

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA**



JOSÉ MADRID NETO

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL NO SOLO DOS TERRENOS
ADJACENTES À USINA TERMELÉTRICA DE FIGUEIRA/PR, DEVIDO
À QUEIMA DO CARVÃO**

Porto Alegre, Julho de 2010.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA**

JOSÉ MADRID NETO

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL NO SOLO DOS TERRENOS
ADJACENTES À USINA TERMELÉTRICA DE FIGUEIRA/PR, DEVIDO
À QUEIMA DO CARVÃO**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Prof. Dr. _____
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Ruaro Peralba

Porto Alegre, Julho de 2010.

À Sandra, estrela de brilho intenso, radiante e cristalino, que mesmo nas noites mais escuras nunca parou de brilhar. Por sempre me fazer acreditar que é possível.

Aos meus irmãos: somos cinco corações, cinco sorrisos, cinco destinos, mas uma só alma. Por me ensinarem a repartir.

A meu pai, pela presença sábia, serena e ponderada. Por ser uma bússola que me guia pelo caminho da verdade.

À vó Bela, pela sua simplicidade e pelo calor de seu coração. Por tornar nossos encontros em família mais felizes.

A Jesus Cristo, por ser tão grande e ter se revelado tão pequeno. Por me fazer acreditar sempre e mais na utopia do amor.

À professora Maria do Carmo Peralba, pelo ensino não só em Química Analítica, mas em relações humanas, sobretudo no campo da dedicação e da paciência.

À colega Simone Barrionuevo, pela ajuda prestada durante as atividades pertinentes à este trabalho, com a solicitude e o bom humor que lhe são peculiares.

À professora Emilse Martini, que tornou viável este trabalho através de sua boa vontade.

Este trabalho é parte de um projeto maior, coordenado pelo Prof. Dr. Wolfgang Kalkreuth, do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no qual as professoras Sandra Maia e Maria do Carmo R. Peralba participaram como pesquisadoras colaboradoras.

RESUMO

Foi avaliado o impacto ambiental decorrente da queima de carvão realizada na usina termelétrica de Figueira, Paraná. Para isso, foram realizadas análises de alcanos lineares (*n*-alcanos), hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) e elementos-traço em amostras de solos coletadas a 10 cm e a 80 cm de profundidade, a distâncias de até 6300 m em relação à usina. Os alcanos lineares e hidrocarbonetos poliaromáticos foram identificados e quantificados por Cromatografia em fase Gasosa com Detector Seletivo de Massas (CG-DSM), enquanto que os elementos-traço foram analisados por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). As concentrações máximas para o total de alcanos lineares e de hidrocarbonetos poliaromáticos foram de 1796,6 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ e 561,6 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, respectivamente. Esses valores encontraram-se abaixo dos valores-limite determinados para áreas não poluídas. O perfil dos alcanos lineares presentes nas amostras de solo foi comparado com o respectivo perfil nas amostras de carvão coletadas da usina termelétrica de Figueira, não sendo evidenciada contaminação por carvão nas amostras de solo. Para os elementos-traço, as concentrações de sete dos onze elementos analisados situaram-se abaixo dos valores de referência de qualidade correspondentes. Os dados revelaram que a queima de carvão realizada na usina termelétrica de Figueira não está causando impacto ambiental nos solos coletados e analisados.

ABSTRACT

In this study, was evaluated the environmental impact of coal burning in the Figueira power plant, in Paraná, Brazil. For this, analysis of linear alkanes (*n*-alkanes), polyaromatic hydrocarbons (PAH) and trace elements were made in soil samples collected to 4" and 32" deep, at distances down to 6300 m from the power plant. The linear alkanes and polyaromatic hydrocarbons were identified and quantified by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), while trace elements were analyzed by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). The maximum concentrations for total linear alkanes and total polyaromatic hydrocarbons were $1796.6 \mu\text{g.kg}^{-1}$ and $561.6 \mu\text{g.kg}^{-1}$, respectively. These values were found below the limit values for non-polluted areas. The profile of linear alkanes in the soil samples was compared with the corresponding profile of the coal samples collected from the Figueira power plant, and was observed no evidence of contamination by coal in soil samples. For trace elements, concentrations for seven of the eleven elements analyzed were below the corresponding quality reference values. Data showed that coal burning performed in the Figueira power plant is not causing environmental impact on soils collected and analyzed.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema simplificado da formação do carvão.	17
Figura 2. Localização das principais jazidas de carvão na região Sul do Brasil.	23
Figura 3. Nomes e estruturas químicas dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) prioritários pela US EPA.	26
Figura 4. Nomes e estruturas químicas de alguns HPAs de origem biogênica.	29
Figura 5. Localização da área de estudo.	37
Figura 6. Usina termelétrica de Figueira, Paraná.	38
Figura 7. Mapa da usina termelétrica de Figueira e pontos de amostragem.	42
Figura 8. Concentração dos elementos-traço presentes nas amostras de solo (a) S1 e (b) S2, coletadas na região de Figueira, PR.	52
Figura 9. Concentração de elementos-traço presentes nas amostras de solo (a) 090, (b) 091, (c) 092 e (d) 095, coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm (S1) e a 80 cm (S2) de profundidade.	55
Figura 10. Concentração de elementos-traço presentes nas amostras de solo (a) 096, (b) 102 e (c) 103, coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm (S1) e a 80 cm (S2) de profundidade.	56
Figura 11. Concentração total de alcanos lineares presentes nas amostras de solo coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm e a 80 cm de profundidade.	57
Figura 12. Perfil de alcanos lineares presentes nas amostras de carvão (a) 023 (carvão pulverizado), (b) 027 (carvão bruto), (c) 029 (carvão pulverizado) e (d) 371 (carvão bruto), oriundas da usina termelétrica de Figueira.	61
Figura 13. Perfil de alcanos lineares presentes nas amostras de solo (a) 090, (b) 091, (c) 092 e (d) 095, coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm (S1) e a 80 cm (S2) de profundidade.	64
Figura 14. Perfil de alcanos lineares presentes nas amostras de solo (a) 096, (b) 099, (c) 100 e (d) 101, coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm (S1) e a 80 cm (S2) de profundidade.	65
Figura 15. Perfil de alcanos lineares presentes nas amostras de solo (a) 102, (b) 103, (c) 122 e (d) 124, coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm (S1) e a 80 cm (S2) de profundidade.	66
Figura 16. Concentração total de HPAs presentes nas amostras de solo coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm e a 80 cm de profundidade.	67

Figura 17. Concentração de HPAs presentes nas amostras de solo coletadas na região de Figueira, PR, a (a) 10 cm e a (b) 80 cm de profundidade.....	71
Figura 18. Concentração de HPAs presentes nas amostras de solo (a) 090, (b) 091, (c) 092 e (d) 095, coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm (S1) e a 80 cm (S2) de profundidade.	73
Figura 19. Concentração de HPAs presentes nas amostras de solo (a) 096, (b) 099, (c) 100 e (d) 101, coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm (S1) e a 80 cm (S2) de profundidade.	74
Figura 20. Concentração de HPAs presentes nas amostras de solo (a) 102, (b) 103 e (c) 122, coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm (S1) e a 80 cm (S2) de profundidade.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Variação percentual dos principais elementos químicos na madeira e em carvões.....	18
Tabela 2. Termelétricas brasileiras movidas a carvão em operação, em construção e em projeto.	21
Tabela 3. Recursos carboníferos no Brasil.	23
Tabela 4. Propriedades físico-químicas dos dezesseis HPAs prioritários pela US EPA.	27
Tabela 5. Intervalos de valores para algumas razões entre HPAs isômeros e relação com as fontes de contaminação.....	32
Tabela 6. Valores orientadores de alguns elementos-traço em solos.....	34
Tabela 7. Valores orientadores de alguns HPAs em solos.	34
Tabela 8. Valores de referência ERL e ERM para elementos-traço e incidência percentual dos efeitos biológicos em intervalos de concentração definidos pelos dois valores.....	35
Tabela 9. Valores de referência ERL e ERM para HPAs e incidência percentual dos efeitos biológicos em intervalos de concentração definidos pelos dois valores.	36
Tabela 10. Identificação numérica dos pontos de coleta e distância em relação à usina termelétrica de Figueira.	40
Tabela 11. Identificação numérica e locais de coleta das amostras de carvão.....	41
Tabela 12. Condições empregadas para a análise cromatográfica dos alcanos lineares.....	47
Tabela 13. Íons monitorados para identificação dos HPAs por CG-DSM, modo SIM.	48
Tabela 14. Condições empregadas para a análise cromatográfica dos HPAs.	48
Tabela 15. Concentrações de elementos-traço presentes em amostras de solo coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm de profundidade.....	50
Tabela 16. Concentração de elementos-traço presentes em amostras de solo coletadas na região de Figueira, PR, a 80 cm de profundidade.....	51
Tabela 17. Distribuição de cada elemento-traço ao redor da usina termelétrica de Figueira em função de seu valor máximo de concentração.	51
Tabela 18. Concentração de alcanos lineares presentes em amostras de carvão oriundas da usina termelétrica de Figueira.....	58
Tabela 19. Concentração de alcanos lineares presentes em amostras de solo	

coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm (S1) de profundidade.	59
Tabela 20. Concentração de alcanos lineares presentes em amostras de solo coletadas na região de Figueira, PR, a 80 cm (S2) de profundidade.	60
Tabela 21. Comparação entre concentração total de alcanos lineares e distância à usina termelétrica de Figueira, para algumas amostras de solo.	63
Tabela 22. Concentração dos HPAs nas amostras de solo S1 da usina termelétrica de Figueira.	68
Tabela 23. Concentração dos HPAs nas amostras de solo S2 da usina termelétrica de Figueira.	69
Tabela 24. Valores calculados para as razões entre HPAs isômeros presentes nas amostras de solo S1 e S2, coletadas na região de Figueira, PR.	72

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Espectrometria de absorção atômica
Ace	Acenafteno
Acy	Acenaftileno
Ant	Antraceno
BaA	Benzo[a]antraceno
BaP	Benzo[a]pireno
BbF	Benzo[b]fluoranteno
BghiP	Benzo[g,h,i]perileno
BkF	Benzo[k]fluoranteno
CCR	<i>Coal Combustion Residues</i>
CEPA	<i>Canadian Environmental Protection Act</i>
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CG-DSM	Cromatografia em fase gasosa com detector seletivo de massas
CGTEE	Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica
CLP	Cromatografia líquida preparativa
COPEL	Companhia Paranaense de Energia
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
Cry	Criseno
DaA	Dibenzo[a,h]antraceno
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
EPRI	<i>Electric Power Research Institute</i>
ERL	<i>Effects Range-Low</i>
ERM	<i>Effects Range-Median</i>
Fla	Fluoranteno
Flu	Fluoreno
GW	Gigawatt
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
InP	Indeno[1,2,3-c,d]pireno

K_{ow}	Coeficiente de partição octanol-água
MW	Megawatt
Nap	Naftaleno
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
P.A.	Para análise
Phe	Fenantreno
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
Pyr	Pireno
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i>
TE	<i>Trace elements</i>
TWh	Terawatt-hora
US EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
VI	Valor de intervenção
VP	Valor de prevenção
VRQ	Valor de referência de qualidade

SUMÁRIO

1 OBJETIVO	16
1.1 Objetivo Geral	16
1.2 Objetivo Específico	16
2 INTRODUÇÃO	17
2.1 Carvão.....	17
2.2 Carvão e Energia Elétrica	19
2.2.1 Principais Termelétricas no Brasil.....	20
2.3 Principais Jazidas no Brasil.....	21
2.4 Problemas Ambientais e Saúde Humana	24
2.4.1 Elementos-traço (Metais e Não-Metais).....	24
2.4.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	26
2.4.2.1 Origem Biogênica dos HPAs	29
2.4.2.2 Origem Antrópica dos HPAs	30
2.4.3 Valores Orientadores para Solos	32
3 PARTE EXPERIMENTAL	37
3.1 Área de Estudo	37
3.1.1 Características do Carvão da Jazida de Figueira	39
3.2 Metodologia.....	40
3.2.1 Amostragem.....	40
3.2.2 Limpeza do Material.....	43
3.2.3 Reagentes, Tratamento e Padrões Analíticos.....	43
3.2.4 Extração das Amostras.....	44
3.2.5 Extração do Enxofre Elementar	44
3.2.6 Cromatografia Líquida Preparativa – Fracionamento dos Extratos.....	45
3.3 Análise dos Hidrocarbonetos por Cromatografia em Fase Gasosa com Detector Seletivo de Massas (CG-DSM).....	46
3.3.1 Análise Cromatográfica dos Alcanos Lineares.....	46
3.3.2 Análise Cromatográfica dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)	47
3.3.3 Limites de Quantificação.....	49

3.4 Análise dos Elementos-Traço	49
4 RESULTADOS.....	50
4.1 Elementos-traço (Metais e Não-metais).....	50
4.2 Alcanos Lineares.....	57
4.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	67
5 CONCLUSÕES.....	76
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

1 OBJETIVO

1.1 OBJETIVO GERAL

Identificar, quantificar e avaliar o perfil dos alcanos lineares e dos hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) presentes nas amostras de solo coletadas em regiões adjacentes à usina termelétrica de Figueira, no Paraná.

1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Avaliar a distribuição dos elementos-traço nas amostras de solo coletadas em regiões adjacentes à usina termelétrica de Figueira, no Paraná, através de dados já gerados em outro laboratório.

2 INTRODUÇÃO

2.1 CARVÃO

O carvão é uma rocha sedimentar formada a partir de detritos vegetais, que se encontra em diferentes estados de conservação e sofreu soterramento e compactação em bacias originalmente pouco profundas¹. Ele é produto de um complexo processo de transformações químicas naturais que ocorre com a matéria orgânica de vegetais superiores e de resíduos vegetais terrestres (polens, sementes, folhas, arbustos, galhos e troncos). Esse processo é desencadeado pela decomposição microbiana (diagênese) e pelo efeito da pressão e da temperatura que atuam ao longo de milhões de anos sobre os sedimentos compactados, que formarão rochas estratificadas com elevados teores de carbono (55% a 96%) e de hidrogênio².

As plantas absorvem o CO₂ da atmosfera e água do solo e, através da fotossíntese, sob a influência da luz solar e de outros fatores, convertem esses compostos inorgânicos em compostos orgânicos contendo carbono, hidrogênio e oxigênio, tais como açúcares, celulose, lignina e outras substâncias complexas que são utilizadas na formação da estrutura da planta. Sob condições favoráveis, essa vegetação pode converter-se em uma ou outra das várias formas de carvão atualmente conhecidas (Figura 1)¹.

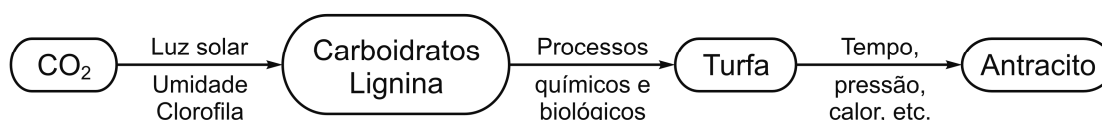


Figura 1. Esquema simplificado da formação do carvão.

O grupo dos carvões é constituído por turfás, linhitos, hulhas e antracitos. Tais rochas fazem parte dos combustíveis minerais (carvões, folhelhos betuminosos e os petróleos ou betumes) e diferem entre si pelo teor ponderal de carbono². A Tabela 1 apresenta a composição percentual dos principais elementos químicos presentes tanto na madeira como nesses carvões.

Tabela 1. Variação percentual dos principais elementos químicos na madeira e em carvões.

	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Oxigênio (%)
Madeira	50	6	43
Turfa	55-60	6	34-39
Linhito	67-78	5	17-28
Hulha	80-90	5	4,5-15
Antracito	96	2	2

Os diferentes processos metamórficos sofridos pelos materiais orgânicos implicam num aumento progressivo do teor de carbono e decréscimo dos teores de hidrogênio e oxigênio. Essas etapas são denominadas de carbonificação, indo de turfa para antracito. Para indicar essa variação no processo metamórfico, é utilizada a palavra *rank* como uma medida qualitativa do grau de maturidade do carvão. Assim, o linhito é um carvão de baixo *rank*, e o antracito é um carvão de alto *rank*¹.

O *grade* do carvão é dado pelo teor de cinzas, isto é, pelo teor de minerais não combustíveis presentes neste carvão. A diversidade nos macerais dos carvões explica-se pela heterogeneidade dos tecidos vegetais (esporos, folhas, madeiras, raízes, etc.) que deram origem a estes carvões³.

O carvão é diretamente combustível em presença do oxigênio do ar, e o resíduo sólido resultante da combustão (cinzas) é pulverulento e constituído por matérias minerais, predominantemente de sílica e de alumínio².

Os carvões fósseis possuem quantidades consideráveis de matéria mineral que, tanto no processo de combustão quanto na gaseificação^a, transformam-se em um resíduo inerte, genericamente denominado de cinza. Esta pode se apresentar sob diversas formas: escórias, cinzas de fundo e cinzas leves. As escórias são as cinzas originadas na queima e gaseificação do carvão granulado em grelhas fixas e móveis. São retiradas pelo fundo das fornalhas, após serem resfriadas com água. Frequentemente apresentam-se em blocos sinterizados e granulometria grosseira, possuindo elevados teores de carbono não queimado (10 a 20%). As cinzas de fundo (*bottom ash*) são as cinzas mais pesadas e de granulometria mais grossa, que caem para o fundo das fornalhas e gaseificadores, sendo frequentemente retiradas

^a Este processo de combustão não é utilizado no Brasil.

por um fluxo de água, principalmente nas grandes caldeiras de usinas térmicas e centrais de vapor. Originadas nos processos de queima do carvão em forma pulverizada e da queima ou gaseificação do carvão em leito fluidizado, contém geralmente teores de carbono não queimado de 5 a 10%. As cinzas leves, também denominadas de cinzas volantes (*fly ash*), são constituídas por partículas extremamente finas (100% menor que 0,15 mm), leves e que são arrastadas pelos gases de combustão de fornalhas ou gases gerados em gaseificadores industriais. Uma grande parcela dessas partículas é retida por um sistema de captação, tais como filtros de tecido, ciclones, precipitadores eletrostáticos, etc. As grandes unidades produtoras desse tipo de cinza são as usinas termelétricas e centrais de vapor⁴.

Para a geração de energia, a combustão do carvão é processada em fornos a 1700 °C. No processo de combustão, a maior parte da matéria mineral do carvão é fundida. A fração de cinzas pesadas é depositada no fundo dos fornos, e, por essa razão, são denominadas de cinzas de fundo. As cinzas leves são carregadas pelos gases através do forno, fluindo para a chaminé. Dependendo do sistema de controle de emissões da chaminé, a maior parte das cinzas será recolhida, e os restos (cinzas volantes) serão liberados para a atmosfera. A quantidade de cinzas lançadas na atmosfera é variável, com a liberação de cerca de 10% em instalações antigas e até 0,5% em instalações modernas, dotadas de equipamentos sofisticados para controle de emissões⁵.

Estudos da composição do carvão mineral mostram que contém aproximadamente 1% de metais (que podem ser estruturais e/ou tóxicos) e as concentrações dos metais variam bastante, dependendo da origem do carvão⁶.

2.2 CARVÃO E ENERGIA ELÉTRICA

O mundo, e especialmente os países em desenvolvimento como a China e a Índia, está enfrentando um aumento na demanda por energia elétrica. Por essa razão, novas usinas estão sendo construídas, a uma taxa considerável, a fim de atender a essa demanda. A maioria das usinas planejadas e construídas recentemente, em escala mundial, são as termelétricas. O carvão é um recurso mais barato e abundante do que outros combustíveis fósseis, como petróleo e gás natural, e é, ao

mesmo tempo, muito confiável para a produção de energia⁷.

O carvão é responsável por cerca de 40% da geração de eletricidade no mundo. A sua grande abundância faz com que ele seja uma fonte segura de combustível a longo prazo, tanto para fins domésticos como para fins de exportação, em países como Austrália, Canadá e África do Sul. Um estudo recente estima as reservas mundiais de carvão em cerca de um trilhão de toneladas, o suficiente para durar cerca de 250 anos com as taxas atuais de consumo. Outro estudo estimou em 1500 anos a duração das reservas de carvão. Esses estudos sugerem que as reservas de petróleo podem durar somente entre 40-60 anos e as de gás natural apenas entre 70-120 anos. Por volta de 2020, o carvão poderá ultrapassar o petróleo e tornar-se a mais importante fonte de energia mundial. De fato, o carvão é o combustível fóssil que possui a reserva mais abundante do mundo⁸.

O valor comercial de um carvão resulta, normalmente, da combinação do poder calorífico, do teor de cinzas, da granulometria, do conteúdo de enxofre pirítico e matéria volátil. O carvão mineral pode ser denominado de carvão energético quando este não tiver utilidade para indústria siderúrgica, sendo utilizado apenas para obtenção de energia³.

O carvão brasileiro apresenta elevadas quantidades de cinzas e enxofre, e o seu uso só é conveniente quando a termelétrica é construída perto da mina de carvão, para que o custo do transporte seja reduzido. Portanto, apenas a região Sul do Brasil, onde estão localizadas as minas de carvão, pode ser beneficiada com esse tipo de geração de energia⁵.

2.2.1 Principais Termelétricas no Brasil

As termelétricas brasileiras que utilizam carvão como combustível estão situadas geograficamente próximas às principais reservas carboníferas do país, nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. No Rio Grande do Sul, três usinas termelétricas estão em atividade: Presidente Médici, São Jerônimo e Charqueadas. A usina termelétrica Presidente Médici entrou em operação em 1974, localiza-se no município de Candiota/RS, é de propriedade da Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica (CGTEE) e corresponde ao maior complexo termelétrico a carvão do Estado, com capacidade para 446 MW de potência. Em

Santa Catarina, no município de Capivari de Baixo, está localizado o complexo termelétrico Jorge Lacerda, da TRACTEBEL, iniciado na década de 1960. Constitui o maior parque termelétrico a carvão em funcionamento na América Latina, com potência instalada de 857 MW. No Paraná, a usina termelétrica de Figueira, localizada no município de Figueira, com uma potência instalada de 20 MW, da Companhia Paranaense de Energia (COPEL), completa a capacidade instalada no sul do Brasil de 1415 MW (Tabela 2), o que representa cerca de 1 a 2% da oferta de energia elétrica do Brasil⁴.

Tabela 2. Termelétricas brasileiras movidas a carvão em operação, em construção e em projeto.

Situação	Termelétrica	Localização	Potência instalada / MW
Em operação	Presidente Médici, fases A e B – CGTEE	Candiota/RS	446
	Charqueadas – TRACTEBEL	Charqueadas/RS	72
	São Jerônimo – CGTEE	São Jerônimo/RS	20
	Jorge Lacerda I e II – TRACTEBEL	Capivari de Baixo/SC	232
	Jorge Lacerda III – TRACTEBEL	Capivari de Baixo/SC	262
	Jorge Lacerda IV – TRACTEBEL	Capivari de Baixo/SC	363
	Figueira – COPEL	Figueira/PR	20
Em construção	Presidente Médici, fase C – CGTEE	Candiota/RS	350
	Jacuí – ELEJA S.A.	Charqueadas/RS	350
Em projeto	SEIVAL – COPELMI	Candiota/RS	500
	USITESC – Carbonífera Criciúma S.A. e Companhia Carbonífera Metropolitana S.A.	Treviso/SC	440
	CT-SUL	Cachoeira do Sul/RS	650
	Sepetiba	Itaguaí/RJ	1377

2.3 PRINCIPAIS JAZIDAS NO BRASIL

De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), existem 74 minas subterrâneas no Brasil. Dessas, cerca de 33 são minas ativas, com aproximadamente 3200 trabalhadores em atividades subterrâneas. Dentre essas, 8 são minas de carvão, 7 são minas de ouro, enquanto as outras são de flúor, berílio, feldspato, chumbo, ferro/manganês, zinco/cádmio e minas de tungstênio⁹.

