenos	135,3
Benzo(a)antraceno	3,5
Criseno	21,7
C1-Crisenos	99,4
C2-Crisenos	107,8
Benzo(b)fluoranteno	5,7
Benzo(k)fluoranteno	nd
Benzo(a)pireno	nd
Indeno(123-cd)pireno	nd
Dibenzo(a,h)antraceno	nd
Benzo(ghi)perileno	2,3
Somatorio HPA	16163

3.4.3.2. Razões Diagnósticas de HPA

Razões diagnósticas de HPA são utilizadas na literatura para auxiliar na identificação e diferenciação de fontes destes compostos em amostras ambientais. Estas fontes podem ser petrogênicas, pirogênicas ou naturais. Diversas razões foram definidas, podendo conter HPA parentais, HPA alquilados ou ambos. O quadro 4 apresenta as razões mais utilizadas e suas respectivas faixas limítrofes de identificação de fontes. As razões foram estabelecidas com base em dados da literatura.

O uso de razões diagnósticas contendo HPA alquilados traduz de forma mais direta a contribuição de fontes petrogênicas de hidrocarbonetos em amostras ambientais. Isto se dá porque o padrão de distribuição dos HPA em petróleos ou seus derivados se caracteriza pela maior abundância relativa dos HPA alquilados em relação ao HPA parental de cada série homóloga destes compostos, conforme mencionado anteriormente (Blummer and Youngblood, 1975, Boehm and Farrington 1984, Sauer and Boehm, 1991, Sauer and Uhler, 1994-1995, Page et al., 1995, Wang et al., 1999, *Apud* Meniconi, 2007).

Já o uso das razões diagnósticas parentais como indicadores de fontes de HPA requer, entretanto, o entendimento básico de alguns fundamentos:

- 1) os diferentes HPA parentais possuem uma habilidade relativa de discriminação face as suas relativas estabilidades termodinâmicas;
- 2) cada fonte de HPA possui suas características próprias;
- 3) podem ocorrer modificações na composição dos HPA entre a fonte e o sedimento onde foram depositados (Meniconi, 2007).

Tabela 12. Concentrações de HPA no sedimento dos rios Barigui e Iguaçu com indicação (amarelo) dos compostos típicos do óleo do vazamento.

ANÁLISES DE LABORATÓRIO 36 HPA (mg/kg)	PONTOS																					LISTA HOL. (mg/kg)
	Rio Barigui					Rio Iguaçu																
	Montante		Local e Jusante			Montante			Jusante													
	M BAR	M BAR E1	PO av	BAR-P2	BAR-P1	Migu	Migu-E3	U VIT	PAD 1	PAD 2	PAD 5	PAD 6	IGU-P3B	IGU-P4B *	GUAJ	GUAJ- QG	GUAJ- MD	GAL-L	GAL LB*	GAL-L- MD	GAL-L- Ilha	
Naftaleno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,013	<0,010	<0,010	0,017	0,033	0,017	0,012	<0,010	0,013	0,027	0,027	0,022	0,018	0,025	0,017	<0,010	0,011
2-MetilNaftaleno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,010	<0,010	<0,010	0,015	0,018	0,012	0,011	<0,010	0,013	0,025	0,021	0,016	0,013	0,019	0,014	<0,010	<0,010
1-MetilNaftaleno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,010	0,014	<0,010	<0,010	<0,010	0,011	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
C2-Naftalenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,016	<0,010	<0,010	0,021	0,031	0,012	0,011	0,010	0,020	0,031	0,024	0,018	0,015	0,017	0,015	<0,010	<0,010
C3-Naftalenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,019	<0,010	<0,010	0,033	0,019	0,016	0,017	0,017	0,040	0,036	0,039	0,022	0,023	0,021	0,023	0,014	<0,010
C4-Naftalenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,049	0,016	0,017	0,011	0,022	0,055	0,060	0,051	<0,010	0,040	0,034	0,013	<0,010	<0,010
Acenaftaleno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Acenafteno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Fluoreno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
C1-Fluorenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,016	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
C2-Fluorenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,016	<0,010	<0,010	<0,010	0,016	<0,010	<0,010	<0,010	0,027	0,023	0,013	<0,010	0,012	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
C3-Fluorenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,028	<0,010	<0,010	0,036	0,038	0,016	<0,010	0,024	<0,010	0,041	0,031	0,021	0,035	0,029	0,032	<0,010	0,017
Dibenzotiofeno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
C1-Dibenzotiofenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,015	<0,010	<0,010	<0,010	0,022	0,013	<0,010	<0,010	0,031	0,023	0,017	<0,010	0,023	0,019	0,014	<0,010	0,014
C2-Dibenzotiofenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,017	0,013	<0,010	<0,010	<0,010	0,041	0,014	0,013	<0,010	0,011	0,012	0,010	<0,010	<0,010
C3-Dibenzotiofenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,023	0,013	0,011	0,012	0,015	0,032	0,021	0,027	0,011	0,022	0,011	<0,010	<0,010	<0,010
Fenantreno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,013	0,016	<0,010	<0,010	0,012	0,024	0,015	0,011	0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,011
C1-Fenantrenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,030	0,010	<0,010	0,030	0,022	0,015	<0,010	<0,010	0,034	0,041	0,041	<0,010	0,036	0,025	0,011	<0,010	0,013
C2-Fenantrenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,035	0,018	<0,010	0,094	0,050	0,033	0,023	0,054	0,080	0,087	0,067	0,044	0,052	0,051	0,055	0,021	0,031
C3-Fenantrenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,049	0,013	<0,010	0,055	0,069	0,015	0,013	0,054	0,033	0,053	0,047	0,056	0,033	0,038	0,015	<0,010	0,014
C4-Fenantrenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,011	<0,010	<0,010	0,077	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,016	0,065	0,054	0,022	0,057	0,054	<0,010	<0,010	0,017
Antraceno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Fluoranteno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,014	0,018	<0,010	<0,010	0,014	0,016	0,013	<0,010	0,011	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Pireno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,018	0,018	<0,010	<0,010	0,015	0,021	0,016	0,015	0,013	0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,012
C1-Pirenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
C2-Pirenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,016	0,028	<0,010	0,016	0,018	0,012	<0,010	0,025
Benzo(a)antraceno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Criseno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
C1-Crisenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
C2-Crisenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,014	<0,010	<0,010	0,081	0,031	<0,010	<0,010	0,010	<0,010	0,020	0,014	<0,010	0,016	0,015	0,011	<0,010	<0,010
Benzo(b)fluoranteno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Benzo(k)fluoranteno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Benzo(a)pireno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,075	<0,010	0,074	0,045	0,057	0,036	<0,010	<0,010	<0,010
Perileno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,063	0,017	0,081	0,047	0,072	0,044	0,145	0,071	0,023	0,076	0,271	0,048	0,097	0,069	0,065	0,018	0,031
Indeno(123-cd)pireno	<0,010	<0,010	<0,010	0,016	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,010	<0,010	<0,010	0,024	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Benzo(ghi)perileno	<0,010	<0,010	<0,010	0,071	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,020	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
Soma 10 HPAs				0,087		0,013			0,044	0,067	0,017	0,012	0,046	0,053	0,129	0,083	0,100	0,054	0,025	0,017		0,022

* duplicata da amostra anterior

Concentração a jusante maior que a montante

Quadro 4. Razões diagnósticas para identificação de fonte de HPA.

Razão	Faixa limítrofe	Classificação de Origem	Referência
HPA parentais			
Fe/Na	>15	Petrogênica	Soclo, 1986
	<10	Pirolítica	
Fl/Pi	<1	Petrogênica	Sicre et al., 1987
	>1	Pirolítica	
An/(An+Fe)	<0,1	Petrogênica	Yunker et al., 2002
	>0,1	Pirolítica	
Fl/(Fl+Pi)	<0,4	Petrogênica	Yunker et al., 2002
	>0,4 e <0,5	Combustão de petróleo	
BaAn/C	>0,5	Combustão de carvão	Parlanti, 1990
	<0,4	Petrogênica	
BaAn/BaAn+C	>0,9	Pirolítica	Yunker et al., 2002
	<0,2	Petrogênica	
Ipi/(Ipi+Bpe)	>0,35	Pirolítica	Yunker et al., 2002
	<0,2	Petrogênica	
	>0,2 e <0,5	Combustão de petróleo	Yunker et al., 2002
	>0,5	Combustão de carvão	
HPA Alquilados			
Σ MetilFe/Fe	>2	Petrogênica	Prah and Carpenter, 1983; Garrigues et al., 1995
	<2	Pirolítica	
Σ MetilDBT/DBT	Alto	Petrogênica	Blummer and Younglood, 1975
	Baixo	Pirolítica	
Fe+An/(Fe+An+C1Fe)	<0,5	Petrogênica ou Pirolítica	Yunker et al., 2002
	>0,5	Pirolítica	
Σ (Outros HPA 3-6 anéis)* / Σ 5séries HPA aquilados)**	<0,08	Petrogênica	Wang et al., 1999
	>0,50	Pirolítica	
Pe/ Σ (HPA com 5 anéis)***	>10	Biogênica	Baumard et al., 1998b
C3DBT/C3Fe <i>versus</i> C2DBT/C2Fe	agrupamento	Mesma origem	Page et al., 1995

* Outros HPA 3-6 anéis= todos os HPA analisados menos as 5 séries de HPAs alquilados.

**5 séries HPAs alquilados+ Naftalenos, Dibenzotiofenos, Fenantrenos and Crisenos.

*** Σ (HPA com 5 anéis)= Benzo(b)fluoranteno + Benzo(k)fluoranteno + Benzo(a)pireno + Benzo(e)pireno + Dibenzo(a,h)antraceno (abundância relativa do perileno).

Abreviaturas:

Fe/An: Fenantreno/Antraceno; **Fl/Pi:** Fluoranteno/Pireno; **An/(An+Fe):** Antraceno/Antraceno + Fenantreno; **Fl/(Fl+Pi)** Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno); **BaAn/C:** Benzo(a)antraceno/Criseno; **BaAn/BaAn+C** Benzo(a)antraceno/Benzo(a)antraceno+Criseno; **BePi/BaPi:** Benzo(e)pireno/Benzo(a)pireno; **IPI/(IPI+BPE):** Indeno 1,2,3(cd)pireno/(Indeno 1,2,3(cd)pireno+Benzo(ghi)perileno); **MetilFe/Fe:** Metilfenantreno/Fenantreno; **MetilDBT/DBT** MetilDibenzotiofenos/Dibenzotiofenos; **Fe+An/(Fe+An+C1Fe):** Fenantreno+Antraceno/(Fenantreno + Antraceno + C1Fenantreno); **C2DBT/C2Fe:** C2Dibenzotiofenos/C2Fenantrenos; **C3DBT/C3Fe:** C3Dibenzotiofenos/C3Fenantrenos; **Pe:** Perileno.

As razões de HPA têm sido utilizadas para auxiliar na identificação das fontes de HPA em amostras ambientais, diferenciando fontes petrogênica, pirolítica e biogênica (Youngblood e Blumer, 1975; Gschwend e Hites, 1981; Sicre *et al.*, 1987; Lipatou e Albaigés, 1994; Kennicutt II, 1995; Budzinski *et al.*, 1997; Baumard *et al.*, 1998, Wang *et al.*, 1999; Yunker *et al.*, 2000; Readman *et al.*, 2002; Yunker *et al.*, 2002). Dentre as diversas razões citadas na literatura, neste estudo foram utilizadas razões de HPA parentais e Alquilados listados a seguir:

HPA parentais:

Fluoranteno/Pireno;

Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno);

Indeno1,2,3(cd)pireno/(Indeno1,2,3(cd)pireno+ Benzo(ghi)perileno)

HPAalquilados:

Índice pirogênico= $\Sigma(\text{Outros HPA 3-6 anéis}) / \Sigma(5\text{séries HPA aquilados})$

onde: 5 séries HPA alquilados= Naftalenos, Fluorenos, Dibenzotiofenos, Fenantrenos e Crisenos; outros HPA 3-6 anéis= todos os outros HPA analisados

$\text{Pe}/\Sigma(\text{HPA com 5 anéis})$

A interpretação dos dados foi realizada através de comparações direta das razões diagnósticas de HPA obtida dos sedimentos amostrados nos rios Barigui e Iguaçu com as faixas limítrofes de referências da literatura.

Algumas das razões presentes na literatura não foram passíveis de utilização para as amostras deste estudo, visto que estas não possuíam os respectivos compostos de HPA no resultado de suas análises, ou estes eram menores que o limite de detecção.

Nos pontos localizados no rio Barigüi, a montante da REPAR, não foi possível utilizar os índices, pois os compostos HPA utilizados nas razões não foram detectados nos sedimentos amostrados.

Nos locais amostrados a jusante da refinaria apenas o ponto BAR-P2 (campanha 2) para o índice $\text{IPi}(\text{IPi}+\text{BPe})$ foi possível utilizar, e este indica contaminação petrogênica, de acordo com a literatura.

A razão $\text{IPi}(\text{IPi}+\text{BPe})$ prevê a diferenciação de fontes de combustão de combustível fóssil ($0,2 < \text{IPi}(\text{IPi}+\text{BPe}) < 0,5$) de fontes de combustão de plantas e carvão ($\text{IPi}(\text{IPi}+\text{BPe})$

>0,5) (Yunker et al., 2002; *Apud* Meniconi, 2007). Entretanto, segundo Meniconi (*op. cit.*), esta razão apresenta baixa eficiência em diferenciar as fontes petrogênicas das pirolíticas. A autora explica que a baixa capacidade em identificação de fontes petrogênicas com esta razão pode ser devida à pouca relevância dos compostos Indeno 1,2,3-(cd)Pireno e Benzo (ghi)Perileno na caracterização de petróleos; geralmente estes são compostos com baixa concentração ou ausentes nos óleos, fato confirmado no presente caso visto que o óleo derramado no acidente não possui níveis detectáveis de Indeno 1,2,3-(cd)Pireno e apresenta uma concentração baixa de Benzo (ghi)Perileno.

Portanto, fica dificultada a diferenciação da fonte dos HPA para este ponto baseada em apenas um índice, que não é confiável.

As tabelas 13, 14 e 15 mostram os valores das razões diagnósticas utilizadas neste estudo para as amostras de sedimentos do Rio Iguaçu coletadas nas campanhas 1 e 2 (janeiro e julho de 2007) e para o óleo derramado.

A tabela 13 apresenta os resultados da razão FI/Pi nos locais onde foi possível calculá-la. Observa-se que o ponto Migu E3 (campanha 1), que fica localizado a montante do local contaminado, possui valor para esta razão que classifica o hidrocarboneto como de fonte petrogênica, assim como o local Igu P3B, mas este localizado a jusante do Barigü.

Nos outros pontos amostrados na campanha 1 (PAd6 e Gal-L), todos a jusante do local onde o rio foi contaminado, os hidrocarbonetos são classificados como tendo origem pirolítica.

Na campanha 2, os pontos em que foi possível calcular a razão FI/Pi localizam-se todos a jusante do rio Barigü. No ponto Pad2, a razão indica para o hidrocarboneto uma fonte pirolítica. Nos outros pontos (Pad1, IguP3B Guaj e Guaj-MD), as razões indicam que os hidrocarbonetos são potencialmente de fontes petrogênicas.

Tabela 13. Resultado da razão FI/Pi e suas respectivas fontes de origem, para HPA Parentais, para sedimentos do Rio Iguaçu nas campanhas 1 e 2.

Pontos Rio Iguaçu		FI/Pi	Fonte de Origem
Campanha 1	Montante	M Igu E3	0,736
		Igu P3B	0,714
	Jusante	Pad6	1,00
		Gal L	1,05
Campanha 2	Jusante	Pad 2	1,00
		Pad 1	0,78
		Igu P3B	0,93
		Guaj	0,81
		Guaj-MD	0,85

A tabela 14 apresenta os resultados da razão FI/(FI+Pi) e suas respectivas indicações de fonte, para as amostras com concentrações de HPA passíveis cálculo. Esta razão tem como característica a capacidade de diferenciar entre os tipos de combustão. De acordo com este índice nenhum local possui HPA de fontes petrogênicas, todos foram classificados como de aportes de hidrocarbonetos de combustão. Na campanha 1 os pontos Migu E3 e IguP3B foram classificados como de origem de combustão de petróleo, os outros pontos (Pad6 e Gal-L) indicaram combustão de carvão, madeira, vegetação. Na campanha 2, o local Pad2 foi classificado como combustão de carvão, madeira, vegetação e os outros pontos (Pad1, IguP3B, Guaj e Guaj-MD) como origem de combustão de petróleo.

A tabela 15 demonstra os resultados da razão $\Sigma(\text{Outros HPA 3-6 anéis})/\Sigma(\text{5séries HPA aquilados})$ e suas respectivas indicações de fonte, nos locais onde foi possível calcular. Para as amostras do Rio Iguaçu, o índice pirolítico definido por Wang e colaboradores (1999) foi o que apresentou os melhores resultados. Na campanha 1, o local Pad6 foi o único que apresentou hidrocarboneto com indicação de fonte petrogênica, porém este mesmo local na campanha 2 já teve seu quadro alterado, pois a razão obtida indicou fonte pirolítica. Nas duas campanhas, os demais pontos apresentaram indicadores de fonte mista (predominante) ou pirolítica.

