



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA

UFRN
CT
PPgES

PAULA RAFAHELA SILVA DOS SANTOS

**POLUENTES EM SEDIMENTO DEPOSITADO EM RODOVIA:
IMPLICAÇÕES SOBRE UM MANANCIAL DE ABASTECIMENTO EM
NATAL/RN**

Junho/2018
Natal – RN

PAULA RAFAHELA SILVA DOS SANTOS

**POLUENTES EM SEDIMENTO DEPOSITADO EM RODOVIA:
IMPLICAÇÕES SOBRE UM MANANCIAL DE ABASTECIMENTO EM
NATAL/RN**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação, em Engenharia Sanitária da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Sanitária.

Orientador: Prof. Dr. Lúcio Flávio Ferreira Moreira

Junho/2018
Natal – RN

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Santos, Paula Rafahela Silva dos.

Poluentes em sedimento depositado em rodovia: implicações sobre um manancial de abastecimento em Natal/RN / Paula Rafahela Silva dos Santos. - 2018.

97 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária. Natal RN, 2018.

Orientador: Prof. Dr. Lucio Flavio Ferreira Moreira.

1. Sedimento Depositado em Rodovia - Dissertação. 2. Sedimento rio Pitimbu - Dissertação. 3. Poluição de manancial - Dissertação. 4. N-alcanos - Dissertação. 5. Metais - Dissertação. 6. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - Dissertação. I. Moreira, Lucio Flavio Ferreira. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 628.19

PAULA RAFAHELA SILVA DOS SANTOS

**POLUENTES EM SEDIMENTO DEPOSITADO EM RODOVIA:
IMPLICAÇÕES SOBRE UM MANANCIAL DE ABASTECIMENTO EM
NATAL/RN**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação, em Engenharia Sanitária da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Sanitária.

BANCA EXAMINADORA

Dr. Lucio Flavio Ferreira Moreira – Orientador

Dr. Edgar Perin Moraes – Examinador UFRN

Dr. Glauber José Turolla Fernandes – Examinador Externo CTGAS-ER

Dr. Edson Cezar Wendland – Examinador Externo USP

Dr. Marco Antonio Calazans Duarte – Examinador Externo IFRN

20 de Junho de 2018

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Jesus, que Vive e Reina para todo o sempre.

A minha mãe Maria de Fátima Silva dos Santos e ao meu pai Paulo Silva dos Santos, pelo apoio prestado em todos os momentos que eu precisei.

Ao meu esposo Rogelces Wagner Silva, pelo apoio e paciência nas horas difíceis. E principalmente, por cuidar tão bem de nossos filhos, muitas vezes me substituindo para que eu pudesse me dedicar a este projeto. Também pela sua contribuição nas coletas das amostras.

Aos meus irmãos.

A estimada equipe do Laboratório de Química Ambiental do CTGAS-ER, que aqui não poderia deixar de citar Mirna Ferreira Farias, Yldenev Silva Domingos e Lindomar Brito da Silva que me ajudaram na realização dos ensaios. Também a Rafaela Ribeiro de Oliveira e a Francisco Laerte de Castro.

A Glauber José Turolla Fernandes, coordenador do Laboratório de Química Ambiental do CTGAS-ER, por sempre apoiar a equipe e não medir esforços para ajudar ao próximo.

A Mariana Torres Correia de Mello pela ajuda na confecção do mapa da área de amostragem.

Ao meu orientador Dr. Lucio Flavio Ferreira Moreira, pela paciência em me orientar.

E a todos que de certa forma, ajudaram na realização desta pesquisa.

RESUMO

O sedimento depositado em rodovia (SDR) pode representar uma fonte nociva à saúde humana e ao ambiente aquático, pois está associado a uma vasta gama de poluentes de origem orgânica e inorgânica. O estudo desses poluentes associados ao tráfego veicular permite identificar os diversos tipos de poluentes e as fontes geradoras. Esta pesquisa teve como objetivo avaliar os metais e os compostos orgânicos n-alcanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) por serem poluentes derivados de emissões veiculares, partículas de escapamentos, resíduos de óleos lubrificantes, pneus, freios, lataria, resíduos de asfalto e desgastes do pavimento. O rio Pitimbu, situado na região metropolitana de Natal-RN, Brasil, tem sua calha fluvial interceptada por três rodovias de intenso tráfego. Nos pontos de interceptação com o rio, o escoamento superficial associado à precipitação transfere o SDR para o ambiente fluvial, ocasionando a poluição deste rio e podendo tornar a água imprópria para o consumo humano, uma vez que o rio Pitimbu é usado para este propósito. O objetivo desta pesquisa foi avaliar a presença dos metais Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, dos compostos orgânicos n-alcanos e os 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) considerados prioritários, em amostras de SDR coletadas em áreas de descarga dos escoamentos na calha do rio Pitimbu. Foram analisadas amostras de SDR, das caixas de contenção e do sedimento do leito fluvial, coletadas em agosto e dezembro de 2017. A análise dos metais foi realizada por Espectrofotometria de Absorção Atômica modo chama (FAAS), a dos compostos n-alcanos por Cromatografia a Gás acoplado a um detector por ionização de chama (CG-FID) e a dos HPAs por Cromatografia a Gás acoplado a um detector espectrômetro de massa (GC-MS). Além disso, investigou-se uma possível correlação desses poluentes entre as matrizes ambientais SDR e sedimento do leito fluvial. As concentrações de metais observadas para o SDR foram as seguintes (em mg kg^{-1}): cobre <LQ a 108,40; cádmio <LQ a 4,84; chumbo <LQ a 76,91; cromo <LQ a 33,71; manganês <LQ a 86,28; zinco <LQ a 149,80; ferro de 7225 a 23810. Para o níquel a concentração foi menor que o limite de quantificação em todas as amostras. A análise PCA e a correlação de Pearson demonstraram uma boa correlação entre os metais Cu, Mn, Fe, Pb, Cr e Zn, indicando que o aporte destes compostos, provavelmente, provém das mesmas fontes. A soma total dos n-alcanos (n-C8 a n-C39) variou entre 6,04 e 42,88 mg kg^{-1} . O índice preferencial de carbono (IPC) demonstrou que todas as amostras receberam contribuições de n-alcanos

originados de fontes petrogênicas e biogênicas. A somatória dos HPAs variou de 0,221 a 2,789 mg kg⁻¹. Dentre os onze pontos de amostragem avaliados para os compostos orgânicos, quatro amostras de SDR e uma amostra do sedimento do leito fluvial apresentaram valores de HPAs acima do valor orientador estabelecido pela Resolução CONAMA 454/12. Além disso, observou-se a presença de HPAs considerados carcinogênicos na maioria das amostras. Considerando os índices de diagnósticos utilizados, foi observado que o aporte de HPAs ocorria tanto por contribuição de fonte pirolítica quanto petrogênica. Observou-se que o aporte de origem antrópica (veicular) apresentava potencial capacidade de contaminação do ambiente fluvial.

PALAVRAS-CHAVE: SDR, sedimento rio Pitimbu, HPAs, n-alcanos e Metais

ABSTRACT

Road-deposited sediment (RDS) can represent a source harmful to human health and the aquatic environment, since it is associated with a wide range of pollutants of organic and inorganic origin. The study of these pollutants associated to the vehicular traffic allows to identify the different types of pollutants and the generating sources. The aim of this research was to evaluate the metals and organic compounds n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), since they are pollutants derived from vehicular emissions, exhaust particles, lubricating oil residues, tires, brakes, bodywork, asphalt waste and wear of the paving. The Pitimbu River, located in the metropolitan region of Natal-RN, Brazil, has its river channel intercepted by three high traffic highways. At the points of interception with the river, the surface runoff associated with the precipitation transfers the RDS to the river environment, causing the pollution of this river and may render water improper for human consumption, since the Pitimbu River is used for this purpose. The objective of this research was to evaluate the presence of the Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn metals, the organic compounds n-alkane and the Aromatic Polycyclic Hydrocarbons (PAHs) considered as priority in samples of RDS collected in areas of discharge from the Pitimbu river channel. Samples of RDS, containment boxes and sediment from the riverbed were collected in August and December 2017. The analysis of the metals was performed by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), n-Alkane compounds by Gas Chromatography – Flame Ionization Detector (CG-FID) and the PAHs by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC-MS). In addition, a possible correlation of these pollutants between RDS environmental matrices and fluvial bed sediment was investigated. The metal concentrations observed for RDS were as follows (in mg kg⁻¹): copper <LQ at 108.40; cadmium <LQ at 4.84; lead <LQ at 76.91; chromium <LQ at 33.71; manganese <LQ at 86.28; zinc <LQ at 149.80; iron from 7225 to 23810. For nickel the concentration was lower than the limit of quantification in all samples. PCA analysis and Pearson's correlation showed a good correlation between Cu, Mn, Fe, Pb, Cr and Zn metals, indicating that the contribution of these compounds probably comes from the same sources. The total sum of the n-alkanes (n-C8 to n-C39) ranged from 6.04 to 42.88 mg kg⁻¹. The carbon preference index (CPI) showed that all samples received contributions from n-alkanes originating from petrogenic and biogenic sources. The sum of PAHs ranged from 0.221 to 2.789 mg kg⁻¹. Among the eleven sampling points evaluated for the organic compounds, four samples of RDS and a sample of the fluvial bed sediment presented values of PAHs above the guideline value established by CONAMA Resolution 454/12. In

addition, the presence of PAHs considered carcinogenic in most samples was observed. Considering the diagnostic indices used, it was observed that the contribution of PAHs occurred both by pyrolytic and petrogenic source contributions. It was observed that the contribution of anthropic (vehicular) origin presented a potential contamination of the fluvial environment.

Key words: RDS, Bed sediment, PAHs, n-Alkanes and Metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração esquemática das fontes de sedimentos depositados em rodovias.	3
Figura 2 – Distribuição espacial dos sedimentos ao longo da seção transversal de uma rua.	7
Figura 3 – Dinâmica de entrada do sedimento urbano em corpos aquáticos.	9
Figura 4 – Pontos de amostragem nas principais rodovias.	22
Figura 5 – Coleta de SDR, rodovia BR – 304.	23
Figura 6 – Coleta de SDR, rodovia Av. Omar O’Grady.	24
Figura 7 – Acondicionamento das amostras coletadas.	24
Figura 8 – Acesso ao ponto de coleta do rio Pitimbu, ponte da BR-304.	25
Figura 9 – Caixa de contenção localizada na Av. Omar O’Grady.	25
Figura 10 – Caixa de contenção localizada na BR – 101.	26
Figura 11 – Amostras de RDS. (a) amostras antes do peneiramento (b) amostras peneiradas em 80 Mesh.	27
Figura 12 – Sistema para digestão das amostras. (a) Frascos de digestão e (b) Forno micro-ondas.	28
Figura 13 – Fluxograma da metodologia analítica para digestão das amostras de SDR, solo e sedimento do rio em micro-ondas.	28
Figura 14 – Fluxograma com as etapas para a determinação de HPAs em amostras de SDR.	31
Figura 15 – Extração em <i>soxhlet</i> das amostras.	32
Figura 16 – Extratos obtidos após a extração em <i>soxhlet</i>	33
Figura 17 – Colunas de <i>Clean-up</i> para limpeza das amostras e separação dos analitos de interesse (HPAs e n-alcanos).	33
Figura 18 – Evaporador Rotativo usado para pré-concentração dos extratos.	34
Figura 19 – Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas.	35
Figura 20 – Cromatógrafo a gás com detecção por ionização de chama.	35
Figura 21 – Concentração média dos metais nas amostras de SDR, caixas de contenção e sedimento do rio.	38
Figura 22 – Precipitação acumulada nos dois meses antecedentes à primeira campanha amostral.	43
Figura 23 – Precipitação acumulada nos dois meses antecedentes à segunda campanha amostral.	43
Figura 24 – Gráfico <i>biplot</i> para escores e pesos para as duas primeiras componentes (PC1 e PC2).	46
Figura 25 – Distribuição dos n-alcanos em todas as amostras coletadas	48
Figura 26 – Gráfico da soma total dos n-alcanos.	49
Figura 27 – Gráfico do IPC para todas as amostras.	50
Figura 28 – Gráfico <i>biplot</i> para escores e pesos para as duas primeiras componentes (PC1 e PC2) para os n-alcanos. (a) Escala no intervalo - 9,0 a 5,0 (eixo x) e - 4,0 a 0,0 (eixo y) (b) Escala no intervalo - 9.0 a 5.0 (eixo x) e 0.0 a 5.0 (eixo y).	51
Figura 29 – Gráfico para a concentração total dos HPAs (somatória dos 16 HPAs).	54
Figura 30 – Gráficos dos HPAs individuais. Nos gráficos (a), (b) e (c) estão os compostos classificados como “provavelmente cancerígenos” e (d) composto considerado cancerígeno a mamíferos conforme a USEPA.	55
Figura 31 – Gráficos dos HPAs individuais com valores orientadores pela Resolução CONAMA 454/12.	56