No Brasil, as primeiras minas de carvão datam de 140 anos atrás, aproximadamente. Porém, o setor não se desenvolveu tão rápido como outros setores da economia porque o carvão brasileiro apresenta baixo poder calorífico e alto teor de cinzas, necessitando, portanto, um elevado custo de tratamento, o que prejudica sua competitividade. Essas limitações podem se tornar menos significativas com o desenvolvimento e a introdução de novas tecnologias que favoreçam a queima direta, dispensando, assim, as fases de processamento empregadas no passado, quando o carvão utilizado para a geração de energia em termelétricas era um subproduto do carvão empregado na indústria do aço¹⁰.

Até 1975, o carvão não contribuía com mais do que 3,2% dos requisitos energéticos brasileiros, e o seu principal uso (80% do total) concentrava-se na produção de ferro e aço¹¹. Desde 1975, o uso industrial do carvão cresceu em decorrência da vantagem de seu preço em relação ao do óleo combustível e também os subsídios de transporte, que foram reduzidos após 1986 com a redução no custo do combustível. No ano de 2000, o carvão forneceu 5,3% das necessidades energéticas brasileiras, sendo 1,0% fornecidas pelo carvão brasileiro e 4,3% fornecidas pelo carvão importado e coque¹². Em 1997, 78% dos mais de 6 milhões de toneladas de carvão produzidos nacionalmente foram consumidos pelas usinas termelétricas e 22% pela indústria¹³.

O carvão brasileiro apresenta alto teor de cinzas e 7% de pirita. A viabilidade da sua aplicação em termelétricas somente é possível se a usina for construída nas proximidades das minas de carvão, reduzindo, dessa forma, o custo de transporte. Por essa razão o sul do Brasil, onde se encontram as principais jazidas de carvão, é privilegiado com esta opção de geração de energia¹⁴.

As jazidas de carvão brasileiras estão distribuídas na Bacia Sedimentar do Paraná, nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, e correspondem a, aproximadamente, 50% do total das reservas de combustíveis fósseis do Brasil². Oito dessas jazidas merecem destaque: Sul-Catarinense (Santa Catarina), Santa Terezinha, Morungava-Chico Lomã, Charqueadas, Leão, Iruí, Capané e Candiota (Rio Grande do Sul), conforme ilustrado na Figura 2.

Os recursos e reservas de carvão no Brasil, segundo o DNPM/CPRM, somam 32,3 bilhões de toneladas *in situ*, dos quais cerca de 28,8 bilhões de toneladas (89%) estão no Rio Grande do Sul, 3,4 bilhões de toneladas (10%) estão em Santa

Catarina, 104 milhões (0,3%) estão no Paraná e apenas 8,5 milhões de toneladas no estado de São Paulo (Tabela 3)².



Figura 2. Localização das principais jazidas de carvão na região Sul do Brasil.

Tabela 3. Recursos carboníferos no Brasil.

Estado	Jazida	Recursos / 10 ⁶ t	% Brasil
	Candiota	12278	
	Santa Terezinha	4283	
	Morungava/Chico Lomã	3128	
RS	Charqueadas	2993	89,23
	Leão	2439	
	Iruí	1666	
	Capané	1023	
	Outras	994	
SC	Sul	3363	10,42
PR	Diversas	104	0,32
SP	Diversas	8,5	0,03
TOTAL		32279,5	100,00

2.4 PROBLEMAS AMBIENTAIS E SAÚDE HUMANA

2.4.1 Elementos-traço (Metais e Não-Metais)

O carvão constitui-se, principalmente, de um grupo de compostos orgânicos de elevada massa molecular, que é formado por átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. No entanto, por ser um dos componentes da crosta terrestre, ele contém vários tipos de elementos minerais, incluindo metais derivados da sua geração. O comportamento desses elementos minerais durante o processo de combustão do carvão é muito importante, em virtude da grande influência que exercem sobre as características da combustão, como o efeito catalítico positivo ou negativo. Além disso, a existência de elementos-traço nocivos no carvão, tais como metais pesados, têm sido um problema considerável do ponto de vista da segurança ambiental. Alguns destes elementos nocivos serão liberados para a atmosfera, enquanto que outros serão distribuídos em cinzas de fundo, cinzas leves (ou volantes), e resíduos de dessulfurização¹⁵.

O material residual derivado dos processos do combustível do carvão, conhecidos coletivamente como resíduos de combustão do carvão (*coal combustion residues*, CCRs), representam mais de 120 milhões de toneladas anuais de resíduos sólidos gerados nos Estados Unidos. Desses resíduos, as cinzas volantes constituem cerca de 62% dos CCRs totais produzidos. A reutilização dessas cinzas para fins aproveitáveis tem estimulado o interesse no entendimento do seu impacto ambiental, com foco na emissão de metais. As cinzas volantes de carvão é um material altamente heterogêneo, composto de dióxido de silício, óxido de alumínio e óxido de ferro, dentre outros minerais. Durante a combustão do carvão, elas concentram-se com vários elementos-traço, como arsênio (As), selênio (Se) e chumbo (Pb), cujas concentrações dependem da origem do carvão e do processo de combustão¹⁶.

Os chamados elementos-traço (*trace elements*, TE) são definidos como elementos que ocorrem em concentrações muito baixas (abaixo de 100 ppm). Recentemente, o assunto sobre elementos-traço tem atraído cada vez mais o interesse dos cientistas por causa da grande preocupação com seus efeitos toxicológicos e ambientais. Esses elementos apresentam impactos significativos sobre o ecossistema e sobre a saúde humana e são comumente chamados pelo

termo “metal pesado”. Esse termo foi primeiramente empregado porque no início os elementos críticos eram todos metais pesados. Atualmente, no entanto, alguns elementos de menor massa também causam impactos consideráveis sobre o meio ambiente, como o boro (B), berílio (Be) e arsênio (As). Entretanto, o termo elemento-traço é escolhido para representar todos os elementos considerados em baixa concentração, a fim de se evitar possível confusão¹⁷.

Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente para avaliar o impacto ambiental da poluição por elementos-traço decorrente do uso do carvão. Em virtude desses metais ingressarem no ambiente principalmente pela atmosfera durante a combustão do carvão, a maior parte dos estudos tem abordado principalmente a análise elementar de metais-traço em carvão. Para reduzir as emissões na atmosfera durante a queima do carvão, diferentes pré-tratamentos químicos podem ser empregados, como lixiviação ácida, a fim de minimizar os teores dos metais¹⁸.

A maioria dos elementos designados como poluentes emitidos por usinas termelétricas “não representam riscos significativos à saúde humana”, com a possível exceção do mercúrio. Contudo, os elementos que precisam de monitoramento são aqueles considerados “tóxicos”, nos termos da Lei de Proteção Ambiental do Canadá (*Canadian Environmental Protection Act*, CEPA). Há seis elementos prioritários de preocupação ambiental: o arsênio (As), o cádmio (Cd), o cromo (Cr), o mercúrio (Hg), o níquel (Ni) e o chumbo (Pb). O Instituto de Pesquisa de Energia Elétrica da Califórnia (*Electric Power Research Institute*, EPRI) recomenda que os elementos como As, Cr e Hg sejam monitorados para avaliação de risco devido aos riscos à saúde (carcinogênicos e não-carcinogênicos) associados às suas emissões¹⁹.

O desenvolvimento de um método de determinação para os metais presentes no carvão que seja fácil e preciso é um fator essencial para o estudo dos problemas por eles causados. Recentemente, a presença de metais no carvão tem sido frequentemente determinada por espectrometria atômica, tal como espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Esses métodos geralmente utilizam uma solução de nebulização para introduzirem a amostra no sistema. Portanto, é necessário transferir o analito da fase sólida para a solução¹⁵.

2.4.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Como poluentes orgânicos persistentes e onipresentes, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) têm sido o foco de diversos estudos devido às suas propriedades mutagênicas e carcinogênicas. Dezesesseis desses compostos são identificados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency – US EPA*), dos quais sete são considerados carcinogênicos animais pela Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (*International Agency for Research on Cancer – IARC*)²⁰. A Figura 3 apresenta os nomes e as estruturas químicas dos dezesseis HPAs prioritários pela US EPA.

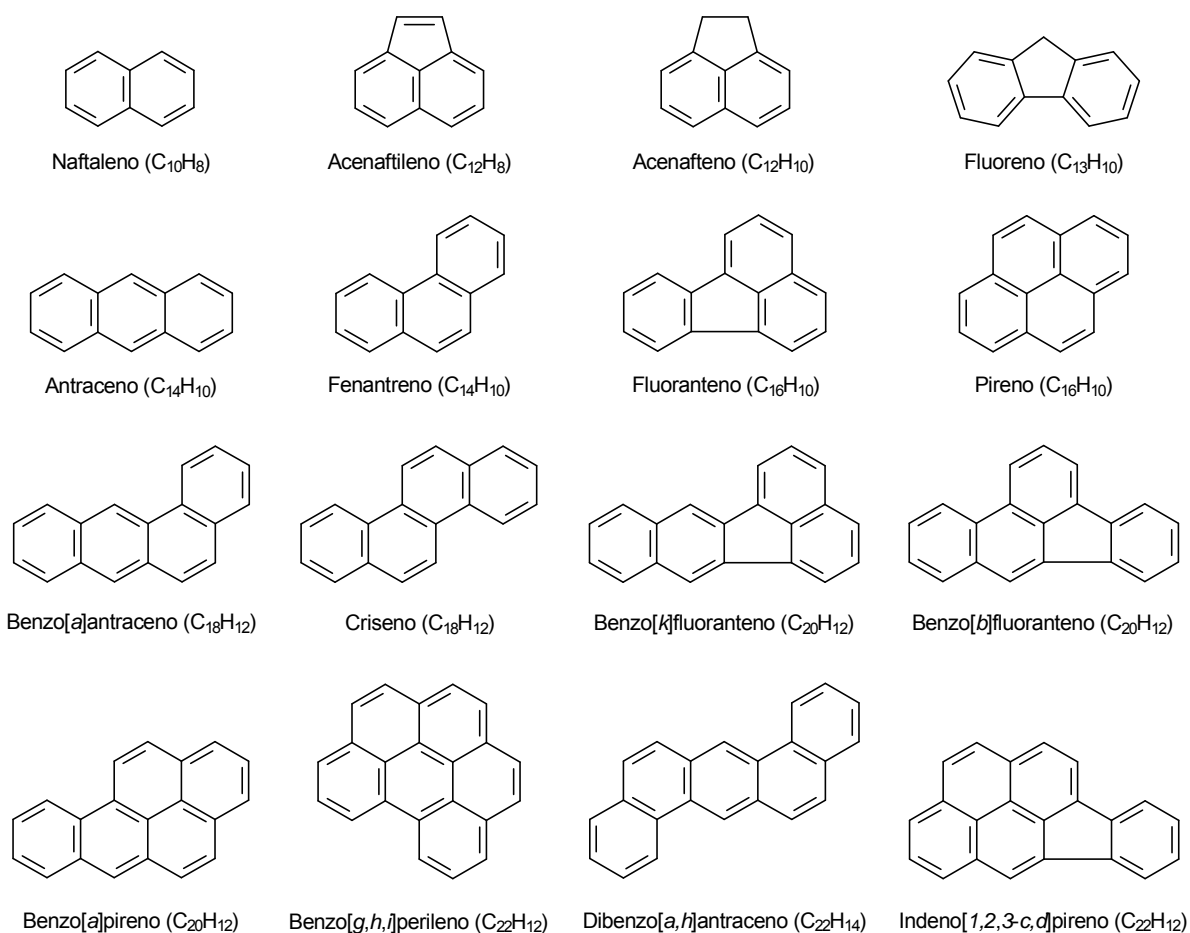


Figura 3. Nomes e estruturas químicas dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) prioritários pela US EPA.

Quimicamente, os HPAs são compostos químicos constituídos de átomos de carbono e de hidrogênio, dispostos em dois ou mais anéis aromáticos

condensados²¹. Como substituintes dos átomos de hidrogênio dos anéis, eles podem apresentar cadeias alifáticas, produzindo homólogos alquilados.

Devido à sua baixa solubilidade em água e alta hidrofobicidade, os HPAs apresentam elevada afinidade pela fração orgânica da amostra e, na água, eles são adsorvidos no material particulado, que pode ser depositado em sedimentos. A Tabela 4 apresenta as propriedades físico-químicas dos dezesseis HPAs prioritários pela US EPA²².

Tabela 4. Propriedades físico-químicas dos dezesseis HPAs prioritários pela US EPA.

HPA	Sigla	Fórmula Molecular	Massa Molar (g·mol ⁻¹)	Solubilidade em água (mmol·L ⁻¹)	Log K _{ow}	Pressão de vapor a 25°C (Pa)
Naftaleno	Nap	C ₁₀ H ₈	128	2,4 × 10 ⁻¹	3,37	10,9
Acenaftileno	Acy	C ₁₂ H ₈	152	n.e.	3,98	n.e.
Acenafteno	Ace	C ₁₂ H ₁₀	154	2,9 × 10 ⁻²	4,07	5,96 × 10 ⁻¹
Fluoreno	Flu	C ₁₃ H ₁₀	166	1,2 × 10 ⁻²	4,18	8,81 × 10 ⁻²
Antraceno	Ant	C ₁₄ H ₁₀	178	3,7 × 10 ⁻⁴	4,45	7,5 × 10 ⁻⁴
Fenantreno	Phe	C ₁₄ H ₁₀	178	7,2 × 10 ⁻³	4,45	1,8 × 10 ⁻²
Fluoranteno	Fla	C ₁₆ H ₁₀	202	1,3 × 10 ⁻³	4,90	2,54 × 10 ⁻¹
Pireno	Pyr	C ₁₆ H ₁₀	202	7,2 × 10 ⁻⁴	4,88	8,86 × 10 ⁻⁴
Benzo[<i>a</i>]antraceno	BaA	C ₁₈ H ₁₂	228	n.e.	5,61	7,3 × 10 ⁻⁶
Criseno	Cry	C ₁₈ H ₁₂	228	5,7 × 10 ⁻⁷	5,16	1,3 × 10 ⁻⁵
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	BkF	C ₂₀ H ₁₂	252	n.e.	6,06	5,5 × 10 ⁻⁸
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	BbF	C ₂₀ H ₁₂	252	n.e.	6,04	1,2 × 10 ⁻⁷
Benzo[<i>a</i>]pireno	BaP	C ₂₀ H ₁₂	252	8,4 × 10 ⁻⁷	6,06	1,5 × 10 ⁻⁵
Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno	BghiP	C ₂₂ H ₁₂	276	6,0 × 10 ⁻⁸	6,84	2,0 × 10 ⁻⁵
Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno	DaA	C ₂₂ H ₁₂	276	3,7 × 10 ⁻¹⁰	6,50	8,0 × 10 ⁻⁷
Indeno[1,2,3- <i>c,d</i>]pireno	InP	C ₂₂ H ₁₂	276	n.e.	6,58	n.e.

n.e.: não encontrado; K_{ow}: coeficiente de partição octanol-água.

Para os HPAs, os valores do logaritmo do coeficiente de partição octanol-água estão compreendidos no intervalo entre 3 e 7, o que indica que esses compostos distribuem-se em um sistema bifásico octanol-água de modo que suas concentrações em octanol sejam de 1.000 a 10.000.000 de vezes maiores do que suas concentrações em água. Esses valores são muito importantes para a previsão

do transporte e destino dos HPAs no meio ambiente, não sendo apenas um representante da hidrofobicidade, mas também uma função essencial nos cálculos de remediação de resíduos²³.

A formação dos HPAs ocorre geralmente durante a combustão incompleta ou pirólise de matéria orgânica contendo átomos de carbono e hidrogênio. Devido à combustão de materiais orgânicos estar envolvida em inúmeros processos naturais e em atividades humanas, esses compostos são poluentes abundantes e onipresentes no ar, solo e água²⁴.

O solo é o principal local de acúmulo dos HPAs no meio ambiente. A sua incorporação nessa matriz ocorre tanto por deposição de material particulado gerado na queima de combustíveis fósseis e incineração de lixo (deposição atmosférica), como por emissões de resíduos sólidos e irrigação com água contaminada, dentre outros. Além disso, esses contaminantes carcinogênicos podem ser absorvidos pela vegetação, incorporarem-se aos tecidos de animais herbívoros que alimentarem-se dessas pastagens e, finalmente, ingressarem na cadeia alimentar humana (bioacumulação)²⁵.

A remoção de HPAs da água e do solo tem sido extensivamente estudada, e pensa-se na biorremediação como uma das mais úteis e aconselháveis medidas para esse fim. Normalmente, alguns gêneros de bactérias são capazes de degradar HPAs de baixa massa molecular com dois ou três anéis aromáticos condensados, enquanto que os fungos são capazes de mineralizar HPAs de alta massa molecular com diferentes enzimas. Em particular, os fungos de putrefação branca são capazes de degradar consideravelmente lignina a partir de substratos lignocelulósicos. Comumente, a bioSORÇÃO e a biodegradação estão envolvidas na remoção de HPAs por fungos de putrefação branca. Recentemente, os mecanismos de biodegradação dos HPAs têm sido estudados, principalmente o metabolismo fúngico de HPAs²⁶.

A exposição animal aos HPAs ocorre por inalação, ingestão e exposição dérmica. Por serem lipossolúveis, esses compostos são rapidamente absorvidos pelo trato gastrointestinal dos mamíferos, distribuindo-se para diversos tecidos, com uma tendência preferencial por tecidos adiposos. Alguns HPAs são considerados mutagênicos e/ou carcinogênicos e estão associados a problemas de saúde, tais como: catarata, icterícia, lesões hepáticas e renais, câncer de pulmão, câncer de intestino, câncer de pâncreas e câncer de pele^{27,28,29}.

Os HPAs podem ser produzidos por organismos vivos (origem biogênica) ou formados a partir da ação humana (origem antrópica), mas a maioria dos HPAs atmosféricos são gerados e emitidos nos processos de combustão de combustíveis fósseis e não fósseis³⁰.

2.4.2.1 Origem Biogênica dos HPAs

Os HPAs de origem biogênica podem ser encontrados em afloramentos naturais através de fendas, erosão de sedimentos antigos, ceras de vegetais terrestres, fitoplâncton marinho, erupções vulcânicas, queima de biomassa e diagênese precoce³¹. Sob condições anaeróbicas, alguns HPAs também podem ser derivados da transformação pós-deposicional de precursores biogênicos (origem diagenética), tais como pigmentos e esteróides. Dentre os HPAs formados por processos naturais estão o perileno, reteno e homólogos do fenantreno. Eles também são formados naturalmente em incêndios florestais e erupções vulcânicas³². A Figura 4 apresenta as estruturas químicas de alguns HPAs de origem biogênica.

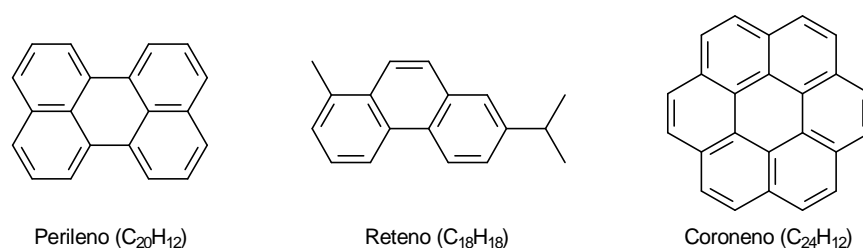


Figura 4. Nomes e estruturas químicas de alguns HPAs de origem biogênica.

O perileno e o reteno são sintetizados por bactérias, algas e fungos, enquanto que o coroneno é encontrado em alguns minerais. A contribuição dessas fontes naturais para o ingresso de HPAs no ambiente é geralmente baixa quando comparada àquela derivada de fontes antrópicas e, em muitas áreas afetadas por atividades humanas, acabam sendo sobrepujadas, exceto no caso do perileno^{33,34}.

2.4.2.2 Origem Antrópica dos HPAs

A origem dos HPAs está associada a processos antrópicos, como emissões industriais, queima de gás natural, incineração de resíduos sólidos, emissões veiculares, sistema de aquecimento doméstico e fumaça, além das fontes naturais^{35,29}.

Existem dois tipos de fontes antrópicas de HPAs: petrogênicas e pirogênicas. De um modo geral, os HPAs de origem petrogênica apresentam baixa massa molecular, enquanto que os HPAs de origem pirogênica possuem alta massa molecular, cadeias contendo de quatro a seis anéis e são gerados principalmente através da combustão de combustíveis fósseis e de material orgânico recente. A abundância relativa destes compostos para dois e três anéis pode ser usada para ajudar a distinguir entre fontes petrogênicas e pirogênicas^{36,37}.

A queima de combustíveis fósseis (carvão e petróleo) e biomassa geram HPAs pirogênicos. Dentre as fontes responsáveis por essa queima incluem-se os veículos automotores, as usinas que queimam carvão, como as termelétricas e as siderúrgicas, e os incineradores de lixo. Os HPAs gerados através da combustão são emitidos para a atmosfera como material particulado e gases. Aqueles que não sofrem fotodegradação no ar depositam-se sobre a superfície terrestre e incorporam-se ao solo ou à poeira urbana. Eles são levados pela enxurrada da tempestade e, eventualmente, são transportados para ambientes fluviais e costeiros³⁸.

É errado pensar que as emissões de HPAs durante a geração de energia devem-se somente às emissões de material incombusto produzido na queima de combustíveis fósseis. Os HPAs podem também ser emitidos a partir do tráfego e da geração de energia, como consequência de reações pirossintéticas promovidas pela falta de oxigênio durante a queima do combustível, o que leva à interação radicalar e à condensação. A falta de oxigênio faz com que, similar a uma cachoeira e em um processo muito rápido, a partir da interação de radicais pequenos, HPAs de massa molecular mais elevada possam ser gerados e emitidos³⁵.

Em processos que ocorrem com altas temperaturas de combustão, muito comuns em áreas urbanas, são emitidos HPAs de elevada massa molecular (com quatro ou mais anéis), e alguns destes HPAs como o benzo[*a*]antraceno, criseno, benzo[*k*]fluoranteno, benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*a*]pireno, dibenzo[*a,h*]antraceno e indeno[1,2,3-*c,d*]pireno têm potencial mutagênico e genotóxico³⁹.

O petróleo bruto e seus derivados constituem outra importante fonte primária de HPAs, a fonte petrogênica. Dentre os derivados do petróleo estão a querosene, a gasolina, o óleo diesel, os óleos lubrificantes e o asfalto. Esses HPAs petrogênicos presentes no óleo do motor e no combustível podem vazar de veículos mal conservados e incorporarem-se à poeira urbana. O combustível não queimado é expelido pelo escapamento dos veículos automotores, e uma parcela é depositada e adsorvida à poeira urbana. Os pneus e asfalto também contêm HPAs e contribuem para a sua presença na poeira urbana. Conseqüentemente, a poeira urbana é uma mistura complexa de HPAs petrogênicos e pirogênicos e é uma importante fonte não pontual⁴⁰.