Tabela 14. Identificação de fonte dos hidrocarbonetos nos sedimentos dos rios Barigüi e Iguaçú (campanhas 1 e 2), através da razão FI/(FI+Pi).

Pontos Rio Iguaçú		FI/(FI+Pi)	Fonte de Origem
Campanha 1	Montante	M Igu E3	0,424
		Igu P3B	0,417
	Jusante	Pad6	0,500
		Gal L	0,512
Campanha 2	Jusante	Pad 2	0,500
		Pad 1	0,438
		Igu P3B	0,483
		Guaj	0,448
		Guaj-MD	0,458

Tabela 15. Valores da razão $\Sigma(\text{Outros HPA 3-6 anéis})/\Sigma(5\text{séries HPA aquilados})$ e respectivas indicações de fonte dos hidrocarbonetos de sedimentos do Rio Iguaçú nas campanhas 1 e 2.

Pontos Rio Iguaçú		$\Sigma(\text{Outros HPA 3-6 anéis})/\Sigma(5\text{séries HPA aquilados})$	Fonte de Origem
Campanha 1	Montante	M Igu	0,837
		M Igu E3	0,290
	Jusante	Igu P3B	0,390
		Pad5	0,736
		Pad6	0,069
		Gal L MD	0,277
		Gal L Ilha	0,463
		Gal L	0,469
Campanha 2	Montante	M Igu	0,246
		M Igu E3	0,415
	Jusante	Pad1	0,138
		Pad2	0,257
		Igu P3B	0,940
		Guaj QG	0,722
		Pad5	0,306
		Pad6	1,318
		Guaj	0,326
		Guaj MD	0,533
		Gal L MD	0,335
		Gal L Ilha	0,514
		Gal L	0,470
Bal N	0,531		

Em síntese, a aplicação das razões diagnósticas de HPA para identificação da fonte dos hidrocarbonetos presentes nos sedimentos dos rios Barigüi e Iguazu não permite estabelecer nenhuma ligação direta dos hidrocarbonetos com o vazamento de petróleo ocorrido na REPAR. Os resultados indicam predominantemente fonte mista e, subordinadamente, fonte pirolítica, sendo que este panorama ocorre nas amostras tanto a montante como a jusante dos trechos destes dois rios que foram afetados pelo vazamento enfocado. Somente no ponto PAD6 (rio Iguazu), e apenas na campanha 1, ocorreu a obtenção de indicação de fonte – através do índice pirolítico $\Sigma(\text{Outros HPA 3-6 anéis})/\Sigma(\text{5séries HPA aquilados})$ - exclusivamente petrogênica, o que não é suficiente para se extrair maiores conclusões.

3.4.3.3. Razões Diagnósticas de HPA do Óleo do Vazamento

Conforme visto acima, a distribuição das concentrações dos HPA (3.4.3.1) nos sedimentos dos rios Barigüi e Iguazu indicaria para estes compostos uma origem relacionada ao óleo do vazamento. Entretanto, os indicadores de fonte baseados em razões de HPA (3.4.3.2) forneceram um panorama muito dúbio, pois, na maioria dos casos, as indicações de fonte obtidas relacionam os hidrocarbonetos nestes sedimentos a fonte mista. Diante do exposto, duas questões foram levantadas: que indicações de fonte seriam obtidas se as razões diagnósticas fossem calculadas para a composição do óleo do vazamento? Até que ponto estas razões podem ser modificadas ao longo dos sete anos em que os sedimentos foram constantemente cobertos por uma lâmina d'água e sofreram transporte fluvial? Para responder a primeira pergunta foram utilizadas as razões diagnósticas de HPA:

HPA parentais:

Fenantreno/Antraceno

Fluoranteno/Pireno;

Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno);

Benzo(a)antraceno/Criseno

Benzo(a)antraceno/(Benzo(a)antraceno + Criseno)

HPA alquilados:

Fenantreno+ Antraceno/(Fenantreno+ Antraceno+C1 Fenantreno)

Índice pirogênico: $\Sigma(\text{Outros HPA 3-6 anéis})/\Sigma(5\text{séries HPA aquilados})$

onde: 5 séries HPA alquilados =Naftalenos, Fluorenos, Dibenzotiofenos, Fenantrenos e Crisenos);

Outros HPA 3-6 anéis= todos os outros HPA analisados

Nas análises das razões diagnósticas de HPA do óleo derramado no acidente (Tab. 16) observou-se que algumas razões são aplicáveis e outras não, mostrando que algumas razões não devem ser usadas dependendo das características do óleo. No caso em estudo, os índices Fl/Pi; Fl/(Fl+Pi) e Fe+Na/(Fe+Na+C1Fe) não são aplicáveis ao óleo, pois fornecem valores que classificam a origem como pirolítica.

Tabela 16. Resultados das razões diagnósticas de HPA, para o óleo derramado, e suas respectivas Classificações de origem de acordo com suas faixas limítrofes baseadas na literatura.

HPA parentais		
Razões	Óleo vazado	Classificação de Origem
Fe/An	141,9474	Petrogênica
Fl/Pi	1,1259	Pirolítica
An/ (An+Fe)	0,0070	Petrogênica
Fl/(Fl+Pi)	0,5296	Combustão de carvão, madeira, vegetação
BaAn/C	0,1613	Petrogênica
BaAn/(BaAn+C)	0,1389	Petrogênica
HPA Alquilados		
HPA Alquilados		
Fe+An/(Fe+An+C1Fe)	1104,7078	Pirolítica
$\Sigma(\text{Outros HPA 3-6 anéis})/\Sigma(5\text{séries HPA aquilados})$	0,0177	Petrogênica

O índice pirolítico, $\Sigma(\text{Outros HPA 3-6 anéis})/\Sigma(5\text{séries HPA aquilados})$, definido por Wang *et al.* (1999), e as razões Fe/An, An/(An+Fe), BaAn/C e BaAn/(BaAn+C) forneceram valores de fonte petrogênica.

3.4.3.4. Modificação natural das razões diagnósticas de HPA em sedimento: investigação do comportamento do óleo derramado no Banhado 4

Devido à falta de dados anteriores ao presente trabalho, não é mais possível avaliar as possíveis modificações que as razões diagnósticas de HPA podem ter sofrido nos rios Barigüi e Iguçu, mas é possível observar as modificações das razões diagnósticas nos sedimentos de um banhado, afetado pelo mesmo vazamento, cujos sedimentos não sofreram transporte após a sua contaminação, mas, como no caso dos rios em questão, permaneceram constantemente sob uma lâmina d'água.

Banhados são terrenos transicionais entre sistemas aquáticos e terrestres, onde o lençol freático está geralmente na superfície ou próximo dela ou, ainda, o terreno é coberto por lâmina d'água rasa. Banhados são sistemas onde a água subterrânea e superficial interagem intensamente.

O Banhado 4 (Fig. 9), escolhido para este estudo situa-se na planície de inundação do rio Barigüi, sendo separado deste por uma faixa de terra ligeiramente mais alta. A superfície contaminada neste banhado pelo vazamento ocorrido em 2000 foi de 13,5 ha. Diversos critérios foram considerados na escolha do Banhado 4 (mais a montante, três outros banhados também foram afetados pelo mesmo vazamento): pela sua localização, somente um vazamento na proporção do ocorrido em 2000 poderia afetar este banhado, enquanto que os demais podem ter sido afetados por outros vazamentos não registrados; ele é o mais distante da REPAR, sendo, portanto, o menos suscetível de conter hidrocarbonetos transportados via aérea; grande parte deste banhado fica permanentemente coberta por uma lâmina d'água de até 50cm.

A tabela 17 apresenta os índices calculados para as amostras de solo coletadas na campanha 1 (janeiro 2007), comparando as mesmas com os índices calculados para a amostra de óleo vazado. Como nos casos anteriores, em muitas amostras não foi possível calcular determinados índices, pois os resultados analíticos eram menores que o valor de detecção do laboratório. Observa-se que as razões que utilizam HPA parentais não mostraram nenhuma eficiência na identificação de fonte: em todos os casos, as indicações de fonte obtidas no Banhado 4 são diferentes daquelas obtidas no óleo derramado, inclusive as 3 razões que identificaram no óleo derramado uma fonte petrogênica passaram a indicar para o óleo do Banhado 4 uma fonte pirolítica. O caso da razão FI/Pi que indicou no óleo derramado uma

fonte pirolítica e indicou no óleo do Banhado 4 uma fonte petrogênica não pode ser considerado um acerto.

Nos casos das razões em que se utilizam os HPA alquilados só duas foram passíveis de utilização, foram estas: Fenantreno+Antraceno/(Fenantreno+ Antraceno+C1Fenantreno) e o índice pirogênico $\Sigma(\text{Outros HPA 3-6 anéis})/\Sigma(\text{5séries HPA aquilados})$. A primeira razão já havia se mostrado não confiável no óleo derramado, por fornecer apenas indicação de fonte pirolítica. Já a segunda razão parece ser a única confiável de todas as testadas, pois, além de ter fornecido indicação de fonte petrogênica no óleo derramado, manteve esta indicação em todas as amostras do Banhado 4, com uma única exceção. Esta amostra que forneceu resultado fora do esperado foi coletada no local BH-09, onde, diferentemente dos demais pontos de amostragem neste banhado, o solo é coberto por lâmina d'água somente nas épocas de cheia, o que pode explicar o comportamento distinto desta amostra.

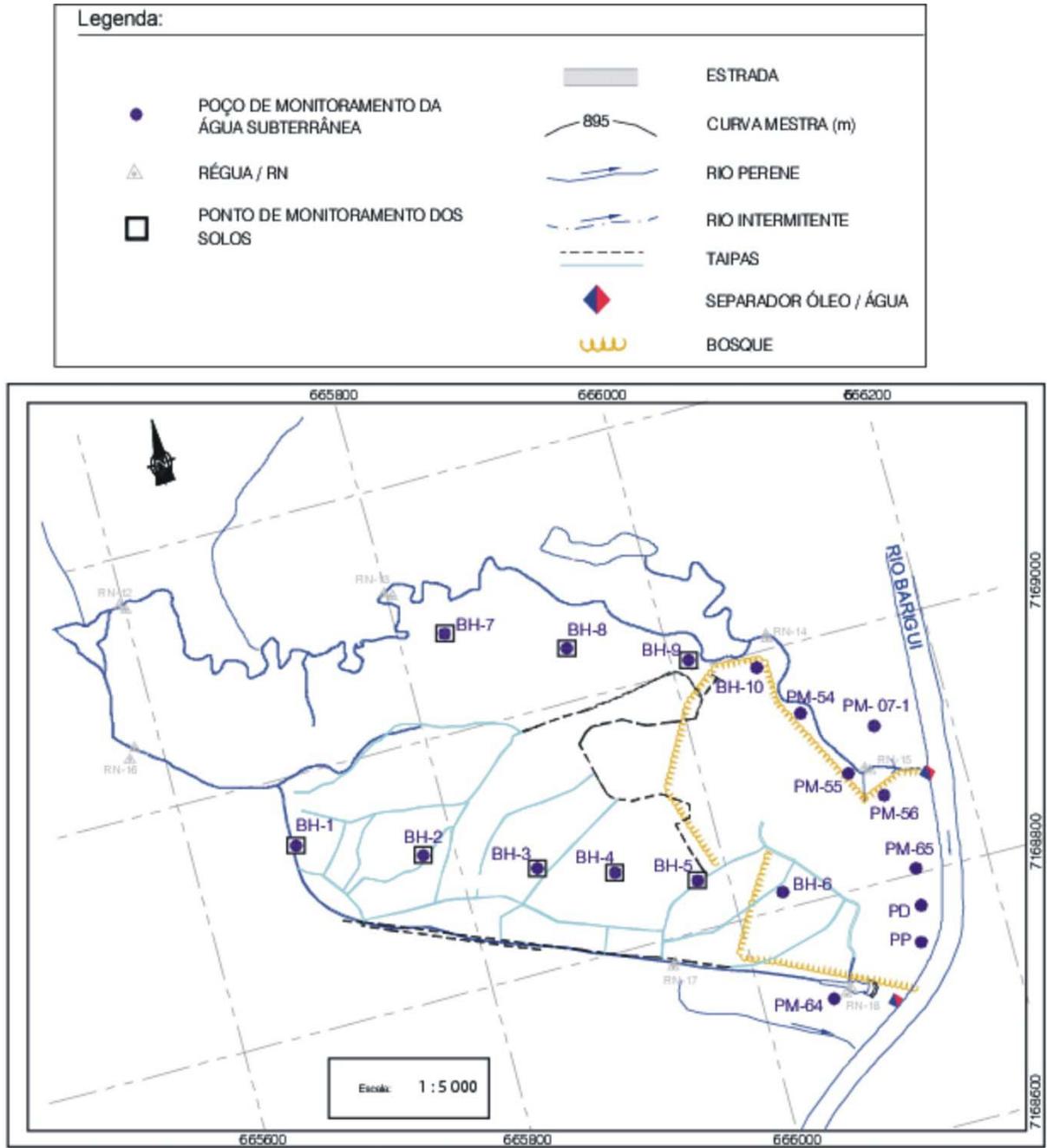


Figura 9. Mapa com o banhado 4 e as localizações dos pontos BH.

Tabela 17. Comparação entre as razões de HPA do óleo derramado com as encontradas nas amostras do Banhado 4.

				SOLO CAMPANHA 2007/01								
RAZÃO	Faixa Limítrofe	Classificação de Origem	Óleo Derramado	PONTOS (BANHADO 4)								
				BH-1 (0,20m)	BH-2 (0,20m)	BH-3 (0,50m)	BH-4 (0,20m)	BH-5 (0,20m)	BH-7 (0,20m)	BH-8 (0,20m)	BH-9 (0,20m)	
HPA Parentais	Fe/An	>15 <10	Petrogênica Pirolítica	141,947 (Petrogênica)								4,345 (Pirolítica)
	Fl/Pi	<1 >1	Petrogênica Pirolítica	1,125 (Pirolítica)			0,6818 (Petrogênica)					
	An/ (An+Fe)	<0,1 >0,1	Petrogênica Pirolítica	0,0069 (Petrogênica)								0,1870 (Pirolítica)
	Fl/(Fl+Pi)	<0,4 >0,4 e <0,5 >0,5	Petrogênica Combustão de petróleo Combustão de carvão	0,5296 (Combustão de carvão)			0,4054 (Combustão de Petróleo)					
	BaAn/C	<0,4 >0,9	Petrogênica Pirolítica	0,1612 (Petrogênica)			2,2857 (Pirolítica)					2,5 (Pirolítica)
	BaAn/(BaAn+C)	<0,2 >0,35	Petrogênica Pirolítica	0,1388 (Petrogênica)			0,6956 (Pirolítica)					0,7142 (Pirolítica)
	Fe+An/(Fe+An+ClFe)	<0,5 >0,5	Petrogênica ou Pirolítica Pirolítica	1104,7078 (Pirolítica)								0,8690 (Pirolítica)
HPA Alquilados	Σ(Outros HPA 3-6 anéis)/Σ(5séries HPA aquilados)	<0,08 >0,50	Petrogênica Pirolítica	0,0176 (Petrogênica)	0,0349 (Petrogênica)	0,00007 (Petrogênica)	0,00007 (Petrogênica)	parentais <LD	parentais <LD	parentais <LD	0,000047 (Petrogênica)	0,2857 (Pirolítica)

Tabela 19. Análises de esteróis na campanha 2.

Campanha 2																			
Pontos Amostrados																			
	M Bar	M Bar EI	PO av	Bar P2	M Igu	M Igu E3	PAD-2	PAD-1	Igu P3B	Guaj QG	PAD-5	PAD-6	Guaj	Guaj MD	Gal L MD	Gal L Ilha	Gal L	Bal N	U-VIT
Corg	0,2797	1,4978	1,2173	0,5665	1,8746	4,3985	2,8321	2,5145	1,2652	3,357	4,3022	2,0751	3,3702	2,3506	3,1674	3,4651	2,9816	2,9846	0,4269
Coprostanol	26,5	9,0	64,7	3,7	71,4	29,9	329,8	124,5	154,3	168,9	262,3	51,4	307,3	29,2	375,5	99,1	152,2	84,3	0
Coprostanona	4,8	1,4	11,9	0,6	16,9	6,3	64,4	15,3	27,3	28,3	66,6	8,3	66,7	5,6	97,9	21,3	39,8	22,9	<0,1
Colesterol	15,6	5,9	12,6	2,0	2,3	14,6	58,8	81,4	252,9	108,8	51,3	17,9	113,5	28,4	67,9	39,3	6,6	13,8	<0,1
Colestanol	4,8	1,6	9,7	0,5	19,3	5,2	66,2	11,5	21,1	18,2	55,7	2,9	56,5	4,2	76,8	16,9	23,4	15,6	0,8
Colestanona	0,7	0	1,0	0	2,3	0,5	6,5	0	2,4	4,1	10,8	1,7	9,8	0,4	14,8	4,6	0	2,6	2,0
Índices																			
coprostanol/colesterol	1,70	1,53	5,13	1,85	31,04	2,05	5,61	1,53	0,61	1,55	5,11	2,87	2,71	1,03	5,53	2,52	23,06	6,11	
Cop/Corg (µg/g)	94,74	6,00	53,15	6,50	38,08	6,79	116,45	49,50	122,0	50,31	60,96	24,76	91,18	12,42	118,55	28,59	51,00	28,24	
[5β/(5α+5β)estanol]	0,84665	0,84906	0,86962	0,88095	0,78721	0,85185	0,83283	0,91544	0,87970	0,90273	0,82484	0,94659	0,84469	0,87425	0,83020	0,85431	0,86674	0,84384	0
[5β/(5α+5β)estanonona]	0,87273	1	0,92248	1	0,88021	0,92647	0,90832	1	0,91919	0,87346	0,86047	0,83	0,87190	0,93333	0,86868	0,82239	1	0,89804	0
$\Delta^5/(5\alpha+\Delta^5)$	0,76471	0,78667	0,56502	0,8	0,10648	0,73737	0,47040	0,87621	0,92299	0,85669	0,47944	0,86058	0,66765	0,87117	0,46925	0,69929	0,22	0,46939	
Corg em % estros em (µg/g)																			

Tabela 20. Análises de esteróis na campanha 3.