Figura 32 – Concentração de HPAs em SDR, sedimento do rio e caixa de contenção. 58

Figura 33 – Gráfico *biplot* para escores e pesos para as duas primeiras componentes (PC1 e PC2) para os HPAs. (a) Escala no intervalo - 4,0 a 2,0 (eixo x) e -7,0 a 0,5 (eixo y); (b) Escala no intervalo - 7,0 a 3,0 (eixo x) e 0,0 a 3,0 (eixo y); (c) Escala no intervalo - 2,0 a 3,0 (eixo x) e 0,5 a 2,0 (eixo y) 60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais fontes antrópicas e concentrações de poluentes associados ao SDR.....	4
Tabela 2 – Razões diagnósticas utilizadas na identificação da origem dos HPAs.	15
Tabela 3 – Valores orientadores da resolução CONAMA 454/12 para os metais analisados	16
Tabela 4 – Valores orientadores da resolução CONAMA 454/12 para HPAs.....	17
Tabela 5 – Discriminação dos pontos de amostragem	21
Tabela 6 – Limites de detecção para cada metal avaliado neste estudo.....	30
Tabela 7 – Valores estatísticos para as amostras coletadas.....	37
Tabela 8 – Comparação do valor médio da concentração (mg kg^{-1}) de metal em SDR avaliado na região metropolitana de Natal com outros estudos ao redor do mundo e Brasil.....	39
Tabela 9 – Tabela comparativa dos metais avaliados no ponto de amostragem BR – 101.....	41
Tabela 10 – Tabela comparativa dos metais avaliados no ponto de amostragem av. pref. Omar O’Grady.	41
Tabela 11 – Tabela comparativa dos metais avaliados no ponto de amostragem BR – 304.	42
Tabela 12 – Matriz de correlação de Pearson entre os metais avaliados em todas as amostras. .	44
Tabela 13 – Número de veículos, classificados por tipo. Local: BR 304 km 278,05.	45
Tabela 14 – Valores estatísticos de HPAs.	53
Tabela 15 – Índices de diagnóstico de HPAs	62

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ACE	Acenafteno
ACY	Acenaftileno
ANT	Antraceno
As	Arsênio
Ba	Bário
BaA	Benzo(a)antraceno
BaP	Benzo(a)pireno
BbF	Benzo(b)fluoranteno
BgP	Benzo(g,h,i)perileno
BHRP	Bacia Hidrográfica do Rio Pitimbu
BkF	Benzo(k)fluoranteno
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
Cd	Cádmio
CHR	Criseno
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DBA	Dibenzo(a,h)antraceno
FAAS	Espectrofotometria de absorção atômica com chama – do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
Fe	Ferro
FLU	Fluoreno
FLUH	Fluoranteno
GC-FID	Cromatografia a Gás acoplado a um detector por ionização de chama – do inglês <i>Gas Chromatography – Flame Ionization Detector</i>
GC-MS	Cromatografia a Gás acoplado a um detector espectrômetro de massa – do inglês <i>Gas Chromatography / Mass Spectrometry</i>
Hg	Mercúrio
HNO ₃	Ácido Nítrico
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
IDEMA	Instituto de Desenvolvimento Sustentável e Meio Ambiente

IDP	Indeno(1.2.3cd) pireno
IPC	Índice Preferencial do Carbono
ISQG	Interim Sediment Quality Guidelines
Mn	Manganês
Na ₂ SO ₄	Sulfato de Sódio
NAP	Naftaleno
Ni	Níquel
p	p-Value
Pb	Chumbo
PEL	Probable Effect Level
PHE	Fenantreno
PYR	Pireno
Sb	Antimônio
SDR	Sedimento depositado em rodovia
Ti	Titânio
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UTM	Universal Transversa de Mercator
V	Vanádio
Zn	Zinco
Zr	Zircônio

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Percentual
°C	Grau Celsius
µg/g	Micrograma por grama
µm	Micrômetro
cm	Centímetro
g	Gramas
km	Quilômetro
mg Kg ⁻¹	Miligrama por quilograma
mg L ⁻¹	Miligrama por litro
min	Minuto
mL	Mililitros
mm	Milímetro
ng/g	Nanograma por grama
Σ	Somatório

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS.....	2
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1.	Sedimento Depositado em Rodovias (SDR)	3
3.2.	Relação entre SDR e contaminação de corpos aquáticos.....	7
3.3.	Poluentes Associados ao SDR.....	11
3.5.	Norma orientadora.....	16
3.6.	Método de amostragem.....	18
4.	MATERIAL E MÉTODOS	19
4.1.	Área de Estudo.....	19
4.2.	Delineamento Experimental	21
4.3.	Amostragem	23
4.4.	Análises Químicas	26
4.5.	Materiais utilizados nos ensaios laboratoriais	36
4.6.	Tratamento dos dados	36
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1.	Concentração de Metais.....	37
5.2.	Concentração dos compostos orgânicos.....	47
	CONCLUSÕES	63
	REFERENCIAS.....	64
	APÊNDICE A – RESULTADOS ANALÍTICOS PARA METAIS.....	75
	APENDICE B – CURVAS ANALÍTICAS PARA QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS.....	76
	APENDICE C – RESULTADOS ANALÍTICOS PARA OS N-ALCANOS	79
	APENDICE D – RESULTADOS ANALÍTICOS PARA HPAs	81

1. INTRODUÇÃO

Sedimentos depositados em rodovia (SDR) representam um risco potencial à saúde humana e ao ambiente aquático, uma vez que estão associados a uma vasta gama de poluentes de origem orgânica e inorgânica (ARYAL *et al.*, 2014). Eles ficam armazenados nas vias de tráfego e representam importantes arquivos da contaminação ambiental, pois a sua composição reflete as fontes contaminantes (SUTHERLAND *et al.*, 2012). Dentre os poluentes associados aos sedimentos de rodovias podem-se citar metais e compostos orgânicos como n-alcenos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Muitos metais e compostos orgânicos são aguda e cronicamente tóxicos e carcinogênicos e têm efeitos adversos em humanos e ecossistemas terrestres e aquáticos (LOGANATHAN *et al.*, 2013; MOHAMMED *et al.*, 2012; ARYAL *et al.*, 2010).

O tráfego rodoviário conduz a processos de formação de aerossóis e sedimentos rodoviários, originando níveis crescentes de poluição ao longo das estradas (NGUYEN, 2016; LI *et al.*, 2015; LOGANATHAN *et al.*, 2013). As cargas de SDR estão associadas não apenas ao escapamento dos veículos, mas também a outras fontes de emissão de material particulado, como o desgaste dos componentes dos freios e pneus, da lataria e das superfícies das estradas (SUTHERLAND *et al.*, 2012; MOHAMMED *et al.*, 2012; TAYLOR; OWENS, 2009). Desta forma, pode-se atribuir ao tráfego rodoviário uma parcela significativa de contribuição para a poluição não somente do ar, mas também para o sistema fluvial que intercepta as rodovias.

A poluição do ar pode ser ocasionada por meio da suspensão de partículas depositadas nas superfícies (HUR *et al.*, 2007; WHO, 2005). Para o sistema fluvial, o SDR também atua como uma importante fonte de poluição difusa, especialmente quando o escoamento das águas pluviais remove uma parte do SDR, causando a poluição dos corpos hídricos (ZHANG *et al.*, 2015a; SINGH, 2011; MURAKAMI *et al.*, 2008).

Vários estudos envolvendo poluentes associados à SDR foram desenvolvidos nas últimas décadas (LOGANATHAN *et al.*, 2013; ARYAL *et al.*, 2010; TAYLOR e OWENS, 2009; MURAKAMI *et al.*, 2008). Contudo estudos que avaliem a implicação do SDR para o ambiente fluvial em pontos interceptados por rodovias de tráfego intenso, ainda são poucos (NGUYEN, 2016; BIRCH, 2011), principalmente em mananciais usados para abastecimento humano. Desta forma, os estudos dos poluentes associados ao tráfego veicular permitem identificar os diversos tipos de poluentes e as fontes geradoras. Os resultados podem ser úteis na classificação de poluentes e impactos na biota e saúde

humana. Além disso, essas informações podem subsidiar o estabelecimento de medidas de controle de proteção de mananciais de abastecimento humano.

A calha do rio Pitimbu atravessa a região metropolitana de Natal – RN, onde é interceptada pelas rodovias federais BR-101 e BR-304, além da avenida prefeito Omar O’Grady, popularmente conhecida como prolongamento da Prudente de Moraes. As três rodovias apresentam tráfego intenso. Nos pontos de interceptação com o ambiente fluvial, os escoamentos superficiais gerados pela precipitação transferem o SDR para o ambiente fluvial. Dessa forma, esses pontos podem ser caracterizados como locais de investigação envolvendo os poluentes associados ao SDR. Outro aspecto relevante é o fato do rio Pitimbu ser um manancial usado para abastecimento humano, mas ao longo do tempo este manancial tem sido degradado em função de ocupações e usos desordenados do solo, pois está localizado em uma região de crescente expansão urbana.

Assim, o tráfego rodoviário aliado à urbanização no entorno do rio Pitimbu ocasiona grande risco para a qualidade da água deste manancial e conseqüentemente para a disponibilidade de abastecimento do rio Pitimbu.

2. OBJETIVOS

O objetivo desta pesquisa foi avaliar a presença de contaminantes de origem orgânica e inorgânica em sedimentos acumulados nas rodovias que interceptam o rio Pitimbu na região metropolitana de Natal – RN. Os resultados propiciaram uma descrição dos padrões de emissão dos poluentes rodoviários no meio ambiente. As substâncias contaminantes objetos deste estudo foram metais (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) e compostos orgânicos n-alcanos e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs - 16 prioritários).

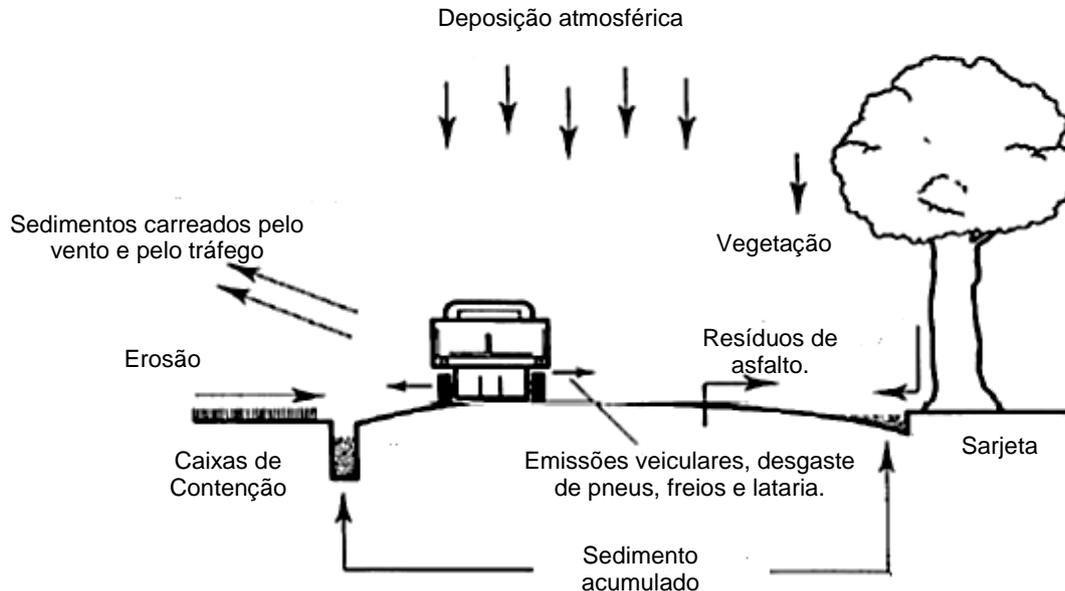
Paralelamente, investigou-se a correlação envolvendo os poluentes presentes no SDR e no sedimento fluvial.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Sedimento Depositado em Rodovias (SDR)

O sedimento depositado nas estradas ou em rodovias (SDR), outrora também denominado “pó de estrada” ou “pó de rua” é uma material com ampla variedade de fontes, tanto de fonte natural como antropogênica (TAYLOR e OWENS, 2009). Os SDR são provenientes das emissões veiculares e desgaste dos veículos que se depositam, acumulando-se diariamente nos pavimentos e no solo em torno das rodovias, juntamente com partículas primárias e secundárias de outras atividades antrópicas como demolição/construção e atividades industriais. Dentre as fontes naturais, tem-se o transporte de curta e longa distância de solos suspensos (PAL *et al.*, 2011). As principais fontes dos SDR podem ser visualizadas na figura 1.