Para associar os HPAs presentes em uma determinada matriz a possíveis fontes de origem pirogênica ou petrogênica, utilizam-se alguns índices moleculares baseados na razão entre as concentrações de HPAs específicos³³, como os de massa molecular 178 e 202, comumente usados para fazer a distinção entre origem relacionada à combustão ou ao petróleo⁴¹. Para a massa 178, são utilizadas as razões envolvendo os isômeros fenantreno (Phe) e antraceno (Ant), Phe/Ant e Ant/(Ant+Phe). Como o fenantreno é o isômero termodinamicamente mais estável, essas razões são dependentes da temperatura. Nos processos que ocorrem em temperaturas elevadas (800 a 1000 K), como aqueles com dominância pirogênica, os valores da razão Phe/Ant são menores (entre 4 e 10) que nos processos que ocorrem com a lenta maturação térmica da matéria orgânica (50 a 373 K), como os processos petrogênicos, que, em geral, apresentam valores superiores a dez⁴². Para a massa 202, de maneira análoga, são utilizadas as razões entre os isômeros fluoranteno (Fla) e pireno (Pyr), Fla/Pyr e Fla/(Fla+Pyr). Valores da razão Fla/Pyr menores do que 1 sugerem forte origem petrogênica de HPAs, sendo válido o oposto para a origem pirogênica⁴³. Além disso, valores para a relação Fla/(Fla+Pyr) menores que 0,4 são típicos de contaminação por petróleo; entre 0,4 e 0,5 são atribuídos principalmente aos seus produtos de combustão, e maiores que 0,5 estão relacionados à combustão de capim, madeira e carvão⁴⁴.

Os HPAs de massas moleculares 228, como o benzo[*a*]antraceno (BaA) e o criseno (Cry), e 276, como o indeno[1,2,3-*c,d*]pireno (InP) e o benzo[*g,h,i*]perileno (BghiP), são utilizados com menor frequência nos índices moleculares associados a fontes de origem. Os HPAs de maior massa molecular geralmente são contribuintes minoritários nos produtos do petróleo refinado e comumente estão presentes em

quantidades significativas apenas nas frações mais pesadas, como asfalto e, possivelmente, no betume ou no carvão⁴¹. Para esses HPAs, são definidas as relações BaA/(BaA+Cry) e InP/(InP+BghiP), com valores de transição de 0,35 e 0,5, respectivamente⁴³. A Tabela 5 fornece uma descrição esquemática dos intervalos de valores assumidos para essas razões entre HPAs.

Tabela 5. Intervalos de valores para algumas razões entre HPAs isômeros e relação com as fontes de contaminação.

Razão r	Massa molecular dos isômeros (u)	Contaminação por petróleo	Transição	Contaminação por combustão
$\frac{\text{Phe}}{\text{Ant}}$	178	$r > 10$	–	$0 < r < 10$
$\frac{\text{Ant}}{\text{Ant} + \text{Phe}}$	178	$0 < r < 0,1$	–	$0,1 < r < 1$
$\frac{\text{Fla}}{\text{Pyr}}$	202	$0 < r < 1$	–	$r > 1$
$\frac{\text{Fla}}{\text{Fla} + \text{Pyr}}$	202	$0 < r < 0,4$	$0,4 < r < 0,5$	$0,5 < r < 1$
$\frac{\text{BaA}}{\text{BaA} + \text{Cry}}$	228	$0 < r < 0,2$	$0,2 < r < 0,35$	$0,35 < r < 1$
$\frac{\text{InP}}{\text{InP} + \text{BghiP}}$	276	$0 < r < 0,2$	$0,2 < r < 0,5$	$0,5 < r < 1$

2.4.3 Valores Orientadores para Solos

A avaliação do impacto ambiental causado por uma atividade antrópica em uma determinada localidade ou região deve ser realizada tanto qualitativamente quanto quantitativamente com respeito a um ou mais agentes químicos, a fim de se mensurar o grau de contaminação da área investigada. Para isso, alguns valores devem ser adotados como referência para que se possa julgar adequadamente o nível de poluição da região e, nos devidos casos, tomar as providências necessárias para sanear o problema ambiental. Para o estado de São Paulo, alguns desses valores de referência estão presentes na Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005, publicada pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB)⁴⁵. De acordo com esse documento, as definições de valor de

referência de qualidade (VRQ), valor de prevenção (VP) e valor de intervenção (VI) são as seguintes:

Valor de Referência de Qualidade – VRQ é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos e amostras de águas subterrâneas de diversos aquíferos do Estado de São Paulo. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas.

Valor de Prevenção – VP é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos. Deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida a nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder o monitoramento dos impactos decorrentes.

Valor de Intervenção – VI é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APM_{ax}, Residencial e Industrial. Para a água subterrânea, considerou-se como valores de intervenção as concentrações que causam risco à saúde humana listadas na Portaria 518, de 26 de março de 2004, do Ministério da Saúde – MS, complementada com os padrões de potabilidade do Guia da Organização Mundial de Saúde – OMS de 2004, ou calculados segundo adaptação da metodologia da OMS utilizada na derivação destes padrões. Em caso de alteração dos padrões da Portaria 518 do MS, os valores de intervenção para águas subterrâneas serão consequentemente alterados. A área será classificada como Área Contaminada sob Investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

As Tabelas 6 e 7 apresentam os valores orientadores para elementos-traço e HPAs, respectivamente, presentes em amostras de solo⁴⁵.

Tabela 6. Valores orientadores de alguns elementos-traço em solos.

Elemento	Concentração no solo, peso seco / ppm				
	VRQ	VP	VI		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Antimônio	< 0,5	2	5	10	25
Arsênio	3,5	15	35	55	150
Cádmio	< 0,5	1,3	3	8	20
Chumbo	17	72	180	300	900
Cobalto	13	25	35	65	90
Cobre	35	60	200	400	600
Cromo	40	75	150	300	400
Manganês	–	–	–	–	–
Mercurio	0,05	0,5	12	36	70
Molibdênio	< 4	30	50	100	120
Níquel	13	30	70	100	130
Selênio	0,25	5	–	–	–
Zinco	60	300	450	1000	2000

Tabela 7. Valores orientadores de alguns HPAs em solos.

HPA	Concentração no solo, peso seco / ppb				
	VRQ	VP	VI		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Naftaleno	n.a.	120	30.000	60.000	90.000
Antraceno	n.a.	39	–	–	–
Fenantreno	n.a.	3300	15.000	40.000	95.000
Benzo[a]antraceno	n.a.	25	9.000	20.000	65.000
Criseno	n.a.	8100	–	–	–
Benzo[k]fluoranteno	n.a.	380	–	–	–
Benzo[a]pireno	n.a.	52	400	1.500	3.500
Benzo[g,h,i]perileno	n.a.	570	–	–	–
Dibenzo[a,h]antraceno	n.a.	80	150	600	1.300
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	n.a.	31	2.000	25.000	130.000

n.a.: não se aplica a substâncias orgânicas.

Um outro documento que reúne valores de referência que servem como base para se avaliar o nível de prioridade uma região contaminada é o *Sediment Quality Guidelines developed for the National Status and Trends Program*, de 06 de

dezembro de 1999, publicado pela *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) ⁴⁶. Conforme esse documento, dois referenciais de concentração são definidos: o *Effects Range-Low* (ERL) e o *Effects Range-Median* (ERM).

O ERL e o ERM indicam a concentração abaixo da qual são observados efeitos adversos nas amostras com a frequência de, respectivamente, 10% (ocorrência mais rara) e 50% (ocorrência mais frequente). Cabe ressaltar que esses valores não representam limites de toxicidade, uma vez que não há garantias que em concentrações abaixo do ERL a substância terá toxicidade ausente e em concentrações acima do ERM a amostra será tóxica. A toxicidade (ou a sua ausência) deve ser confirmada com dados empíricos de testes de toxicidade.

Os valores ERL devem ser empregados principalmente como estimadores das concentrações abaixo das quais a toxicidade será menos provável. Conforme mostrado nas Tabelas 8 e 9, a incidência dos efeitos foi geralmente mais elevada quando as concentrações excederam os valores ERL do que quando estiveram abaixo deles. Porém, os valores ERM são melhores indicadores de concentrações associadas a efeitos do que os valores ERL ⁴⁶.

Tabela 8. Valores de referência ERL e ERM para elementos-traço e incidência percentual dos efeitos biológicos em intervalos de concentração definidos pelos dois valores.

Elemento	Concentração ^a / ppm				
	Guidelines		Incidência percentual dos efeitos ^b		
	ERL	ERM	<ERL	ERL-ERM	>ERM
Arsênio	8,2	70	5,0	11,1	63,0
Cádmio	1,2	9,6	6,6	36,6	65,7
Cromo	81	370	2,9	21,1	95,0
Cobre	34	270	9,4	29,1	83,7
Chumbo	46,7	218	8,0	35,8	90,2
Mercúrio	0,15	0,71	8,3	23,5	42,3
Níquel	20,9	51,6	1,9	16,7	16,9
Zinco	150	410	6,1	47,0	69,8

^a Peso seco; ^b Número de entradas de dados dentro de cada faixa de concentração nos quais os efeitos biológicos foram observados dividido pelo número total de entradas em cada intervalo.

Tabela 9. Valores de referência ERL e ERM para HPAs e incidência percentual dos efeitos biológicos em intervalos de concentração definidos pelos dois valores.

HPA	Concentração ^a / ppb				
	Guidelines		Incidência percentual dos efeitos ^b		
	ERL	ERM	<ERL	ERL-ERM	>ERM
Naftaleno	160	2.100	16,0	41,0	88,9
Acenaftileno	44	640	14,3	17,9	100
Acenafteno	16	500	20,0	32,4	84,2
Fluoreno	19	540	27,3	36,5	86,7
Antraceno	85,3	1100	25,0	44,2	85,2
Fenantreno	240	1500	18,5	46,2	90,3
Fluoranteno	600	5100	20,6	63,6	92,3
Pireno	665	2600	17,2	53,1	87,5
Benzo[a]antraceno	261	1600	21,1	43,8	92,6
Criseno	384	2800	19,0	45,0	88,5
Benzo[a]pireno	430	1600	10,3	63,0	80,0
Dibenzo[a,h]antraceno	63,4	260	11,5	54,5	66,7
Total de HPAs	4022	44792	14,3	36,1	85,0

^a Peso seco; ^b Número de entradas de dados dentro de cada faixa de concentração nos quais os efeitos biológicos foram observados dividido pelo número total de entradas em cada intervalo.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 ÁREA DE ESTUDO

A usina termelétrica a carvão localiza-se no município de Figueira, nordeste do estado do Paraná (23°52' Sul e 50°24' Oeste), a 315 km a noroeste da capital Curitiba (Figura 5)¹⁴. A usina termelétrica (Figura 6) está instalada às margens do rio do Peixe e pertence à Companhia Paranaense de Energia (COPEL), porém passou por um contrato de cessão de uso à Carbonífera do Cambuí⁴⁷.

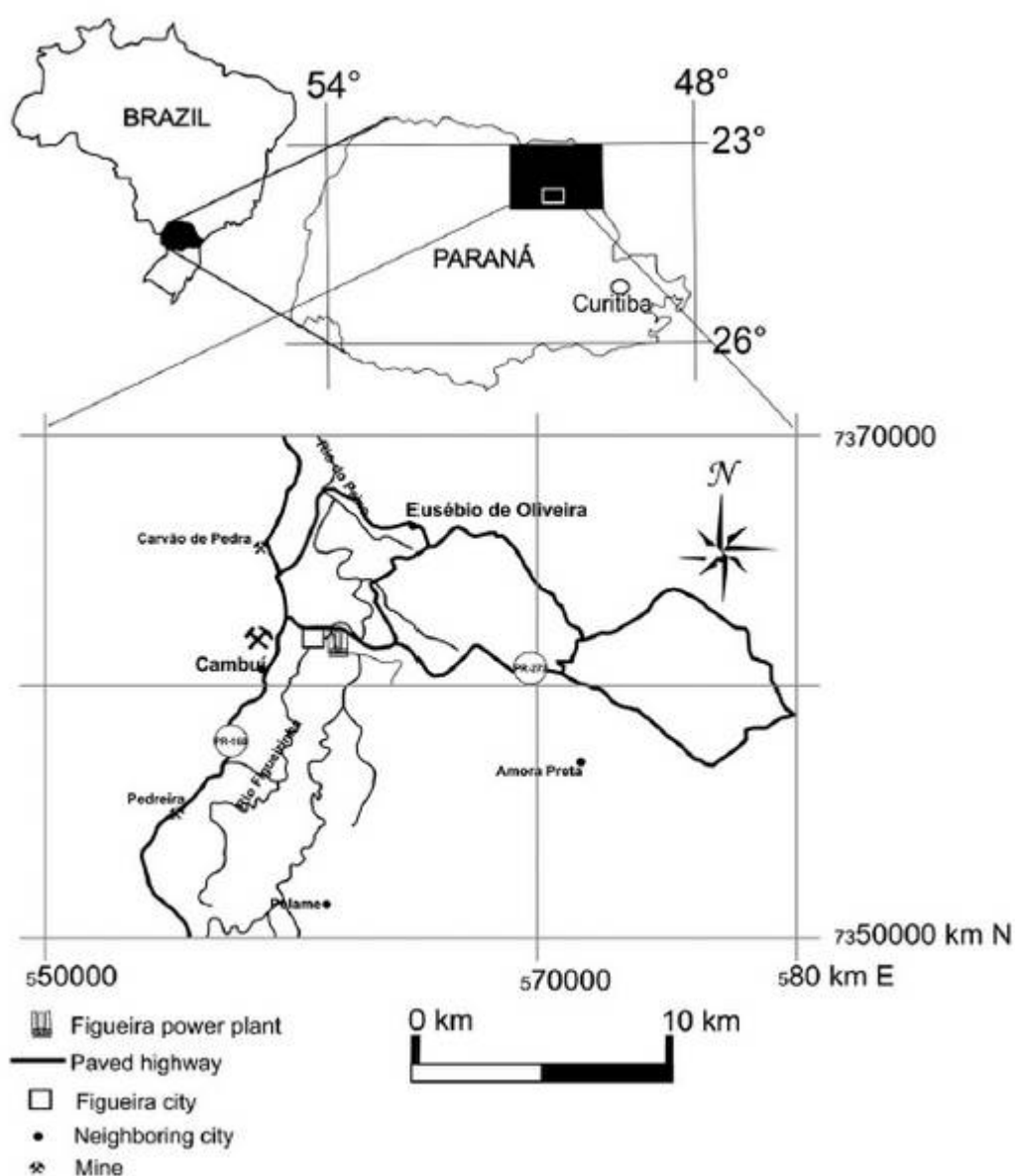


Figura 5. Localização da área de estudo.



Figura 6. Usina termelétrica de Figueira, Paraná.

É a única indústria de porte da região num raio de 10 km, sendo a única fonte poluidora industrial. A área adjacente à usina é predominantemente agrícola e com baixa densidade populacional⁶. Na região de Figueira, a termelétrica e a mina de carvão são as principais atividades industriais¹⁴. A usina tem uma capacidade de 10 MWe e já está em operação há aproximadamente 47 anos (de 1963 a 1998, sem filtros, e de 1998 aos dias atuais, com filtros). Os dados disponíveis da usina mostram que a quantidade de carvão queimado, entre 1986-1997 (antes da instalação dos filtros), foi de $25440 \text{ t}\cdot\text{ano}^{-1}$ ⁶.

O carvão utilizado é extraído da Mina Cambuí, uma mina subterrânea na qual as camadas de carvão encontram-se em média a 40 m de profundidade, localizada a aproximadamente 5 km da usina termelétrica e 5 km do beneficiador de carvão⁴⁷.

O contexto climático de Figueira é subtropical úmido mesotérmico, com médias máximas de 26 °C e mínimas de 11 °C. A umidade relativa média do ar é de 67% e o índice pluviométrico anual médio dos últimos 10 anos é de 1398 mm. Na vegetação local predomina o cerrado (tropical Savannah) e o relevo é suave e ondulado, com altitude média de 600 m. O solo é classificado como podzólico vermelho-amarelo-álco-abrupto, considerado ácido, com baixa saturação de bases, alta saturação de alumínio trocável e argila de alta atividade¹⁴.

3.1.1 Características do Carvão da Jazida de Figueira

Os carvões da região de Figueira contêm aproximadamente 26% de cinzas e também um alto teor de pirita (7%). Com base na quantidade de carvão processado e a porcentagem de cinza presente neste carvão estimou-se a produção de cinzas em 6614 t·ano⁻¹. Uma pequena porção destas cinzas é cinza pesada (fundo de caldeira, de 15 a 20%) e a maior parte é cinza leve (cinza do filtro ciclone e manga, de 80 a 85%) com diferentes tamanhos de partículas, onde as partículas de menor tamanho encontram-se na cinza do filtro manga. Dados mais recentes mostram um aumento do consumo de carvão pela Termelétrica de Figueira para 60.000 t·ano⁻¹. As cinzas de grãos menores são arrastadas através do queimador, juntamente com os gases; uma parte delas é retida no sistema de filtro ciclone, e as partículas ainda menores, pelo sistema de filtro manga. Antes da instalação dos filtros ciclone e manga, estas cinzas leves eram arrastadas aproximadamente 50% pela chaminé, de altura de 40 m, e depositadas nos solos ao redor da Termelétrica, causando contaminação. A instalação dos filtros reduziu substancialmente a emissão de cinzas pela chaminé⁶.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Amostragem

Para a realização desse estudo, foram coletadas vinte e quatro amostras de solo em doze pontos distintos distribuídos ao redor da usina termelétrica de Figueira, compreendidos em um raio máximo de 6300 m. Em cada um dos doze pontos de amostragem foram colhidas duas amostras de solo: uma localizada a 10 cm de profundidade, identificada como fração de solo 1 ou S1, e outra localizada a 80 cm de profundidade, identificada como fração de solo 2 ou S2. A Tabela 10 relaciona o número de identificação do ponto de coleta da amostra com a sua distância à usina. O mapa da região e a localização dos doze pontos de coleta são apresentados na Figura 7.

Paralelamente, em alguns dos mesmos pontos de amostragem, também foram coletadas amostras de solo para análise de elementos-traço. Esses elementos foram identificados e quantificados pela Prof^a. Sandra Maia, que gentilmente cedeu os resultados para discussão neste trabalho.

Tabela 10. Identificação numérica dos pontos de coleta e distância em relação à usina termelétrica de Figueira.

Número da amostra	Distância / m
090	390
091	240
092	6300
095	720
096	720
099	2000
100	2900
101	4000
102	5100
103	3400
122	240
124	5600

Além das amostras de solo, quatro amostras de carvão foram analisadas nesse trabalho, coletadas no interior da usina termelétrica de Figueira. A Tabela 11 apresenta o número de identificação das amostras e seus respectivos locais de coleta.

Tabela 11. Identificação numérica e locais de coleta das amostras de carvão.

Número da amostra	Tipo de amostra	Local de coleta na usina termelétrica de Figueira
023	Carvão pulverizado	Silo
027	Carvão bruto	Correia transportadora
029	Carvão pulverizado	Silo
371	Carvão bruto	Correia transportadora

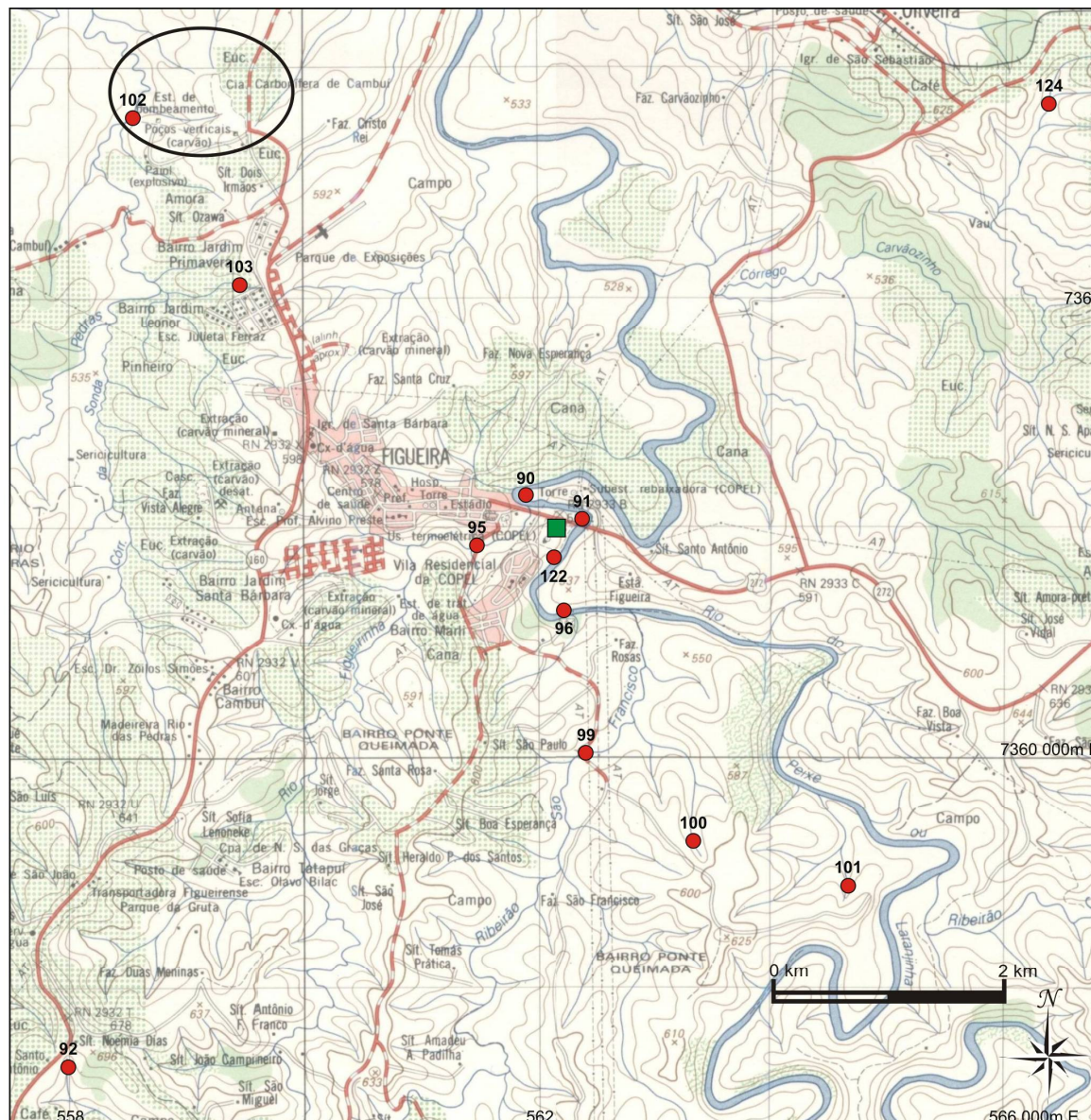
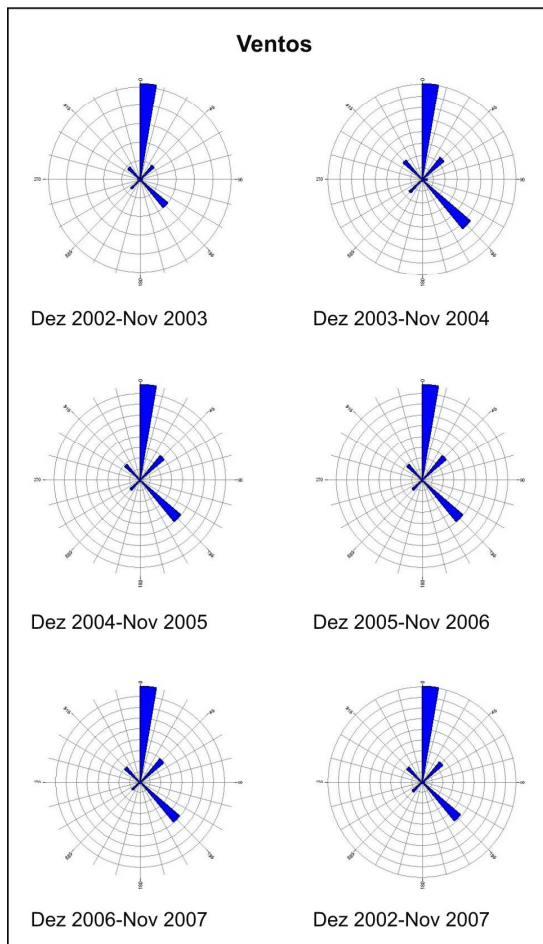
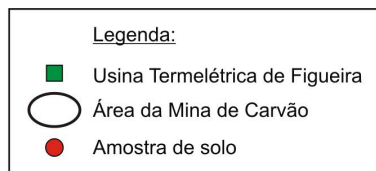


Figura 7. Mapa da usina termelétrica de Figueira e pontos de amostragem.