Campanha 3																			
Pontos Amostrados																			
	M Bar	M Bar EI	PO av	Bar P2	M Igu	M Igu E3	PAD-2	PAD-1	Igu P3B	Guaj QG	PAD-5	PAD-6	Guaj	Guaj MD	Gal L MD	Gal L Ilha	Gal L	Bal N	
Corg	1,7162	0,863	3,7452	1,2053	2,0557	1,022	1,3091	1,4047	1,2954	4,7753	3,6226	3,159	2,9921	3,1485	3,2215	3,4814	2,1745	3,6508	
Coprostanol	102,3	17,5	73,6	18,6	11,3	45,1	8,5	7,3	155,0	28,2	23,2	148,9	274,6	285,0	142,2	174,1	1,7	126,0	
Coprostanona	10,5	5,9	15,3	3,5	0,4	23,2	21,9	2,7	33,1	4,8	78,5	62,2	8,3	75,8	35,9	44,6	0,4	18,4	
Colesterol	89,9	12,2	22,6	4,1	10,7	4,9	109,2	5,8	140,0	22,1	69,8	34,5	58,6	90,0	26,3	5,3	3,5	15,9	
Colestanol	12,4	5,3	18,2	2,2	2,6	14,5	20,0	2,2	10,2	4,0	64,8	29,5	62,1	45,9	33,6	18,7	0,2	14,3	
Colestanona	2,9	0,7	2,4	0,0	0,0	3,5	3,4	0,3	4,0	0,3	5,8	15,9	12,7	7,7	5,0	6,5	0,0	4,6	
Índices																			
coprostanol/colesterol	1,14	1,43	3,26	4,54	1,06	9,20	0,08	1,26	1,11	1,28	0,33	4,32	4,69	3,17	5,41	32,85	0,49	7,92	
Cop/Corg (µg/g)	59,6	20,27	19,65	15,43	5,5	44,12	6,5	5,19	119,65	5,9	6,4	47,13	91,77	90,51	44,14	50	0,78	34,5	
[5β/(5α+5β)estanol]	0,89189	0,76754	0,80174	0,89423	0,81295	0,75671	0,29825	0,76842	0,93826	0,87578	0,26364	0,83464	0,81556	0,86129	0,80887	0,90301	0,89474	0,89808	
[5β/(5α+5β)estanonona]	0,78358	0,89394	0,86441	1	0,8689	0,8689	0,8656	0,9	0,89218	0,94118	0,93120	0,79641	0,39524	0,90778	0,87775	0,87280	1	0,8	
$\Delta^5/(5\alpha+\Delta^5)$	0,87879	0,69714	0,55392	0,65079	0,8045	0,2526	0,8452	0,7250	0,93209	0,84674	0,51857	0,53906	0,48550	0,66225	0,43907	0,22083	0,94595	0,52649	
Corg em % estros em (µg/g)																			

3.5.1. Coprostanol

O diagrama da figura 10 permite uma comparação direta dos resultados de coprostanol das 3 campanhas.

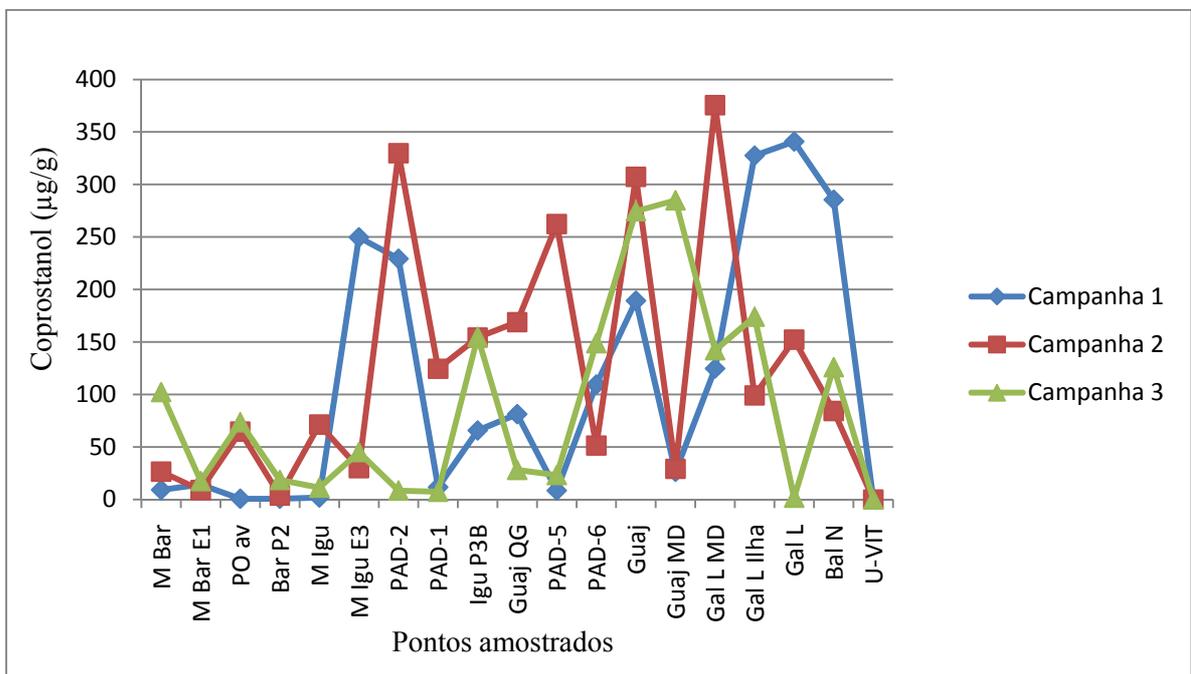


Figura 10. Comparação entre os resultados de coprostanol das 3 campanhas.

No rio Barigüi, todos os pontos amostrados localizam-se próximos à sua foz, dois a montante do Ponto Zero (MBar e MBar E1) e dois a jusante deste (P0 Av e Bar P2). A distribuição das concentrações por campanha apresenta um padrão bastante definido, caracterizado por concentrações claramente mais baixas na campanha mais chuvosa, que foi a primeira delas (média de 6,22 µg/g), contrastando com as médias de 25,97 µg/g na campanha seca (a segunda) e de 53 µg/g na terceira campanha intermediária. A média deste trecho, consideradas as 3 campanhas, é de 28,4 µg/g. O ponto mais a montante (M Bar) apresenta a maior concentração (102,3 µg/g) e a maior concentração média por ponto (46 µg/g), o que ocorre, portanto, antes de sofrer qualquer influência da área da REPAR. O ponto mais a jusante (Bar P2) apresenta a menor concentração (0,73 µg/g) e a menor concentração média

por ponto (23,03 $\mu\text{g/g}$), indicando que uma importante atenuação da contaminação ocorre no trecho de 3 km situado a jusante da foz do arroio Saldanha, no qual a ocupação humana próxima às margens é muito pequena.

Os pontos localizados no Iguazu estão distribuídos em uma área que começa a montante do Barigüi e vai até a cidade de União da Vitória. O ponto do rio Iguazu situado mais a montante (M Igu) apresenta um nível de contaminação muito semelhante ao rio Barigüi. De fato, na tabela 18 constata-se que a concentração mínima neste ponto foi de 1,87 $\mu\text{g/g}$ (primeira campanha, a mais chuvosa) e a máxima foi de 71,4 $\mu\text{g/g}$ (segunda campanha, a mais seca) (Tab. 19). Passando para o ponto seguinte (M Igu P3), que sofre a influência da área urbana de Fazenda Rio Grande, observa-se no gráfico que o panorama não se altera na segunda campanha (seca) e na terceira campanha (condições intermediárias), com 29,9 $\mu\text{g/g}$ e 45,1 $\mu\text{g/g}$, respectivamente, mas muda completamente na primeira campanha (a mais chuvosa), quando a concentração de coprostanol subiu para 249,63 $\mu\text{g/g}$, um dos valores mais altos detectados no presente estudo. Dadas as características da localidade (área urbana, de casas com quintais onde existem hortas adubadas e são criados animais, como galinha, coelho, porco e até cavalo) o aumento de concentração em época chuvosa – na qual supostamente deveriam ser obtidas concentrações mais baixas – provavelmente, relaciona-se à lavagem do solo pela água pluvial.

No ponto Pad 2, os resultados de coprostanol mudam muito. Neste ponto, o rio Iguazu já recebeu a contribuição de contaminantes provenientes da cidade de Araucária. A maior concentração de coprostanol é a registrada na campanha seca (329,8 $\mu\text{g/g}$), mas a registrada na campanha chuvosa também é alta (229,25 $\mu\text{g/g}$).

Do ponto Pad 2 até o Gal L (ambos incluídos) constata-se um comportamento “padrão” do coprostanol que só é modificado em locais com características particulares (pequenos canais, proximidade de ilhas, áreas inundadas, areeiras e etc.), os quais foram selecionados para coleta de amostras para análise de hidrocarbonetos justamente para investigar a existência de desvios de comportamento em relação ao leito principal. Observa-se no gráfico (Fig. 10) que o trecho é caracterizado por (1) pontos que, em sua maioria, apresentam maior concentração de coprostanol na campanha seca, (2) por um aumento geral na concentração de coprostanol, especialmente na campanha seca. Se considerados apenas os pontos no leito principal (Pad 2, Pad 1, Igu P3B, Guaj QG, Pad 5, Guaj e Gal L MD) este trecho apresenta os valores médios de 246,08 $\mu\text{g/g}$ (campanha seca), 101,51 $\mu\text{g/g}$ (campanha chuvosa) e 91,03 $\mu\text{g/g}$ (campanha intermediária). Estes valores podem ser considerados como valores típicos (para as respectivas condições meteorológicas) que refletem o nível de

contaminação deste trecho sob influência da cidade de Araucária. Os desvios de comportamento apresentados por pontos como Pad 6, Guaj MD, Gal L Ilha e Gal L ilustram bem como estes pontos representam locais de acúmulo de sedimentos contaminados apenas nas épocas de cheia. O ponto Gal L (situado no leito principal) talvez represente um caso distinto, no qual o fator preponderante seria a distância, não a movimentação lateral ou vertical. Neste sentido, é possível que sedimentos ainda contaminados só possam lá chegar em épocas de maior vazão. Esta hipótese só pode ser comprovada por amostragem adicional para jusante, a fim de verificar até onde pode chegar o colesterol misturado ao sedimento, antes de ser diluído pelo acúmulo de outros sedimentos não contaminados por esgoto.

A amostra coletada em União da Vitória (distante 200km de Araucária) em local de área urbana mostra o Iguazu sem contaminação fecal em seus sedimentos.

3.5.2. Relações entre Coprostanol e Carbono Orgânico

Os rios Barigüi e Iguazu apresentam comportamentos muito distintos quanto ao conteúdo de COT (Tab. 18, 19 e 20) encontrados nos sedimentos. No rio Iguazu, os valores médios de COT da primeira campanha (28.570,93 $\mu\text{g/g}$), a mais chuvosa, e da segunda campanha (27.577,07 $\mu\text{g/g}$), a mais seca, não diferem muito e no conjunto são de 3 a 5 vezes maiores do que os valores encontrados no rio Barigüi, onde a média (5.191 $\mu\text{g/g}$) da campanha chuvosa (primeira), é menor do que a média (8.903,25 $\mu\text{g/g}$) da campanha mais seca (segunda).

As relações entre os conteúdos de coprostanol e de COT nos sedimentos são dúbias. Na campanha chuvosa (Fig. 11 A), observa-se que 7 amostras do canal principal do rio Iguazu apresentam uma correlação excelente entre coprostanol e COT. As amostras que ficam fora desta correlação são, portanto, principalmente amostras de canais secundários do rio Iguazu e, mais especialmente, as amostras do rio Barigüi, as quais, em relação às do rio Iguazu, além de se situarem fora da correlação, apresentam valores bem mais baixos, tanto de COT quanto de coprostanol. Esta distribuição dos resultados pode ser interpretada no sentido de que, em época chuvosa, o aporte de esgotos é um dos fatores principais para a definição do teor de carbono orgânico sedimentar do canal principal do rio Iguazu, enquanto que o teor de carbônico orgânico sedimentar dos canais secundários teria uma relativamente importante

contribuição adicional de outras fontes, como, por exemplo, o aporte de vegetação e/ou produção primária *in situ*.

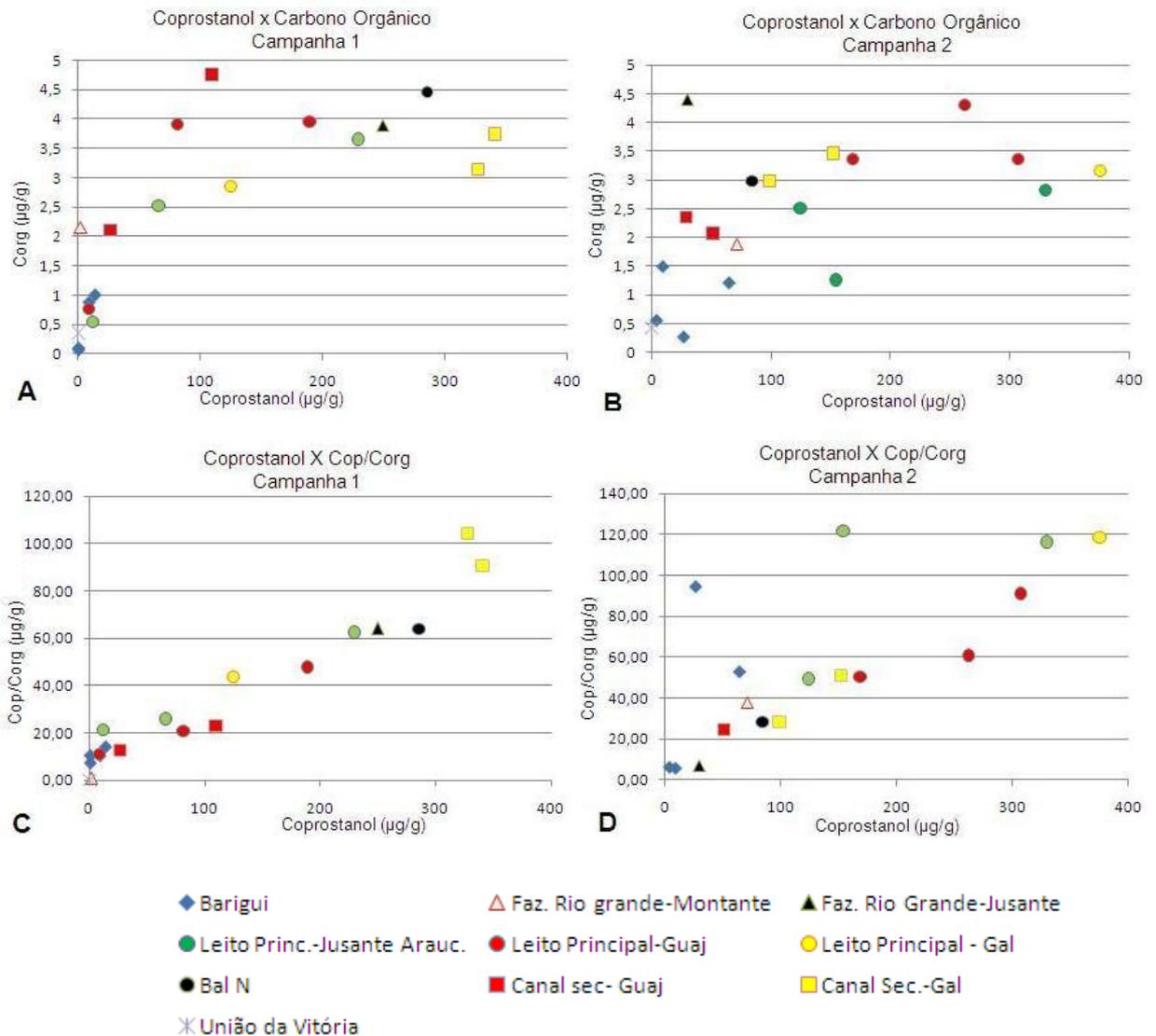


Figura 11. A – Diagrama de correlação Coprostanol vs Carbono Orgânico na Campanha 1 (chuvosa). B – Diagrama de correlação Coprostanol vs Carbono Orgânico na Campanha 2 (seca). C – Diagrama de correlação Coprostanol vs Coprostanol/COT na Campanha 1. D – Diagrama de correlação Coprostanol vs Coprostanol/COT na Campanha 2.