Figura 1 – Ilustração esquemática das fontes de sedimentos depositados em rodovias.



Fonte: Adaptado de DOTTO, 2006.

Os poluentes associados aos SDR, tais como os metais e compostos orgânicos são derivados das emissões veiculares, partículas de escapamentos, resíduos de óleos lubrificantes, pneus, freios, lataria, resíduos de asfalto, estruturas de proteção das rodovias, desgastes das rodovias e tintas marcadoras adicionadas aos pavimentos

(CHARLESWORTH *et al.*, 2003; MURAKAMI *et al.*, 2008; ARYAL *et al.*, 2010; MA *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2015). Na tabela 1 tem-se um resumo das principais fontes antrópicas de poluentes associados aos sedimentos.

Tabela 1 – Principais fontes antrópicas e concentrações de poluentes associados ao SDR.

(Continua)			
Poluente	Fonte	Concentração do poluente ($\mu\text{g/g}$)	Referência
Cd	- Desgaste/Poeira das pastilhas de freio	8 – 12 $\mu\text{g/g}$ < 0,1 – 41 $\mu\text{g/g}$	Westerlund (2001) Thorpe e Harrison (2008)
	- Desgaste de pneus	<0,05 – 2,6 $\mu\text{g/g}$	Thorpe e Harrison (2008)
Cr	- Desgaste/Poeira das pastilhas de freio	73 – 151 $\mu\text{g/g}$ <10 – 1320 $\mu\text{g/g}$	Westerlund (2001) Thorpe e Harrison (2008)
	- Desgaste de pneus	1 – 30 $\mu\text{g/g}$	Thorpe e Harrison (2008)
	- Pó de escapamento de motor a gasolina	165 $\mu\text{g/g}$ (média)	Kadioğlu <i>et al.</i> (2010)
	- Pó de escapamento de motor a diesel	70 $\mu\text{g/g}$ (média)	Kadioğlu <i>et al.</i> (2010)
Cu	- Desgaste/Poeira das pastilhas de freio	11 $\mu\text{g/g}$	Thorpe e Harrison (2008)
	- Desgaste de pneus	<1 – 490 $\mu\text{g/g}$	Thorpe e Harrison (2008)
	- Pó de escapamento de motor a gasolina	212 $\mu\text{g/g}$ (média)	Kadioğlu <i>et al.</i> (2010)
	- Pó de escapamento de motor a diesel	47 $\mu\text{g/g}$ (média)	Kadioğlu <i>et al.</i> (2010)
Pb	- Desgaste/Poeira das pastilhas de freio	1,3 $\mu\text{g/g}$	Thorpe e Harrison (2008)
	- Desgaste de pneus	1 – 160 $\mu\text{g/g}$	Thorpe e Harrison (2008)
	- Baterias automotivas	NA	Broska <i>et al.</i> , (2010)
	- Escapamento de veículos	NA	Poleto e Martinez (2011)
Zn	- Pó de escapamento de motor a diesel	466 $\mu\text{g/g}$ (média)	Kadioğlu <i>et al.</i> (2010)
	- Desgaste de pneus	430 – 9640 $\mu\text{g/g}$	Thorpe e Harrison (2008)
	- Desgaste/Poeira das pastilhas de freio	25 $\mu\text{g/g}$	Thorpe e Harrison (2008)

Tabela 1 – Principais fontes antrópicas e concentrações de poluentes associados ao SDR.

(Conclusão)

Poluente	Fonte	Concentração do poluente ($\mu\text{g/g}$)	Referência
Zn	- Emissão de escapamento de motor a gasolina	3225 $\mu\text{g/g}$ (média)	Kadioğlu <i>et al.</i> (2010)
Mn	- Desgaste de pneus	< 0,8 – 100 $\mu\text{g/g}$	Thorpe e Harrison (2008)
	- Desgaste/Poeira das pastilhas de freio	181 – 5640 $\mu\text{g/g}$	Thorpe e Harrison (2008)
Ni	- Desgaste/Poeira das pastilhas de freio	3,6 – 730 $\mu\text{g/g}$	Thorpe e Harrison (2008)
	- Desgaste de pneus	< 1 – 50 $\mu\text{g/g}$	Thorpe e Harrison (2008)
	- Combustível diesel, óleo lubrificante e pavimento asfáltico.	NA	Poleto e Martinez (2011)
Fe	- Desgaste/Poeira das pastilhas de freio	1,1 – 63,7 (%)	Thorpe e Harrison (2008)
	- Desgaste de pneus	40 – 4600 $\mu\text{g/g}$	Thorpe e Harrison (2008)
	- Corrosão de veículos, estruturas de aço e partes do motor.	NA	Poleto e Martinez (2011)
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPAs	- Emissão veicular	1476 ng/g	Mostafa <i>et al.</i> (2009)
	- Óleo lubrificante novo	2926 ng/g	Mostafa <i>et al.</i> (2009)
	- Óleo lubrificante usado	1428 ng/g	Mostafa <i>et al.</i> (2009)
	- Desgaste de pneus	364 ng/g	Mostafa <i>et al.</i> (2009)
	- Poeira das pastilhas de freio/desgaste	16,6 $\mu\text{g/g}$	Rogge <i>et al.</i> (1993)
	- Asfalto	1596 ng/g	Mostafa <i>et al.</i> (2009)
n-alcenos	- Emissão de escapamento de motor a diesel	415 – 8868 $\mu\text{g/g}$	Takada <i>et al.</i> (1990)
	- Desgaste de pneus	18842 $\mu\text{g/g}$	Rogge <i>et al.</i> (1993)
	- Poeira das pastilhas de freio/desgaste	38,47 $\mu\text{g/g}$	Rogge <i>et al.</i> (1993)

Fonte: adaptado de Loganathan *et al.*, (2013).

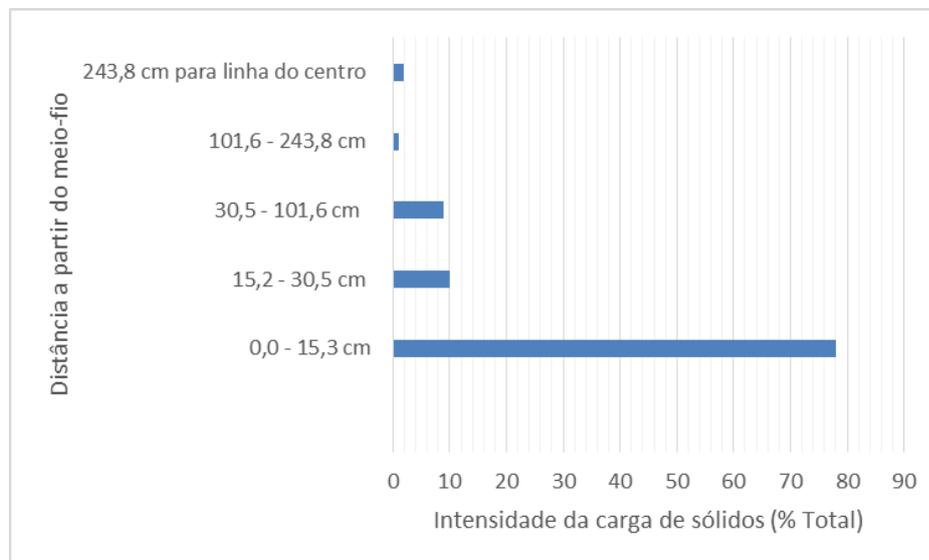
O SDR tornou-se um importante meio de amostragem ambiental para avaliar os níveis de metais e de outros poluentes, tais como os compostos orgânicos. Esse tipo de análise é possível graças à natureza onipresente do sedimento, facilidade de amostragem, relação entre as emissões de automóveis e a poluição difusa, tornando-os um valioso arquivo de informações ambientais (SUTHERLAND *et al.*, 2003). A facilidade na amostragem tem despertado interesse na avaliação deste tipo de material, pois além de refletir os contaminantes associados, não requer equipamentos sofisticados para coleta. Além disso, vale citar a capacidade de avaliar este tipo de material por procedimentos e técnicas analíticas consolidadas e preconizadas por normas internacionais.

A distribuição granulométrica das partículas dos SDR é um fator importante, pois está associado à sua mobilidade. Além disso, a granulometria do sedimento influencia a capacidade de adsorção dos poluentes pelos sedimentos (PEREIRA *et al.*, 2007; BIAN e ZHU, 2009). Assim, quanto menor o tamanho das partículas, maior a área superficial o que facilita a adsorção de poluentes (DONG *et al.*, 2009).

Para sedimentos urbanos, a distribuição de tamanhos de partículas é influenciada por muitos fatores, associados, basicamente, ao uso do solo (POLETO e MARTINEZ, 2011). A distribuição granulométrica dos sedimentos afeta a dinâmica de propagação destes e auxilia o entendimento da associação dos sedimentos com poluentes, seu transporte e sua dissolução na água, de modo que o movimento da partícula de sedimento pode ser útil no entendimento do fenômeno do transporte de poluentes adsorvidos nestes sedimentos (POLETO e MARTINEZ, 2011).

A distribuição dos sedimentos não é uniforme nem através nem ao longo da superfície, de forma que a maior carga de sólidos está concentrada em uma faixa próxima a sarjeta, com aproximadamente 90% da carga total a uma distância de 30 cm (SILVA, 2014). Pode ser observado na figura 2 o percentual de carga de sedimentos em relação a distância a partir do meio-fio ou sarjeta.

Figura 2 – Distribuição espacial dos sedimentos ao longo da seção transversal de uma rua.



Fonte: adaptado de Silva, 2014.

A interpretação dos resultados em estudos envolvendo SDR deve ser feita levando-se em consideração não somente informações relacionadas aos dados de tráfego, como quantidade de veículos ou tipo, mas também dados referentes às condições meteorológicas e até mesmo o tipo de combustível utilizado, pois valores isolados de poluentes associados aos SDR não serão capazes de permitir inferências a respeito das fontes de poluição ou a relação com outros fatores existentes na dinâmica dos sedimentos numa determinada bacia urbana. Por isso, as pesquisas devem avaliar os sedimentos depositados em rodovias de forma holística, integrando os dados obtidos para solos vizinhos às rodovias e sedimentos de rio interceptados, além dos sedimentos existentes nas caixas de contenção.

3.2. Relação entre SDR e contaminação de corpos aquáticos

Nos últimos anos, o SDR tem recebido uma atenção maior que os demais sedimentos urbanos, principalmente devido aos impactos potenciais sobre a qualidade do ar urbano e o escoamento (TAYLOR, 2007). O SDR consiste de minerais derivados de fontes naturais (quartzo, argila) e uma quantidade significativa de material derivado de atividades relacionadas ao tráfego (amorfo) (GUNAWARDANA *et al.*, 2013). O SDR nas bacias urbanas pode ser considerado armazenadores de materiais potencialmente