3.2.2 Limpeza do Material

A limpeza do material empregado na preparação das amostras para análise de traços deve ser feita com o máximo de rigor para eliminar a presença de qualquer contaminante. Por essa razão, toda vidraria utilizada foi lavada exaustivamente com água e detergente líquido, enxaguada com água destilada e depois lavada com acetona comercial, a fim de remover qualquer resíduo orgânico. Em seguida, esse material foi seco em forno mufla à temperatura de 300 °C durante 2 horas, com exceção da vidraria volumétrica, que foi seca à temperatura ambiente após ser enxaguada com hexano e diclorometano, nesta sequência. Depois de seco, o material foi devidamente armazenado.

3.2.3 Reagentes, Tratamento e Padrões Analíticos

A determinação analítica de compostos orgânicos em matrizes complexas, tal como sedimentos, e em concentrações muito baixas (escala de partes por bilhão, ppb) requer a adoção de alguns procedimentos básicos para que possíveis contaminações não interfiram na análise e possam conduzir a falsos resultados. Um desses procedimentos é a utilização de solventes grau pesticida, isto é, solventes com alto grau de pureza, nas operações de extração, separação e diluição. Neste trabalho, foram utilizados os solventes hexano, tolueno, metanol, acetona e diclorometano grau pesticida (Mallinckrodt Chemicals) para a preparação das amostras.

Para a remoção do enxofre elementar, conduzida em coluna preparativa, foram empregados cobre metálico pulverizado (Leco), ácido clorídrico concentrado (Merck), além dos solventes metanol P.A. (Merck), acetona P.A. (Quimex) e diclorometano grau pesticida (Mallinckrodt Chemicals), utilizados para a lavagem do cobre após o tratamento com ácido clorídrico.

O material empregado na montagem da coluna preparativa, tal como lã de vidro, água deionizada e sulfato de sódio anidro, passaram por um processo prévio de purificação, para que fossem removidos possíveis traços de contaminantes presentes. A lã de vidro e a água deionizada foram tratadas com diclorometano grau pesticida para realizar a extração das impurezas orgânicas. O sulfato de sódio anidro

(Merck), reagente utilizado para remover traços indesejáveis de água da coluna de sílica e alumina, foi seco em estufa à temperatura de 400 °C durante 12 horas.

Os padrões internos perdeuterados utilizados para a quantificação dos hidrocarbonetos nas amostras de sedimento foram: tetracosano ($C_{24}D_{50}$) (98%), utilizado para os alcanos lineares, e naftaleno d_8 (99%), acenafteno d_{10} (98%), fenantreno d_{10} (98%), criseno d_{12} (98%) e perileno d_{12} (98%), utilizados para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Todos esses padrões foram fornecidos por Cambridge Isotope Laboratories.

3.2.4 Extração das Amostras

As vinte e quatro amostras de solo foram secas na capela a temperatura ambiente para evitar a volatilização dos compostos mais leves. Em seguida, as amostras foram trituradas em almofariz de ágata, e os analitos foram extraídos em aparelhagem tipo Soxhlet, em cartuchos pré-extraídos, utilizando diclorometano grau pesticida como solvente extrator, por um período de 24 horas. Em seguida, cada um dos extratos foi concentrado a um volume aproximado de 1 mL, com o auxílio de um rotavapor.

3.2.5 Extração do Enxofre Elementar

O extrato obtido a partir da amostra de sedimento foi submetido à passagem por uma coluna recheada com cobre ativado, a fim de remover possíveis traços de enxofre elementar que pudessem estar presentes. O cobre (Leco) foi ativado após ser lavado com ácido clorídrico concentrado e, posteriormente, com os solventes grau pesticida metanol, acetona e diclorometano, nesta sequência, com alíquotas de 20 mL, aproximadamente, três vezes para cada solvente, de modo a remover totalmente o ácido clorídrico. Após sua ativação, o cobre adquiriu um aspecto brilhante. A coluna foi montada preenchendo-se uma bureta de vidro de diâmetro interno 11 mm e comprimento 28 cm com aproximadamente 3 a 5 g de cobre ativado.

O extrato foi então adicionado ao topo da coluna, e a eluição foi conduzida com diclorometano grau pesticida, a fim de remover completamente o enxofre elementar. Nos casos em que ocorrer total escurecimento do recheio, deve-se preparar uma nova coluna de cobre, de forma a garantir a completa remoção do enxofre. Após ter passado pela coluna de cobre, o extrato foi concentrado em um rotavapor até atingir o volume aproximado de 1 mL, sendo em seguida submetido à separação por cromatografia líquida preparativa (CLP) em coluna de sílica e alumina.

3.2.6 Cromatografia Líquida Preparativa – Fracionamento dos Extratos

Os extratos livre de enxofre elementar foram submetidos à CLP, a fim de se obterem as frações de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

A fase estacionária utilizada na CLP foi constituída de sílica e alumina. Elas foram mantidas em estufa durante 3 horas para secagem, sendo a temperatura ajustada para 200 °C no caso da sílica e 400 °C no caso da alumina. Os sólidos foram resfriados em dessecador, e adicionou-se 5% de água ultrapura à sílica 12 horas antes do uso, pelo menos, de modo a reativá-la. Depois de ativadas, a sílica e a alumina devem ser utilizadas em até três dias, no máximo, pois são materiais hidrofílicos.

Um pequeno chumaço de lã de vidro, lavado previamente com diclorometano grau pesticida, foi acomodado na extremidade inferior de uma coluna de vidro de diâmetro interno 11 mm, com o objetivo de impedir o escoamento da fase estacionária. No interior do reservatório de 30 mL, presente na extremidade superior da coluna, foram adicionadas, sequencialmente, duas suspensões em hexano grau pesticida: uma contendo 1,5 g de sílica gel, e a outra contendo 3,0 g de alumina. A adição de cada suspensão foi efetuada de maneira que a fase fosse depositada no interior da coluna da forma mais homogênea e compacta possível. A seguir, foi adicionado 0,5 g de sulfato de sódio anidro (Merck), previamente seco em estufa a 400 °C por 12 h, de modo a retirar água presente na amostra.

O extrato concentrado foi diluído em hexano grau pesticida e transferido com uma pipeta Pasteur para o reservatório da coluna preparativa. As frações dos hidrocarbonetos alifáticos (F1) e hidrocarbonetos aromáticos (F2) foram separadas

por diferença de polaridade dos líquidos eluentes. A fração F1 foi eluída com 20 mL de hexano grau pesticida, e a fração F2 com uma mistura de 12 mL hexano e 8 mL tolueno, ambos grau pesticida. Em um rotavapor, cada fração teve o seu volume reduzido até 1 mL, e, em seguida, foi acondicionada em um vial devidamente identificado e mantido sob refrigeração, para posterior análise por cromatografia em fase gasosa com detector seletivo de massas (CG-DSM).

3.3 ANÁLISE DOS HIDROCARBONETOS POR CROMATOGRRAFIA EM FASE GASOSA COM DETECTOR SELETIVO DE MASSAS (CG-DSM)

Os diferentes analitos contidos nas amostras foram separados e identificados em um cromatógrafo a gás, marca Agilent, modelo 6890, com injetor automático e detector seletivo de massas, marca Agilent, modelo 5976.

O detector seletivo de massas operou com modo de ionização da amostra por impacto eletrônico, com energias de 70 eV, equipado com analisador de quadrupolo.

Para a separação cromatográfica dos compostos foi empregada uma coluna de sílica fundida, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme, constituída por uma fase estacionária composta de 5% fenil – 95% dimetilpolisiloxano (DB-5, marca SGE). Utilizou-se hélio como gás de arraste, com vazão constante de 1 mL·min⁻¹ na coluna, e foram injetados 1 µL do extrato de cada amostra no cromatógrafo a gás, no modo *splitless*, isto é, sem divisão de vazão.

3.3.1 Análise Cromatográfica dos Alcanos Lineares

Os alcanos lineares foram identificados e quantificados por CG-DSM, no modo de aquisição de varredura total (SCAN). As condições adotadas para a análise cromatográfica da fração alifática são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12. Condições empregadas para a análise cromatográfica dos alcanos lineares.

Parâmetro	Valor
Modo de injeção	<i>Splitless</i>
Volume de injeção	1 µL
Temperatura do injetor	290 °C
Temperatura do detector	290 °C
Temperatura inicial da coluna	40 °C
Tempo inicial	1 min
Taxa de aquecimento	6 °C·min ⁻¹
Temperatura final	290 °C
Tempo final	20 min
Coluna	DB-5 (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm)
Gás de arraste	He
Modo de ionização	Impacto eletrônico (70 eV)

Para a análise quantitativa dos alcanos lineares utilizou-se o método de padronização interna, adotando como padrão interno o tetracosano perdeuterado (C₂₄D₅₀).

3.3.2 Análise Cromatográfica dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

A análise dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) por CG-DSM nos extratos de solo coletados na região periférica à usina termelétrica de Figueira foi conduzida utilizando-se os procedimentos adotados pela US EPA⁴⁸, com algumas adaptações.

Para se obter maior sensibilidade e menor interferência da matriz ambiental na análise dos HPAs, foi utilizado o modo de monitoramento seletivo de íons (SIM, *Selected Ion Monitoring*). Os íons monitorados para a identificação dos HPAs através da técnica de CG-DSM são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Íons monitorados para identificação dos HPAs por CG-DSM, modo SIM.

HPA	Íon Monitorado (m/z)	Padrão Interno
Naftaleno	128	Naftaleno d ₈ (m/z=136)
Acenaftileno	152	Acenafteno d ₁₀ (m/z=162/164)
Acenafteno	154	Acenafteno d ₁₀ (m/z=162/164)
Fluoreno	166	Fenantreno d ₁₀ (m/z=188)
Antraceno	178	Fenantreno d ₁₀ (m/z=188)
Fenantreno	178	Fenantreno d ₁₀ (m/z=188)
Fluoranteno	202	Criseno d ₁₂ (m/z=240)
Pireno	202	Criseno d ₁₂ (m/z=240)
Benzo[a]antraceno	228	Criseno d ₁₂ (m/z=240)
Criseno	228	Criseno d ₁₂ (m/z=240)
Benzo[k]fluoranteno	252	Perileno d ₁₂ (m/z=264)
Benzo[b]fluoranteno	252	Perileno d ₁₂ (m/z=264)
Benzo[a]pireno	252	Perileno d ₁₂ (m/z=264)
Benzo[g,h,i]perileno	276	Perileno d ₁₂ (m/z=264)
Dibenzo[a,h]antraceno	278	Perileno d ₁₂ (m/z=264)
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	276	Perileno d ₁₂ (m/z=264)

As condições adotadas para a análise cromatográfica da fração aromática são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14. Condições empregadas para a análise cromatográfica dos HPAs.

Parâmetro	Valor
Modo de injeção	<i>Splitless</i>
Volume de injeção	1 µL
Temperatura do injetor	290 °C
Temperatura do detector	290 °C
Temperatura inicial da coluna	40 °C
Tempo inicial	1 min
Taxa de aquecimento	6 °C·min ⁻¹
Temperatura final	290 °C
Tempo final	20 min
Coluna	DB-5 (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm)
Gás de arraste	He
Modo de ionização	Impacto eletrônico (70 eV)

Para auxiliar na identificação dos HPAs encontrados nas amostras de solo foi utilizada uma mistura padrão dos 16 HPAs prioritários pela US EPA. Foi adotado para a análise quantitativa dos HPAs o método de padronização interna, utilizando-se uma mistura de padrões perdeuterados (naftaleno d_8 , acenafteno d_{10} , fenantreno d_{10} , criseno d_{12} e perileno d_{12}). O fator de resposta empregado para a quantificação de HPA foi considerado igual ao fator de resposta do padrão interno do HPA perdeuterado correspondente (Tabela 13).

3.3.3 Limites de Quantificação

Foram estabelecidos, tanto para os alcanos lineares quanto para os HPAs, limites de quantificação superiores em três vezes os respectivos limites de detecção, conforme procedimento interno adotado no laboratório.

3.4 ANÁLISE DOS ELEMENTOS-TRAÇO

As análises dos elementos-traço foram realizadas pela Prof^a. Sandra Maia no Laboratório de Traços do Instituto de Química da UFRGS, utilizando um Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), cujos resultados foram por ela gentilmente cedidos. Como essas análises não foram desenvolvidas pelo autor deste trabalho, os procedimentos de preparação das amostras e de obtenção dos dados não serão aqui descritos.

4 RESULTADOS

4.1 ELEMENTOS-TRAÇO (METAIS E NÃO-METAIS)

As Tabelas 15 e 16 apresentam as concentrações dos elementos-traço nas amostras de solo S1 e S2, coletadas na região ao redor da usina termelétrica de Figueira, nas profundidades de, respectivamente, 10 cm e 80 cm.

Para as amostras de solo S1, verificam-se que os valores máximos de concentração para cada um dos elemento-traço distribuem-se em pontos variados ao redor da Termelétrica, conforme ilustrado na Tabela 17. Já para as amostras de solo S2, observam-se que nove dos onze valores máximos de concentração são encontrados para a amostra 095, coletada a oeste da Termelétrica, a 720 m de distância. Essa amostra também apresenta quatro dos elementos-traço considerados tóxicos segundo a Lei de Proteção ambiental do Canadá (CEPA). E das quatorze amostras de solo analisadas (Tabelas 15 e 16), apenas oito delas apresentaram o valor máximo de concentração de algum dos onze elementos estudados neste trabalho, enquanto que as amostras 091 e 092 não apresentaram valor máximo para a concentração de nenhum elemento-traço.

Tabela 15. Concentrações de elementos-traço presentes em amostras de solo coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm de profundidade.

Concentração dos elementos-traço / ppm											
Amostra	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn
090-S1	9,4	0,19	7,8	24,5	12,2	446	1,41	6,8	13,7	0,41	35,9
091-S1	5,9	0,34	5,6	14,3	7,6	260	0,71	4,4	10,7	0,28	25,2
092-S1	4,8	0,25	3,6	12,3	4,9	413	1,50	2,7	15,7	0,39	16,8
095-S1	8,8	0,04	7,0	32,9	7,8	292	1,30	5,3	13,9	0,71	16,6
096-S1	14,4	0,46	6,8	27,6	7,1	440	1,65	5,1	41,3	2,96	25,2
102-S1	25,0	0,23	2,5	14,4	14,1	87	1,93	5,1	24,9	0,39	50,5
103-S1	5,0	0,21	5,3	14,2	7,2	491	0,60	4,2	19,5	0,60	21,6
Média	10,5	0,25	5,5	20,0	8,7	347	1,30	4,8	20,0	0,82	27,4
Desvio	7,2	0,13	1,9	8,2	3,2	142	0,48	1,2	10,5	0,95	12,1

Valores em vermelho: máxima concentração medida para cada elemento-traço.

Tabela 16. Concentração de elementos-traço presentes em amostras de solo coletadas na região de Figueira, PR, a 80 cm de profundidade.

Amostra	Concentração dos elementos-traço / ppm										
	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn
090-S2	12,4	0,04	7,3	17,7	13,2	343	1,84	7,1	15,7	0,50	44,1
091-S2	4,3	0,27	4,2	10,5	6,7	171	0,45	3,8	8,7	0,21	17,5
092-S2	2,0	0,17	3,4	12,7	2,9	308	0,76	2,3	10,3	0,35	7,4
095-S2	29,4	0,36	8,9	35,4	8,8	603	3,84	5,4	30,3	1,05	63,9
096-S2	9,3	0,25	7,7	25,0	7,4	375	1,01	5,6	13,2	0,32	14,4
102-S2	7,9	0,22	2,6	16,2	15,0	115	0,91	5,2	17,7	0,31	50,1
103-S2	4,2	0,13	4,8	11,9	5,6	358	0,48	4,6	17,3	0,61	18,0
Média	9,9	0,20	5,6	18,5	8,5	325	1,33	4,9	16,2	0,48	30,8
Desvio	9,3	0,11	2,4	8,9	4,3	158	1,20	1,5	7,1	0,28	21,6

Valores em vermelho: máxima concentração medida para cada elemento-traço.

Tabela 17. Distribuição de cada elemento-traço ao redor da usina termelétrica de Figueira em função de seu valor máximo de concentração.

Número da amostra	Distância / m	Distribuição do elemento-traço	
		Solo S1	Solo S2
090	390	Co e Ni	Ni
095	720	Cr	As, Cd, Co, Cr, Mn, Mo, Pb, Sb e Zn
096	720	Cd, Pb e Sb	–
102	5100	As, Cu, Mo e Zn	Cu
103	3400	Mn	–

Elementos em vermelho: elementos considerados tóxicos segundo a Lei de Proteção Ambiental do Canadá.

Quando se estabelece uma relação quantitativa entre as concentrações dos elementos estudados (Figura 8), observa-se que, com exceção do manganês, todos os outros elementos apresentam concentrações abaixo de 100 ppm e, portanto, podem ser considerados elementos-traço¹⁷. O manganês, no entanto, possui valores de concentração bem mais elevados em relação aos outros elementos e deve ser analisado à parte. Para ele, a concentração varia entre 87 e 491 ppm, com média de 347 ppm (amostras de solo S1), e entre 115 e 603 ppm, com média de 325 ppm (amostras de solo S2). Embora sejam valores bem maiores do que aqueles encontrados para os demais elementos analisados, são valores compatíveis com

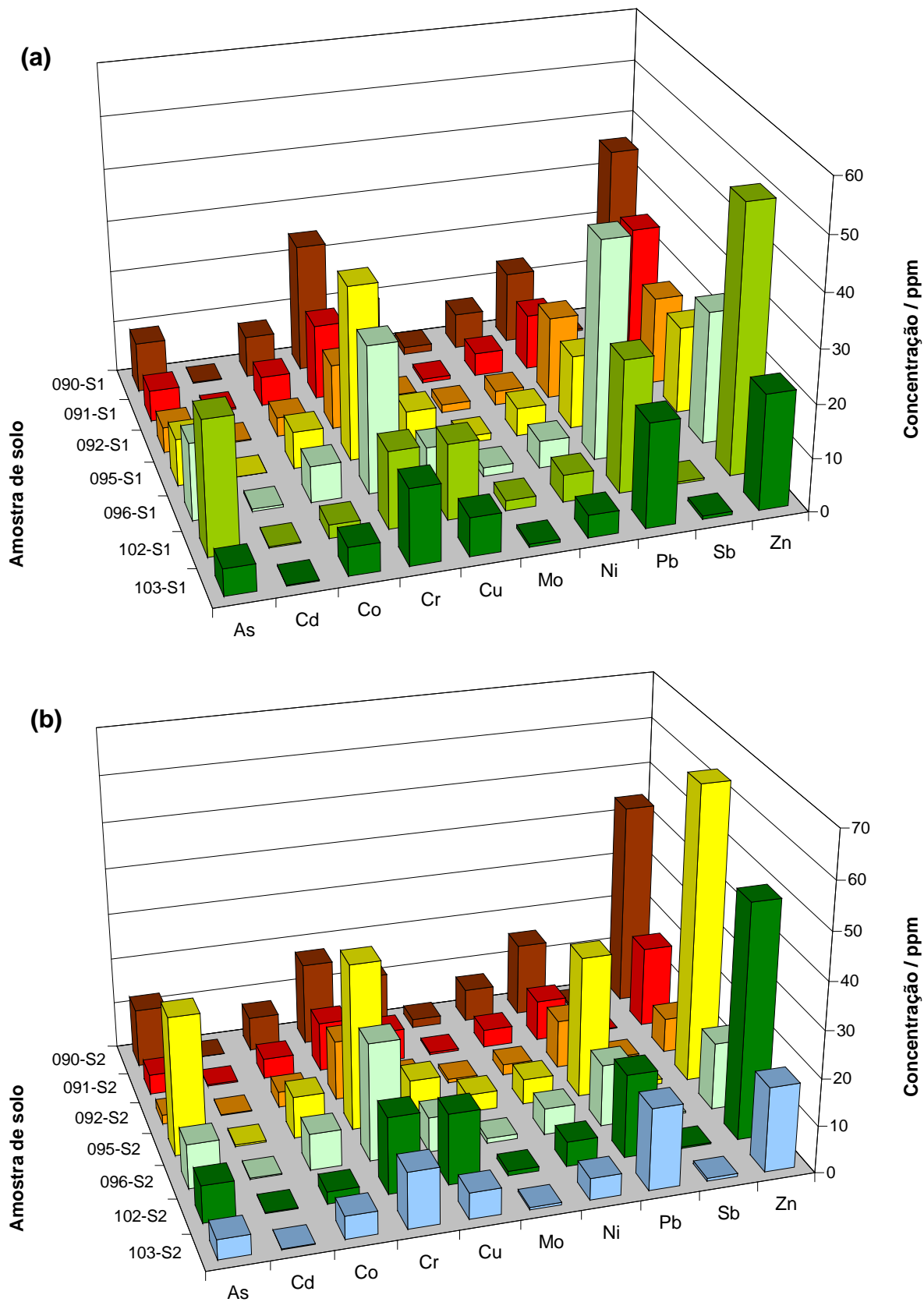


Figura 8. Concentração dos elementos-traço presentes nas amostras de solo (a) S1 e (b) S2, coletadas na região de Figueira, PR.

aqueles encontrados para solos de outras partes do mundo. Para solos da Inglaterra e País de Gales, coletados entre 0 e 15 cm de profundidade, é reportada uma mediana^b de 577 ppm, obtida a partir de uma série de valores compreendidos entre 3 e 42603 ppm. Para solos urbanos de Trondheim, na Noruega, coletados entre 0 e 2 cm de profundidade, relata-se uma mediana de 442 ppm, obtida a partir de uma série de valores compreendidos entre 43 e 4410 ppm. Os valores medidos para a concentração de manganês não estão relacionados a uma área contaminada, uma vez que o elemento manganês é essencial para todos os organismos e não-tóxico. Os casos de deficiência de manganês em animais e humanos são mais difundidos que seus problemas de toxicidade⁴⁹.