Na segunda campanha (Fig. 11B), mais seca, constata-se que ainda existe uma correlação entre COT e coprostanol, mas ela agora é apenas razoável. Ao invés da reta bem definida observada no gráfico anterior (Fig. 11A), o conjunto de amostras, com uma única exceção (M Igu E3 – primeira amostra a jusante de Fazenda Rio Grande), se distribui dentro de uma faixa com limites relativamente bem definidos. No caso do rio Iguaçu, amostras de canais secundários e do canal principal distribuem-se indistintamente dentro da faixa. Já as amostras do rio Barigüi formam um grupo. Comparativamente às amostras do rio Iguaçu as amostras do grupo apresentam concentrações bem menores tanto de COT quanto de coprostanol. Comparativamente às amostras do próprio rio Barigüi na campanha chuvosa, elas apresentam maiores concentrações de COT e de coprostanol, sendo que, proporcionalmente, este último parâmetro aumenta bem mais do que o primeiro.

Em síntese, no caso do rio Iguaçu, o teor de carbono orgânico sedimentar no canal principal seria definido principalmente pelo aporte de esgotos apenas na época de cheia. Os teores de carbono orgânico canal do principal (na seca) e dos canais secundários (em qualquer época) sofrem influência de outras fontes.

Os valores de concentração de coprostanol normalizados em relação ao COT são apresentados na tabela 21. Os valores normalizados apresentam uma distribuição geral dentro do mesmo padrão do coprostanol e ainda reforçam algumas das observações acima apresentadas, como, por exemplo:

- 1) A forte contaminação do rio Barigüi no seu ponto mais a montante (M Bar) onde a razão Cop/COT obtida na campanha seca foi de 94,74.
- 2) O grande aporte de esteróis relacionado à Fazenda Rio Grande na campanha chuvosa, com a razão Cop/COT passando de 0,86 (M Igu) para 64,22 (M Igu E3).
- 3) A contaminação relacionada à cidade de Araucária a partir do ponto Pad 2, notada mais especialmente na campanha seca, com o aumento na razão Cop/COT, que passa de 6,79 no ponto M Igu E3 para 116,45 no ponto Pad 2.
- 4) Destacam-se ainda mais as diferenças entre canal principal, com razões maiores, e canais secundários, com razões menores.

Tabela 21. Valores de concentração de coprostanol normalizados em relação ao COT.

CAMPANHA 1																			
Pontos	M Bar	M Bar E1	PO av	Bar P2	M Igu	M Igu E3	PAD-2	PAD-1	Igu P3B	Guaj QG	PAD-5	PAD-6	Guaj	Guaj MD	Gal L MD	Gal L Ilha	Gal L	Bal N	U-VIT
Cop/Corg	0,001	0,0014	0,000735	0,00104	0,00009	0,00642	0,00626	0,00213	0,00260	0,00208	0,00111	0,00230	0,00478	0,00125	0,00436	0,01044	0,00910	0,00640	0,00001
CAMPANHA 2																			
Pontos	M Bar	M Bar E1	PO av	Bar P2	M Igu	M Igu E3	PAD-2	PAD-1	Igu P3B	Guaj QG	PAD-5	PAD-6	Guaj	Guaj MD	Gal L MD	Gal L Ilha	Gal L	Bal N	U-VIT
Cop/Corg	0,0095	0,0006	0,0053	0,0007	0,0038	0,0007	0,0116	0,0050	0,0122	0,0050	0,0061	0,0025	0,0091	0,0012	0,0119	28,5900	51,0000	28,2400	
CAMPANHA 3																			
Pontos	M Bar	M Bar E1	PO av	Bar P2	M Igu	M Igu E3	PAD-2	PAD-1	Igu P3B	Guaj QG	PAD-5	PAD-6	Guaj	Guaj MD	Gal L MD	Gal L Ilha	Gal L	Bal N	U-VIT
Cop/Corg	59,6	20,27	19,65	15,43	5,5	44,12	6,5	5,19	119,65	5,9	6,4	47,13	91,77	90,51	44,14	50	0,78	34,5	

O diagrama de correlação Coprostanol vs Coprostanol/COT mostra que a relação entre os dois parâmetros na campanha chuvosa (Fig. 11C) é muito próxima da ideal e que, nesta campanha, as amostras do canal secundário de General Lúcio são as mais contaminadas. O mesmo diagrama para a campanha seca (Fig. 11D) mostra que, nestas condições, algumas amostras estão posicionadas fora da correlação ideal, apresentando concentrações de Coprostanol acima do esperado para os seus respectivos conteúdos de COT.

Portanto, na compreensão da distribuição de coprostanol nas amostras estudadas, é necessário considerar, também, processos locais. Estes poderiam ser ligados ao transporte ou a processos diagenéticos responsáveis pela alteração da proporção de coprostanol na composição do carbono orgânico sedimentar total. No primeiro caso deve se enquadrar o elevado valor da razão Cop/Corg apresentado pela amostra Gal Ilha (canal secundário em General Lúcio) na estação chuvosa, o que corrobora a idéia de que os canais secundários e meandros abandonados só seriam mais contaminados em épocas de cheia. No ponto Pad 6, a concentração de Corg (4,75%; Tab. 18) é alta, mas de origem essencialmente natural (autóctona e/ou alóctona), como indicaria a baixa razão Cop/Corg (Tab. 21). Na campanha seca, os locais com maior contribuição de esgotos para o total de carbono orgânico sedimentar são os pontos Igu P3B, Gal L MD e Pad2 devido à alta razão Cop/Corg.

3.5.3. Coprostanona, Colesterol, Colestanol e Colestanona

Quanto aos demais esteróis, o rio Barigüi apresenta as seguintes concentrações médias na campanha chuvosa (primeira campanha): Coprostanona (1,53 µg/g), Colesterol (6,32 µg/g) e Colestanol (1,90 µg/g). A Colestanona não foi detectada. As concentrações médias na campanha seca são: Coprostanona (4,67 µg/g), Colesterol (9,02 µg/g), Colestanol (4,15 µg/g) e Colestanona (0,42 µg/g).

As concentrações destes esteróis encontradas na amostra M Igu (rio Iguaçu a montante de fazenda Rio Grande) são perfeitamente compatíveis com as do rio Barigüi. Entretanto, no ponto M Igu E3, a jusante de Fazenda Rio Grande, as concentrações de cada um destes esteróis aumentam substancialmente. Assim, constata-se que, na campanha chuvosa, o aporte de esteróis no rio Iguaçu relacionado à área de Fazenda Rio Grande é marcado também pelo aumento nas concentrações de Coprostanona, Colesterol e Colestanona (Tab. 18), que passam de, respectivamente, 3,26µg/g, 2,25µg/g e 6,93µg/g (no ponto M Igu) para 11,6 µg/g, 81,85

$\mu\text{g/g}$ e $49,99 \mu\text{g/g}$ (no ponto M Igu E3). Na campanha seca (segunda campanha), apenas a concentração de Colesterol aumenta do ponto M Igu ($2,3\mu\text{g/g}$) para o M Igu E3 ($14,6\mu\text{g/g}$). Apesar do aumento da ordem de 6 vezes, o valor $14,6 \mu\text{g/g}$ é baixo se comparado com as concentrações a jusante (Tab. 19).

O aporte de esteróis relacionado à cidade de Araucária, indicado pelo aumento de Coprostanol na campanha seca, também é marcado, nesta mesma campanha, pelo forte aumento nas concentrações de Coprostanona, Colesterol, Colestanol e Colestanona. As concentrações passam de, respectivamente, $6,3\mu\text{g/g}$, $14,6\mu\text{g/g}$, $5,2\mu\text{g/g}$ e $0,5\mu\text{g/g}$ (no ponto M Igu E3) para $64,2\mu\text{g/g}$, $58,8\mu\text{g/g}$, $66,2\mu\text{g/g}$ e $6,5 \mu\text{g/g}$ (no ponto Pad 2). Adicionalmente, observa-se que, na campanha chuvosa, não ocorre Colestanona nos sedimentos a montante de Araucária.

Coprostanol e Coprostanona apresentam excelentes correlações tanto na campanha chuvosa (Fig. 12A) como na seca (Fig. 12B), sendo este um resultado esperado, tendo em vista que ambos são esteróis de origem fecal. A única exceção é dada pela amostra M Igu E3, na campanha chuvosa, justamente a amostra coletada no primeiro ponto do rio Iguaçu a jusante de fazenda Rio Grande.

Quanto às relações entre Coprostanol e Colesterol, observa-se (Fig. 12C) que as amostras coletadas na campanha chuvosa dividem-se em 2 grupos. Um primeiro grupo apresenta forte correlação entre os dois esteróis e um segundo grupo, sem correlação, mas que pode ser caracterizado pelas baixas concentrações de Colesterol. As amostras do canal secundário de General Lúcio destacam-se neste último grupo por apresentarem alta concentração de Coprostanol e baixíssima concentração de Colesterol. Na campanha seca (Fig. 12D), não se caracteriza nenhum tipo de padrão nas relações entre os dois compostos. Duas explicações podem ser aventadas para explicar a baixa correlação entre Coprostanol e Colesterol. Uma poderia ser a degradação do Colesterol. A outra é que parte do Colesterol associado aos sedimentos provenha de uma fonte diferente da fonte de Coprostanol.

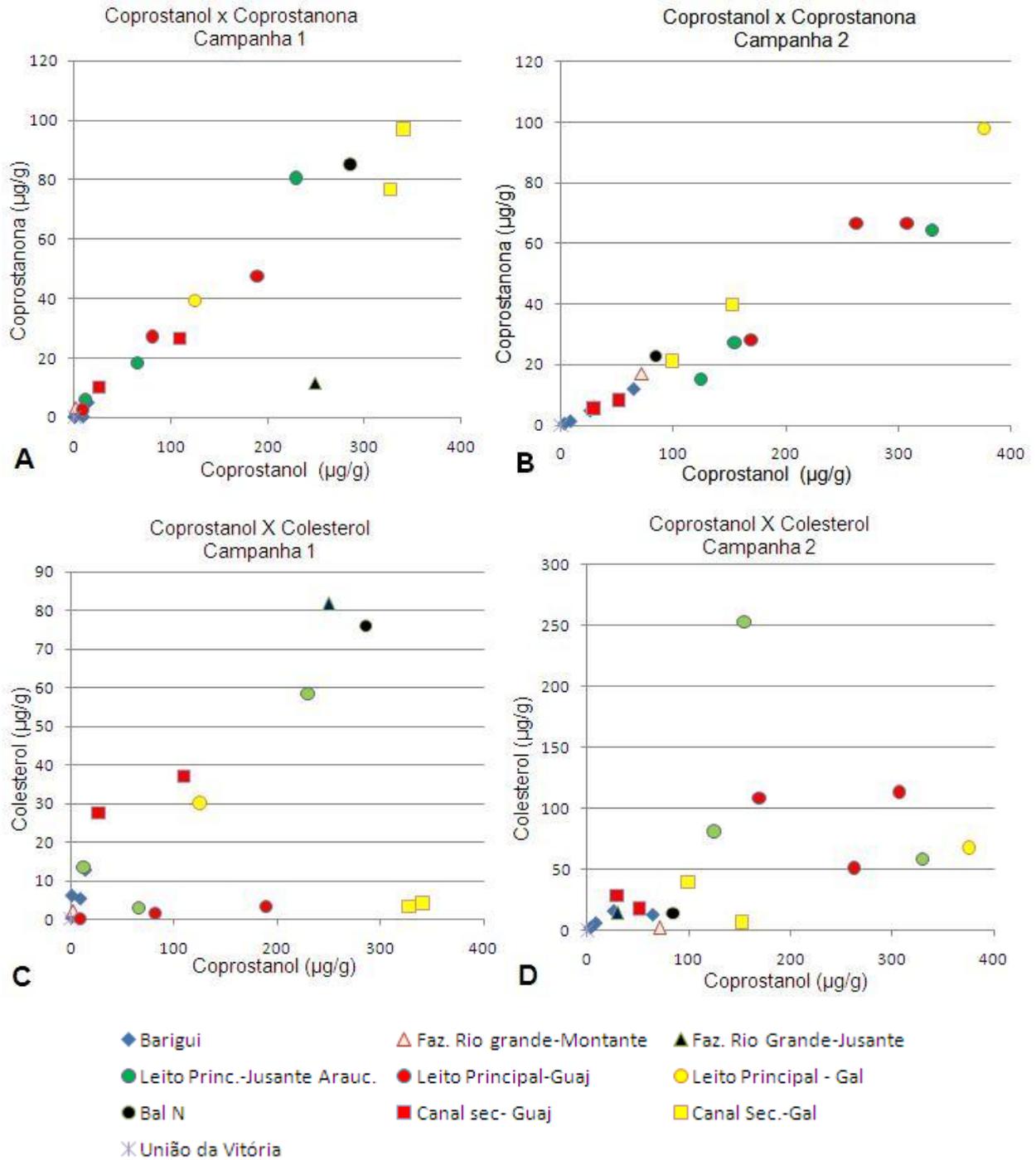


Figura 12. A – Diagrama de correlação Coprostanol vs Coprostanona na Campanha 1 (chuvosa). B – Diagrama de correlação Coprostanol vs Coprostanona na Campanha 2 (seca). C – Diagrama de correlação Coprostanol vs Colesterol na Campanha 1. D – Diagrama de correlação Coprostanol vs Colesterol na Campanha 2.

Na campanha chuvosa (primeira campanha), as relações entre Coprostanol e Colestanol (Fig. 13A) são muito semelhantes às relações observadas entre o Coprostanol e o Colesterol (Fig. 12C), sendo também caracterizada por uma distribuição das amostras em 2 grupos, um com boa correlação e outro sem correlação nenhuma, sendo este último caracterizado pelas baixas concentrações de colestanol (Fig. 13A). Já na estação seca, observa-se uma boa correlação entre o Coprostanol e o Colestanol (Fig. 13B) que não era observada na estação chuvosa (Fig. 13A). Estes resultados levaram a testar a correlação entre Colesterol e Colestanol, inclusive porque este último pode se formar a partir do primeiro, mas não se observou nenhuma relação entre os dois compostos. Coprostanol e Colestanona apresentam uma razoável correlação positiva na estação chuvosa (Fig. 13C) e nenhuma relação clara na estação seca (Fig. 13D).

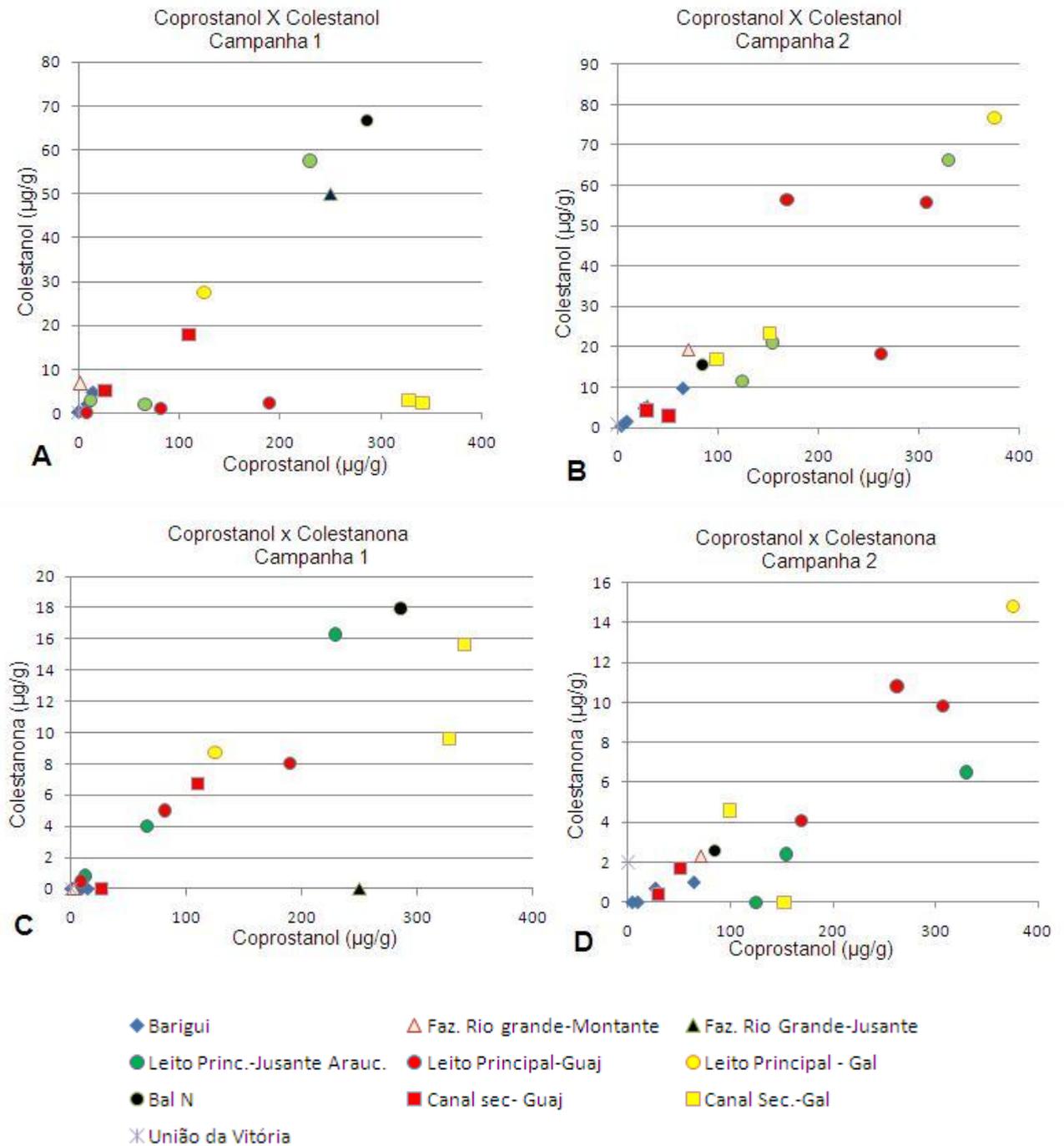


Figura 13. A – Diagrama de correlação Coprostanol vs Colestanol na Campanha 1 (chuvosa). B – Diagrama de correlação Coprostanol vs Colestanol na Campanha 2 (seca). C – Diagrama de correlação Coprostanol vs Colestanona na Campanha 1. D – Diagrama de correlação Coprostanol vs Colestanona na Campanha 2.