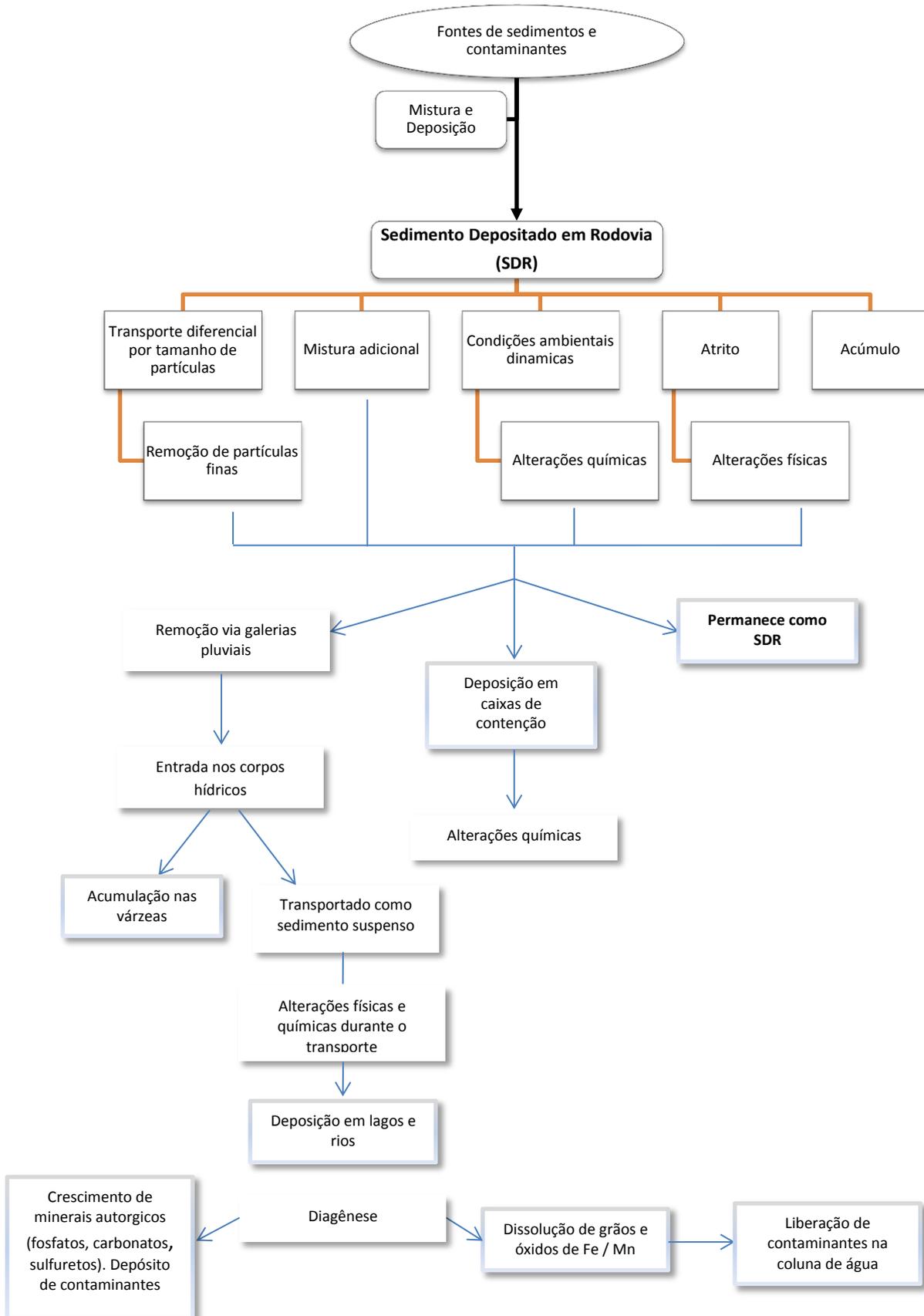
contaminantes e é também a principal fonte de poluentes não pontuais que entram nos sistemas aquáticos (SUTHERLAND *et al.*, 2000; MURAKAMI *et al.*, 2008), ocasionando impactos na qualidade da água e na saúde humana (TAYLOR e ROBERTSON, 2009).

A dinâmica de entrada de SDR nos corpos aquáticos pode ser visualizada na figura 3. O diagrama de fluxos ilustrado é também conhecido como diagrama em cascata dos sedimentos urbanos; nele está representado o movimento dos sedimentos através do ambiente urbano (CHARLESWORTH e LEES, 1999; TAYLOR, 2009). Este diagrama reconhece a relação entre fontes, mecanismos de transporte e deposição de sedimentos. No topo do diagrama se encontram as fontes de sedimentos urbanos. A deposição de sedimentos sobre ruas é predominantemente de natureza transitória, sendo esta etapa representada na parte baixa do diagrama (SANTOS, 2015; POLETO e MARTINEZ, 2011; TAYLOR 2009).

Após os eventos de deflúvios superficiais, ocorre o carreamento de grande parte dos poluentes depositados na superfície da bacia e o transporte final até o corpo aquático receptor (RIGHETTO *et al.*, 2017), sendo o sedimento fluvial o destino destes contaminantes. Este compartimento deixa de ser apenas um acumulador de nutrientes ou poluentes advindos da coluna d'água, mas também um sistema que reprocessa tais materiais, podendo alterar a qualidade da água (ALMEIDA, 2003; RIOS, 2013) e se tornando uma causa de poluição secundária devido à circulação geoquímica dos poluentes (PAL, 2012). A troca de espécies químicas dissolvidas entre o sedimento e a coluna d'água tem demonstrado que esse compartimento deve ser considerado como um ambiente de trocas e/ou interações dessas espécies com a coluna d'água e a biota residente (SARAIVA *et al.*, 2009).

Os sedimentos, após a entrada no ambiente aquático, estão sujeitos a uma série de processos físicos, biológicos e químicos que controlam a mobilidade dos contaminantes, disponibilizando-os à biota, ou seja, aos micro-organismos, flora e fauna do ecossistema (SARAIVA *et al.*, 2009). Neste sentido, os processos de curto prazo são a volatilização através da interface água - ar, sorção, hidrólise (reação com água) e fotólise (reação com luz), e em longo prazo são a biodegradação (metabolismo bacteriano). Os contaminantes particulados que se depositam podem ser reintroduzidos no ambiente por meio de ressuspensão e bioturvação (KENNEDY, 2003).

Figura 3 – Dinâmica de entrada do sedimento urbano em corpos aquáticos.



Fonte: Adaptado de Taylor, 2009.

Nos ecossistemas aquáticos, a retenção dos metais ocorre pela incorporação destes aos sedimentos de fundo por processos de adsorção e complexação, principalmente em sedimentos de granulometria fina ou com teor elevado de matéria orgânica (MORAES *et al.*, 2011). Estes processos reduzem a mobilidade dos metais, sendo a disponibilidade do elemento dependente de fatores físico-químicos, tais como oxigênio, dissolvido, pH, e dureza da água (SANTOS, 2015; KENNEDY, 2003).

Como em ambiente anaeróbico ocorre a redução de sulfato, a maioria dos metais forma precipitados insolúveis com sulfetos (PETERSSON, 2005). Esta condição atua na incorporação dos metais aos sedimentos, pois em condições anóxicas, os óxidos de ferro são reduzidos a formas iônicas ferrosas, que reagem com o sulfeto de hidrogênio, formando uma grande variedade de minerais de sulfetos de ferro. Com a dissociação do FeS, na fase aquosa, alguns cátions metálicos divalentes (Cu, Co, Cr, Zn, Cd, Ni e Pb), reagem com o sulfeto formando sulfetos mais insolúveis que os de ferro. Essas ligações controlam as concentrações de metais pesados e a biodisponibilidade dos mesmos na fase sortiva sedimento-água (MORAES *et al.*, 2011).

Alguns compostos orgânicos, como os n-alcanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), estão associados às atividades biogênicas e/ou antropogênicas de uma região. São contaminantes persistentes, caracterizados pela alta toxicidade, elevada estabilidade e grande resistência à degradação microbiana (MIZUKAWA *et al.*, 2015). Devido ao caráter hidrofóbico e a baixa solubilidade destes compostos, eles podem persistir por várias décadas nos sedimentos aquáticos. Ao atingirem o ecossistema aquático, estes compostos geralmente são adsorvidos ao material particulado em suspensão rico em matéria orgânica, no qual poderão finalmente ser acumulados no sedimento (STEFENS, 2006; SANTOS, 2014).

Diante do exposto, o SDR é uma fonte potencial de poluição para os sedimentos fluviais, e por consequência para o corpo aquático através da mobilização dos poluentes na coluna de água.

3.3. Poluentes Associados ao SDR

3.3.1. Metais

A maioria dos metais desempenha funções importantes no metabolismo dos seres vivos, atendendo aos critérios de essencialidade, ou seja, a presença desses é essencial para o funcionamento de algumas rotas metabólicas e manutenção da estrutura tridimensional de biomoléculas, sendo então denominados biogénéticos (VALLS E LORENZO, 2002; VINHAL-FREITAS *et al.*, 2010). Contudo, quando as concentrações dos metais extrapolam as concentrações necessárias para o metabolismo, eles se tornam tóxicos aos seres vivos, promovendo alterações na comunidade bentônica e redução na densidade total, riqueza e diversidade biológica através dos processos de bioacumulação e biomagnificação (SILVA, 2010).

A poluição por metais no SDR é um processo complexo, que não depende apenas das propriedades físico-químicas dos metais, mas também das propriedades físico-químicas dos sedimentos (YU *et al.*, 2015). Dentre os parâmetros físicos do sedimento vale citar a distribuição granulométrica (LI *et al.*, 2011), a área de superfície específica e a sua mineralogia. Dentre as propriedades químicas estão as formas existentes dos poluentes, a capacidade de troca de cátions, teor de matéria orgânica e teor de argila (GUNAWARDANA *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2015; DJUKIĆ *et al.*, 2016). Estas propriedades físico-químicas desempenham um papel significativo nos processos de adsorção e dessorção dos metais na superfície das partículas (GUNAWARDANA *et al.*, 2014), facilitando assim a troca dos metais adsorvidos na fração particulada (sedimento) para a fração dissolvida (fase aquosa) durante os eventos de escoamento superficial (ZHAO *et al.*, 2017).

Estudos anteriores investigaram o conteúdo, a distribuição espacial, a identificação da fonte, a avaliação da contaminação e a caracterização de metais potencialmente tóxicos em SDR (LIU *et al.*, 2014; KAMANI *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2015; YILDIRIM e TOKALIOGLU, 2016; SHABBAJ *et al.*, 2018). Os metais associados ao SDR podem ser provenientes de múltiplas fontes, tornando difícil a identificação de qual fonte os originou (NGUYEN, 2016). Algumas abordagens são utilizadas para a identificação destas fontes, sendo a análise química, as técnicas estatísticas e as amostragens de SDR em locais com diferentes fontes de poluentes comumente empregadas (LOGANATHAN *et al.*, 2013).

O tráfego rodoviário tem se destacado como uma das principais fontes de poluentes nas áreas urbanas (HJORTENKRANS *et al.*, 2007), sendo os metais um dos principais poluentes inorgânicos (ZANELLO, 2016). Dentre os metais, cádmio, cromo, cobre, níquel, chumbo e zinco já foram reportados em diversos estudos (ZHANG *et al.*, 2015a; LI *et al.*, 2015; NGUYEN *et al.*, 2015; SANTOS, 2015; SILVA, 2014; SANTANNA *et al.*, 2014; KAMANI *et al.*, 2014; ZHONG *et al.*, 2012). A avaliação dos efeitos reais e potenciais das emissões veiculares nos ecossistemas aquáticos requer uma compreensão de quais contaminantes são liberados pelos veículos automotores e a natureza desses contaminantes (KENNEDY, 2003). Desta forma, o conhecimento das emissões geradas pelos veículos é uma forma de prever quais poluentes podem ser emitidos.

As pastilhas de freio constituem uma fonte relativamente complexa de contaminantes inorgânicos devido à grande variedade de revestimentos (MONCRIEFF e KENNEDY, 2002). Estudos investigaram os metais liberados pelo desgaste das pastilhas de freio, onde foram observados o Cu, Mn, V e Zn (APEAGYEI *et al.*, 2011, STRAFFELINI *et al.*, 2015). Além destes metais, o Fe, Ba, Cr, Pb, Sb, Ti, Zr e Ni também foram associados ao desgaste destes componentes (KENNEDY, 2003).

O zinco é um metal presente na constituição dos pneus, sendo assim liberado pelo desgaste (FUJIWARA *et al.*, 2011; KREIDER *et al.*, 2010). O óxido de zinco (ZnO) é adicionado como um ativador durante o processo de vulcanização. Outros metais encontrados nos pneus são cobre e chumbo. A presença desses componentes nos pneus difere em função do fabricante. No entanto, a emissão varia também em função da idade, das condições meteorológicas e rodoviárias, e do modo de condução do veículo. (BAEKKEN, 1993). O desgaste dos freios e pneus libera esses componentes no ambiente como partículas finas. O Zn é também utilizado nas formulações de lubrificantes (dialquilditiofosfato de Zn), como um aditivo com objetivo de prevenir o contato direto metal-metal entre as superfícies lubrificadas do motor (MIRACEMA-NUODEX, 2018; FUJIWARA *et al.*, 2011).

Mesmo com a proibição do uso de chumbo (Pb) como aditivo no combustível, verifica-se a presença deste metal em RDS e solos vizinhos a rodovias, significando que outras fontes são predominantes atualmente. Estudos já constataram a emissão de chumbo pelo escapamento dos carros e desgaste pneumático, em função da presença desse metal nos componentes dos tanques de gasolina e nas rodas (FUJIWARA *et al.*, 2011; FERRON, 2010). Também se verificou que o conteúdo de Pb nas lonas de freio variava de 1 mg Kg⁻¹ a 12%, sendo, portanto, o desgaste dos freios uma fonte significativa

de chumbo (THORPE e HARRISON, 2008). O Pb também está presente em níveis traço como um componente natural dos combustíveis automotivos sem chumbo (LANZERSTORFER, 2018). O Mn, Cr e o Cu além de estarem presentes nas partículas de desgaste dos freios, também estão presentes nas emissões da parte interna dos escapamentos (KADIOGLU *et al.*, 2010).