Segundo a Lei de Proteção Ambiental do Canadá (CEPA), os seis elementos-traço considerados tóxicos que devem ser monitorados para avaliação de risco são: arsênio, cádmio, cromo, níquel, chumbo e mercúrio. Neste trabalho, apenas o mercúrio não foi analisado.

Os metais cádmio, cromo e níquel apresentaram concentrações abaixo dos valores de referência de qualidade (VRQ, Tabela 6) para todas as amostras de solo. Isso significa que o solo pode ser considerado limpo para esses elementos.

Para o chumbo, as amostras de solo 095-S2, 096-S1, 102 e 103 (S1 e S2) apresentaram valores de concentração compreendidos entre o valor de referência de qualidade (VRQ) e o valor de prevenção (VP, Tabela 6). De acordo com a CETESB⁴⁵, um solo que contém determinada substância com concentrações contidas dentro desse intervalo consegue sustentar suas funções primárias, sem que haja comprometimento de sua qualidade. As demais amostras apresentaram concentrações abaixo do VRQ.

Para o arsênio, apenas a amostra 092-S2 apresentou concentração abaixo do VRQ. Para as amostras 095-S2 e 102-S1 os valores de concentração medidos foram de, respectivamente, 29,4 ppm e 25,0 ppm. Esses valores situam-se no intervalo compreendido entre o VP e o VI (valor de intervenção) agrícola e afastam-se de, aproximadamente, 2 desvios-padrão da concentração média de arsênio encontrada para as respectivas frações de solo (S1 ou S2). Nessa situação, podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo, porém não se pode afirmar que existirão riscos potenciais (diretos ou indiretos) à saúde humana, uma vez que o VI agrícola,

^b Mediana: valor que divide uma série ordenada de dados em dois subgrupos de igual tamanho.

que é o mais baixo dos valores de intervenção, não foi ultrapassado. As demais amostras de solo apresentaram concentrações de arsênio compreendidas entre o VRQ e o VP.

Dos demais metais, o cobalto, o cobre e o molibdênio apresentaram concentrações abaixo dos VRQ para todas as amostras. O zinco apresentou apenas na amostra 095-S2 uma concentração excedente ao seu respectivo VRQ. O valor de 63,9 ppm medido para a amostra excedeu em apenas 6,5% o valor de 60 ppm do seu VRQ. Pode-se considerar, portanto, que as amostras de solo estão “limpas” para o metal zinco. Para o antimônio, a amostra 096-S1 apresentou concentração compreendida entre o VP e o VI agrícola; as amostras 090-S2, 095 e 103 (S1 e S2) apresentaram valores de concentração compreendidos entre o VRQ e o VP; as demais amostras tiveram concentrações abaixo do VRQ. Embora em altas concentrações o antimônio seja mais tóxico do que o arsênio ou chumbo⁴⁹, a concentração de 2,96 ppm ainda é relativamente baixa, pois corresponde a aproximadamente 59% do VI agrícola (5 ppm). Isso significa que o solo dessa amostra é capaz de sustentar as suas funções primárias e ainda não oferece um potencial risco à saúde humana.

O efeito da profundidade pode ser avaliado comparando-se as concentrações de cada elemento a 10 cm e a 80 cm de profundidade (Figuras 9 e 10). Com exceção do manganês, verifica-se que a maior parte das amostras apresenta, para um mesmo elemento, valores de concentração a 10 cm e a 80 cm de profundidade muito próximos entre si. Esses valores, além de serem muito baixos (abaixo dos VRQ), podem também ser considerados como valores basais, ou seja, valores básicos de micronutrientes para o funcionamento do solo. Para o manganês, observa-se que os valores de concentração a 10 cm de profundidade são, em relação aos valores a 80 cm, de 17% a 52% superiores para as amostras 090, 091, 092, 096 e 103 e de 24% a 52% inferiores para as amostras 102 e 096. Pode-se concluir, portanto, que não há, necessariamente, uma redução da concentração do elemento com o aumento da profundidade, e que não ocorrem variações significativas (positivas ou negativas) da concentração com a profundidade, exceto para o manganês.

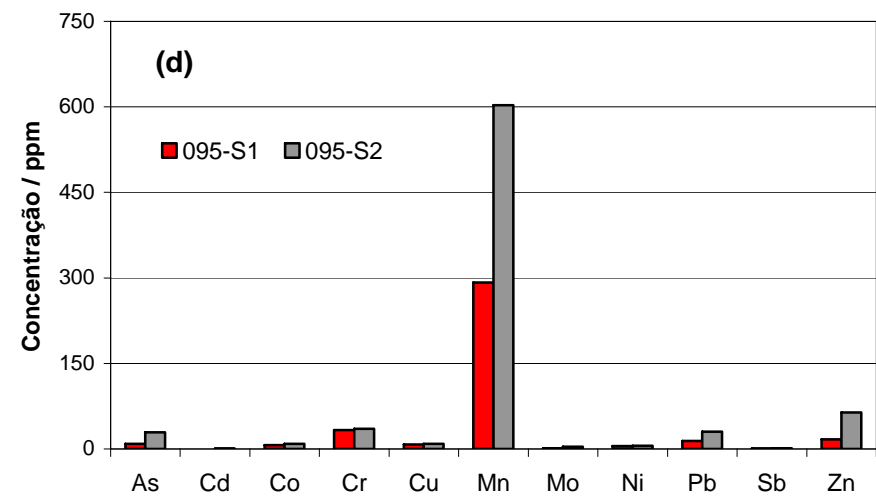
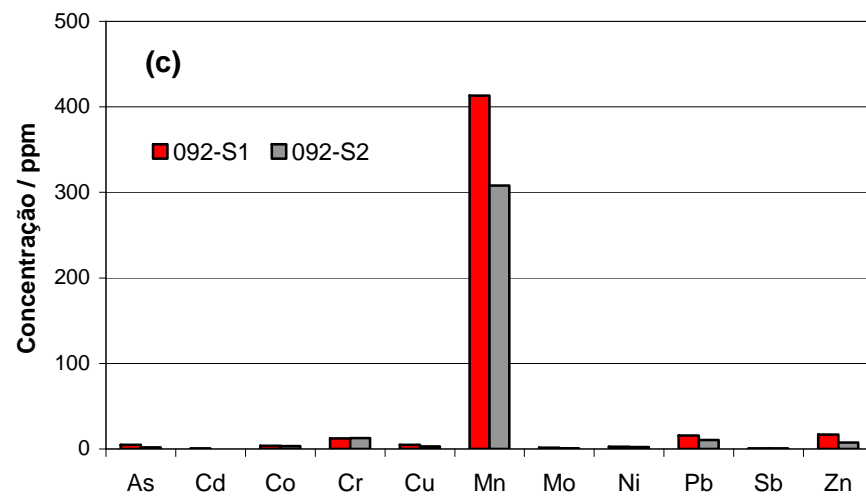
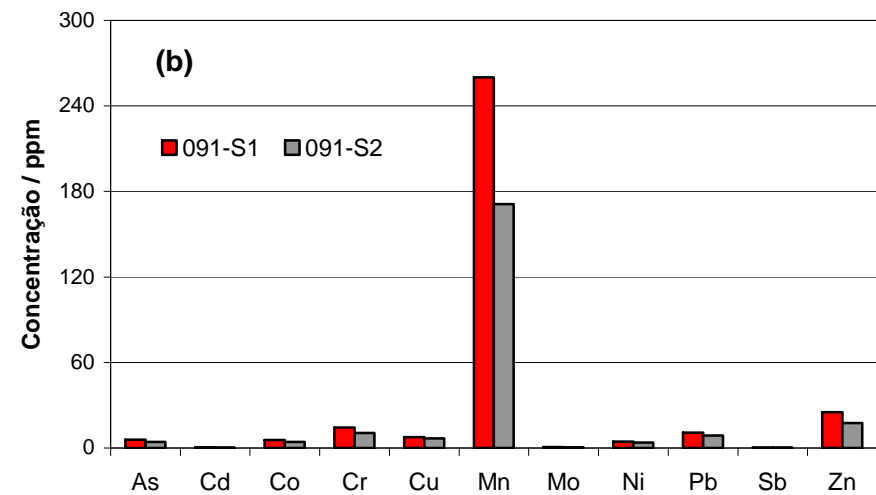
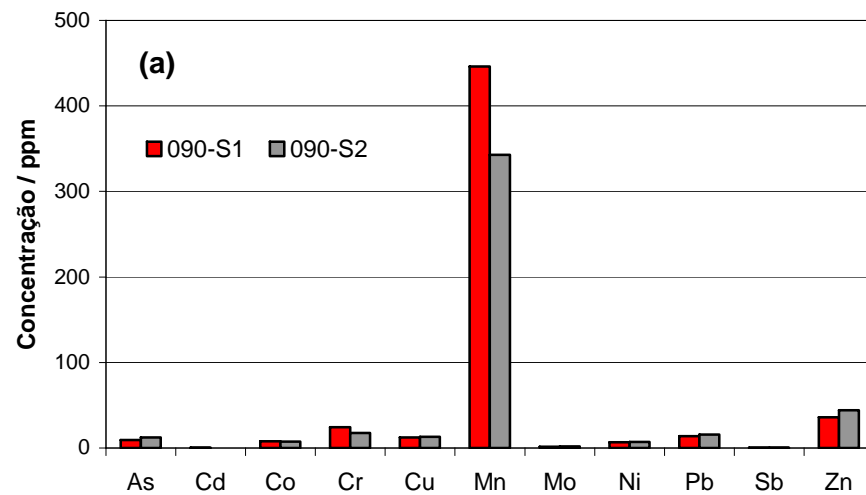


Figura 9. Concentração de elementos-traço presentes nas amostras de solo (a) 090, (b) 091, (c) 092 e (d) 095, coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm (S1) e a 80 cm (S2) de profundidade.

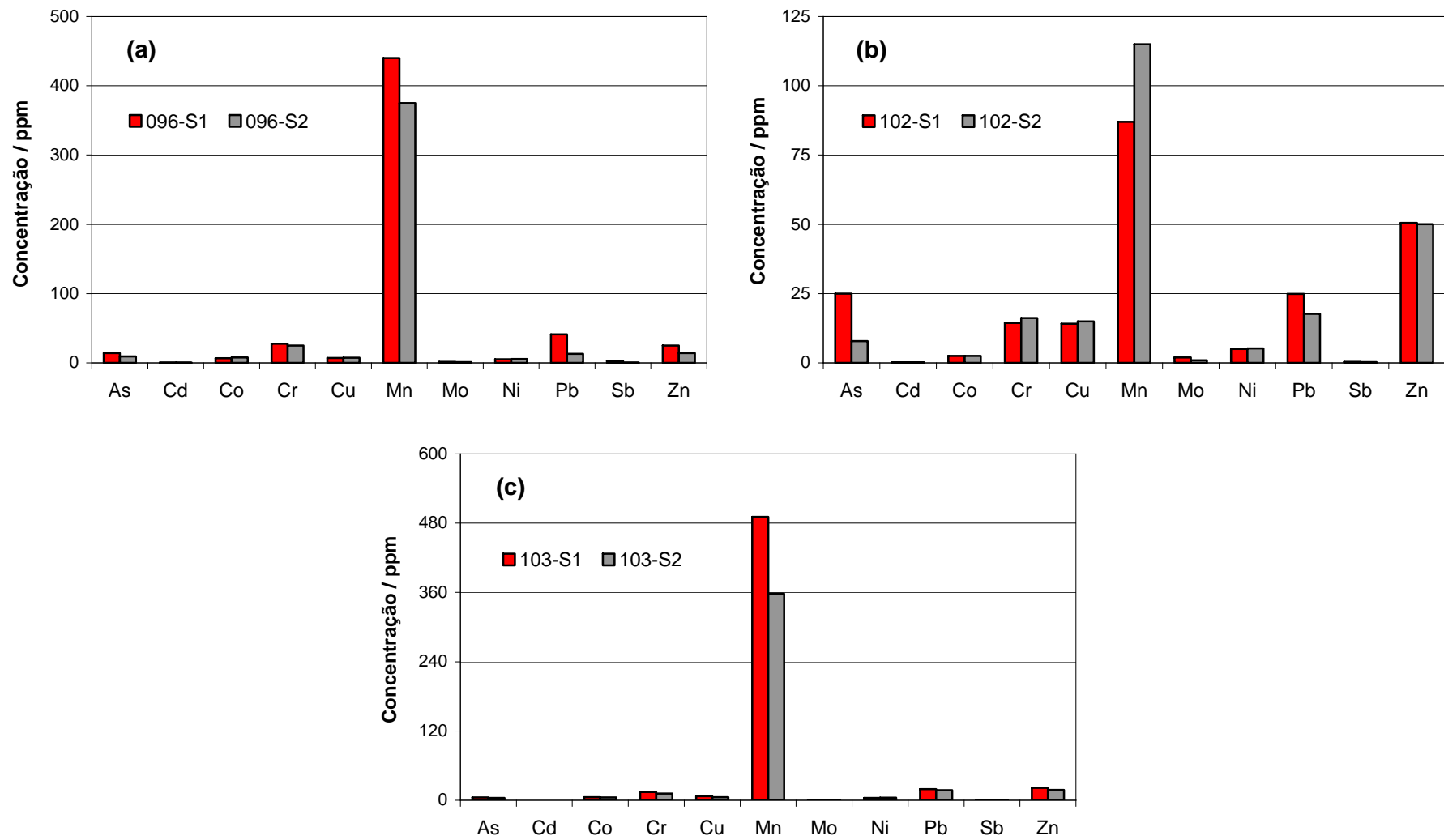


Figura 10. Concentração de elementos-traço presentes nas amostras de solo (a) 096, (b) 102 e (c) 103, coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm (S1) e a 80 cm (S2) de profundidade.

4.2 ALCANOS LINEARES

Foram determinadas as concentrações dos alcanos lineares (também denominados de alcanos normais ou *n*-alcanos) com 14 a 32 átomos de carbono na cadeia, presentes tanto nas amostras de carvão como nas amostras de solo. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 18, 19 e 20.

A partir das Tabelas 18, 19 e 20 e da Figura 11, observa-se que os alcanos lineares estão presentes em todas as amostras de solo analisadas e em concentrações muito baixas, apresentando uma distribuição não homogênea tanto nas amostras coletadas a 10 cm (solo S1) como a 80 cm de profundidade (solo S2).

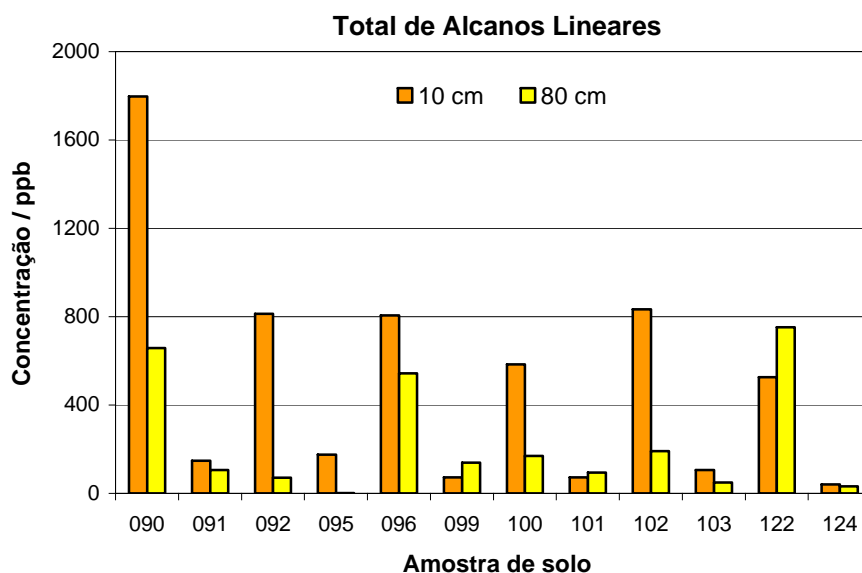


Figura 11. Concentração total de alcanos lineares presentes nas amostras de solo coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm e a 80 cm de profundidade.

A Figura 12 apresenta os perfis dos alcanos lineares para as amostras de carvão. Pode-se perceber que eles não apresentam igual distribuição em termos de intervalo de cadeia carbônica, variando de C14 a C30, visto que se apresentam sob diferentes formas sólidas: brutos e pulverizados. Porém, todos apresentam a característica da predominância dos alcanos de cadeia de número ímpar de átomos de carbono em relação aos de número par, e um máximo de concentração para o alcano C25. A predominância dos alcanos de cadeia ímpar é característica para carvões imaturos, ou seja, com baixo grau de transformação da matéria orgânica.

Tabela 18. Concentração de alcanos lineares presentes em amostras de carvão oriundas da usina termelétrica de Figueira.

Amostra	Concentração / ppb																			
	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	TOTAL
023	4629	7574	6861	6323	6169	6394	n.d.	5618	5208	5721	4973	7255	3370	4349	2318	1829	n.d.	n.d.	n.d.	78591
027	n.d.	n.d.	n.d.	354	330	337	315	326	305	340	329	514	276	428	229	222	n.d.	n.d.	n.d.	4304
029	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1473	1386	1523	1310	2220	876	1223	520	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10530
371	n.d.	n.d.	964	1047	896	n.d.	776	683	532	524	452	680	289	563	213	134	n.d.	n.d.	n.d.	7754

n.d., não detectado.

Tabela 19. Concentração de alcanos lineares presentes em amostras de solo coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm (S1) de profundidade.

Amostra	Concentração / ppb																			
	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	TOTAL
090-S1	3,1	14,0	31,7	32,8	40,0	37,4	61,6	62,7	45,9	89,2	58,3	131,9	53,6	185,9	67,0	312,4	100,8	416,0	52,5	1796,6
091-S1	n.d.	n.d.	6,5	5,3	14,0	6,1	12,7	15,2	10,6	30,4	8,5	27,3	2,9	7,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	147,1
092-S1	7,1	5,0	2,1	1,9	1,8	1,4	2,1	2,6	2,5	5,1	4,8	20,8	11,7	57,3	35,2	237,6	64,5	306,2	42,9	812,6
095-S1	n.d.	n.d.	1,8	3,9	6,9	5,1	5,5	6,7	5,4	12,0	5,1	17,2	5,0	21,6	7,8	40,2	5,3	26,4	n.d.	175,8
096-S1	4,9	3,7	6,2	5,0	7,3	5,4	9,5	12,1	9,6	20,5	10,4	36,3	16,4	72,6	30,9	172,5	46,8	293,2	42,6	805,8
099-S1	0,8	n.d.	0,8	1,9	4,2	3,7	4,6	9,5	7,4	16,1	9,5	13,0	1,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	72,8
100-S1	1,7	2,3	15,1	10,5	15,4	10,0	16,9	19,0	17,1	31,3	15,8	48,8	14,7	52,7	12,0	69,9	12,7	203,7	14,3	584,0
101-S1	n.d.	n.d.	2,5	4,5	10,7	5,6	9,2	7,9	6,9	7,9	4,3	8,1	2,2	2,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	72,7
102-S1	2,7	6,4	12,3	8,0	18,1	9,5	16,1	14,7	17,5	24,3	17,3	35,5	23,9	62,8	40,9	115,2	67,7	300,2	40,3	833,3
103-S1	1,1	1,8	4,5	3,5	6,0	4,1	6,1	12,8	5,7	9,2	5,1	15,0	4,9	13,2	4,0	9,0	n.d.	n.d.	n.d.	105,8
122-S1	5,6	4,5	14,1	23,6	29,7	18,5	29,3	66,1	27,0	62,2	28,0	86,6	25,7	71,0	10,4	23,3	n.d.	n.d.	n.d.	525,4
124-S1	1,2	0,5	0,9	4,2	10,1	4,9	7,4	4,2	5,2	2,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	41,1

n.d., não detectado.

Tabela 20. Concentração de alcanos lineares presentes em amostras de solo coletadas na região de Figueira, PR, a 80 cm (S2) de profundidade.

Amostra	Concentração / ppb																			
	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	TOTAL
090-S2	n.d.	8,5	21,4	21,4	26,0	25,5	25,7	31,5	27,7	47,0	31,2	73,0	33,2	108,1	32,2	121,2	n.d.	25,0	n.d.	658,5
091-S2	1,9	2,2	1,3	1,0	0,9	n.d.	n.d.	1,1	18,2	3,7	4,2	10,4	38,5	9,2	3,6	8,9	n.d.	n.d.	n.d.	105,1
092-S2	1,0	0,6	n.d.	n.d.	n.d.	0,5	1,0	1,1	1,5	2,0	1,7	4,1	2,3	5,6	2,9	16,2	3,8	23,7	2,9	70,7
095-S2	0,4	1,1	0,3	0,1	0,1	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,1
096-S2	3,7	0,2	n.d.	n.d.	4,8	4,2	7,9	8,8	7,9	15,1	8,7	31,3	13,3	50,1	21,5	119,2	28,5	192,9	25,8	544,0
099-S2	n.d.	n.d.	6,2	4,3	8,6	4,3	6,1	4,9	6,6	7,4	7,6	20,9	11,7	28,9	n.d.	21,4	n.d.	n.d.	n.d.	138,9
100-S2	n.d.	n.d.	6,5	4,7	6,6	4,9	10,8	13,7	10,5	22,2	11,4	39,0	12,1	26,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	169,3
101-S2	n.d.	n.d.	4,9	4,3	8,1	3,5	4,6	3,7	3,5	3,6	5,0	16,0	5,4	10,5	8,8	12,2	n.d.	n.d.	n.d.	94,1
102-S2	0,7	1,6	6,4	7,0	15,9	8,4	13,8	10,5	12,1	16,5	11,4	23,7	7,7	18,9	4,8	10,2	1,5	20,7	n.d.	191,8
103-S2	0,8	1,4	1,6	1,0	1,8	n.d.	n.d.	3,8	5,8	2,1	1,5	5,6	10,8	6,0	2,4	5,0	n.d.	n.d.	n.d.	49,6
122-S2	9,9	7,4	13,5	21,2	21,5	10,4	13,3	26,2	13,7	30,3	13,9	46,6	16,2	71,3	24,2	155,3	30,7	206,3	19,9	751,9
124-S2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,9	4,9	7,9	4,9	5,4	3,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	32,4

n.d., não detectado.