3.5.4. Comparação com outros Locais

Na literatura constata-se que praticamente a totalidade dos estudos ambientais baseados em esteróis em sedimento foi realizada em estuários e baías. Uma das raras exceções é rio Barigui no qual, além do presente trabalho, foi realizado o estudo de Froehner *et al.* (2009), com amostras coletadas neste rio em seu trecho dentro de Curitiba (cerca de 10km a montante do presente caso), em uma única campanha, realizada em abril de 2007 (ou seja, entre as nossas campanhas 1 e 2).

As concentrações de Coprostanol encontradas pelos autores acima referidos nos 6 pontos (de montante para jusante) foram: 0,25µg/g, 9,71µg/g, 42,6µg/g, 14,2µg/g, 2,72µg/g e 196µg/g. Não se observa tendência de aumento da concentração de montante para jusante, de modo que, este último valor, o maior de todos, deve refletir mais provavelmente uma condição local e não uma concentração de Coprostanol típica para o sedimento deste rio, após ter recebido toda a carga de esgotos de Curitiba. As concentrações de Coprostanol no sedimento do rio Barigui na área do presente estudo, nas campanhas 1 e 2 (Tab. 18 e 19), distribuem-se entre 0,73µg/g e 64,73µg/g. Ou seja, excetuando-se o valor de 196µg/g, os dois estudos obtiveram concentrações de Coprostanol bastante semelhantes no sedimento do rio Barigui.

A tabela 22 apresenta valores de coprostanol encontrados em outras áreas onde ocorre contaminação fecal. Todos estes estudos foram efetuados em áreas de estuários e baías.

Tabela 22. Concentração de Coprostanol em sedimentos de diferentes regiões do mundo.

Localização	Camada do Sedimento (cm)	Tipo de ambiente	Faixa de Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)
BRASIL			
Rio Barigui, PR (este estudo)	0-2	Rio	0,73 - 102,3
Rio Iguaçu, PR (este estudo)	0-2	Rio	1,7 - 375,5
Mundaú/Manguaba, AL	0-2	Estuarino-lagunar	0,15 - 5,65
Rio Capibaribe, PE	0-3	Estuarino	0,52 - 7,31
Florianópolis, SC	0-2	Lagunar	nd - 2,88
Lagoa dos Patos, RS	0-2	Lagunar	nd-0,92
Baía de Ubatuba, SP	0-3	Costeiro	nd-0,27
Baía de Santos, SP	ni	Costeiro	nd-8,51
Baía da Guanabara, RJ	0-3	Costeiro	0,33-40,00
Baía de Sepetiba, RJ	0-2	Baía semifechada	0,01-0,42
OUTRAS REGIÕES			
Nova Iorque, EUA	0-2	Costeiro	0,56-5,2
Bacia Santa Monica, EUA	0-2	Costeiro	0,50 - 5,10
Baía Narragansett, EUA	ni	Costeiro	0,13 - 39,30
Baía de Havana, Cuba	0-3	Costeiro	0,41 - 1,10
Barcelona, Espanha	0-3	Costeiro	1,00 - 390
Lagoa de Veneza, Itália	ni	Lagunar	0,03 - 4,86
Costa sudoeste, Taiwan	0-4	Costeiro	nd - 0,82
Estuário Bilbao, Espanha	0-0,5	Estuarino	2,20 - 293
Baía de São Vicente, Chile	0-2	Costeiro	nd - 7,30
Malásia e Vietnã	0-5	Costeiro	0,04 - 4,5
Baía de Moreton, Austrália	0-9	Baía semifechada	nd - 1,40
Estação Davis, Austrália	ni	Antártica	1,28
Estação Ferraz, Brasil	ni	Antártica	0,12 - 6,14
Estação Roterá	ni	Antártica	0,85

ni= não informado; nd= não detectado

A faixa de concentração de coprostanol no rio Barigüi (consideradas as 3 campanhas) é de 0,73 $\mu\text{g/g}$ a 102,3 $\mu\text{g/g}$. A do rio Iguaçu é de 1,7 $\mu\text{g/g}$ a 375,5 $\mu\text{g/g}$. O valor máximo encontrado no rio Iguaçu é superado apenas pelo valor máximo de Barcelona (Tab. 22) e é quase 10 vezes maior do que o valor máximo encontrado na baía de Guanabara. Tem-se, portanto, nos dois rios estudados, valores de Coprostanol excessivamente altos, compatíveis com as maiores concentrações registradas na literatura (Tab. 22) em ambientes onde certamente diversos fatores facilitam muito mais do que no caso dos rios estudados, a acumulação de sedimentos com Coprostanol.

Conforme Carreira *et al.* (2004), não há registro na literatura de uma concentração de Coprostanol estabelecida para definir o grau de contaminação fecal. Acredita-se que

sedimentos não contaminados teriam níveis não-detectáveis de Coprostanol, mas alguns autores encontraram este composto em áreas não contaminadas por esgoto. A origem do Coprostanol nestes ambientes seria a produção microbiana *in situ*, a partir do Colesterol. Considerando a ocorrência de biodegradação *in situ* e a predominância em esgotos do isômero 5β dos estanois, Grimalt *et al.* (1990) propuseram que a razão $[5\beta/(5\alpha+5\beta)$ estanona], poderia servir de critério qualitativo da produção fecal. Razões acima de 0,7 foram consideradas típicas de sedimentos altamente contaminados por esgoto, enquanto que a ausência deste tipo de contaminação seria caracterizada por razões abaixo de 0,3. Ainda conforme Carreira *et al.* (*op. cit.*), a razão $[5\beta/(5\alpha+5\beta)$ estanona], ou seja, a relação entre coprostanona (origem fecal) e colestanona (origem diagenética), não seria afetada por aportes biogênicos para o sedimento, constituindo-se em um índice complementar na avaliação quantitativa da contaminação fecal. No quadro 5 são sintetizados algumas razões utilizadas para avaliação quantitativa da contaminação fecal.

Quadro 5. Razões utilizadas para avaliação quantitativa da contaminação fecal.

Razão	Abreviação	Nível de Contaminação	Referência
1-Coprostanol/Colesterol	Cop/colesterol	>0,2 - Contaminado >1,0 - Altamente contaminado	Takada et al. (1994)
2-Coprostanol/(coprostanol+colestanol)	$5\beta/(5\alpha+5\beta)$ estanol	<0,3 - Não contaminado >0,7 - Altamente contaminado	Grimalt et al. (1990)
3-Coprostanona/(coprostanona+colestanona)	$5\beta/(5\alpha+5\beta)$ estanona	<0,3 - Não contaminado >0,7 - Altamente contaminado	Grimalt et al. (1990)

Os valores encontrados nos 18 pontos dos rios Barigüi e Iguazu (excluindo União da Vitória) são:

- Campanha chuvosa - $[5\beta/(5\alpha+5\beta)$ estanol] > 0,7 em 16 casos;
- Campanha chuvosa - $[5\beta/(5\alpha+5\beta)$ estanona] > 0,7 em 18 casos;
- Campanha seca - $[5\beta/(5\alpha+5\beta)$ estanol] > 0,7 em 18 casos;
- Campanha seca - $[5\beta/(5\alpha+5\beta)$ estanona] > 0,7 em 18 casos

Na realidade, na campanha seca, os valores são superiores a 0,8 em 17 dos 18 casos e superiores a 0,9 na metade deles. Os valores da razão coprostanol/colesterol variam até o

valor máximo de 98,66, sendo que valores superiores a 1 já indicariam alta contaminação conforme Takada *et al.* (1994). Ou seja, uma alta contaminação fecal ocorre de forma generalizada nos rios estudados, desde montante da área até Balsa Nova. A contaminação é maior no rio Iguaçu do que no Barigüi.

Em União da Vitória, o rio Iguaçu não apresenta contaminação fecal.

4. SÍNTESE DOS RESULTADOS E INTERPRETAÇÕES

Em julho de 2000, o maior vazamento de petróleo (4.000.000 litros) em área continental ocorrido no Brasil afetou catastróficamente os rios Barigüi e Iguçu. Os trabalhos efetuados na fase de contingência revelaram dois aspectos não esperados nestes rios paranaenses: (1) a água superficial a montante do acidente apresentava concentrações de hidrocarbonetos muito acima dos padrões de qualidade ambiental e (2) um nível altíssimo de poluição relacionada a esgotos urbanos. Somente alguns anos depois do acidente, os entendimentos entre a Petrobrás e o órgão ambiental do Paraná criaram as condições para que fosse efetuado o presente trabalho. Para este foram realizadas, em 2007 e 2008, 3 campanhas de amostragem/análise de sedimento e água. Os resultados de hidrocarbonetos foram integrados com dados anteriores, procurando-se caracterizar a evolução das condições ambientais dos rios e discernir entre contaminação recente e contaminação residual relacionada ao vazamento. As condições ambientais relativas aos esgotos urbanos foram investigadas através do estudo dos esteróis associados aos sedimentos dos rios.

4.1. Vazões dos rios e propriedades físico-químicas da água

O rio Barigüi possui na sua foz vazões de $14,874\text{m}^3/\text{s}$ na estação chuvosa (janeiro) e de $2,808\text{m}^3/\text{s}$ na estação seca (julho). Sua água tem natureza neutra a levemente ácida (o pH varia de 7 a 6,23), os valores de OD variam de $2,57\text{mg/L}$ a $4,9\text{mg/L}$, a condutividade elétrica varia de $0,215$ a $0,304\text{uS}$. O rio Iguçu, imediatamente a montante do rio Barigüi, apresenta vazões de $24,268\text{m}^3/\text{s}$ (cheia) e $9,348\text{m}^3/\text{s}$ (seca), ou seja, da ordem de cinco vezes maiores do que as medidas no rio Barigüi. O pH varia de $7,12$ a $5,7$, os valores de oxigênio dissolvido variam de $0,15\text{mg/L}$ (no M Igu E3) a $2,68\text{mg/L}$ (no Bal N), sendo de $6,79\text{mg/L}$ em União da Vitória (a a mais de 200km do local do vazamento), a condutividade elétrica varia de $0,074$ (União da Vitória) a $0,177\text{uS}$. Na grande maioria das estações de amostragem dos dois rios, a água enquadra-se na Classe 3 (CONAMA nº357).

4.2. Hidrocarbonetos na Água

Em julho de 2000, a água dos rios Barigüi e Iguaçu a montante de seus trechos afetados pelo vazamento apresentava concentrações de TPH (de 650µg/L a 8.123µg/L), de total HPA (até 360,5µg/L), de benzeno (até 7µg/L), tolueno (até 32µg/L), etilbenzeno (até 5,4µg/L) e xilenos (até 36µg/L). Trata-se, de fato, de valores muito altos para os padrões de qualidade ambiental. Por exemplo, o valor de intervenção para TPH na água é de 600µg/L, e conforme o CONAMA (nº 357), os valores de referência para benzeno e tolueno são de, respectivamente, 5 µg/L e 2µg/L.

No trecho afetado pelo vazamento, a água (amostrada fora das manchas de óleo puro sobrenadante) teve suas concentrações de TPH aumentadas na ordem de 20 vezes e de compostos BTEX e HPA na ordem de 100 vezes.

Em fevereiro de 2001, a água tanto a montante como a jusante já apresentava um panorama muito diferente. As concentrações de TPH (máxima de 378µg/L) e as de compostos BTEX e HPA se encontravam dentro dos padrões de qualidade ambiental. Certamente, a idéia de que os rios em questão passaram a ser sistematicamente monitorados depois do acidente (o que, na verdade, não ocorreu) inibiu indústrias e indivíduos que lançavam efluentes diretamente nos rios, acarretando que qualidade da água melhorasse muito. Mesmo assim, em pelo menos um ponto do rio Iguaçu, situado nas imediações de Guajuvira, ainda ocorria o aporte de efluentes com altas concentrações de hidrocarbonetos, como indicou a concentração de 213µg/L de benzeno no ponto Guaj.

Em 2007 e 2008, nas 3 campanhas deste trabalho, as concentrações de TPH na água dos rios investigados, foram, na quase totalidade das análises, inferiores a 30µg/L, tanto a montante quanto a jusante do acidente; o valor máximo verificado foi de 300 µg/L (Bar P1, campanha 3). Os HPA e BTEX não foram detectados (na quase totalidade das amostras) ou ocorreram com concentrações muito baixas, muito inferiores aos valores de referência. Não foi observada nenhuma evidência de aporte de hidrocarbonetos, por menor que seja a quantidade, para o rio Barigüi a partir do arroio Saldanha (área do Ponto Zero) ou de outras drenagens provenientes da REPAR.

As baixíssimas concentrações de hidrocarbonetos encontradas na água tornaram desnecessários os cálculos de balanço de massa previstos no projeto e para os quais foram realizadas as medições de vazão.

4.3. Hidrocarbonetos no Sedimento

Não se dispõe de dados químicos do sedimento na época do acidente e os dados fornecidos pela Petrobrás de uma amostragem efetuada em fevereiro de 2001 não são confiáveis. Conseqüentemente, os dados utilizados são apenas aqueles de nossas campanhas de 2007 e 2008.

Todas as amostras coletadas em todas as campanhas apresentaram resultados para os parâmetros TPH, HPA e BTEX dentro dos padrões de qualidade ambiental.

Todas as amostras de sedimento apresentam concentrações de TPH, que são em geral da ordem de 10 a 100 vezes menores do que o valor de referência considerado (5.000mg/kg, o valor de intervenção para solo; não existe valor de referência para sedimento), mas apresentam um padrão de distribuição espacial muito evidente que pode ser assim sintetizado (os valores fornecidas para exemplificar são os valores médios da segunda campanha):

- a) O sedimento do rio Barigüi é o que apresenta as menores concentrações de TPH (~51mg/kg); não há nenhuma evidência de que estas concentrações possam ser atribuídas ao acidente ou às atividades atuais da REPAR.
- b) No rio Iguaçu a montante da foz do rio Barigüi as concentrações de TPH (~91mg/kg) são um pouco maiores do que as deste último rio;
- c) As maiores concentrações, seja em valores absolutos (até 500mg/kg) ou pela média (233mg/kg), ocorrem sistematicamente no rio Iguaçu a jusante da foz do rio Barigüi.

Este padrão de distribuição foi interpretado como resultante da migração dos sedimentos contaminados pelo acidente no rio Barigüi nas proximidades do Ponto Zero, que atualmente, estariam no rio Iguaçu. A hipótese de tratar-se de contaminação atual relacionada à atividade areeira no rio Iguaçu a jusante da foz do Barigüi parece muito pouco provável, pois, no caso de um aporte “regular e atual” de contaminantes, seria de esperar a presença destes também na água e isto não ocorre.

Os compostos HPA predominantes no óleo derramado são os alquinaftalenos, alquifenantrenos e alquifluorenos que não foram detectados nos sedimentos do rio Barigüi, tanto a montante quanto a jusante do acidente. No rio Iguaçu, diversos destes compostos, como, por exemplo, o C4-Naftaleno, foram detectados a jusante da foz do rio Barigüi, mas

não o foram a montante deste local, especialmente na campanha realizada no período de seca (campanha 2). Nas 2 campanhas realizadas no período de cheia isto também ocorreu, mas para um número menor de compostos e pontos.

Assim, apesar das concentrações de HPA no sedimento serem muito baixas, trata-se de compostos com alta capacidade de permanecerem aderidos a partículas, de modo que sua distribuição nos rios ainda poderia ser influenciada pelo acidente. O padrão de distribuição encontrado corrobora e reforça muito a interpretação de que os sedimentos do rio Iguaçu portadores de hidrocarbonetos sejam, em sua maior parte, oriundos do rio Barigüi e foram contaminados neste rio à época do acidente. No rio Barigüi não há mais sedimento contaminado pelo acidente.