3.3.2. Compostos Orgânicos no SDR

O SDR é uma fonte importante de material particulado (MP) que é transportado pelo ar, sendo caracterizado por uma mistura de MP grosseiro (oriundos de abrasões na superfície da estrada, poeira do solo, desgaste dos pneus e desgaste da lona de freio) e MP finos (exaustão veicular e partes da maioria das fontes de MP grosseiro). Embora a maioria dos estudos relacionados à SDR relate a composição inorgânica, tais como os metais pesados, poucos se concentram em avaliar constituintes orgânicos (ROGGE *et al.*, 2012).

A ressuspensão, a deposição a seco, as chuvas e formação de novas partículas (por exemplo, exaustão de veículos) de SDR impulsionam uma relação dinâmica de fonte e sumidouro de quantidades consideráveis de material particulado e substâncias tóxicas para a atmosfera. Paralelamente à ressuspensão do SDR para a atmosfera, ocorre também a deposição de partículas que passarão a constituir os sedimentos depositados nas rodovias (OMAR *et al.*, 2007).

Essa dinâmica ocasiona a poluição do ar (JORDANOVA *et al.*, 2014; SALO *et al.*, 2016) e a poluição do corpo hídrico através do escoamento superficial, resultando na contaminação dos sedimentos aquáticos e eventualmente a entrada de contaminantes na cadeia alimentar (GUNAWARDANA *et al.*, 2014; LIANG *et al.*, 2016). Os SDR também podem entrar no corpo humano através da ingestão direta de poeira, inalação de partículas de poeira através da boca e nariz e absorção dérmica (SOLTANI *et al.*, 2015).

Assim, nos últimos anos tem havido um crescente interesse na avaliação dos compostos orgânicos nos SDR, principalmente de n-alcenos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs), hopanos e esteranos, visando avaliar as fontes de material particulado presentes na atmosfera (XU *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2016). Essas partículas são oriundas da ressuspensão dos SDR e estão diretamente relacionadas com impactos sobre a qualidade do ar, saúde e clima (ALVES *et al.*, 2018).

Os n-alcenos nos SDR podem ser de origem antrópica e biogênica, tais como folhas e outras matérias vegetais que podem ser pulverizadas pelo tráfego. Vários

parâmetros de diagnóstico molecular já foram utilizados para avaliar a contribuição de diferentes fontes e origem de n-alcanos na atmosfera ambiente. Esses parâmetros foram desenvolvidos ao longo do tempo e frequentemente usados para decifrar os perfis de origem dos n-alcanos (GUPTA *et al.*, 2017). Alguns desses parâmetros incluem o Índice de Preferência do Carbono (IPC), onde se calcula o predomínio das cadeias carbônicas ímpares em relação aos pares.

O valor do IPC para n-alcanos emitidos a partir de ceras cuticulares de vegetal em geral é alto (6–10), enquanto o valor para n-alcanos oriundos de emissões veiculares e outras atividades antrópicas está próximo da unidade (WU *et al.*, 2005). Em áreas urbanas, os n-alcanos geralmente apresentam IPC variando entre 1,1-2,0, o que indica altas contribuições de atividades antropogênicas. Nas áreas rurais, onde predominam as influências biogênicas, o IPC é maior que 2,0 (BROWN *et al.*, 2002).

O IPC, para uma série de n-alcanos, pode ser calculado da seguinte forma (ROGGE *et al.*, 2012):

$$IPC = \frac{\sum C_{23}-C_{33}}{\sum C_{22}-C_{32}} \quad (\text{Equação 1})$$

Notavelmente, a combustão é caracterizada pela liberação de n-alcanos na faixa de C₂₂-C₂₅, enquanto para superfície foliar são caracterizados pela predominância de n-alcanos na faixa acima de C₂₉ (YADAV *et al.*, 2013).

Os HPAs são emitidos principalmente a partir de atividades antrópicas. Estudos conduzidos sobre as possíveis fontes de aporte de HPAs no RDS, concluíram que eram provenientes do escapamento de veículos a diesel e a gasolina, pneus, asfalto e produtos derivados do petróleo (MA *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2015b; LOGANATHAN *et al.*, 2013).

A avaliação individual dos HPAs, em sedimentos depositados em rodovia, possibilita identificar se as suas fontes são de origem petrogênica ou pirolítica (ZHANG *et al.*, 2015b). Dada a sua abundância e toxicidade à biota, alguns HPAs são classificados como contaminantes prioritários em estudos de contaminação (USEPA, 1995). Dentre os HPAs, o Benzo(a)antraceno, o Benzo(a)pireno e Dibenzo(a,h)antraceno são considerados os mais tóxicos, classificados como “provavelmente cancerígenos”. Os Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno e Indeno(1,2,3-cd)pireno são classificados como “possivelmente cancerígenos ao homem, enquanto o Benzo(j)fluoranteno e o Criseno, são classificados como cancerígenos a mamíferos (LOPES, 2010).

A assinatura dos HPAs de origem pirolítica ou petrogênica pode ser acessada através do uso de índices baseados nas razões das concentrações de HPAs selecionados (MOSTAFA *et al.*, 2009; LEE e DONG, 2010; WANG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2015b). a tabela 2 mostra os principais índices de razões utilizados na literatura.

Tabela 2 – Razões diagnósticas utilizadas na identificação da origem dos HPAs.

Razão diagnóstica	Limite	Origem
ANT/(ANT+PHE)	< 0,1	Petrogênica
	> 0,1	Pirolítica
BaA/(BaA+CHR)	< 0,2	Petrogênica
	0,2 – 0,35	Queima de combustíveis fósseis (veicular ou óleo cru)
	> 0,35	Combustão de carvão e biomassa
FLU/(FLU+PYR)	< 0,4	Petrogênica
	0,4 – 0,5	Queima de combustíveis fósseis (veicular ou óleo cru)
	> 0,5	Combustão de carvão e biomassa
IDP/(IDP+BgP)	< 0,2	Petrogênica
	0,2 – 0,5	Queima de combustíveis fósseis (veicular ou óleo cru)
	> 0,5	Combustão de carvão e biomassa

Fonte: Adaptado de ZHANG *et al.*, 2015b.

3.4. Análise de Componentes Principais

A análise de componentes principais (em inglês *Principal Component Analysis* - PCA) está entre uma das mais importantes ferramentas da análise multivariada, sendo inclusive considerada como uma base onde se fundamentam a maioria dos outros métodos multivariados de análise de dados. Como uma ferramenta de análise exploratória a PCA permite revelar a existência ou não de amostras anômalas, de relações entre as variáveis medidas e de relações ou agrupamentos entre amostras (LYRA *et al.*, 2010).

Esta técnica pode ser utilizada para geração de índices e agrupamento de indivíduos. A análise agrupa os indivíduos de acordo com sua variação, isto é, os indivíduos são agrupados segundo suas variâncias, ou seja, segundo seu comportamento dentro da população, representado pela variação do conjunto de características que define o indivíduo, ou seja, a técnica agrupa os indivíduos de uma população segundo a variação de suas características (HONGYU *et al.*, 2015).

3.5. Norma orientadora

Atualmente, o monitoramento da qualidade dos sedimentos é vista como uma parte integrante da gestão de recursos hídricos, visando um melhor entendimento da relação entre a exposição decorrente da presença de contaminação nesse meio e a ocorrência de efeitos adversos à biota (SARAIVA, 2007). Assim, avaliar a qualidade dos sedimentos em relação a valores de referência ou *Guidelines* possibilita caracterizar a extensão da poluição e seus possíveis impactos ecológicos (POLETO, 2007). O objetivo das diretrizes de qualidade do sedimento é proteger o ambiente aquático através da criação de níveis seguro para a concentração de poluentes, tendo sido elaboradas para ajudar os gestores ambientais a tomar decisões sobre uma série de questões que afetam a qualidade dos sedimentos (OLIVEIRA, 2012).

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 454, de 01 de novembro de 2012 estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Nesta Resolução são apresentados os valores orientadores para os elementos As, Hg, Cu, Zn, Cd, Ni, Cr e Pb, bem como para compostos orgânicos, dentre eles, os HPAs. Estes valores foram classificados em dois níveis. O Nível 1 caracteriza o limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota; o Nível 2 caracteriza o limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota. (Tabelas 3 e 4). Destaca-se que processos de dragagem, dentre outros, podem ressuspender o sedimento de maneira que os poluentes possam ser disponibilizados para os organismos.

Conforme estabelecido pela norma, os ensaios foram realizados na fração total do sedimento, em condições semelhantes às estabelecidas na Resolução.

Tabela 3 – Valores orientadores da resolução CONAMA 454/12 para os metais analisados

Elemento	Cd	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr
Nível 1 (mg Kg ⁻¹)	0,6	35,0	123,0	35,7	18,0	37,3
Nível 2 (mg Kg ⁻¹)	3,5	91,3	315,0	197,0	35,9	90,0

Fonte: adaptado da resolução CONAMA 454/2012.

A tabela 3 mostra os valores orientadores para os HPAs descritos na resolução CONAMA 454/12.

Tabela 4 – Valores orientadores da resolução CONAMA 454/12 para HPAs.

Substância		Nível 1 (mg Kg ⁻¹)	Nível 2 (mg Kg ⁻¹)	
HPAs	Grupo A			
		Benzo(a)antraceno	0,0317	0,385
		Benzo(a)pireno	0,0319	0,782
		Criseno	0,057	0,862
		Dibenzo(a,h)antraceno	0,00622	0,135
	Grupo B			
		Acenafteno	0,00671	0,0889
		Acenaftileno	0,00587	0,128
		Antraceno	0,0469	0,245
		Fenantreno	0,0419	0,515
		Fluoranteno	0,111	0,2355
		Fluoreno	0,0212	0,144
		2-Metilnaftaleno	0,0202	0,201
		Naftaleno	0,0346	0,391
	Pireno	0,0530	0,850	
	Somatória dos HPAs*	1	-	

Fonte: adaptado da resolução CONAMA 454/12. * Além dos grupos A e B, incluem os compostos (benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3 cd) pireno.

Os valores orientadores apresentados nas tabelas acima foram baseados em dados estabelecidos pela Agência Canadense de Proteção Ambiental (*Canadian Council of Ministers of the Environment*), que visando a proteção da vida aquática, propôs valores orientadores para sedimentos canadenses (CCME, 2002). O Nível 1 baseia-se nos valores orientadores de referência da qualidade dos sedimentos (*Interim Sediment Quality Guidelines – ISQGs*) propostos pelo CCME, e o Nível 2, refere-se aos níveis de concentração com prováveis efeitos adversos à biota (*Probable Effect Levels – PEL*).

Estes valores orientadores são baseados nas concentrações totais e na probabilidade de ocorrência de efeitos deletérios na biota em decorrência da sua exposição a esses níveis de concentração. O menor limite – ISQG representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos para os organismos aquáticos. O maior limite – PEL representa a concentração acima da qual são frequentemente esperados efeitos adversos para os organismos. Assim, na faixa entre o Nível 1 e 2 estão os valores onde ocasionalmente espera-se a ocorrência de tais efeitos.

A aplicação destes valores orientadores no presente trabalho buscou evidenciar a presença de contaminantes em concentrações capazes de causar efeitos deletérios para a biota aquática tanto no SDR, pois este irá compor o sedimento do leito do rio, quanto o deste compartimento ambiental.

3.6. Método de amostragem

A técnica de escovação/varrição consiste em escovar a superfície e com o auxílio de uma pá recolher o sedimento depositado. A técnica foi usada nos estudos de Sutherland e Tolosa, (2000); Sutherland, (2003), Mostafa *et al.* (2009), Wang *et al.* (2011), Nguyen (2016) para análise de sedimentos depositados nas ruas.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Área de Estudo

As rodovias objeto deste estudo compõem a malha rodoviária que está situada na região metropolitana de Natal-RN e interceptam o rio Pitimbu. Os pontos de amostragem estão situados nas rodovias BR – 101, BR – 304 e na Av. Prefeito Omar O’Grady. Todos os pontos de amostragem apresentam pavimento asfáltico e nesses pontos, o cruzamento da rodovia com a calha fluvial do rio Pitimbu ocasiona os escoamentos superficiais e a introdução de contaminantes no sistema fluvial durante os eventos chuvosos, sendo, portanto, os locais escolhidos para a avaliação. Na figura 4 está apresentada a localização dos pontos de amostragem.