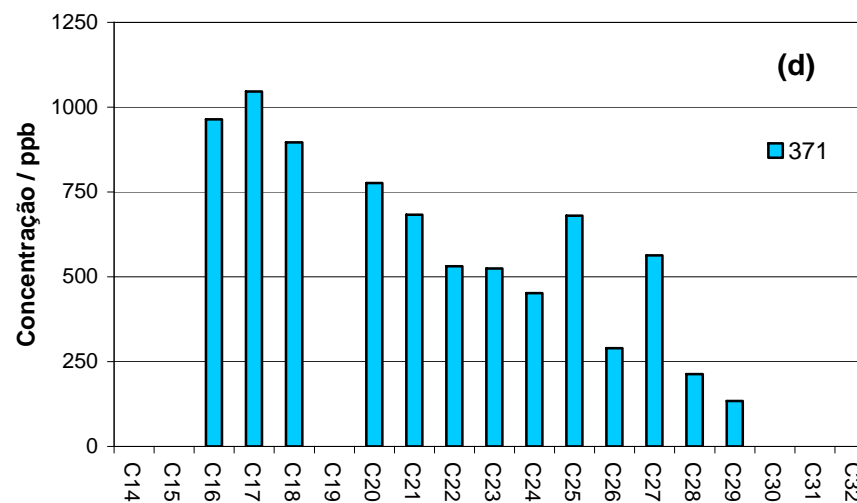
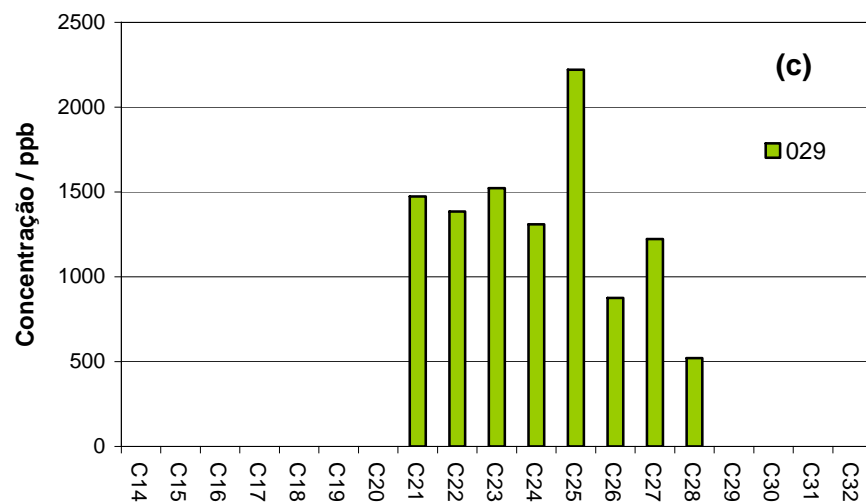
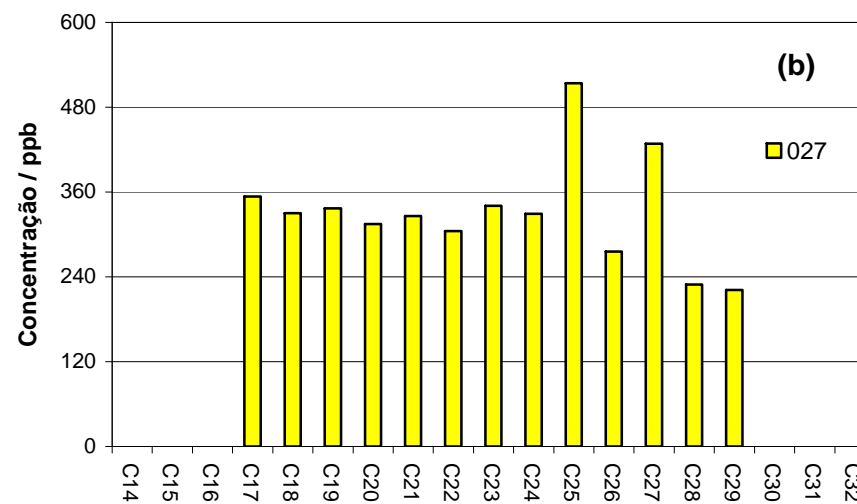
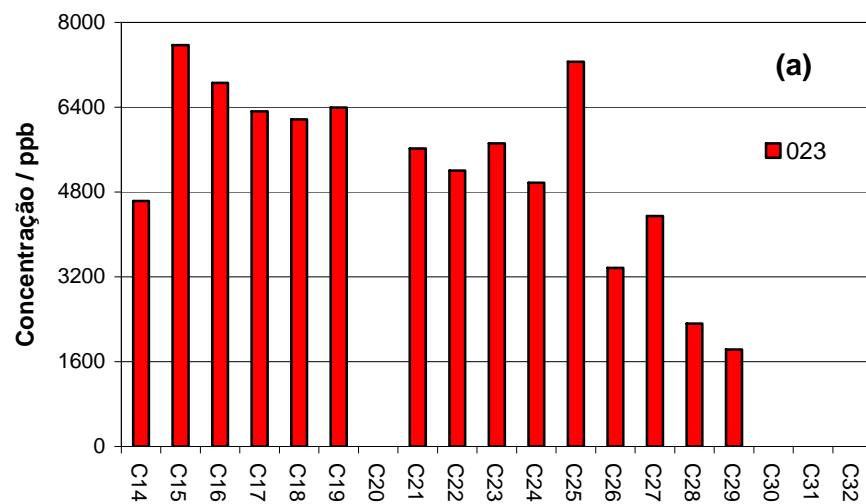


Figura 12. Perfil de alcanos lineares presentes nas amostras de carvão (a) 023 (carvão pulverizado), (b) 027 (carvão bruto), (c) 029 (carvão pulverizado) e (d) 371 (carvão bruto), oriundas da usina termelétrica de Figueira.

As variações das concentrações de alcanos lineares nas amostras da superfície podem ser explicadas através das suas localizações, tanto em relação à mina de carvão como à usina termelétrica.

Devido à direção preferencial dos ventos ser no sentido norte/sul, seguida da direção sudeste/noroeste, estabeleceu-se a amostra 124 como referência (ou branco), uma vez que ela foi coletada a uma distância de 5600 m da usina termelétrica (aproximadamente 7300 m da mina de carvão) e estava muito afastada das direções preferenciais dos ventos. Essa amostra também apresentou duas particularidades: os alcanos C27, C29 e C31 não foram detectados, e o perfil dos alcanos lineares (Figura 15d) mostraram-se distintos em relação às demais amostras. O perfil obtido não é correspondente a um perfil característico de carvão, pois somente foram detectados os alcanos de C14 a C23, com máximos de concentração para os alcanos C18 (124-S1) e C20 (124-S2). Os hidrocarbonetos presentes nessa amostra podem ter sido oriundos de vegetais presentes no local.

Para as amostras de solo S1, a concentração total dos alcanos lineares variou entre 41,1 ppb (amostra 124-S1, referência) e 1796,6 ppb (amostra 090-S1), e, para as amostras de solo S2, ela variou entre 2,1 ppb (amostra 095-S2) e 751,9 ppb (amostra 122-S2). Estes últimos valores de concentração são inferiores àqueles obtidos para as amostras de solo S1. Cabe ressaltar que todos os valores encontrados para a concentração total dos alcanos lineares são muito baixos e inferiores a 10 ppm (ou 10.000 ppb). Em áreas consideradas não poluídas, geralmente são encontradas concentrações de alcanos lineares inferiores a esse valor, embora concentrações de até 30 ppm possam ser medidas em locais onde ocorre a introdução desses compostos derivados de vegetais superiores⁵⁰. Comumente, áreas contaminadas por derramamento de petróleo e produtos derivados apresentam concentração total de alcanos lineares acima de 100 ppm³³.

A Tabela 21 apresenta a concentração total de alcanos lineares das amostras de maior concentração e da amostra de referência.

Tabela 21. Comparação entre concentração total de alcanos lineares e distância à usina termelétrica de Figueira, para algumas amostras de solo.

Amostra	Concentração / ppb	Distância da usina / m	Orientação em relação à usina
090-S1	1796,6	390	Noroeste
092-S1	812,6	6300	Sudoeste
096-S1	805,8	720	Sul
100-S1	584,0	2900	Sul-sudeste
102-S1	833,3	5100	Noroeste (mina)
122-S1	525,4	240	Sul
124-S1	41,1	5600	Nordeste (referência)

As amostras 090-S1, 096-S1 e 122-S1 foram coletadas em regiões mais próximas à usina termelétrica, a distâncias iguais ou inferiores a 720 m, o que pode justificar os maiores valores de concentração dos alcanos lineares nessas amostras em relação às demais. A amostra 102-S1 é referente à área da mina de carvão, o que também pode justificar a sua concentração mais elevada. Cabe salientar que o perfil dessas amostras também apresenta alcanos lineares de cadeia ímpar com predominância sobre os de cadeia par, mas difere do perfil das amostras de carvão coletadas na usina termelétrica por não apresentar os mesmos alcanos de máxima concentração. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato do carvão analisado não ser o mesmo que o da mina de Figueira. Também se pode pensar que nessas amostras de solo pode ter havido a contribuição de vegetais superiores, os quais apresentam perfil semelhante. As amostras 100-S1 e 092-S1, com raios de distância de 2900 m e 6300 m da usina, respectivamente, apesar de terem concentrações superiores às demais amostras, também não apresentam perfil compatível com as amostras de carvão, com máximo em C25. Nessas amostras de solo, a origem dos alcanos deve-se, provavelmente, à contribuição de vegetais superiores.

Como as concentrações dos alcanos lineares nos solos são extremamente baixas e não há uma compatibilidade com o perfil dos carvões da usina, levando em conta ainda o fato de que os vegetais superiores podem contribuir com um perfil semelhante ao dos carvões, torna-se difícil estabelecer a influência causada pelo uso do carvão na região em estudo, apenas pela análise dos alcanos lineares.

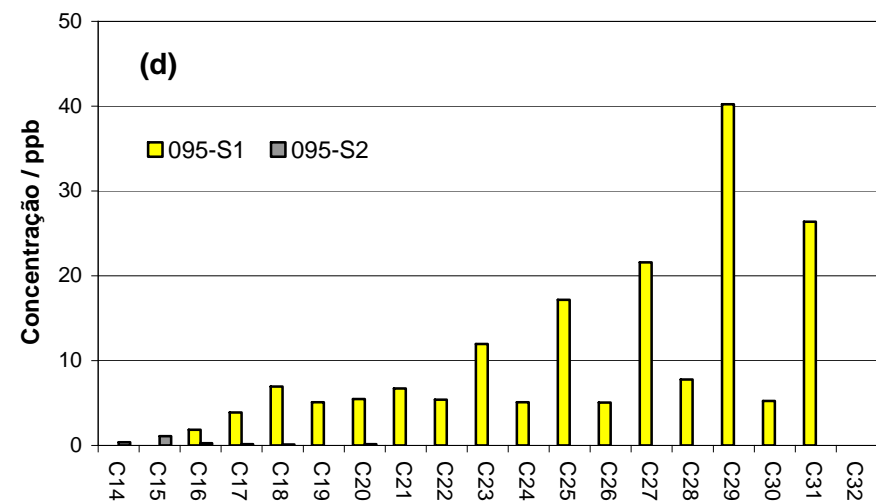
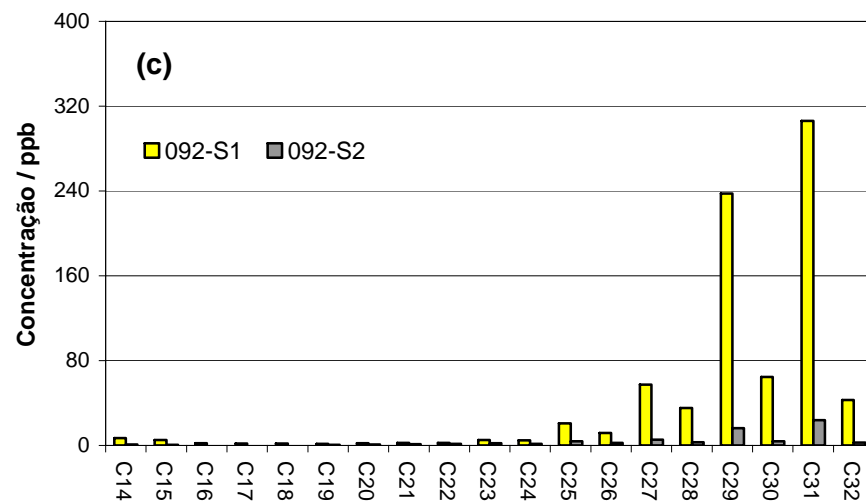
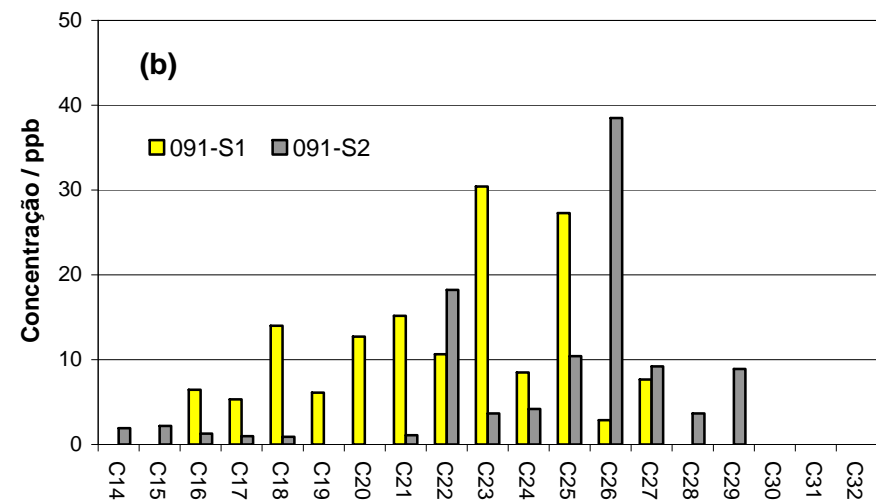
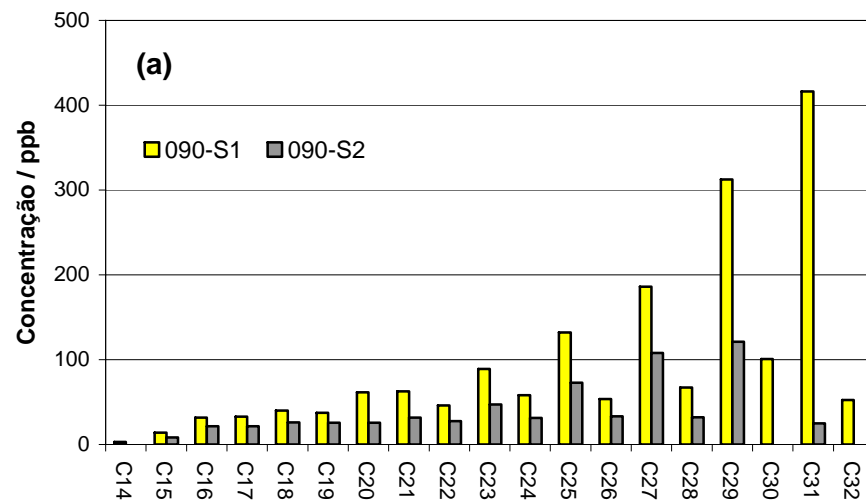


Figura 13. Perfil de alcanos lineares presentes nas amostras de solo (a) 090, (b) 091, (c) 092 e (d) 095, coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm (S1) e a 80 cm (S2) de profundidade.

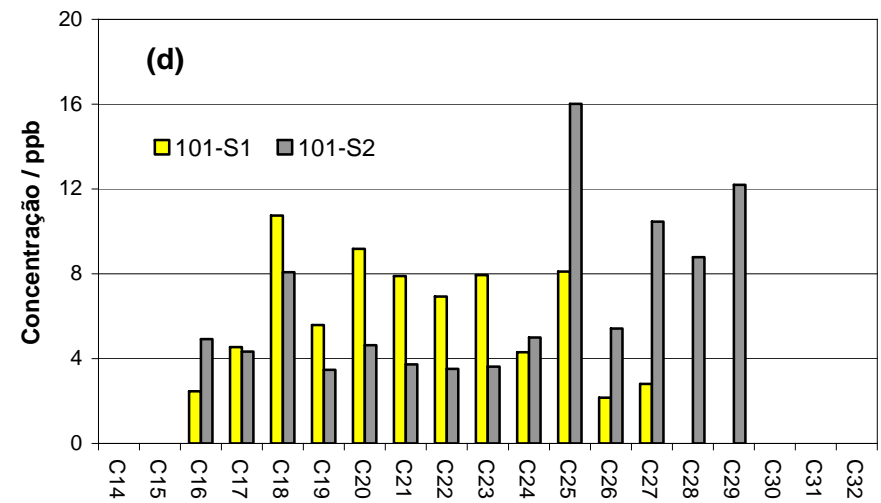
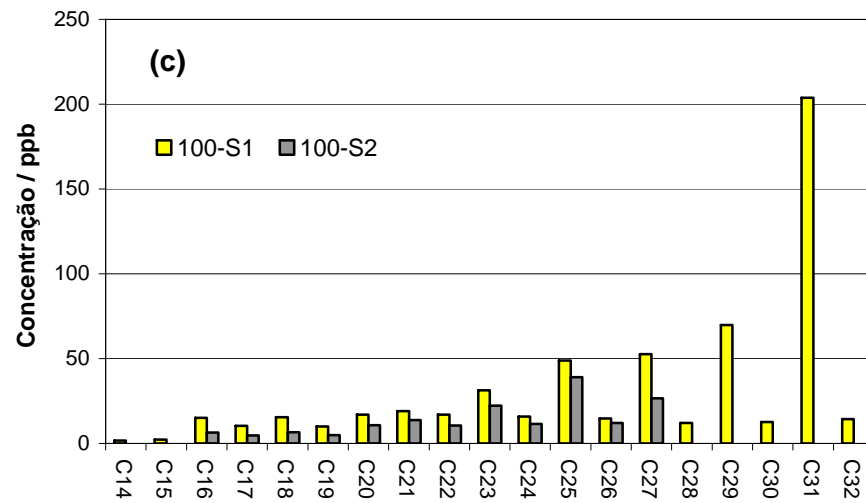
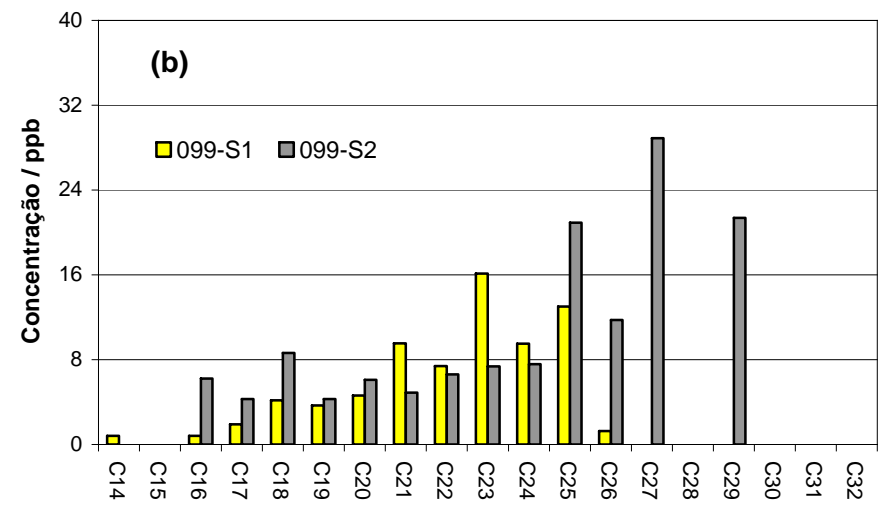
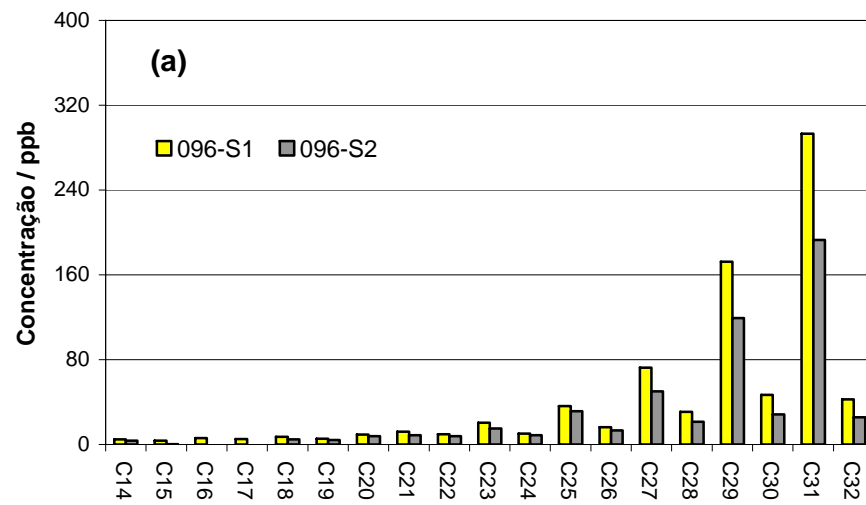


Figura 14. Perfil de alcanos lineares presentes nas amostras de solo (a) 096, (b) 099, (c) 100 e (d) 101, coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm (S1) e a 80 cm (S2) de profundidade.