As razões diagnósticas de HPA, utilizadas na literatura para auxiliar na identificação e diferenciação de fontes destes compostos em amostras ambientais, foram calculadas para os sedimentos dos rios Barigüi e Iguaçu. Na grande maioria das amostras a indicação de fonte obtida foi de fonte mista. Subordinadamente, foram obtidas indicações de fonte pirolítica. De modo bem restrito foram obtidas indicações de fonte petrogênica, notadamente pela aplicação do índice pirolítico - $\Sigma(\text{Outros HPA 3-6 anéis})/\Sigma(5\text{séries HPA aquilados})$.

A predominância de indicações de fonte mista não permitiu nem comprovar nem descartar a hipótese de ligação direta dos hidrocarbonetos no sedimento do rio Iguaçu com o vazamento de petróleo ocorrido na REPAR. Mas suscitou duas perguntas. Quais seriam as indicações de fonte obtidas diretamente no óleo e se estas indicações seriam modificadas ou não após 7 anos em ambiente aquático?

Na aplicação das razões diagnósticas de HPA diretamente no óleo derramado no acidente constatou-se que os índices Fl/Pi , $Fl/(Fl+Pi)$ e $Fe+Na/(Fe+Na+C1Fe)$ não são aplicáveis a este óleo especificamente, pois fornecem valores que classificam a origem como pirolítica. Já o índice pirogênico - $\Sigma(\text{Outros HPA 3-6 anéis})/\Sigma(5\text{séries HPA aquilados})$ – e as razões Fe/An , $An/(An+Fe)$, $BaAn/C$ e $BaAn/(BaAn+C)$ forneceram valores de fonte petrogênica.

Para investigar as modificações das razões diagnósticas após 7 anos de permanência do óleo em ambiente aquático foi escolhido o Banhado 4, o qual foi fortemente afetado pelo vazamento da REPAR em 2000 e seguramente não recebeu nenhum outro aporte de hidrocarbonetos, o que, se tivesse ocorrido (inclusive por via aérea) poderia interferir nos resultados. Constatou-se que 3 das razões que haviam fornecido indicação de fonte petrogênica para o óleo derramado passaram a fornecer indicação de fonte pirolítica no óleo amostrado no Banhado 4. Nos casos das razões que utilizam os HPA alquilados só duas foram

passíveis de utilização: Fenantreno+Antraceno/(Fenantreno+ Antraceno+C1Fenantreno) e o índice pirogênico $\Sigma(\text{Outros HPA 3-6 anéis})/\Sigma(\text{5séries HPA aquilados})$. A primeira razão já havia se mostrado não confiável no óleo derramado por fornecer apenas indicação de fonte pirolítica. Já a segunda razão mais uma vez mostrou ser a mais confiável de todas as testadas, pois, além de ter fornecido indicação de fonte petrogênica no óleo derramado, manteve esta indicação em todas as amostras do Banhado 4, com uma única exceção. Portanto, o estudo mostra que aplicação das razões diagnósticas na investigação de fonte dos hidrocarbonetos associados a sedimentos é bastante problemática para um óleo com a composição do derramado no acidente de 2000. Por outro lado, as indicações de fonte pirolítica obtidas no sedimento dos rios estudados não podem ser vistas como argumento contra a interpretação de que os hidrocarbonetos presentes no sedimento dos rios Barigüi e Iguaçu sejam relacionados ao acidente da REPAR, pois o esperado é justamente que, decorridos 7 anos do vazamento, a maior parte das razões que indicam fonte petrogênica no óleo original passem a indicar fonte pirolítica no óleo aderido ao sedimento.

4.4. Esteróis

As concentrações de Coprostanol no sedimento do rio Barigüi são menores na campanha chuvosa (média de 6,22 $\mu\text{g/g}$) do que na campanha seca (25,97 $\mu\text{g/g}$). A média das 3 campanhas é 28,4 $\mu\text{g/g}$. A maior concentração de Coprostanol (102,3 $\mu\text{g/g}$) e a maior concentração média por ponto (46 $\mu\text{g/g}$) ocorrem a montante da REPAR. O ponto mais a jusante neste rio apresenta a menor concentração (0,73 $\mu\text{g/g}$) e a menor concentração média por ponto (23,03 $\mu\text{g/g}$), sugerindo uma atenuação da contaminação no trecho de 3 km, da foz do arroio Saldanha até o rio Iguaçu, no qual a ocupação humana próxima às margens é muito pequena.

O rio Iguaçu a montante da foz do rio Barigüi apresenta um nível de contaminação por esgotos muito semelhante ao deste último: concentração mínima de Coprostanol de 1,87 $\mu\text{g/g}$ na campanha mais chuvosa; máxima de 71,4 $\mu\text{g/g}$ na campanha mais seca. No primeiro ponto de amostragem (M Igu P3) que recebe a influência da área urbana de Fazenda Rio Grande, o panorama pouco se altera na segunda campanha (seca) e na campanha com condições intermediárias, mas muda completamente na campanha mais chuvosa, quando a concentração

de Coprostanol aumenta para 249,63 $\mu\text{g/g}$. Dadas as características da localidade - casas com quintais com hortas (certamente adubadas) e animais (galinha, coelho, porco e até cavalo) o aumento de concentração em época chuvosa – na qual supostamente deveriam ser obtidas concentrações mais baixas – provavelmente, relaciona-se à lavagem do solo pela água pluvial.

No ponto Pad 2, o rio Iguaçu já recebeu a contribuição do esgoto da cidade de Araucária, a qual é bem marcada pelas altas concentrações de Coprostanol: 329,8 $\mu\text{g/g}$ (campanha seca) e 229,25 $\mu\text{g/g}$ (campanha chuvosa). Daí até o ponto Gal L MD, constata-se um padrão: as maiores concentrações nos pontos no canal principal ocorrem na campanha seca, cuja média (para os 8 pontos no canal principal) é de 246,08 $\mu\text{g/g}$; na campanha chuvosa, a média cai para 101,51 $\mu\text{g/g}$. Neste mesmo trecho do rio, os pontos fora do canal principal mostram comportamento contrário, interpretado como relacionado ao acúmulo de sedimentos contaminados nestes locais ocorrer apenas nas épocas de cheia. A amostra coletada em União da Vitória (distante 200 km de Araucária) em local de área urbana mostra o Iguaçu sem contaminação fecal em seus sedimentos.

Os rios Barigüi e Iguaçu apresentam comportamentos muito distintos quanto ao conteúdo de COT encontrado nos sedimentos. No rio Iguaçu, o valor médio da campanha chuvosa e o da campanha seca (28.570,93 $\mu\text{g/g}$ e 27.577,07 $\mu\text{g/g}$, respectivamente) não diferem muito entre si, mas são de 3 a 5 vezes maiores do que os do rio Barigüi, onde a média da campanha chuvosa (5.191 $\mu\text{g/g}$) é menor do que a da campanha mais seca (8.903,25 $\mu\text{g/g}$). Na campanha chuvosa, 7 das 8 amostras do canal principal do rio Iguaçu apresentam uma correlação excelente entre Coprostanol e COT, ficando fora desta correlação as amostras de canais secundários do rio Iguaçu e as amostras do rio Barigüi. Na campanha seca, a correlação entre COT e coprostanol é apenas delineada e as amostras do rio Barigüi formam um grupo à parte, caracterizado por concentrações bem menores tanto de COT quanto de coprostanol. Mas, comparativamente às amostras do próprio rio Barigüi na campanha chuvosa, elas apresentam maiores concentrações de COT e de coprostanol, sendo que este último parâmetro aumenta proporcionalmente bem mais do que o primeiro. Estes resultados são interpretados no sentido de que o aporte de esgotos é o principal fator para a definição do teor de carbono orgânico sedimentar apenas no canal principal do rio Iguaçu nas épocas de cheia. Nos canais secundários deste rio (em qualquer época) e no rio Barigüi (também em qualquer época), o teor de carbônico orgânico sedimentar teria uma contribuição adicional relativamente importante de outras fontes, como, por exemplo, o aporte de vegetação e/ou produção primária *in situ*.

Os valores de coprostanol normalizado em relação ao COT reforçam as observações acima, como, por exemplo: (1) A forte contaminação do rio Barigüi no seu ponto mais a montante (M Bar), onde a razão Cop/COT obtida na campanha seca foi de 94,74. (2) O grande aporte de esteróis relacionado à Fazenda Rio Grande na campanha chuvosa, com a razão Cop/COT passando de 0,86 (M Igu) para 64,22 (M Igu E3). (3) A contaminação relacionada à cidade de Araucária a partir do ponto Pad 2, notada mais especialmente na campanha seca, com o aumento na razão Cop/COT, que passa de 6,79 no ponto M Igu E3 para 116,45 no ponto Pad 2. (4) Destacam-se ainda mais as diferenças entre canal principal (razões maiores) e canais secundários (razões menores).

Quanto aos demais esteróis, o rio Barigüi apresenta as seguintes concentrações médias na campanha chuvosa: Coprostanona (1,53 µg/g), Colesterol (6,32 µg/g) e Colestanol (1,90 µg/g); a Colestanona não foi detectada. As concentrações médias na campanha seca são: Coprostanona (4,67 µg/g), Colesterol (9,02 µg/g), Colestanol (4,15 µg/g) e Colestanona (0,42 µg/g). Na mesma campanha, as concentrações destes esteróis no ponto M Igu (rio Iguaçu a montante de fazenda Rio Grande) são similares. Entretanto, no ponto M Igu E3, a jusante de Fazenda Rio Grande, as concentrações de destes esteróis aumentam para 11,6 µg/g, 81,85 µg/g e 49,99 µg/g, respectivamente. Na campanha seca, apenas a concentração de Colesterol aumenta do ponto M Igu (2,3µg/g) para o M Igu E3 (14,6µg/g). Apesar do aumento da ordem de 6 vezes, o valor ainda é baixo comparado com os de jusante.

Coprostanol e Coprostanona apresentam excelentes correlações tanto na campanha chuvosa como na seca, sendo este um resultado esperado, tendo em vista que ambos são esteróis de origem fecal. Quanto às relações entre Coprostanol e Colesterol, observa-se que as amostras da campanha chuvosa dividem-se em 2 grupos. O primeiro grupo apresenta forte correlação entre os dois esteróis; o segundo grupo não apresenta nenhuma correlação e é caracterizado pelas baixas concentrações de Colesterol. As amostras do canal secundário de General Lúcio destacam-se neste último grupo por apresentarem alta concentração de Coprostanol e baixíssima concentração de Colesterol. Na campanha seca, não se observa nenhuma relação clara entre os dois compostos, o que pode ser explicado pela degradação do Colesterol e/ou por parte do Colesterol provir de uma fonte diferente da fonte de Coprostanol.

Na campanha chuvosa, as relações entre Coprostanol e Colestanol são muito semelhantes às observadas entre o Coprostanol e o Colesterol. Na estação seca, observa-se uma boa correlação entre o Coprostanol e o Colestanol. Entretanto, não se constatou nenhuma relação clara entre Colesterol e Colestanol. Coprostanol e Colestanona apresentam uma razoável correlação positiva na estação chuvosa e nenhuma relação clara na estação seca.

As concentrações de Coprostanol no sedimento do rio Barigüi encontradas neste trabalho são semelhantes às de Froehner *et al.* (2009) em trabalho realizado mais a montante, na cidade de Curitiba. A comparação dos nossos resultados com os de diversos estuários e baías compilados por Carrera *et al.* (2004) mostra que o valor máximo encontrado no rio Iguaçu é superado apenas pelo valor máximo de Barcelona e é quase 10 vezes maior do que o valor máximo encontrado na baía de Guanabara. Tem-se, portanto, nos dois rios estudados, valores de Coprostanol excessivamente altos, compatíveis com as maiores concentrações registradas na literatura em ambientes considerados altamente contaminados por esgoto e onde diversos fatores facilitariam, muito mais do que no caso dos rios estudados, a acumulação de sedimentos com Coprostanol.

Como a concentração de Coprostanol por si só não define o grau de contaminação fecal, foram calculadas algumas das razões utilizadas na literatura para quantificar a contaminação. A razão $[5\beta/(5\alpha+5\beta)$ estanol], proposta por Grimalt *et al.* (2009), é a mais utilizada e valores acima de 0,7 são considerados típicos de sedimentos altamente contaminados por esgoto, enquanto que a ausência deste tipo de contaminação seria caracterizada por razões abaixo de 0,3. Os valores encontrados nos 18 pontos dos rios Barigüi e Iguaçu (excluindo União da Vitória) são:

Campanha chuvosa	-	$[5\beta/(5\alpha+5\beta)$ estanol] > 0,7 em 16 casos;
Campanha chuvosa	-	$[5\beta/(5\alpha+5\beta)$ estanol] > 0,7 em 18 casos;
Campanha seca	-	$[5\beta/(5\alpha+5\beta)$ estanol] > 0,7 em 18 casos;
Campanha seca	-	$[5\beta/(5\alpha+5\beta)$ estanol] > 0,7 em 18 casos

Na campanha seca, os valores são superiores a 0,8 em 17 dos 18 casos e superiores a 0,9 na metade deles. Os valores da razão coprostanol/colesterol variam até o valor máximo de 98,66, sendo que valores superiores a 1 já indicariam alta contaminação conforme Takada *et al.* (1994). Ou seja, uma alta contaminação fecal ocorre de forma generalizada nos rios estudados, desde montante da área até Balsa Nova. A contaminação é bem maior no rio Iguaçu do que no rio Barigüi. Em União da Vitória, o rio Iguaçu não apresenta contaminação fecal.

5. CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho podem ser sintetizadas como segue.

1. Na água superficial dos rios Barigui e Iguaçu, os hidrocarbonetos não foram detectados ou ocorrem em concentrações muito inferiores aos valores de referência.
2. Não foi observada nenhuma evidência de aporte de hidrocarbonetos, por menor que seja a quantidade, para o rio Barigui a partir do arroio Saldanha (área do Ponto Zero) ou de outras drenagens provenientes da REPAR.
3. Todas as amostras de sedimento analisadas apresentaram resultados para os parâmetros TPH, HPA e BTEX dentro dos padrões de qualidade ambiental.
4. As maiores concentrações de TPH no sedimento ocorrem no rio Iguaçu a jusante da foz do rio Barigui. Alguns dos HPA presentes no óleo derramado em 2000 ocorrem apenas nestas amostras, sugerindo que estes sedimentos são provenientes do rio Barigui, foram contaminados à época do vazamento e tiveram suas concentrações de HPA fortemente reduzidas durante o transporte.
5. As razões diagnósticas de HPA não permitem estabelecer uma ligação direta dos hidrocarbonetos presentes nos sedimentos com o vazamento de petróleo ocorrido na REPAR; elas fornecem na grande maioria dos casos indicações de fonte pirogênica ou mista.
6. O estudo efetuado no Banhado 4 evidenciou que muitas das razões diagnósticas de HPA que indicavam fonte petrogênica no óleo original passaram a indicar, decorridos 7 anos do acidente, uma fonte pirolítica para o óleo aderido ao sedimento do banhado. O índice pirogênico $\Sigma(\text{Outros HPA 3-6 anéis})/\Sigma(\text{5séries HPA aquilados})$ destaca-se como a mais confiável de todas as razões testadas, por manter a indicação de fonte petrogênica.
7. As concentrações de Coprostanol no sedimento do rio Barigui são menores na estação chuvosa (média de 6,22 $\mu\text{g/g}$) do que na estação seca (25,97 $\mu\text{g/g}$). A maior concentração (102,3 $\mu\text{g/g}$) e a maior concentração média por ponto (46 $\mu\text{g/g}$) ocorrem a montante da REPAR.

8. O rio Iguaçu a montante da foz do rio Barigüi apresenta um nível de contaminação por esgotos muito semelhante ao deste último: concentração mínima de Coprostanol de 1,87 µg/g (estação chuvosa); máxima de 71,4 µg/g (estação seca).

9. A influência da localidade de Fazenda Rio Grande (249,63 µg/g de coprostanol) no rio Iguaçu só é notada na estação chuvosa e é atribuída à lavagem do solo pela água pluvial.

10. A influência de Araucária é marcada imediatamente a jusante desta por altas concentrações de Coprostanol (329,8 µg/g na estação seca e 229,25 µg/g na estação chuvosa). Daí até General Lúcio as maiores concentrações ocorrem no canal principal, na campanha seca (média de 246,08 µg/g); na campanha chuvosa, a média cai para 101,51 µg/g. Nos canais secundários observa-se comportamento contrário, relacionado ao acúmulo de sedimentos contaminados ocorrer apenas na época de cheia.

11. Os rios Barigüi e Iguaçu têm comportamentos distintos quanto ao COT no sedimento. No rio Iguaçu, os valores médios da estação chuvosa (28.570,93 µg/g) e o da seca (27.577,07 µg/g) são semelhantes; eles são 3 a 5 vezes maiores do que os do rio Barigüi (média da estação chuvosa de 5.191 µg/g e da seca de 8.903,25 µg/g).

12. As relações entre Coprostanol e COT indicam que o aporte de esgoto é o principal fator de definição do teor de carbono orgânico sedimentar apenas no canal principal do rio Iguaçu, na estação chuvosa. Nos canais secundários deste rio e no rio Barigüi, em qualquer estação, ocorre contribuição importante de outras fontes (vegetação e/ou produção primária *in situ*).