A distribuição temporal da precipitação na área de estudo caracteriza-se pela concentração de chuvas no período entre março e maio, com um total que corresponde a aproximadamente 44,8% da precipitação anual. O período úmido engloba os meses de março a julho e o período seco de outubro a fevereiro (RIGHETTO; VENÂNCIO, 2016). Na região, os ventos dominantes ocorrem nas direções Sudeste e Leste. No período entre os meses de maio a setembro predominam os ventos de Sudeste; os ventos de Leste predominam nos demais meses do ano. Ao longo do ano, a umidade relativa do ar é alta em razão da proximidade do mar e dos ventos carregados de vapor de água do oceano, que sopram constantemente em direção ao continente (OLIVEIRA, 2012).

A bacia do rio Pitimbu apresenta uma formação vegetal descrita como Floresta Subcaducifólia na cabeceira do rio, que se caracteriza por quedas de folhas das árvores durante o período seco; e florestas subperenifólias no médio e baixo curso da bacia, que se constitui por árvores com folhagens sempre verdes, grande quantidade de folhas largas, troncos relativamente delgados, densa e com o solo apresentando uma camada de húmus (KOBAYASHI, 2009). A vegetação secundária descaracteriza a paisagem nativa da região da BHRP e procede da intervenção humana para uso da terra. Esse processo se dá através da sucessão de espécies exóticas que foram identificadas em todo trecho ao longo do rio. Entre essas espécies se destaca a invasão de macrófitas sobre o espelho d’água do rio desde as proximidades das nascentes em Macaíba, reconhecidas como *Montrichardia Linifera* (Araceae) e *Eichhornia Crassipes* (Pontederiaceae), com nomes de Aninga e Aguapé, respectivamente (SILVÉRIO, 2017).

Estudos anteriores já abordaram o uso e ocupação do solo na BHRP, mostrando os impactos sobre a água e ecossistema fluvial (BORGES, 2002; KOBAYASHI, 2009; OLIVEIRA, 2012; MOREIRA *et al.*, 2014; SILVÉRIO, 2017). Dentre alguns fatores responsáveis pelos impactos pode-se citar: desmatamento de matas ciliares e áreas de nascentes; ausência de infraestrutura de saneamento em áreas próximas da calha fluvial; interceptação da calha fluvial por rodovias de tráfego intenso; construção de condomínios em áreas de proteção ambiental.

4.2. Delineamento Experimental

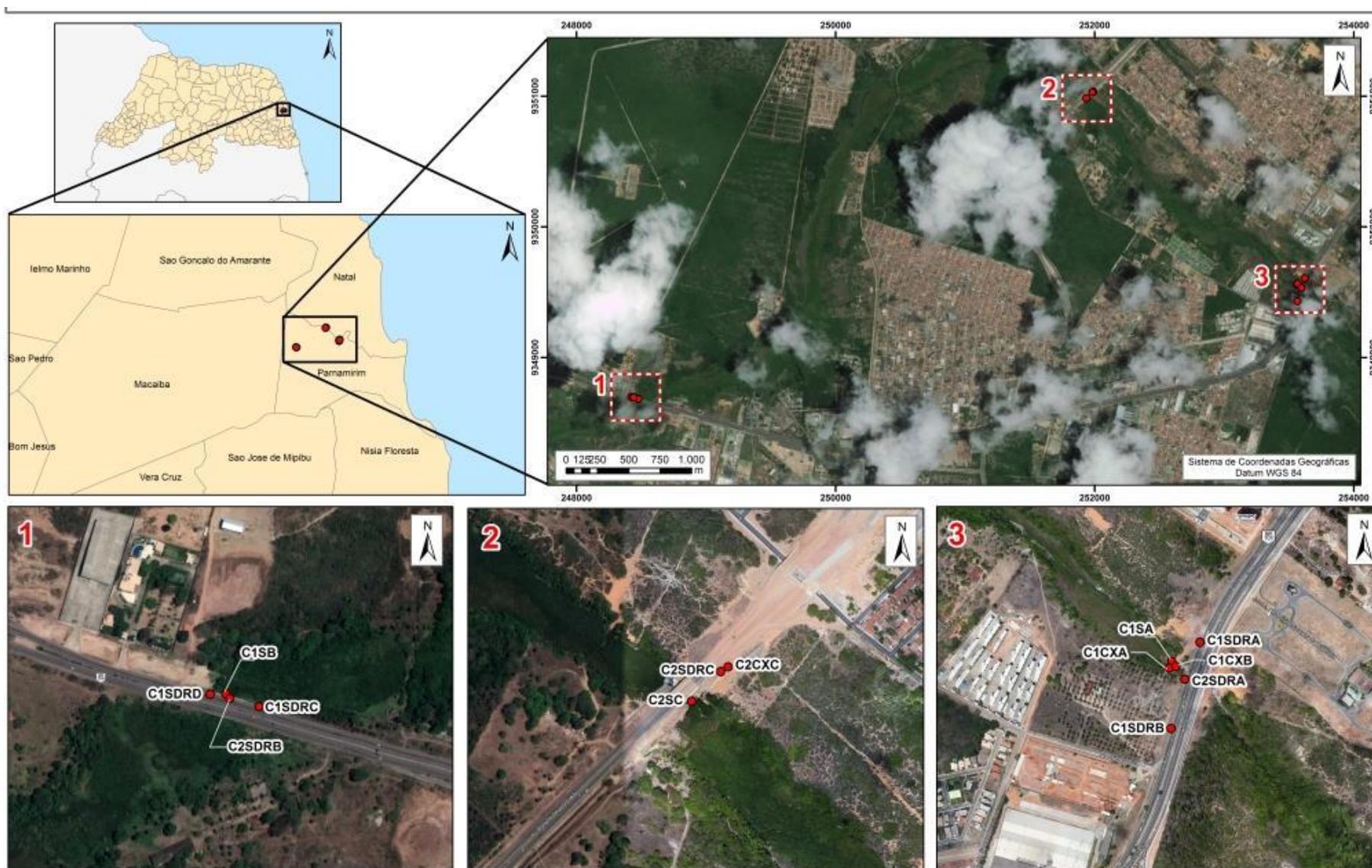
Visando avaliar os metais e os compostos orgânicos, foram coletadas 7 amostras de SDR, 3 amostras de sedimento do leito da calha fluvial e 3 amostras de caixas de contenção. Os pontos de amostragem estão discriminados na tabela 5 e podem ser visualizados na figura 4.

Tabela 5 – Discriminação dos pontos de amostragem

Pontos de Amostragem	Nomenclatura	Coordenadas geográficas (UTM)		Referenciais de localização	Data de amostragem
		X	Y		
1	C1SDRA	253622.00	9349607.00	BR – 101	21/8/2017
2	C1SDRB	253564.00	9349430.00	BR – 101	21/8/2017
3	C1CXA	253563.00	9349556.00	BR – 101	21/8/2017
4	C1CXB	253567.00	9349557.00	BR – 101	21/8/2017
5	C1SA	253565.00	9349565.00	BR – 101	21/8/2017
6	C1SDRC	248478.00	9348684.00	BR – 304	21/8/2017
7	C1SDRD	248422.00	9348698.00	BR – 304	21/8/2017
8	C1SB	248439.00	9348696.00	BR – 304	21/8/2017
9	C2SDRA	253594.00	9349533.00	BR – 101	13/12/2017
10	C2SDRB	248441.00	9348694.00	BR – 304	13/12/2017
11	C2CXC	251989.00	9351034.00	Av. Prefeito Omar O'Grady	13/12/2017
12	C2SDRC	251981.00	9351029.00	Av. Prefeito Omar O'Grady	13/12/2017
13	C2SC	251934.00	9350984.00	Av. Prefeito Omar O'Grady	13/12/2017

C1 – campanha 1; C1SDRA – Amostra de SDR BR – 101 lado direito; C1SDRB - Amostra de SDR BR – 101 lado esquerdo; C1SA – Sedimento rio Pitimbu na BR – 101; C1CXA – Caixa de contenção lado direito; C1CXB - Caixa de contenção lado esquerdo; C1SDRC - Amostra de SDR BR – 304 lado direito; C1SDRD - Amostra de SDR BR – 304 lado esquerdo; C1SB - Sedimento rio Pitimbu na BR – 304; C2 – campanha 2; C2SDRA – Amostra de SDR BR – 101; C2SDRB - Amostra de SDR BR – 304; C2SC – Sedimento rio Pitimbu na Av. Prefeito Omar O'Grady; C2CXC – Caixa de contenção na Av. Prefeito Omar O'Grady; C2SDRC - Amostra de SDR na Av. Prefeito Omar O'Grady. Fonte: própria autora, 2018.

Figura 4 – Pontos de amostragem nas principais rodovias.



Fonte: Própria autora, 2018.

4.3. Amostragem

4.3.1. Coleta do SDR

As amostras de SDR foram coletadas através da varrição manual do acostamento da rodovia (figura 5). Utilizou-se uma escova de cerdas duras para a varrição e uma pá de plástico limpa e seca para a coleta dos sedimentos (figuras 5 e 6). Este método de amostragem do SDR foi adaptado de Wang *et al.* (2011); Nguyen (2016) e Valotto *et al.* (2018).

Após a coleta, as amostras de SDR foram separadas em função dos ensaios a serem executados. As amostras de SDR para os ensaios de metais foram acondicionadas em sacos de polietileno auto selante (figura 7), identificadas e em seguida colocadas em caixa de isopor com gelo. As amostras de SDR para os ensaios de compostos orgânicos foram acondicionadas em recipientes do tipo marmitas de alumínio, identificadas e colocadas em sacos de polietileno auto selante, refrigeradas e transportadas para o Laboratório de Química Ambiental do CTGAS-ER.

Figura 5 – Coleta de SDR, rodovia BR – 304.



Fonte: própria autora, 2017.

Figura 6 – Coleta de SDR, rodovia Av. Omar O’Grady.



Fonte: própria autora, 2017.

Figura 7 – Acondicionamento das amostras coletadas.



Fonte: própria autora, 2017.

4.3.2. Coleta do sedimento do leito do Rio Pitimbu

As amostras do sedimento do leito do rio Pitimbu foram coletadas usando-se draga do tipo *Van Veen*. Uma vez realizada a coleta dos sedimentos, os mesmos foram separados e acondicionados em função dos ensaios laboratoriais.

Figura 8 – Acesso ao ponto de coleta do rio Pitimbu, ponte da BR-304.



Fonte: própria autora, 2017.

4.3.3. Coleta do sedimento das caixas de contenção

As amostras do sedimento das caixas de contenção foram coletadas usando-se uma pá de aço inox. Após a coleta do sedimento, foi feita a separação e acondicionamento obedecendo aos protocolos utilizados para os sedimentos de rodovia.

Figura 9 – Caixa de contenção localizada na Av. Omar O’Grady.



Fonte: própria autora, 2017.

Figura 10 – Caixa de contenção localizada na BR – 101.



Fonte: Jornal No minuto, março 2017.

4.4. Análises Químicas

4.4.1. Metais

4.4.1.1. Tratamento Preliminar das amostras

No laboratório, os sedimentos da rodovia e do solo foram deixados em temperatura ambiente (25°C) durante 8 horas. Observou-se que essas amostras apresentavam granulometria acima de 63 μm (230 Mesh). Diante disso, foi utilizada peneira de 74 μm (200 Mesh). Contudo, ainda não foi possível separar quantidade de amostra suficiente para ensaio. A ausência de sedimentos em granulometria mais fina nas amostras reflete o efeito produzido pelos escoamentos superficiais durante os eventos chuvosos na região, que foram suficientes para produzir o transporte das frações mais finas. Embora o período da coleta tenha sido programado para a estação seca, eventos chuvosos de alta intensidade foram observados na semana anterior à coleta.

As amostras foram submetidas ao peneiramento em malha 177 μm (80 Mesh), uma vez que esta permitia gerar a quantidade suficiente de amostra necessária para os

ensaios químicos. Após o tratamento preliminar, as amostras de SDR seguiram para o procedimento de extração dos metais.

Adotou-se neste estudo a classificação granulométrica proposta pela Resolução CONAMA 454/12, areia muito grossa (2 mm a 1 mm), areia grossa (1 mm a 0,5 mm), areia media (0,5 mm a 0,25 mm), areia fina (0,25 mm a 0,125 mm), areia muito fina (0,125 mm a 0,062 mm), silte (0,062 mm a 0,00394 mm) e argila (0,00394 mm a 0,0002 mm).

As amostras de sedimento do leito não foram submetidas ao peneiramento, pois se considerou a necessidade de utilizar a fração total. A amostra coletada na caixa de contenção da Av. Omar O'Grady foi submetida a separação por peneiramento com o objetivo de promover a separação da fração fina.

Figura 11 – Amostras de RDS. (a) amostras antes do peneiramento (b) amostras peneiradas em 80 Mesh.