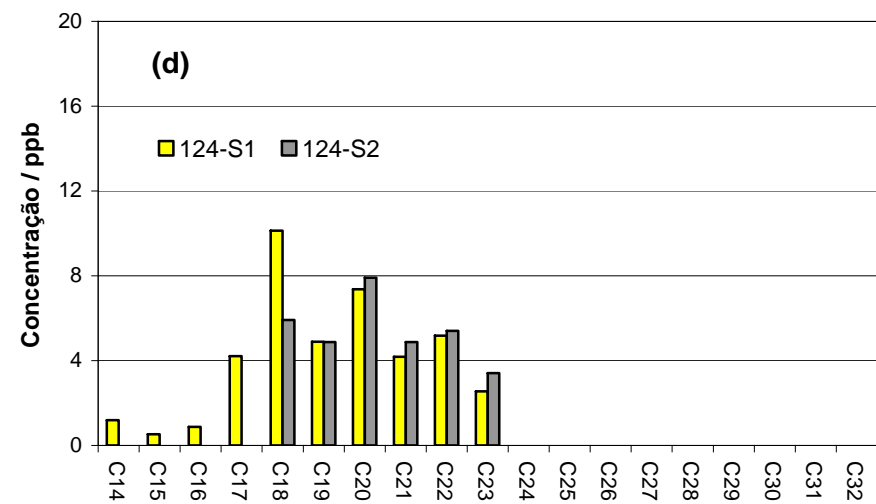
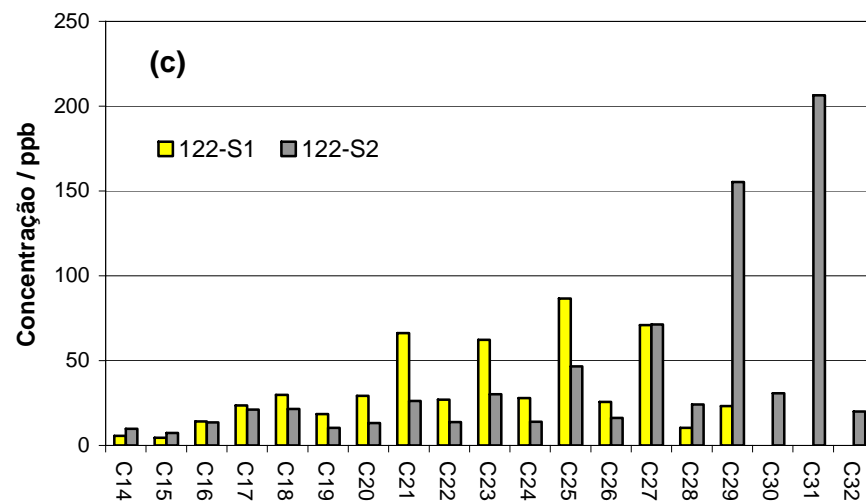
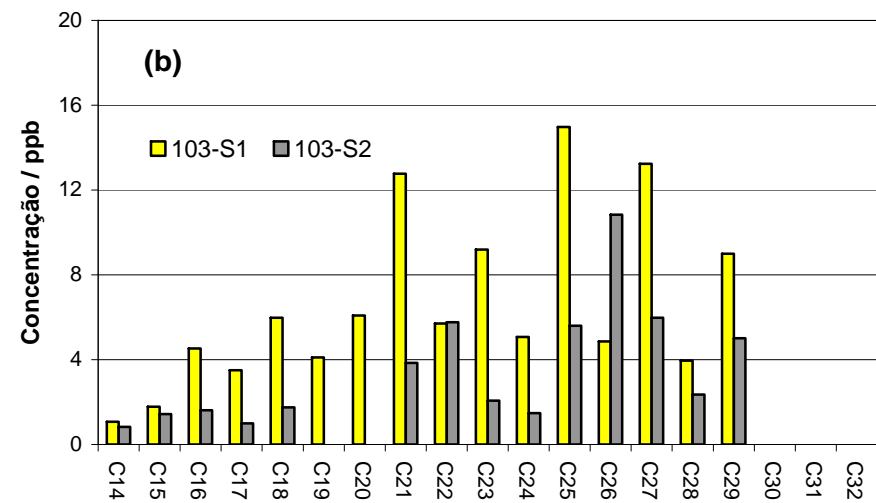
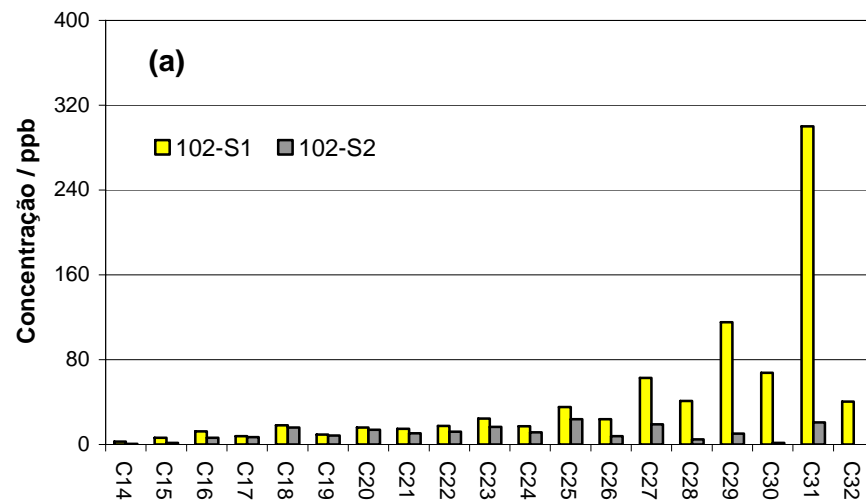


Figura 15. Perfil de alcanos lineares presentes nas amostras de solo (a) 102, (b) 103, (c) 122 e (d) 124, coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm (S1) e a 80 cm (S2) de profundidade.

4.3 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)

As Tabelas 22 e 23 apresentam as concentrações individuais dos dezesseis HPAs prioritários pela US EPA nas amostras de solo S1 e S2, coletadas na região ao redor da usina termelétrica de Figueira, nas profundidades de, respectivamente, 10 cm e 80 cm. Pode-se verificar que vários HPAs não foram detectados ou ficaram abaixo do limite de detecção, tanto para a fração de solo S1 quanto para S2.

Para as amostras S1 de solo, a concentração total dos HPAs atingiu o valor máximo de 561,6 ppb (amostra 122-S1), e, para as amostras S2 de solo, o valor máximo atingido foi de 76,3 ppb (amostra 090-S2), conforme mostrado na Figura 16.

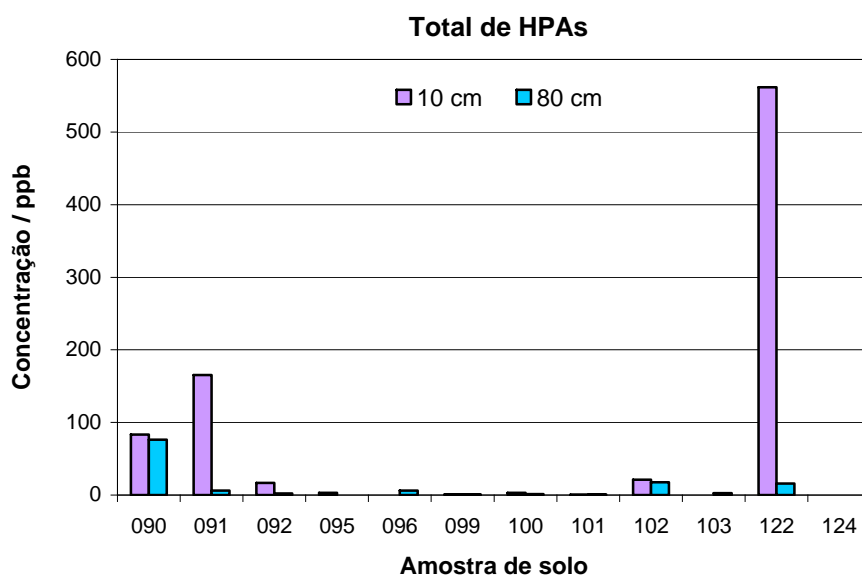


Figura 16. Concentração total de HPAs presentes nas amostras de solo coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm e a 80 cm de profundidade.

De uma maneira geral, pode-se afirmar que, para a fração mais superficial de solo (fração S1), as maiores concentrações de HPAs ocorrem para as menores distâncias à usina termelétrica e vice-versa. Os valores de concentração total de HPAs acima de 80 ppb são encontrados nas amostras que foram coletadas a menos de 400 m da Termelétrica (amostras 090, 091 e 122). Já os valores abaixo de 25 ppb são encontrados nas amostras que foram coletadas a mais de 700 m da usina. Esse resultado mostra que a queima de carvão contribui para o aumento da concentração dos HPAs no solo superficial (10 cm de profundidade) das regiões mais próximas à

Tabela 22. Concentração dos HPAs nas amostras de solo S1 da usina termelétrica de Figueira.

Amostra	Concentração / ppb																
	Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Fla	Pyr	BaA	Cry	BkF	BbF	BaP	BghiP	DaA	InP	Total de HPAs
090-S1	n.d.	< 0,25	< 0,25	0,7	36,4	2,7	18,8	22,3	1,3	1,2	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	n.d.	83,4
091-S1	< 0,34	< 0,34	n.d.	< 0,34	102,7	1,5	5,4	53,0	0,9	2,0	n.d.	n.d.	n.d.	< 0,34	n.d.	n.d.	165,5
092-S1	n.d.	n.d.	< 0,41	n.d.	3,4	< 0,41	4,0	4,3	0,8	3,0	0,8	< 0,41	0,4	n.d.	n.d.	n.d.	16,7
095-S1	n.d.	n.d.	< 0,23	n.d.	0,8	< 0,23	1,4	1,0	< 0,23	< 0,23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,2
096-S1	< 0,35	n.d.	< 0,35	n.d.	< 0,35	< 0,35	< 0,35	< 0,35	< 0,35	< 0,35	< 0,35	< 0,35	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0
099-S1	n.d.	n.d.	< 0,17	n.d.	0,5	< 0,17	< 0,17	0,3	n.d.	n.d.	< 0,17	< 0,17	n.d.	n.d.	< 0,17	n.d.	0,8
100-S1	n.d.	n.d.	< 0,28	n.d.	1,2	1,4	< 0,28	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,1
101-S1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,3	< 0,21	< 0,21	0,2	n.d.	n.d.	< 0,21	< 0,21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,6
102-S1	n.d.	< 0,33	< 0,33	< 0,33	5,9	0,4	5,5	7,0	0,9	1,4	< 0,33	< 0,33	< 0,33	n.d.	n.d.	< 0,33	21,1
103-S1	n.d.	n.d.	< 0,38	< 0,38	< 0,38	< 0,38	< 0,38	< 0,38	< 0,38	< 0,38	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0
122-S1	n.d.	n.d.	< 0,31	< 0,31	100,5	3,1	228,7	213,1	1,8	5,9	3,8	4,7	n.d.	n.d.	< 0,31	n.d.	561,6
124-S1	n.d.	n.d.	< 0,74	n.d.	< 0,74	< 0,74	< 0,74	< 0,74	< 0,74	< 0,74	< 0,74	< 0,74	n.d.	< 0,74	n.d.	n.d.	0,0

n.d., não detectado.

Tabela 23. Concentração dos HPAs nas amostras de solo S2 da usina termelétrica de Figueira.

Amostra	Concentração / ppb																
	Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Fla	Pyr	BaA	Cry	BkF	BbF	BaP	BghiP	DaA	InP	Total de HPAs
090-S2	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	35,3	2,1	17,9	20,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	76,3
091-S2	< 0,28	< 0,28	n.d.	< 0,28	3,2	< 0,28	0,4	2,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,2
092-S2	< 0,26	< 0,26	n.d.	< 0,26	0,6	< 0,26	0,9	0,9	< 0,26	< 0,26	< 0,26	< 0,26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,4
095-S2	< 0,25	n.d.	n.d.	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0
096-S2	< 0,49	< 0,49	n.d.	< 0,49	< 0,49	< 0,49	2,5	1,5	n.d.	1,6	0,6	< 0,49	n.d.	n.d.	n.d.	< 0,49	6,0
099-S2	< 0,23	< 0,23	n.d.	< 0,23	< 0,23	< 0,23	< 0,23	0,8	< 0,23	< 0,23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,8
100-S2	< 0,24	n.d.	n.d.	< 0,24	1,0	n.d.	< 0,24	0,4	< 0,24	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,4
101-S2	< 0,22	n.d.	n.d.	< 0,22	0,5	< 0,22	< 0,22	0,4	< 0,22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,9
102-S2	< 0,32	< 0,32	n.d.	< 0,32	6,6	< 0,32	5,0	6,2	< 0,32	< 0,32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	17,8
103-S2	< 0,40	n.d.	n.d.	< 0,40	1,7	< 0,40	0,6	0,4	< 0,40	< 0,40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,7
122-S2	< 0,67	< 0,67	n.d.	< 0,67	3,5	< 0,67	5,2	2,7	< 0,67	4,4	< 0,67	< 0,67	n.d.	< 0,67	n.d.	< 0,67	15,8
124-S2	< 0,94	< 0,94	n.d.	< 0,94	< 0,94	< 0,94	< 0,94	< 0,94	< 0,94	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,0

n.d., não detectado.

Termelétrica.

Para a fração mais profunda de solo (fração S2), são observados valores mais baixos de concentração total de HPAs em relação à fração mais superficial (fração S1), porque os HPAs oriundos da queima do carvão dispersam-se na atmosfera e aderem-se ao material particulado em suspensão no ar, o qual irá, posteriormente, depositar-se sobre o solo e incorporar-se ao mesmo. E para que haja uma migração desses HPAs para camadas mais inferiores, devem ocorrer processos de difusão e transferência de massa ao longo da coluna de solo. Esses processos podem explicar a redução da concentração com o aumento da profundidade. Somente se observa o inverso nas amostras em que as duas frações de solo apresentaram concentração total de HPAs muito baixa, como as amostras 096, 101 e 103, cujos valores não excederam 6 ppb.

Quando os valores de concentração total de HPAs obtidos para as amostras de solo S1 e S2 são comparados ao valor de 4022 ppb, que é o valor de ERL (*Effects Range-Low*, Tabela 9) para o total de HPAs, verifica-se que todos eles ficam abaixo desse parâmetro. E partindo da própria definição de ERL, pode-se afirmar que somente 10% das amostras cuja concentração total de HPAs seja inferior a 4022 ppb apresentarão efeitos adversos. Como esse parâmetro está associado a uma distribuição de frequências e, portanto, uma distribuição de probabilidades, pode-se inferir que, para a concentração total de HPAs de 561,6 ppb (máximo obtido para as amostras de solo analisadas), a ocorrência de efeitos adversos nas amostras de solo terá frequência ou probabilidade inferior a 10%. Com isso, é possível afirmar que o solo analisado da região ao redor da usina termelétrica de Figueira contém HPAs em uma concentração associada a uma incidência muito pequena de efeitos adversos.

Dentre os dezesseis HPAs prioritários pela US EPA que foram analisados neste trabalho, destacam-se em maiores concentrações o fenantreno (Phe), o fluoranteno (Fla) e o pireno (Pyr) (Figuras 17, 18, 19 e 20). O criseno, embora apareça em concentrações muito baixas (máximo de 5,9 ppb), destaca-se na fração de solo S2 (amostras 096-S2 e 122-S2, Figura 17a), pois as concentrações também são muito baixas (máximo de 35,3 ppb).

Os máximos de concentração obtidos para o fenantreno, fluoranteno e pireno foram de, respectivamente, 102,7 ppb (amostra 091-S1), 228,7 ppb e 213,1 ppb (amostra 122-S1). Todos esses valores são inferiores aos respectivos ERL para cada HPA

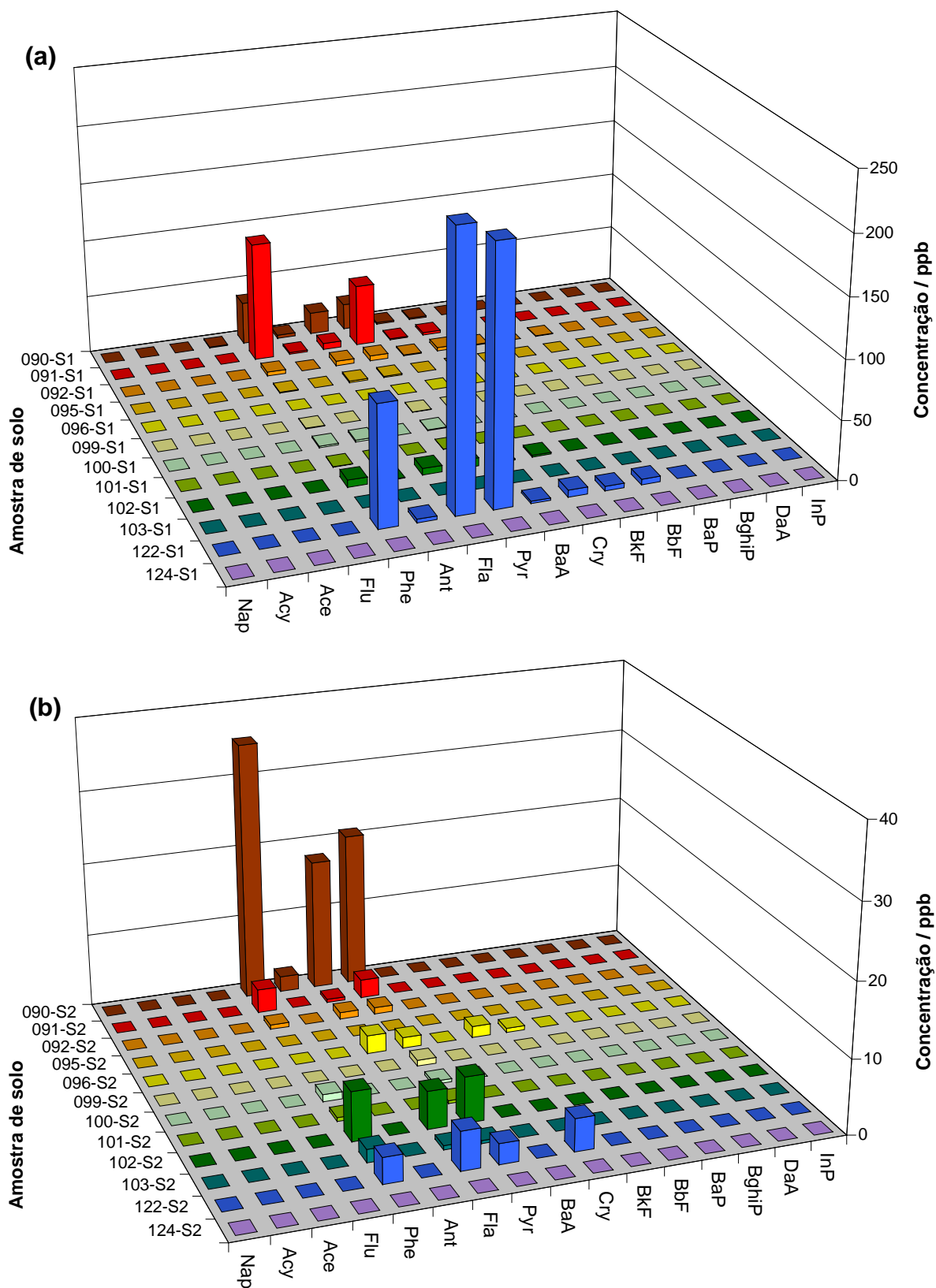


Figura 17. Concentração de HPAs presentes nas amostras de solo coletadas na região de Figueira, PR, a (a) 10 cm e a (b) 80 cm de profundidade.

citado (240 ppb para o fenantreno, 600 ppb para o fluoranteno e 665 ppb para o pireno) e, portanto, estão associados a uma incidência muito pequena de efeitos adversos.

As razões Phe/Ant, Ant/(Ant+Phe), Fla/Pyr, Fla/(Fla+Pyr) e BaA/(BaA+Cry) foram calculadas para que se pudesse relacionar a presença dos HPAs detectados a possíveis fontes petrogênicas e/ou pirogênicas. Os valores presentes na Tabela 24 indicam tanto HPAs de origem petrogênica quanto pirogênica (ou ambos). Nesse caso, é remota a possibilidade de origem petrogênica, devido à ausência de petróleo nessa região. Já a origem pirogênica é possível, tanto por combustão de carvão quanto petróleo, uma vez que a usina funciona à base da queima de carvão e os veículos automotores da região queimam derivados de petróleo. Infelizmente, devido à incoerência entre os resultados, essas razões não conduziram a uma conclusão plausível.

Tabela 24. Valores calculados para as razões entre HPAs isômeros presentes nas amostras de solo S1 e S2, coletadas na região de Figueira, PR.

Amostra	Phe/Ant	Ant/(Ant+Phe)	Fla/Pyr	Fla/(Fla+Pyr)	BaA/(BaA+Cry)
090-S1	13,4	0,07	0,84	0,46	0,51
090-S2	16,9	0,06	0,85	0,46	n.d.
091-S1	68,8	0,01	0,10	0,09	0,30
091-S2	n.d.	n.d.	0,18	0,15	n.d.
092-S1	n.d.	n.d.	0,92	0,48	0,21
092-S2	n.d.	n.d.	1,02	0,51	n.d.
095-S1	n.d.	n.d.	1,43	0,59	n.d.
096-S2	n.d.	n.d.	1,69	0,63	n.d.
100-S1	0,9	0,52	n.d.	n.d.	n.d.
102-S1	14,2	0,07	0,78	0,44	0,39
102-S2	n.d.	n.d.	0,82	0,45	n.d.
103-S2	n.d.	n.d.	1,44	0,59	n.d.
122-S1	32,7	0,03	1,07	0,52	0,24
122-S2	n.d.	n.d.	1,89	0,65	n.d.

n.d.: não determinado; valores em preto: contaminação por petróleo; valores em azul: contaminação por combustão de petróleo; valores em vermelho: contaminação por combustão.

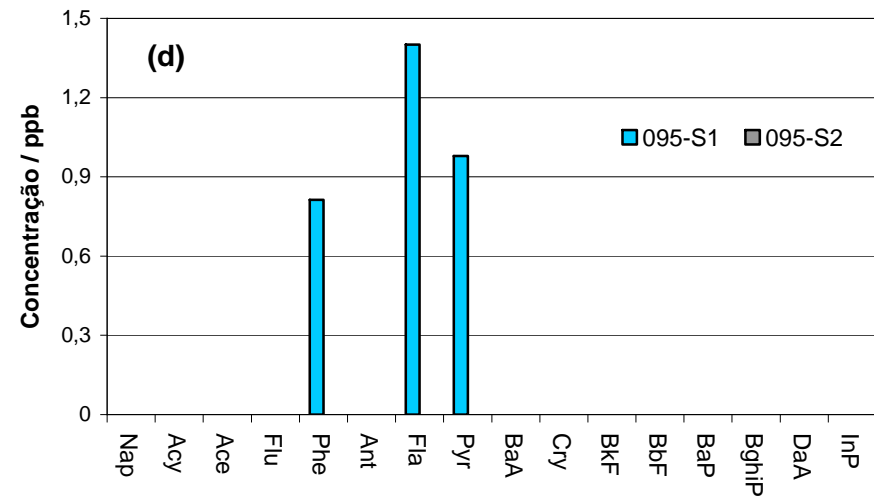
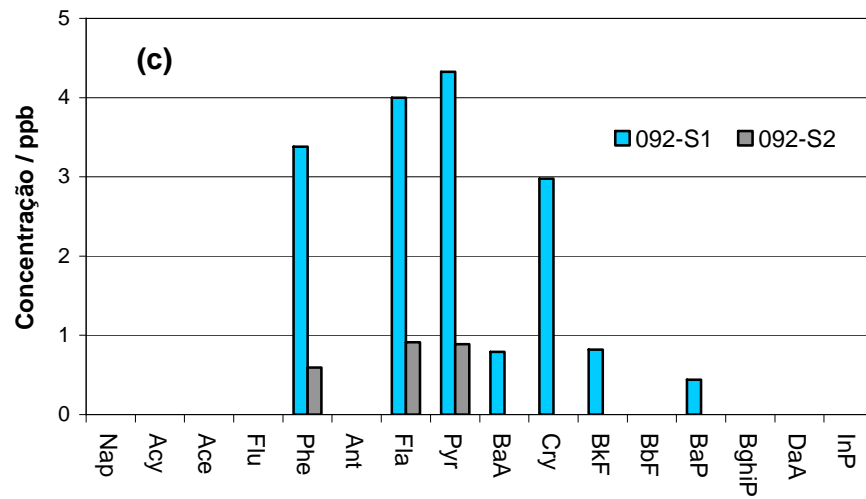
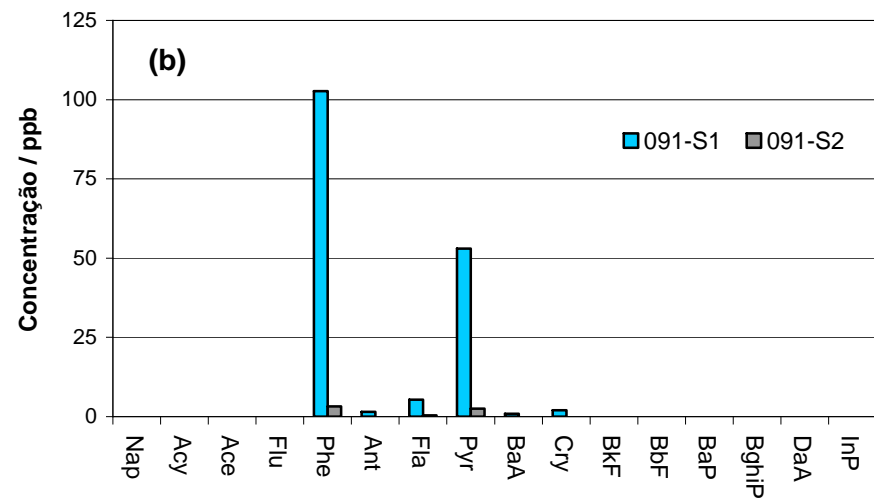
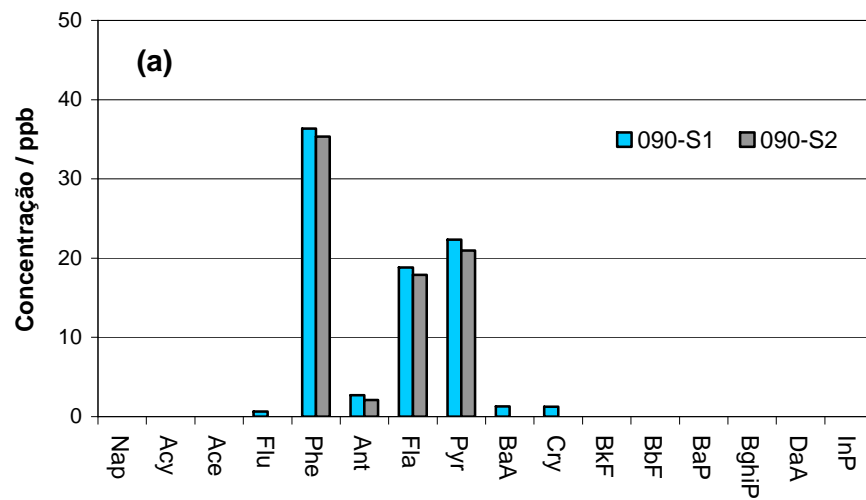


Figura 18. Concentração de HPAs presentes nas amostras de solo (a) 090, (b) 091, (c) 092 e (d) 095, coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm (S1) e a 80 cm (S2) de profundidade.