13. Na estação seca, o rio Barigüi apresenta as concentrações médias: Coprostanona (4,67 µg/g), Colesterol (9,02 µg/g), Colestanol (4,15 µg/g) e Colestanona (0,42 µg/g). Na estação chuvosa, as concentrações reduzem-se pela metade (e a Colestanona não foi detectada). A montante de Fazenda Rio Grande, o rio Iguaçu apresenta valores similares ao Barigüi; mas, sob influência desta localidade, na estação chuvosa, os valores aumentam para, respectivamente, 11,6 µg/g, 81,85 µg/g e 49,99 µg/g. Os aumentos são mínimos na estação seca, corroborando os resultados de coprostanol e a interpretação de lavagem do solo.

14 Coprostanol e Coprostanona apresentam forte correlação nas duas estações. A ausência de correlação entre Coprostanol e Colesterol na estação seca, nos dois rios, pode ser explicada pela degradação do Colesterol e/ou por parte deste provir de fonte diferente do Coprostanol.

15. Os dois rios estudados apresentam valores de Coprostanol excessivamente altos (especialmente pelo rio Iguaçu). O valor máximo neste rio é superado apenas por 1 caso mundial (Barcelona) e é 10 vezes maior do que o da baía de Guanabara. A aplicação das razões $[5\beta/(5\alpha+5\beta)]$ estanonona] e $[5\beta/(5\alpha+5\beta)]$ estanol] utilizadas para quantificação da contaminação fecal em amostras coletadas em 18 pontos fornece valores superiores a 7 (altamente contaminado) em 16 pontos na estação chuvosa e em todos os 18 pontos na estação seca.

16. Em União da Vitória, o rio Iguaçu não apresenta mais contaminação fecal.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; SORBE, J.C.; BURGEOT, T.; BELLOCQ, J. 1998a. Concentrations of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in various marine organisms in relation to those in sediments and to trophic level. **Marine Pollution Bulletin**, v. 36, n.12, p.951-960.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MCHON, Q.; GARRIGUES, P.; BURGEOT, T.; BELLOCQ, J. 1998b. Origin and bioavailability of PAH in Mediterranean Sea from mussel and sediment records. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 47, p. 77-90.

BLUMER, M.; YOUNGBLOOD, W.W. 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments. **Science**, v. 188, (4183), p. 53-55.

BOEHM, P.D.; FARRINGTON, J.W. 1984. Aspects of the polycyclic aromatic hydrocarbons geochemistry of the recent sediments in the Georges Bank region. **Environmental Science and Technology**, v. 18, p. 840-845.

BUDZINKI, H.; JONES, I; BELLOCQ, J.; PIÉRARD, C.; GARRIGUES, P. 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde Estuary. **Marine Chemistry**, v. 48, p. 85-97.

CARREIRA, R. S.; WAGENER, A. L. R.; READMAN, J. W. 2004. Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space–time variations. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 60, pp. 587-598.

CARREIRA, R.S.; RIBEIRO, P.V.; SILVA, C.E.M.; FARIAS, C.O. 2009. Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. **Quim. Nova** v. 32, pp. 1805-1822.

CETESB (2005). **Valores orientadores para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. Decisão da Diretoria nº 195-2005-E de 23 de novembro de 2005. http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf

COMEC/MINEROPAR, 1997. **Mapeamento Geológico – Geotécnico nas Folhas COMEC A100, A103, A093 (parcial)**. Convênio 04/95 – COMEC/MINEROPAR. Volume I. Curitiba, 1997.

CORDEIRO, L.G.; CARREIRA, R.S.; WAGENER, A.L.R. 2008. Geochemistry of fecal sterols in a contaminated estuary in South-eastern Brazil *Org. Geochem.* v. 39, pp. 1097-1013.

DIQUIM/SEQUOR, 2000. Laudos de análises efetuadas para REPAR/SUPER (SAST nº08.23.05.015).

FERNANDES, M.B.; SICRE, M.-A.; CARDOSO, J.N.; MACEDO, S.J. 1999. Sedimentary 4-desmethyl sterols and n-alkanols in an eutrophic urban estuary, Capiberibe River, Brazil. **The Science of the Total Environment**, V. 231, pp. 1-16.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F.; ERRERA, M.R. 2009. Assessment of fecal sterols in Barigui River sediments in Curitiba, Brazil. **Environmtal Monitoring and Assessment**, v. 157, pp. 591-600.

GARRIDES, P.; BUDZINSKI, H.; MANITZ, M.P.; WISE, S.A. 1995. Pyrolytic and Petrogenic inputs in recent sediments: a definitive signature through phenanthrene and chrysene compounds distribution. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 7, pp. 275-284.

GRIMALT, J. O.; FERNANDEZ, P.; BAYONA, J. M.; ALBAIGES, J. 1990. Assessment of faecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. **Environmental Science & Technology**, v. 24, pp. 357-363.

GSCHWEND, P.M.; HITES, R.A. 1981. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 45, pp. 2359-2367.

HIDROGEO PLUS, 2005. **Programa de Monitoramento Ambiental de Solo, Sedimento, Água Subterrânea e Água Superficial, REPAR – Paraná**. Especificação Técnica.

HINRICHS, Ruth. 2007. **Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente**. Apostila de aula da disciplina “Técnicas Analíticas”. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

HUANG, Q.; YU, Y.; Tang, C.; ZHANG, K.; CUI, J.; PENG, X. 2011. Occurrence and behavior of non-steroidal anti-inflammatory drugs and lipid regulators in wastewater and urban river water of the Pearl River Delta, South China. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, pp. 855-863.

INNOLAB DO BRASIL LTDA. (laudos.lilia@innolab.com.br). **Publicação eletrônica** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <lilialbarello@hotmail.com> em 23 mai. 2008.

ISOBE, K.O.; TARAO, M.; CHIEM, N.H.; MIN, L.Y.; TAKADA, H. 2004. Effect of environmental factors on the relationship between concentrations of coprostanol and fecal indicator bacteria in tropical (Mekong delta) and temperate (Tokyo) freshwaters. **Applied and Environmental Microbiology** v. 70, pp. 814-821.

KENNICUTT II, M.C. 1995. Gulf of Mexico offshore operations monitoring experiment, **Final Report. U.S. Department of the Interior Minerals Management Service**. Gulf of Mexico OCS Region, New Orleans, 700p.

LEEMING, R.; BALL, A.; ASHBOLT, N.; NICHOLS, P. 1996. Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters. **Water Research**. v. 30, pp. 2893-2900.

LIPATOU, E.; ALBAIGÉS, J. 1994. Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the northwestern mediterranean sea: comparison with the Rhone River input. **Marine Chemistry**, v. 46, p. 153-164.

MATER, L., ALEXANDRE, M.R., HANSEL, F.A., MADUREIRA, L.A.S., 2004. Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. **J. Brazilian Chemical Society**, v. 15, pp. 725-734.

MARTINS, C.C.; BRAUN, J.A.F.; SEYFFERT, B.H.; MACHADO, E.C.; FILLMANN, G. 2010. Anthropogenic organic matter inputs indicated by sedimentary fecal steroids in a large South American tropical estuary (Paranaguá estuarine system, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, pp. 2137-2143.

MARTINS, C.C., FILLMANN, G., MONTONE, R.C., 2007. Natural and anthropogenic sterols inputs in surface sediments of Patos Lagoon, Brazil. **J. Brazilian Chemical Society**, v. 18, pp. 106-115.

MARTINS, C.C.; FERREIRA, J.A.; TANIGUCHI, S.; MAHIQUES, M.M.; BÍCEGO, M.C.; MONTONE, R.C. 2008. Spatial distribution of sedimentary linear alkylbenzenes and faecal steroids of Santos Bay and adjoining continental shelf, SW Atlantic, Brazil: Origin and fate of sewage contamination in the shallow coastal environment. **Marine Pollution Bulletin**, 56, 1359-1363.

MENICONI, Maria de Fátima Guadalupe. 2007. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no Meio Ambiente: Diferenciação de Fontes em Sedimentos e Metabólitos em Bile de Peixes**. Tese de Doutorado-Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Centro de Ciências Exatas e da Terra. Natal, 2007.

MUDGE, S.M.; DUCE, C.E., 2005. Identifying the source, transport path and sinks of sewage derived organic matter. **Environmental Pollution**, p. 136, 209.

NAKADA, N.; KIRI, K.; SHINOHARA, H.; HARADA, A.; KURODA, K.; TAKIZAWA, S.; TAKADA, H. 2009. Evaluation of pharmaceuticals and personal care products as water-soluble molecular markers of sewage. **Environmental Science & Technology**, v. 42, pp. 6347-6353.

PAGE, D.S.; BOEHM, P.D.; DOUGLAS, G.S.; BENCE, A.E. 1995. Identification of hydrocarbon sources in the benthic sediments of Prince William Sound and the Gulf of Alaska following the Exxon Valdez oil spill. In: WELLS, PETER G., BUTLER, JAMES N., HUGHES, JANE S. **Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaskan Waters**. Ann Arbor, MI, EUA, ASTM Publication STP 1219, p.41-83.

PRAHL, F.G.; CARPENTER, R. 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-phase associations in Washington coastal sediment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 47, p.1013-23.

PRATT, C.; WARNKEN, J.; LEEMING, R.; ARTHUR, J.M.; GRICE, D.I. 2007. Detection of intermittent sewage pollution in a subtropical, oligotrophic, semi-enclosed embayment system using sterol signatures in sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 41, pp. 792-802.

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

REPAR/SMS, 2001. **Relatório de monitoramento dos rios Barigüi e Iguaçu e área do Arroio Saldanha, pós derrame de óleo ocorrido em 16 de julho de 2000**. Relatório interno preparado em março de 2001.

SAUER, T.C.; BOEHM, P.D. 1991. The use of defensible analytical chemical measurements for oil spill natural resources damage assessment. **Anais do International Oil spill Conference**, p. 363, Washington, DC, API.

SAUER, T.C.; UHLER, A.D. 1994-1995. Pollutant source identification and allocation: advances in hydrocarbon fingerprinting. **Remediation**, v. winter, p. 25-50.

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

SOCLO, H., 1986. Étude de la distribution des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sédiments marins récents, identification des sources [Ph. D. dissert.]. Bordeaux I Univ., Talence, France.

TAKADA, H.; EGANHOUSE, R.P. 1998. **Molecular markers of anthropogenic waste**, in: Meyers, R.A. (Ed.), Encyclopedia of Environmental.

WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S. 1999. Oil spill identification, **Journal of Chromatography A**, v. 843, p.369-411.

YOUNGBLOOD, W.W.; BLUMER, M. 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 39, p. 1303-1314.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; BREWER, R.; SYLVESTRE, S.; TUOMINEN, T.; SEKELA, M.; MITCHELL, R. H.; PATON, D. W.; FOWLER, B. R.; GRAY, C.; GOYETTE, D.; SULLIVAN, D. 2000. Assessment of Natural and Anthropogenic Hydrocarbon Inputs using PAHs as Tracers. The Fraser River Basin and Strait of Georgia 1987-1997, **Report DOE FRAP**, Environment Canada and Fisheries and Oceans Canada, Vancouver, BC, 128 p.

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

ANEXO A – TABELAS DE RESULTADOS DAS CAMPANHAS 2 E 3

Tabela 1. Concentrações de TPH, BTEX e 36 HPA, e parâmetros físico-químicos da água dos rios Barigüi e Iguaçú na Campanha de julho de 2007.

ÁGUA SUPERFICIAL CAMPANHA JULHO 2007																
PONTOS		ANÁLISES DE LABORATÓRIO									PARÂMETROS DE CAMPO					
		TPH (mg/L)	BTEX (µg/L)	36-HPA (µg/L)	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	COP (mg/L)	COD (mg/L)	COT (mg/L)	Eh (mV)	pH	OD (mg/L)	Cond. Elet. (uS)	Temp. (C°)	Vazão Q(m³/s)	
Rio Barigüi	Montante	M Bar	<0,03	<1,0	0,178	73	104	10	13	23	107	7,1	X	0,355	20	2,837
		M Bar E1	<0,03	<1,0	0,141	64	84	<1	34	34	-230	7,77	X	0,611	16,3	2,294
	Local e Jusante	PO av	<0,03	<1,0	0,128	67	97	5	19	24	-73	7,65	X	0,573	15,9	2,435
		Bar P1	<0,03	<1,0	0,186	28	54	3	24	27	40	7,23	X	0,469	15,3	2,804
		Bar P2	<0,1	<1,0	0,384	18	103	7	22	29	-71	7,25	4,34	0,535	12,6	2,808
Rio Iguaçú	Montante	M Igu	<0,1	<1,0	0,439	26	130	9	28	37	145	7	2,28	0,399	12	9,348
		M Igu E3	<0,1	<1,0	0,044	25	101	11	11	22	122	6,9	nd	0,38	12,2	11,854
	Jusante	U-Vit	<0,03	<1,0	<0,03	<5	46	2	3	5	206	7,25	4,7	0,104	13,3	
		Igu P3B	<0,1	<1,0	0,135	12	84	6	10	16	-31	6,9	5,18	0,294	14,2	16,320
		M Igu P4B *	0,5	<1,0	<0,03	15	68	7	8	15						
		Guaj	<0,1	<1,0	<0,03	9	38	3	11	14	105	6,7	2,79	0,269	15,3	18,975
		Gal L	<0,01	<1,0	0,218	9	49	4	7	11	-75	7,18	4,61	0,29	13,8	20,673
		Gal LB *	<0,1	<1,0	0,034	10	61	4	11	15						
Branços	Bal N	<0,1	<1,0	0,103	7	44	4	11	15	-117	7,09	4,89	0,278	13,6	23,465	
	Igu BT	<0,03	<1,0	<0,03												
		Guaj Br	<0,1		<0,03	10										

* duplicata da amostra acima

Tabela 2. Concentrações de HPA na água dos rios Barigüi e Iguaçú na Campanha de julho de 2007.

ANÁLISES DE LABORATÓRIO 36 HPA (µg/L)	ÁGUA SUPERFICIAL CAMPANHA JULHO 2007																CONAMA nº357 Classes I e II (µg/L)		PORTARIA nº 518 (µg/L)
	PONTOS																		
	Rio Barigüi					Rio Iguaçú									Branco				
	Montante		Jusante			Montante		Jusante							Branco de Transporte	Branco de Campo	A	B	
M BAR	M BAR EI	PO av	BAR-P1	BAR-P2	Migu	Migu-E3	U-VIT	IGU-P3B	MIGU P4B *	GUAJ	GAL-L	GAL-LB *	BAL N	IGU - BT	GUAJ-BR				
Naftaleno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,068	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
2-MetilNaftaleno	0,038	<0,030	<0,030	<0,030	0,068	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,069	<0,030	<0,030			
1-MetilNaftaleno	0,042	<0,030	0,042	0,049	0,071	0,035	<0,030	<0,030	0,033	<0,030	<0,030	0,036	<0,030	0,034	<0,030	<0,030			
C2-Naftalenos	0,050	0,034	0,056	0,047	0,086	0,056	<0,030	<0,030	0,036	<0,030	<0,030	0,066	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
C3-Naftalenos	0,048	0,039	<0,030	0,057	0,056	0,090	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,048	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
C4-Naftalenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,045	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
Acenaftaleno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
Acenafteno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
Fluoreno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
C1-Fluorenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
C2-Fluorenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
C3-Fluorenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,043	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
Dibenzotiofeno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
C1-Dibenzotiofenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
C2-Dibenzotiofenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
C3-Dibenzotiofenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
Fenantreno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
C1-Fenantrenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
C2-Fenantrenos	<0,030	0,038	0,03	0,033	0,044	0,098	<0,030	<0,030	0,035	<0,030	<0,030	<0,030	0,034	<0,030	<0,030	<0,030			
C3-Fenantrenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,059	0,072	0,044	<0,030	0,031	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
C4-Fenantrenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
Antraceno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
Fluoranteno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
Pireno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
C1-Pirenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
C2-Pirenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
Benzo(a)antraceno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,018	0,05	
Criseno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,018	0,05	
C1-Crisenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
C2-Crisenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
Benzo(b)fluoranteno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,018	0,05	
Benzo(k)fluoranteno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,018	0,05	
Benzo(a)pireno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,018	0,05	0,7
Perileno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			
Indeno(123-cd)pireno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,018	0,05	
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,018	0,05	
Benzo(ghi)perileno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030			

A: Padrões para corpos d'água onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo

B: Padrões para corpos d'água sem consumo

* duplicata da amostra anterior

Tabela 3. Concentrações de BTEX na água dos rios Barigüi e Iguaçu na Campanha de julho de 2007.

ÁGUA SUPERFICIAL CAMPANHA JULHO 2007																		
ANÁLISES DE LABORATÓRIO BTEX (µg/L)	PONTOS															CONAMA n° 357 (µg/L)	PORTARIA n° 518 (µg/L)	
	Rio Barigüi					Rio Iguaçu												Branco de Transporte
	Montante		Jusante			Montante		Jusante										
	M BAR	M BAR E1	PO av	BAR-P1	BAR-P2	Migu	Migu-E3	U-VIT	IGU-P3B	Migu- P4B *	GUAJ	GAL-L	GAL-LB *	BAL N	IGU-BT			
Benzeno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	5	5	
Tolueno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	2	170	
Etilbenzeno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<0,1	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	90	200	
m,p-Xilenos	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<0,1	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	300	300	
o-Xileno	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<0,1	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0				

* duplicata da amostra anterior

Tabela 4. Concentrações de TPH, total BTEX, 36 HPA e carbono total no sedimento dos rios Barigüi e Iguaçú na Campanha de julho de 2007.