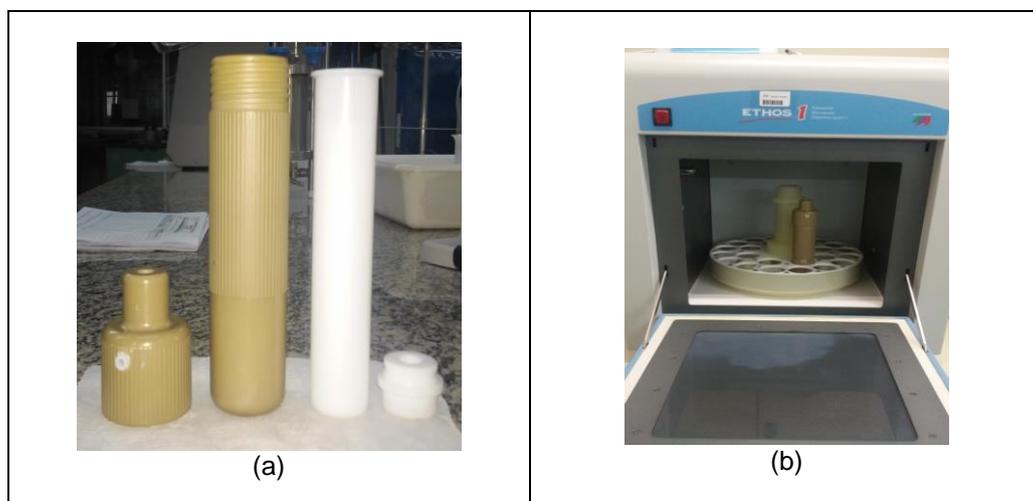
Fonte: própria autora, 2017.

4.4.1.2. Extração para os ensaios de metais

A análise da presença de um determinado elemento químico numa amostra exige que ela seja devidamente preparada para ser submetida à técnica de quantificação. Nesse sentido, foi utilizada a técnica de Absorção atômica para analisar os metais nas amostras. Esta técnica requer que as amostras sejam apresentadas na forma de soluções aquosas. Assim, a abertura das amostras foi realizada através de digestão em forno de micro-ondas. Este procedimento seguiu a metodologia preconizada no *EPA 3051A* -

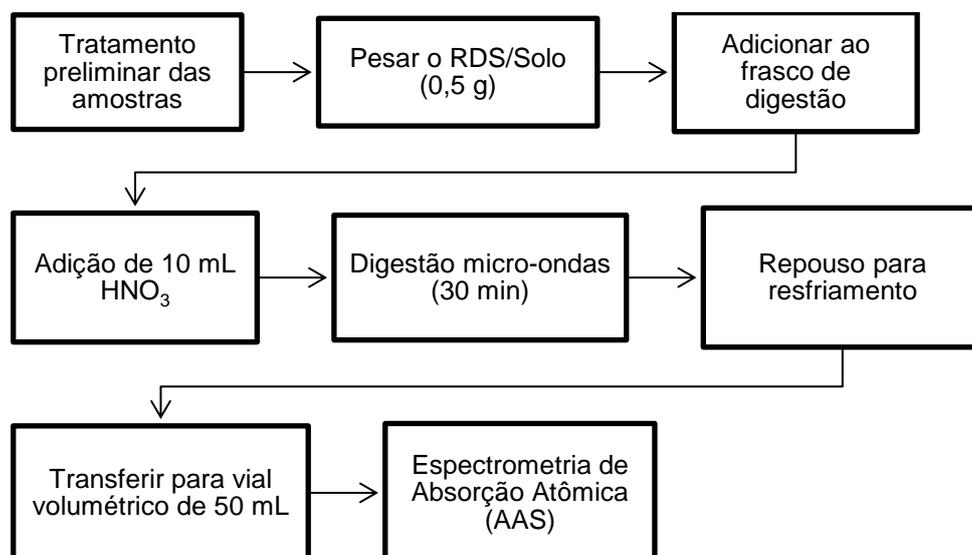
Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. O protocolo analítico usado para a digestão está apresentado na figura 13. Para esta etapa, pesou-se 0,5 g de sedimento peneirado nos frascos de digestão. Após adicionar 10 mL de ácido nítrico concentrado ao frasco, o mesmo foi selado e colocado no forno de micro-ondas. A etapa de digestão durou 30 minutos. As soluções obtidas na digestão foram filtradas e transferidas para *vials* volumétricos de 50 mL. Em seguida foi realizada a quantificação dos metais por espectrofotometria de absorção atômica (AAS).

Figura 12 – Sistema para digestão das amostras. (a) Frascos de digestão e (b) Forno micro-ondas.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Figura 13 – Fluxograma da metodologia analítica para digestão das amostras de SDR, solo e sedimento do rio em micro-ondas.



Fonte: adaptado da metodologia EPA 3051A, 2007.

4.4.1.3. Quantificação dos Metais

Após a digestão das amostras, foram tomadas alíquotas da solução digerida para análise por espectrofotometria de absorção atômica (AAS). A quantificação dos metais de interesse foi realizada conforme a metodologia APHA 3111B – *Direct Air-Acetylene Flame Method*, específica para Absorção Atômica por Chama (FAAS). O limite de detecção de cada metal pode ser visualizado na tabela 5. As amostras foram quantificadas em mg L^{-1} e em seguida os valores foram convertidos para mg kg^{-1} .

A curva analítica para cada metal foi elaborada a partir de solução estoque de 1000 mg L^{-1} , e pode ser visualizada no Anexo I. Assim, os pontos de concentração na curva analítica foram determinados através da diluição, conforme a equação 2. Esta equação relaciona a concentração do padrão de referência com o volume necessário deste padrão a fim de se obter a concentração desejada.

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

C_1 = Concentração do padrão de referência

V_1 = Volume necessário do padrão de referência

C_2 = Concentração do padrão desejada

V_2 = Volume final da diluição

O limite de quantificação (LQ) da curva analítica para cada metal analisado foi determinado considerando-se 10 vezes o valor do limite de detecção (LD) reportado na tabela 5.

Tabela 6 – Limites de detecção para cada metal avaliado neste estudo.

Metal	Limite de Detecção (LD) (mg L ⁻¹)
Cd	0,005
Cu	0,013
Mn	0,020
Zn	0,010
Pb	0,100
Cr	0,045
Fe	0,032
Ni	0,018

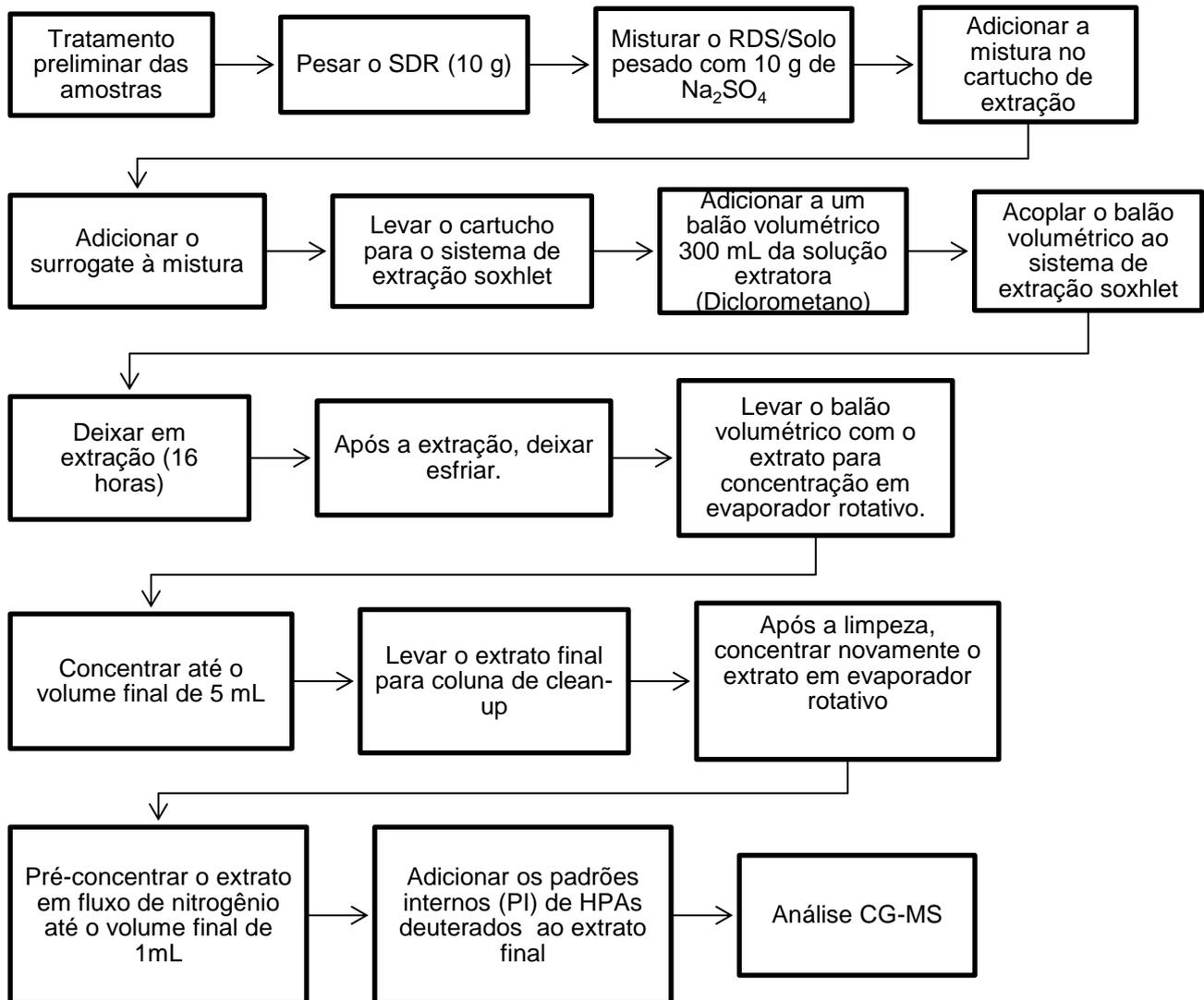
Fonte: própria autora (2018).

4.4.2. Compostos Orgânicos: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPAs e N-alcanos.

Em geral, o procedimento para determinação dos compostos orgânicos nas amostras é constituído por duas etapas. A primeira consiste na preparação da amostra para obtenção de um extrato contendo apenas o composto-alvo. Nesta etapa são realizados os processos de armazenagem e preparação dos sedimentos, extração, remoção de interferentes (limpeza) e concentração da amostra para análise. A segunda etapa, por sua vez, engloba a análise instrumental, realizada na maior parte por separação cromatográfica. Nesta fase, as respostas são avaliadas e quantificadas por padronização interna ou externa (SANTOS, 2015; FERREIRA *et al*, 2012). As etapas que compõem a determinação dos HPAs e n-alcanos estão descritas esquematicamente na figura 14.

Nesse estudo foi realizada a identificação dos 16 HPAs considerados prioritários de acordo com a USEPA. São eles: naftaleno (NAP), acenaftileno (ACY), acenafteno (ACE), fluoreno (FLU), fenantreno (PHE), antraceno (ANT), fluoranteno (FLUH), pireno (PYR), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (CHR), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo(a)pireno (BaP), indeno(c,d)pireno (IDP), dibenzo(a,h)antraceno (DBA) e benzo(g,h,i)pireno (BgP).

Figura 14 – Fluxograma com as etapas para a determinação de HPAs em amostras de SDR.



Fonte: adaptado das metodologias EPA 3540C e 3630C, 1996.

4.4.2.1. Tratamento preliminar das amostras

O tratamento preliminar seguiu procedimento semelhante ao adotado na análise dos metais. Uma vez cumprida esta etapa, as amostras foram submetidas aos procedimentos de extração e limpeza.

4.4.2.2. Extração e limpeza das amostras

As amostras foram submetidas a um procedimento de extração sólido-líquido para avaliação dos HPAs e n-alcanos, utilizando como solvente extrator diclorometano (95%) grau HPLC. Esse procedimento foi baseado no EPA 3540C – *Soxhlet Extraction*. Neste momento, também foram adicionadas alíquotas do *surrogate* p-terfenil-d14 para acompanhamento da eficiência de todo o processo de extração. A técnica de extração *soxhlet* é usada para extrair compostos não-voláteis e semivoláteis de matrizes sólidas como solos, lodos e resíduos. Neste processo garante-se que a amostra mantenha o contato permanente com o solvente.

Figura 15 – Extração em *soxhlet* das amostras.



Fonte: Própria autora, 2017.