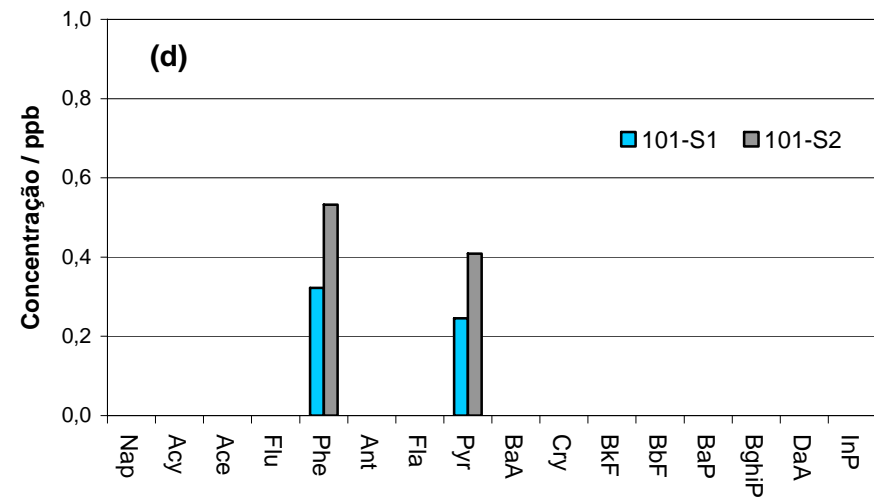
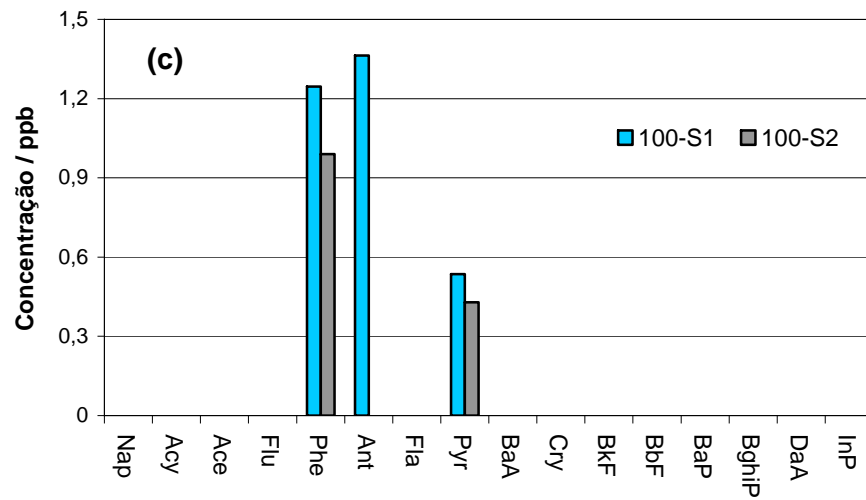
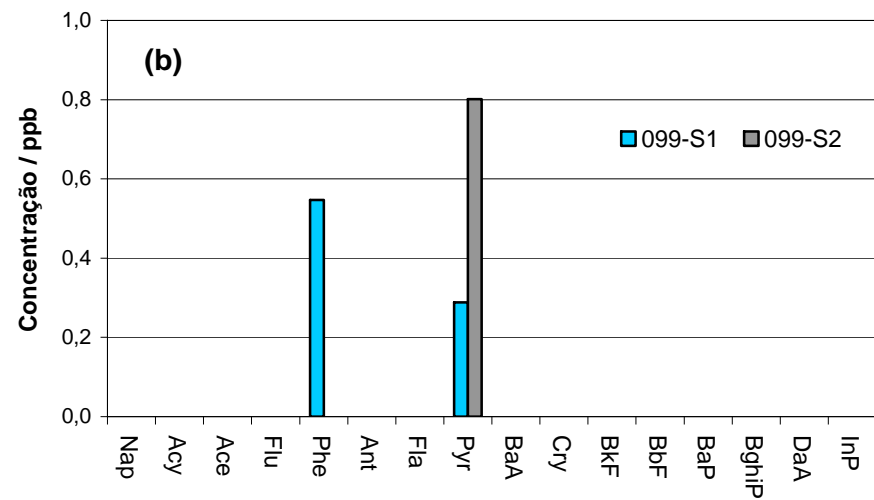
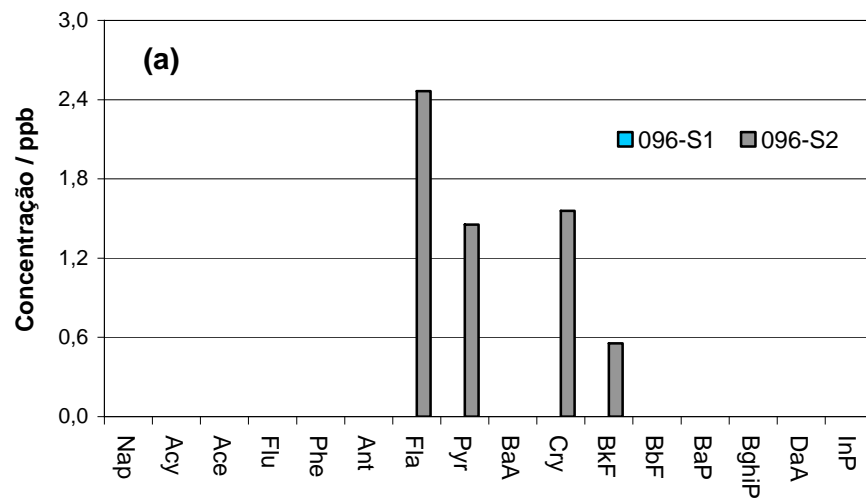


Figura 19. Concentração de HPAs presentes nas amostras de solo (a) 096, (b) 099, (c) 100 e (d) 101, coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm (S1) e a 80 cm (S2) de profundidade.

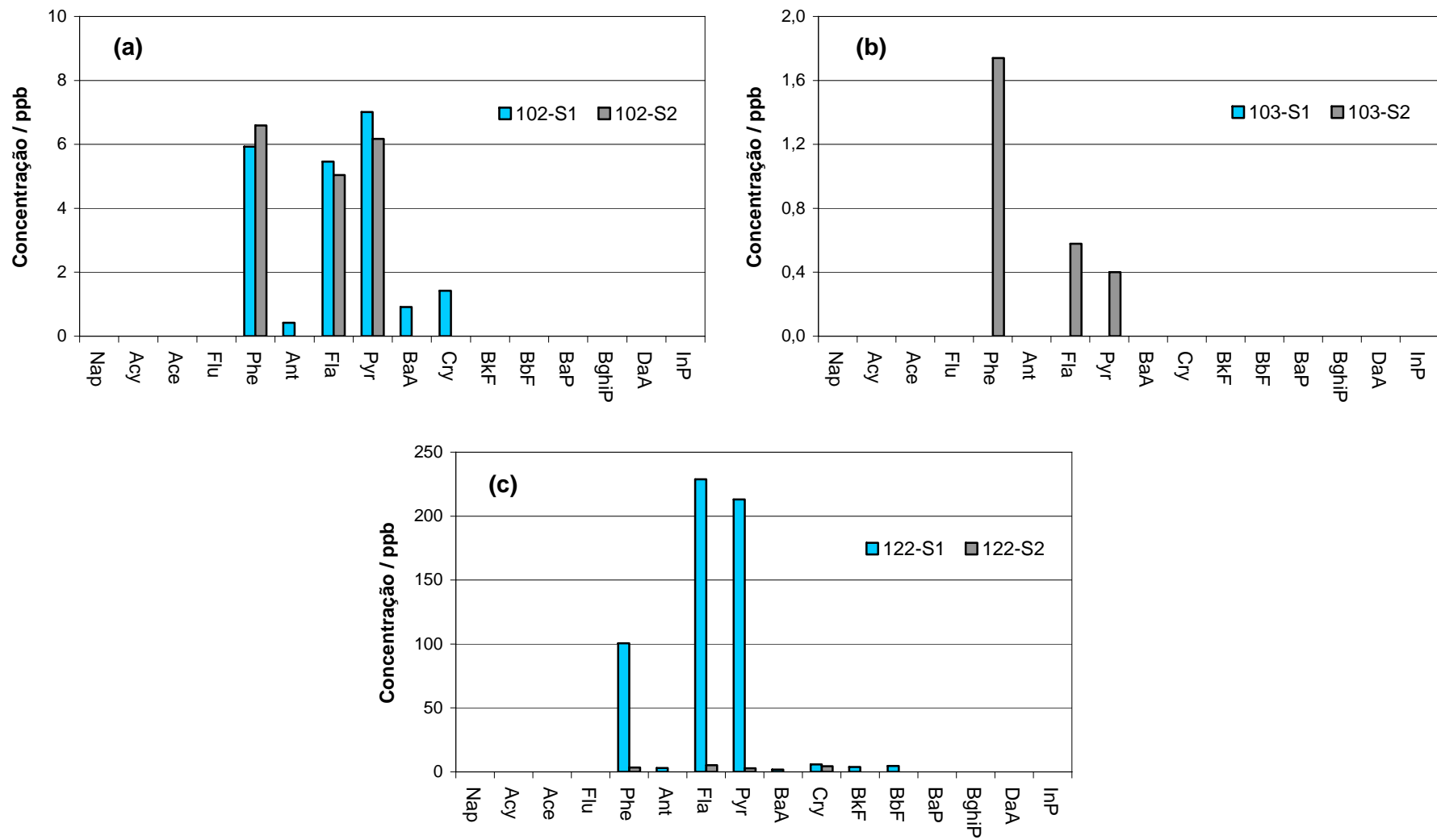


Figura 20. Concentração de HPAs presentes nas amostras de solo (a) 102, (b) 103 e (c) 122, coletadas na região de Figueira, PR, a 10 cm (S1) e a 80 cm (S2) de profundidade.

5 CONCLUSÕES

As concentrações dos três grupos de substâncias analisadas ao redor da usina termelétrica de Figueira apresentam uma relação de dependência mais definida com a distância à usina apenas para os HPAs, que, de uma maneira geral, possuem concentrações mais elevadas em raios inferiores a 400 m. Como o ingresso de HPAs no meio ambiente ocorre predominantemente devido a atividades antrópicas, podem-se relacionar as atividades da Termelétrica às maiores concentrações de HPAs encontradas nas amostras de solo coletadas nas regiões mais próximas. Porém, como os valores calculados para a concentração total de HPAs situaram-se bem abaixo do ERL correspondente, pode-se afirmar que as atividades da Termelétrica de Figueira, sob este ponto de vista, não estão causando um impacto ambiental no solo da região estudada.

Foi observado que a profundidade do ponto de coleta da amostra tem maior influência sobre as concentrações dos analitos pertencentes ao grupo dos hidrocarbonetos (alcanos lineares e HPAs) que para o grupo dos elementos-traço. A concentração dos hidrocarbonetos apresenta, de uma maneira geral, valores mais elevados nas amostras coletadas a 10 cm que a 80 cm de profundidade. Para o grupo dos elementos-traço, é observado que, à exceção do manganês, os valores de concentração não sofrem variações significativas com o aumento da profundidade do local de coleta da amostra. No entanto, para o manganês, que apresenta concentrações bem mais elevadas em relação aos demais elementos, observa-se que tanto a concentração pode aumentar quanto diminuir com o aumento da profundidade.

Os perfis obtidos para os alcanos lineares revelaram que a presença desses compostos no solo foi originada a partir da biossíntese realizada por vegetais superiores terrestres, fato que pode ser evidenciado pela predominância dos alcanos C25, C27, C29 e C31 na distribuição de concentrações.

As diferenças marcantes entre os perfis dos alcanos lineares presentes nas amostras de carvão e de solo permitem afirmar que o carvão (bruto ou pulverizado) não está se depositando no solo dos locais analisados e, conseqüentemente, seu uso não está causando impacto ambiental na região.

Verificou-se que todos os valores de concentração dos elementos-traço situaram-se abaixo dos valores de intervenção correspondentes, e apenas para as

amostras 102-S1, 095-S2 (arsênio) e 096-S1 (antimônio) os valores situaram-se entre os respectivos valores de prevenção e de intervenção. Para os metais cádmio, cobalto, cromo, cobre, manganês, molibdênio e níquel, nenhuma das concentrações medidas ultrapassou os valores de referência de qualidade correspondentes. Com isso, pode-se afirmar que o solo das áreas analisadas não se encontra contaminado por algum elemento-traço e, portanto, nenhuma ação de saneamento se faz necessária no presente momento.

Conclusão semelhante pode ser formulada para os alcanos lineares, uma vez que todos os valores calculados para a concentração total desse grupo de compostos situaram-se abaixo de 10 ppm (ou 10.000 ppb), que é o limite superior encontrado em áreas consideradas não poluídas.

Com base nesses apontamentos, conclui-se que as atividades antrópicas decorrentes da geração de energia elétrica a partir da queima de carvão na região de Figueira, Paraná, não têm causado alterações ambientais que exijam algum tipo de monitoramento ou intervenção, e, portanto, a região estudada não está sofrendo nenhum impacto ambiental significativo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Peralba, M.C.R. **Caracterização Química dos Hidrocarbonetos de Betumes de Carvões Sulbrasileiros**. 1989. 126 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 2 Gomes, A.J.P. **Carvão do Brasil, Turfa Agrícola: geologia, meio ambiente e participação estratégica na produção de eletricidade no sul do Brasil**. Porto Alegre: EST, 2002. p. 15–30.
- 3 Guerra, T. **Carvão e Meio Ambiente**. Centro de Ecologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: Editora da Universidade, 2000. p. 20–23.
- 4 Rhode, G.M.; Zwonok, O.; Chies, F.; Silva, N.I.W. **Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil: aspectos técnicos e ambientais**. Porto Alegre: CIENTEC, 2006. p. 26; 40-43.
- 5 Flues, M.; Hama, P.; Lemes, M.J.L.; Dantas, E.S.K.; Fornaro, A. *Atmospheric Environment* **2002**, 36, 2397–2404.
- 6 Flues, M.; Sato, I.M.; Cotrim, M.B.; Figueiredo Filho, P.M.; Camargo, I.M.C. *Química Nova* **2008**, 31, 25–30.
- 7 Toftegaard, M.B.; Brix, J.; Jensen, P.A.; Glarborg, P.; Jensen, A.D. *Progress in Energy and Combustion Science* **2010**, 36, 581–625.
- 8 Vejahati, F.; Xu, Z.; Gupta, R. *Fuel* **2010**, 89, 904–911.
- 9 Veiga, L.H.S.; Amaral, E.C.S.; Colin, D.; Koifman, S. *Radiation and Environmental Biophysics* **2006**, 45, 125–134.
- 10 Brasil, 1987. Perfil Analítico do Carvão. Porto Alegre. Boletim, vol. 6. Departamento Nacional de Produção Mineral, Porto Alegre, Brasil.
- 11 Carrisso, R.C.C.; Possa, M.V.; 1995. Carvão Mineral: Aspectos gerais e econômicos. Série estudos e documentos, vol. 24. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, Brasil.
- 12 Gomes, A.P.; Ferreira, J.A.F.; Albuquerque, L.F.; Süffert, T. *Estudos Avançados* **1998**, 12, 89–106.
- 13 Brasil, 2001. Balanço Energético Nacional. Ministério de Minas e Energia, Brasília. 146 pp.
- 14 Flues, M.; Hama, P.; Fornaro, A. *Química Nova* **2003**, 26, 479–483.
- 15 Xu, Y-H.; Iwashita, A.; Nakajima, T.; Yamashita, H.; Takanashi, H.; Ohki, A. *Talanta* **2005**, 66, 58–64.
- 16 Jegadeesan, G.; Al-Abed, S.R.; Pinto, P. *Fuel* **2008**, 87, 1887–1893.
- 17 Xu, M.; Yan, R.; Zheng, C.; Qiao, Y.; Han, J.; Sheng, C. *Fuel Processing Technology* **2003**, 85, 215–237.

- 18 Cabon, J.Y.; Burel, L.; Jaffrennou, C.; Giamarchi, P.; Bautin, F. *Chemosphere* **2007**, 69, 1100–1110.
- 19 Huggins, F.; Goodarzi, F. *International Journal of Coal Geology* **2009**, 77, 282–288.
- 20 Yin, C.Q.; Jiang, X.; Yang, X.L.; Bian, Y.R.; Wang, F. *Chemosphere* **2008**, 73, 389–394.
- 21 Santos, E.C.; Jacques, R.J.S.; Bento, F.M.; Peralba, M.C.R.; Selbach, P.A.; Sá, E.L.S.; Camargo, F.A.O. *Bioresource Technology* **2008**, 99, 2644–2649.
- 22 Martinez, E.; Gros, M.; Lacorte, S.; Barceló, D. *Journal of Chromatography A* **2004**, 1047, 181–188.
- 23 Hwang, I-C.; Kwak, H-Y.; Park, S-J. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2010**, 16, 629–633.
- 24 Vo-Dinh, T.; Fetzer, J.; Campiglia, A.D. *Talanta* **1998**, 47, 943–969.
- 25 McLachlan, M.S. *Environmental Science & Technology* **1996**, 30, 252–259.
- 26 Chen, B.; Wang, Y.; Hu, D. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 179, 845–851.
- 27 Jacques, R.J.S.; Okeke, B.C.; Bento, F.M.; Teixeira, A.S.; Peralba, M.C.R.; Camargo, F.A.O. *Bioresource Technology* **2008**, 99, 2637–2643.
- 28 Samanta, S.K.; Singh, O.V.; Jain, R.K. *Trends in Biotechnology* **2002**, 20, 243–248.
- 29 Dong, T.T.T.; Lee, B.-K. *Chemosphere* **2009**, 74, 1245–1253.
- 30 Mastral, A. M.; Callén, M. S.; García, T. *Energy & Fuels* **2000**, 14, 275–281.
- 31 Tolosa, I.; de Mora, S.; Sheikholeslami, M.R.; Villeneuve, J.P.; Bartocci, J.; Cattini, C. *Marine Pollution Bulletin* **2004**, 48, 44–60.
- 32 Culotta, L.; De Stefano, C; Gianguzza, A.; Mannino, M.R.; Orecchio, S. *Marine Chemistry* **2006**, 99, 117–127.
- 33 Readman, J.W.; Fillmann, G.; Tolosa, I.; Bartocci, J.; Villeneuve, J.-P.; Cattini, C.; Mee, L.D. *Marine Pollution Bulletin* **2002**, 44, 48–62.
- 34 Saha, M.; Togo, A.; Mizukawa, K.; Murakami, M.; Takada, H.; Zakaria, M.P.; Chiem, N.H.; Tuyen, B.C.; Prudente, M.; Boonyatumanond, R.; Sarkar, S.K.; Bhattacharya, B.; Mishra, P.; Tana, T.S. *Marine Pollution Bulletin* **2009**, 58, 189–200.
- 35 Mastral, A.M.; Callén, M.S.; López, J.M.; Murillo, R. ; García, T.; Navarro, M.V. *Fuel Processing Technology* **2003**, 80, 183–193.
- 36 Liu, G.; Zhang, G.; Jin, Z.; Li, J. *Environmental Pollution* **2009**, 157, 2994–3000.
- 37 Dahle, S.; Savinov, V.M.; Matishov, G.G.; Evenset, A.; Næs, K. *The Science of the Total Environment* **2003**, 306, 57–71.

- 38 Boonyatumanond, R.; Murakami, M.; Wattayakorn, G.; Togo, A.; Takada, H. *Science of the Total Environment* **2007**, 384, 420–432.
- 39 Ross, J.R.M.; Oros, D.R. *Chemosphere* **2004**, 57, 909–920.
- 40 Takada, H.; Onda, T.; Harada, M.; Ogura, N. *The Science of the Total Environment* **1991**, 107, 45–69.
- 41 Yunker, M.B.; Macdonald, R.W.; Vingarzan, R.; Mitchell, R.H.; Goyette, D.; Sylvestre, S. *Organic Geochemistry* **2002**, 33, 489–515.
- 42 Budzinski, H.; Jones, I.; Bellocq, J.; Piérard, C.; Garrigues, P. *Marine Chemistry* **1997**, 58, 85–97.
- 43 Sojину, O.S.S.; Wang, J.-Z.; Sonibare, O.O.; Zeng, E.Y. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 174, 641–647.
- 44 Li, G.; Xia, X.; Yang, Z.; Wang, R.; Voulvoulis, N. *Environmental Pollution* **2006**, 144, 985–993.
- 45 Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, 23 de novembro de 2005. **CETESB**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf> Acesso em: 13 abr. 2010.
- 46 Sediment Quality Guidelines developed for the National Status and Trends Program, 06 de dezembro de 1999. **NOAA**. Disponível em: <http://response.restoration.noaa.gov/book_shelf/121_sedi_qual_guide.pdf> Acesso em: 13 abr. 2010.
- 47 Levandowski, J.H.; Kalkreuth, W. *International Journal of Coal Geology* **2009**, 77, 269–281.
- 48 Method 8270C – Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) – In CD: Test Method or Evaluation Solid Waste Physical/Chemical Methods. **US EPA**. Washington, D.C., 1996, Laboratory Manual, vol. I-B.
- 49 Reimann, C.; Caritat, P. **Chemical Elements in the Environment**: factsheets for the geochemist and environmental scientist. Berlim: Springer, 1998. p. 199-201; 301.
- 50 Volkman, J.K.; Holdsworth, D.G.; Neill, G.P.; Bavor, H.J. *Science of the Total Environment* **1992**, 112, 203–219.