SEDIMENTO CAMPANHA JULHO 2007						
PONTOS		PONTOS DE COLETA	Análises de laboratório (mg/kg)			
			TPH	BTEX	36-HPA	COT
Rio Barigüi	Montante	M Bar	41	<0,001	<0,010	2797
		M Bar E1	39	<0,001	<0,010	14978
	Local e Jusante	PO av	96	<0,001	<0,010	12173
		Bar P2	20	<0,001	0,111	5665
		Bar P1	60	<0,001	<0,010	14333
Rio Iguaçú	Montante	M Igu	116	<0,001	0,319	18746
		M Igu E3	97	<0,001	0,058	43985
	Jusante	U-VIT	44	<0,001	0,081	4269
		PAD-1	173	0,001	0,650	25145
		PAD-2	277	<0,001	0,529	28321
		PAD-5	207	<0,001	0,221	43022
		PAD-6	233	<0,001	0,255	20751
		Igu P3B	280	<0,001	0,135	12652
		Igu P4B *	243	<0,001	0,530	50245
		Guaj	235	0,003	0,793	33702
		Guaj QG	166	<0,001	0,856	33570
		Guaj MD	307	0,004	0,371	23506
		Gal L	97	<0,001	0,565	29816
		Gal LB *	119	0,001	0,457	31682
		Gal L MD	203	<0,001	0,307	31674
Gal L Ilha	172	<0,001	0,053	34651		
Bal N	99	<0,001	0,196	29846		

Tabela 5. Concentrações de HPA no sedimento dos rios Barigui e Iguçu na Campanha de julho de 2007.

SEDIMENTO CAMAPANHA JULHO 2007																									
ANÁLISES DE LABORATÓRIO 36 HPA (mg/kg)	PONTOS																				LISTA HOL (mg/kg)	CETES B (mg/kg)			
	Rio Barigui					Rio Iguçu																VP	VI		
	Montante		Local e Jusante			Montante					Jusante														
	M BAR	M BAR EI	PO av	BAR-P2	BAR-P1	Migu	Migu- E3	U VIT	PAD 1	PAD 2	PAD 5	PAD 6	IGU- P3B	IGU- P4B *	GUAJ	GUAJ- QG	GUAJ- MD	GAL-L	GAL LB*	GAL-L- MD				GAL-L- Ilha	BAL N
Naftaleno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,013	<0,010	<0,010	0,017	0,033	0,017	0,012	<0,010	0,013	0,027	0,027	0,022	0,018	0,025	0,017	<0,010	0,011		0,12	30
2-MetilNaftaleno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,010	<0,010	<0,010	0,015	0,018	0,012	0,011	<0,010	0,013	0,025	0,021	0,016	0,013	0,019	0,014	<0,010	<0,010			
1-MetilNaftaleno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,010	0,014	<0,010	<0,010	<0,010	0,011	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
C2-Naftalenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,016	<0,010	<0,010	0,021	0,031	0,012	0,011	0,010	0,020	0,031	0,024	0,018	0,015	0,017	0,015	<0,010	<0,010			
C3-Naftalenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,019	<0,010	<0,010	0,033	0,019	0,016	0,017	0,017	0,040	0,036	0,039	0,022	0,023	0,021	0,023	0,014	<0,010			
C4-Naftalenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,049	0,016	0,017	0,011	0,022	0,055	0,060	0,051	<0,010	0,040	0,034	0,013	<0,010	<0,010			
Acenaftaleno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Acenafteno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Fluoreno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
C1-Fluorenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,016	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
C2-Fluorenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,016	<0,010	<0,010	<0,010	0,016	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,027	0,023	0,013	<0,010	0,012	<0,010	<0,010	<0,010			
C3-Fluorenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,028	<0,010	<0,010	0,036	0,038	0,016	<0,010	0,024	<0,010	0,041	0,031	0,021	0,035	0,029	0,032	<0,010	0,017			
Dibenzotiofeno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
C1-Dibenzotiofenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,015	<0,010	<0,010	<0,010	0,022	0,013	<0,010	<0,010	0,031	0,023	0,017	<0,010	0,023	0,019	0,014	<0,010	0,014			
C2-Dibenzotiofenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,017	0,013	<0,010	<0,010	<0,010	0,041	0,014	0,013	<0,010	0,011	0,012	0,010	<0,010	<0,010			
C3-Dibenzotiofenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,023	0,013	0,011	0,012	0,015	0,032	0,021	0,027	0,011	0,022	0,011	<0,010	<0,010	<0,010			
Fenantreno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,013	0,016	<0,010	<0,010	0,012	0,024	0,015	0,011	0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,011		3,3	15
C1-Fenantrenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,030	0,010	<0,010	0,030	0,022	0,015	<0,010	<0,010	0,034	0,041	0,041	<0,010	0,036	0,025	0,011	<0,010	0,013			
C2-Fenantrenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,035	0,018	<0,010	0,094	0,050	0,033	0,023	0,054	0,080	0,087	0,067	0,044	0,052	0,051	0,055	0,021	0,031			
C3-Fenantrenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,049	0,013	<0,010	0,055	0,069	0,015	0,013	0,054	0,033	0,053	0,047	0,056	0,033	0,038	0,015	<0,010	0,014			
C4-Fenantrenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,011	<0,010	<0,010	0,077	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,016	0,065	0,054	0,022	0,057	0,054	<0,010	<0,010	0,017			
Antraceno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,039	
Fluoranteno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,014	0,018	<0,010	<0,010	0,014	0,016	0,013	<0,010	0,011	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Pireno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,018	0,018	<0,010	<0,010	0,015	0,021	0,016	0,015	0,013	0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,012			
C1-Pirenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
C2-Pirenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,016	0,028	<0,010	0,016	0,018	0,012	<0,010	0,025			
Benzo(a)antraceno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,025	9
Criseno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		8,1	
C1-Crisenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
C2-Crisenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,014	<0,010	<0,010	0,081	0,031	<0,010	<0,010	0,010	<0,010	0,020	0,014	<0,010	0,016	0,015	0,011	<0,010	<0,010			
Benzo(b)fluoranteno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Benzo(k)fluoranteno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,38	
Benzo(a)pireno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,075	<0,010	0,074	0,045	0,057	0,036	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,052	0,4
Perileno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,063	0,017	0,081	0,047	0,072	0,044	0,145	0,071	0,023	0,076	0,271	0,048	0,097	0,069	0,065	0,018	0,031			
Indeno(123-cd)pireno	<0,010	<0,010	<0,010	0,016	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,031	2
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,010	<0,010	<0,010	0,024	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,08	0,15
Benzo(ghi)perileno	<0,010	<0,010	<0,010	0,071	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,020	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,57	
Soma 10 HPAs				0,087		0,013			0,044	0,067	0,017	0,012	0,121	0,053	0,129	0,083	0,100	0,054	0,025	0,017		0,022	40		

* duplicata da amostra anterior

Tabela 6. Concentrações de BTEX no sedimento dos rios Barigüi e Iguaçú na Campanha de julho de 2007.

SEDIMENTO CAMPANHA JULHO 2007																						
ANÁLISES DE LABORATÓRIO BTEX (mg/kg)	PONTOS																				LIST. HOL. (mg/kg)	
	Rio Barigüi					Rio Iguaçú																
	Montante		Local e Jusante			Montante		Jusante														
	M BAR	M BAR EI	PO av	BAR-P2	BAR-P1	Migu	Migu- E3	U VIT	PAD 1	PAD 2	PAD 5	PAD 6	IGU- P3B	IGU- P4B*	GUAJ	GUAJ- QG	GUAJ- MD	GAL-L	GAL LB*	GAL-L- MD		GAL-L- Ilha
Benzeno	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	1
Tolueno	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	130
Etilbenzeno	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	<0,001	0,002	<0,001	0,001	<0,001	<0,001	50
m,p-Xilenos	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	0,002	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	25
o-Xileno	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	

* duplicata da amostra anterior

Tabela 7. Concentrações de TPH, BTEX e 36 HPA, e parâmetros físico-químicos da água dos rios Barigüi e Iguazu na Campanha de janeiro de 2008.

ÁGUA SUPERFICIAL CAMPANHA 2008/01																
PONTOS DE COLETA		PARÂMETROS DE LABORATÓRIO									PARÂMETROS DE CAMPO					
		TPH (mg/L)	BTEX (µg/L)	36-HPA (µg/L)	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	COP (mg/L)	COD (mg/L)	COT (mg/L)	Eh (mV)	pH	OD (mg/L)	Cond. Elet. (µS)	Temp. (C°)	Vazão Q(m³/s)	
Rio Barigüi	Montante	M Bar	<0,03	<1,0	0,032	22	51	9	13	22	78	7,3	3,8	0,30	25	3,490
		M Bar E1	<0,1	<1,0	0,120	11	32	2	18	20	88	7,4	1,6	0,30	26	6,145
	Local e Jusante	PO av	<0,03	<1,0	<0,030	6	32	14	12	26	92	7,4	1,5	0,28	26	5,924
		Bar P1	0,3	<1,0	0,078	10	34	2	23	25	85	7,4	0,9	0,30	27	5,968
		Bar P2	<0,03	<1,0	<0,030	11	24	15	18	33	9	6,8	2,9	0,52	22	7,017
Rio Iguazu	Montante	M Igu	<0,1	<1,0	<0,030	8	17	5	14	19	55	7,0	1,5	0,13	23	25,551
		M Igu E3	<0,1	<1,0	<0,030	9	8	16	12	28	48	7,0	1,2	0,17	25	44,998
	Jusante	Igu P3B	<0,03	<1,0	0,142	21	37	2	16	18	42	7,1	0,6	0,16	23	49,339
		Guaj	<0,03	<1,0	<0,030	7	16	6	9	15	84	7,2	0,7	0,15	21	61,724
		Gal L	<0,1	<1,0	<0,030	10	30	5	<1	5	89	7,3	1,4	0,15	20	70,966
	Bal N	<0,1	<1,0	<0,030	7	11	10	12	22	91	7,1	2,1	0,13	21	74,739	
Branços e duplicatas	Igu P3B Dup	<0,03	<1,0	<0,030	17	35	1	18	19							
	BRT	0,3	<1,0	<0,030												
	Igu BR	<0,03	<1,0	<0,030												

nd: não disponível

Tabela 8. Concentrações de HPA na água dos rios Barigüi e Iguazu na Campanha de janeiro de 2008.

ANÁLISES DE LABORATORIO 36 HPA (µg/L)	ÁGUA SUPERFICIAL CAMPANHA 2008/01															CONAMA n°357 Classes I e II (µg/L)		PORTARIA n° 518 (µg/L)
	PONTOS					PONTOS					BRANCOS							
	Rio Barigüi					Rio Iguazu					Branco de campo	Branco de transporte	A	B				
	Montante		Jusante			Montante		Jusante										
M BAR	M BAR E1	PO av	BAR-P1	BAR-P2	Migu	Migu-E3	IGU-P3B	IGU-P3B Dup	GUAJ	GAL-L	BAL N	IGU-BR	BRT					
Naftaleno	0,032	0,043	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,051	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
2-MetilNaftaleno	<0,030	0,047	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,060	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
1-MetilNaftaleno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
C2-Naftalenos	<0,030	0,030	<0,030	0,031	<0,030	<0,030	<0,030	0,031	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
C3-Naftalenos	<0,030	<0,030	<0,030	0,047	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
C4-Naftalenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
Acenaftaleno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
Acenafteno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
Fluoreno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
C1-Fluorenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
C2-Fluorenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
C3-Fluorenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
Dibenzotiofeno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
C1-Dibenzotiofenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
C2-Dibenzotiofenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
C3-Dibenzotiofenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
Fenantreno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
C1-Fenantrenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
C2-Fenantrenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
C3-Fenantrenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
C4-Fenantrenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
Antraceno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
Fluoranteno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
Pireno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
C1-Pirenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
C2-Pirenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
Benzo(a)antraceno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,018	0,05		
Criseno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
C1-Crisenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
C2-Crisenos	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
Benzo(b)fluoranteno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,018	0,05		
Benzo(k)fluoranteno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,018	0,05		
Benzo(a)pireno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,018	0,05		
Perileno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				
Indeno(123-cd)pireno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,018	0,05		
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	0,018	0,05		
Benzo(ghi)perileno	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030				

A: Padrões para corpos d'água onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo

B: Padrões para corpos d'água sem consumo

Tabela 10. Concentrações de TPH, total BTEX, 36 HPA e carbono total no sedimento dos rios Barigüi e Iguaçu na Campanha de janeiro de 2008.

SEDIMENTO CAMPANHA 2008/01						
PONTOS DE COLETA			Análises de laboratório (mg/kg)			
			TPH	BTEX	36-HPA	COT
Rio Barigüi	Montante	M Bar	74	<0,001	0,040	17162
		M Bar E1	122	<0,001	0,059	8630
	Local e Jusante	PO av	200	<0,001	0,092	37452
		Bar P2	72	<0,001	0,117	12053
		Bar P1	175	<0,001	<0,010	10833
Rio Iguaçu	Montante	M Igu	65	<0,001	0,022	20557
		M Igu E3	292	<0,001	0,096	10220
	Jusante	PAD-1	328	<0,001	0,153	14047
		PAD-2	51	<0,001	0,072	13091
		PAD-5	215	<0,001	0,063	36226
		PAD-6	354	<0,001	<0,010	31590
		Igu P3B	171	<0,001	<0,010	12954
		Igu P3B Dup	310	<0,001	0,079	15814
		Guaj	260	<0,001	0,059	29921
		Guaj QG	327	<0,001	0,159	47753
		Guaj MD	128	<0,001	0,025	31485
		Gal L	14	<0,001	0,096	21745
		Gal L MD	22	<0,001	<0,030	32215
Gal L Ilha	22	<0,001	0,080	34814		
Bal N	27	<0,001	0,078	36508		

Tabela 11. Concentrações de HPA no sedimento dos rios Barigui e Iguçu na Campanha de janeiro de 2008.

ANÁLISES DE LABORATÓRIO 36 HPA (mg/kg)	SEDIMENTO CAMAPANHA 2008/01																				LISTA HOL (mg/kg)	CETESB (mg/kg)	
	PONTOS																					VP	VI
	Rio Barigui					Rio Iguçu																	
	Montante		Local e Jusante			Montante		Jusante															
M BAR	M BAR E1	PO av	BAR-P2	BAR-P1	Migu	Migu-E3	PAD 1	PAD 2	PAD 5	PAD 6	IGU-P3B	IGU-P3B Dup	GUAJ	GUAJ-QG	GUAJ-MD	GAL-L	GAL-L-MD	GAL-L-Iha	BAL N				
Naftaleno	<0,010	0,011	0,013	0,017	<0,010	<0,010	<0,010	0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,012	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,018	0,013		0,12	30
2-MetilNaftaleno	<0,010	0,016	0,023	0,025	<0,010	<0,010	0,017	0,027	0,010	0,013	<0,010	<0,010	0,019	0,021	<0,010	0,015	<0,010	0,019	0,020				
1-MetilNaftaleno	<0,010	<0,010	0,01	0,012	<0,010	<0,010	0,012	0,018	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,016	<0,010	0,010	<0,010	0,011	0,010					
C2-Naftalenos	0,010	0,017	0,025	0,029	<0,010	0,011	0,030	0,047	0,022	0,020	<0,010	<0,010	0,017	0,016	0,037	0,014	0,026	<0,010	0,018	0,020			
C3-Naftalenos	0,015	0,015	0,021	0,023	<0,010	0,011	0,024	0,034	0,019	0,015	<0,010	<0,010	0,016	0,012	0,029	0,011	0,022	<0,010	0,014	0,015			
C4-Naftalenos	<0,010	<0,010	<0,010	0,011	<0,010	<0,010	0,013	0,017	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,015	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Acenaftaleno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Acenafteno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Fluoreno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
C1-Fluorenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
C2-Fluorenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
C3-Fluorenos	0,015	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Dibenzotiofeno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
C1-Dibenzotiofenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
C2-Dibenzotiofenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
C3-Dibenzotiofenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Fenantreno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		3,3	15
C1-Fenantrenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
C2-Fenantrenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
C3-Fenantrenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
C4-Fenantrenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,013	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Antraceno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,039	
Fluoranteno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Pireno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
C1-Pirenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
C2-Pirenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Benzo(a)antraceno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,025	9
Criseno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		8,1	
C1-Crisenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
C2-Crisenos	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Benzo(b)fluoranteno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Benzo(k)fluoranteno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,38	
Benzo(a)pireno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,011	0,015	<0,010	<0,010	0,046	<0,010	0,031	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,052	0,4
Perileno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010			
Indeno(123-cd)pireno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,031	2
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,08	0,15
Benzo(ghi)perileno	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010		0,57	
Soma 10 HPAs		0,011	0,013	0,017				0,010		0,015			0,046	0,012	0,031				0,018	0,013	40		