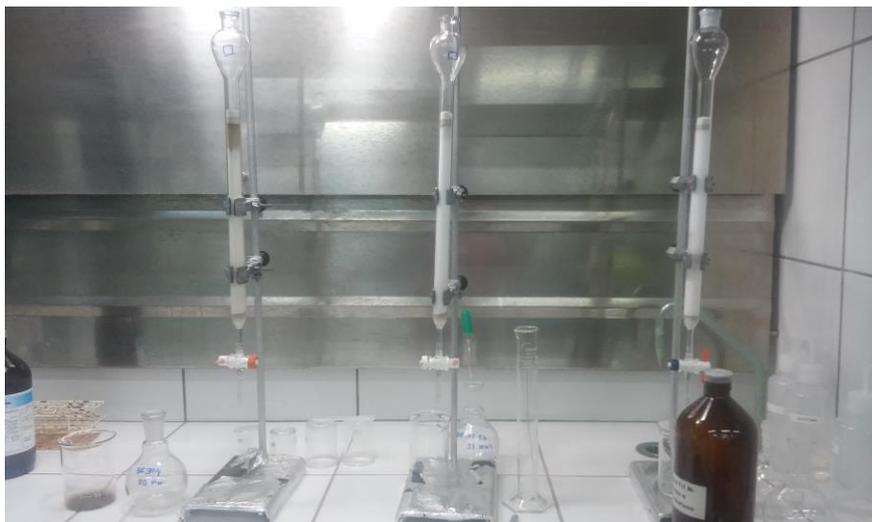
Figura 16 – Extratos obtidos após a extração em *soxhlet*.



Fonte: própria autora, 2017.

Em seguida, conforme metodologia EPA 3630C – *Silica Gel Cleanup*, os extratos passaram por uma coluna de *clean-up*, constituída de sílica gel e alumina, e logo após, foram pré-concentrados em evaporador rotativo até aproximadamente 5,0 mL. Depois, os extratos foram concentrados até o volume de 1 mL em um balão volumétrico sob fluxo de nitrogênio. A etapa de *clean-up* ou limpeza tem como função a eliminação do máximo possível de interferentes presentes na matriz de análise (SANTOS, 2015).

Figura 17 – Colunas de *Clean-up* para limpeza das amostras e separação dos analitos de interesse (HPAs e n-alcanos).



Fonte: própria autora, 2017.

Figura 18 – Evaporador Rotativo usado para pré-concentração dos extratos.



Fonte: própria autora, 2017.

4.4.2.3. Quantificação dos compostos orgânicos nas amostras

Para a análise dos HPAs, foi adotada a metodologia EPA 8270D – *Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry* (GC/MS). Esta metodologia utiliza um cromatógrafo a gás, acoplado a um detector espectrômetro de massa, visualizado na figura 19, para a identificação dos compostos. Para a quantificação dos HPAs foi empregada a técnica de padronização interna, com adição aos extratos obtidos do clean-up, de padrões internos de HPAs deuterados: acenafteno-d10, criseno-d12, fenantreno-d10, naftaleno-d8, perileno-d12, cuja concentração foi estabelecida previamente e de acordo com a curva analítica elaborada.

O limite de quantificação para a curva analítica foi estabelecido como sendo a massa do analito que produziu um pico cromatográfico dez vezes maior que o ruído do sistema.

Figura 19 – Cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas



Fonte: própria autora, 2017.

As análises para as determinações dos n-alcenos (n-C8 a n-C39) foram realizadas de acordo com adaptação do método METHOD 8015D – *Nonhalogenated Organics using GC/FID* e foram realizadas em um cromatógrafo a gás com detector por ionização de chama (GC/FID), que pode ser visualizado na figura 20.

Figura 20 – Cromatógrafo a gás com detecção por ionização de chama.



Fonte: própria autora, 2017.

O procedimento para preparação, extração e pré-concentração das amostras, seguiu o mesmo procedimento descrito para os HPAs. Os surrogates utilizados foram nC12d, nC20d, nC24d e nC30d, enquanto o padrão interno (PI) foi o nC16d.

4.5. Materiais utilizados nos ensaios laboratoriais

Os solventes e reagentes usados neste trabalho foram de grau PA e HPLC e água ultrapura. Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Química Ambiental do Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis – CTGAS-ER.

4.6. Tratamento dos dados

Foram realizadas análises de correlação de Pearson e análise de componentes principais (PCA), visando determinar as relações entre os elementos. Os coeficientes de correlação foram empregados para examinar o grau de significância das relações entre os analitos investigados. Uma correlação significativa e positiva frequentemente indica que os poluentes são derivados das mesmas fontes (NGUYEN, 2016, MOHAMMED *et al.*, 2012; YONGMING *et al.*, 2006, CHANG *et al.*, 2009, FAIZ *et al.*, 2009, SINGH, 2011; SAEEDI *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2011).

A análise de correlação de Pearson foi realizada utilizando o programa estatístico GraphPad Prism versão 7.04. No presente estudo as correlações entre as variáveis só foram consideradas significativas quando com $p < 0,05$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Concentração de Metais

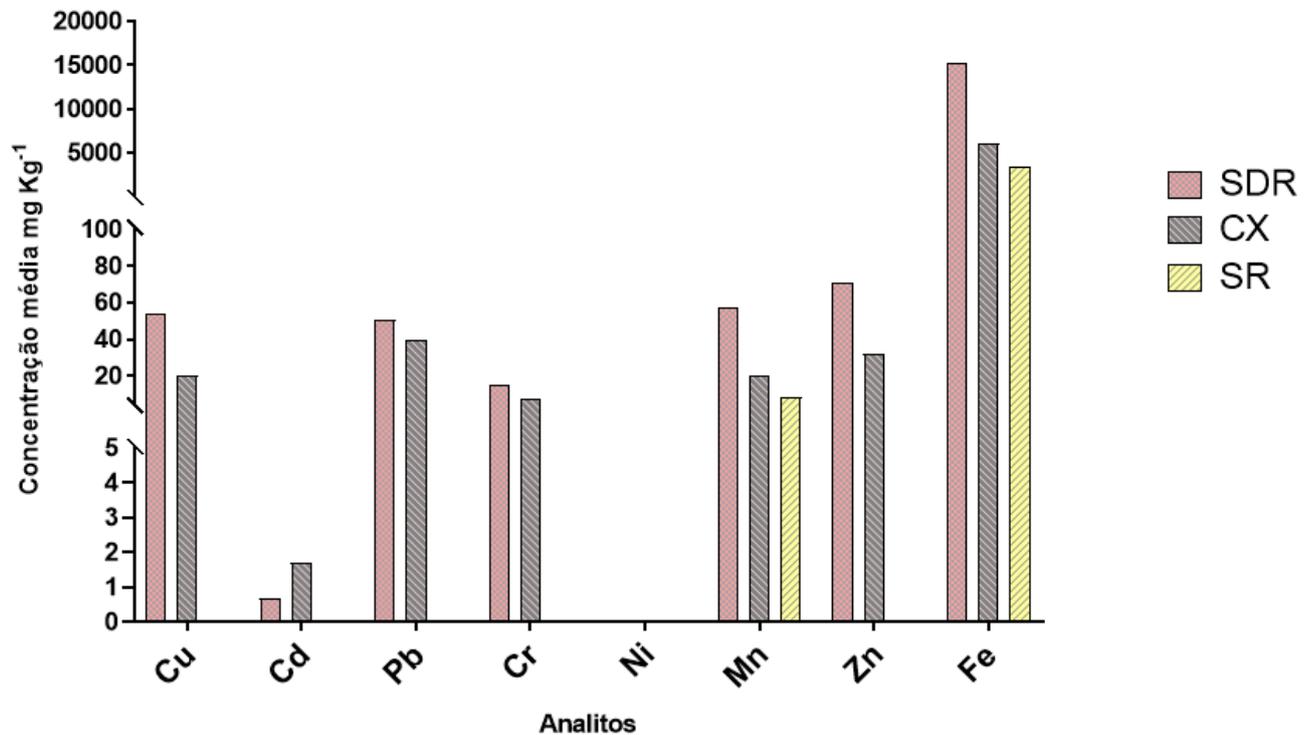
As concentrações de Zn, Mn, Ni, Cr, Pb, Cd, Cu e Fe foram medidas em todas as amostras coletadas. Os valores mínimo e máximo das concentrações dos analitos podem ser visualizados na tabela 7. A figura 21 ilustra a concentração média dos analitos por tipo de amostra analisada. No Apêndice A estão os resultados de metais para todas as amostras e no apêndice B as curvas analíticas utilizadas nos ensaios.

Tabela 7 – Valores estatísticos para as amostras coletadas.

Estatística descritiva	Metais (mg Kg ⁻¹)							
	Cu	Cd	Pb	Cr	Ni	Mn	Zn	Fe
Sedimento Rio Pitimbu								
Número de amostras	3	3	3	3	3	3	3	3
Mínimo	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2680
Máximo	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	15,7	<LQ	4527
SDR								
Número de amostras	7	7	7	7	7	7	7	7
Mínimo	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	13,64	<LQ	7225
Máximo	108,4	4,84	76,91	33,71	<LQ	86,28	149,8	23810
Caixas de Contenção								
Número de amostras	3	3	3	3	3	3	3	3
Mínimo	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2637
Máximo	59,69	5,1	119,4	21,88	<LQ	49,74	95,5	12091

Fonte: própria autora, 2018.

Figura 21 – Concentração média dos metais nas amostras de SDR, caixas de contenção e sedimento do rio.



Fonte: própria autora, 2018.

Os valores das concentrações de chumbo, cobre, cromo e manganês observados nas amostras de SDR, considerando a mesma faixa granulométrica, foram inferiores aos reportados na literatura. O metal níquel não foi detectado nas amostras. O analito ferro teve um valor médio próximo ao observado em outras regiões do mundo e do Brasil. Foi observada uma concentração média de zinco inferior aos valores internacionais, porém mais altos se comparada com os valores médios obtidos no Brasil, para uma mesma faixa granulométrica. O metal cádmio foi observado em concentrações acima dos padrões médios internacionais, apesar de que essas concentrações ficaram restritas a um único ponto de coleta. Na tabela 8 estão os resultados obtidos em vários estudos no Brasil e em algumas cidades do mundo.

Tabela 8 – Comparação do valor médio da concentração (mg kg^{-1}) de metal em SDR avaliado na região metropolitana de Natal com outros estudos ao redor do mundo e Brasil.

Cidade / Referência	Cu	Cd	Pb	Cr	Ni	Mn	Zn	Fe	Tamanho das partículas (μm) / Número de amostras (n)
Presente estudo, Natal-Brasil, 2017	54,4	4,84	50,6	15,06	ND	57,03	70,65	15175,00	< 177 / 07
Bogotá, Colômbia / Romero-Barreiro <i>et al.</i> , 2015.	80,00	NA	44,00	NA	NA	NA	NA	NA	125 – 250 / 12
Goiânia, Brasil, Silva, 2014	56,75	4,50	62,50	ND	NA	148,00	49,25	13019,25	63 – 250 /36
Newcastle upon Tyne, Reino Unido, Okorie <i>et al.</i> , 2012.	132,00	1,00	992,00	NA	26,00	NA	421,00	Naz.A	< 250 / 9
Ulsan, Coreia do Sul / Aryal <i>et al.</i> , 2014.	191,00	18,00	300,00	NA	80,00	NA	140,00	NA	75 – 180 / 12
Dresda, Alemanha, Zhang <i>et al.</i> , 2015	210,00	0,16	NA	NA	NA	NA	500,00	NA	100 – 400 /6
Manchester, Reino Unido / Taylor; Owens, 2009.	89,00	NA	92,00	NA	NA	135,44	164,88	569a3,00	63 – 300 /9
Sydney, Austrália / Nguyen <i>et al.</i> , 2015.	266,00	0,20	165,00	42,00	14,00	567,00	544,00	19645,00	< 2000 /11
Parque olímpico de Beijing, China / Li <i>et al.</i> , 2015	126,3	3,14	510,7	NA	NA	NA	51,38	NA	< 2000 / 8
Campo dos Goytacazes, Brasil, Santanna <i>et al.</i> , 2014	82,00	NA	NA	NA	NA	NA	12,00	NA	< 2000 /2
Punjab, Paquistão / Faiz <i>et al.</i> , 2009.	52,00	5,00	104,00	NA	23,00	NA	116,00	NA	< 125 /13
Goiânia, Brasil / Santos, 2015	382,66	0,80	97,11	NA	NA	826,79	751,81	NA	< 63 / 20
RS, Brasil / Poletto <i>et al.</i> , 2009	114,00	NA	52,00	157,00	62,00	NA	256,00	NA	< 63 / 20
Hangzhou, China / Zhong <i>et al.</i> , 2012.	177,50	3,00	198,10	147,50	47,24	712,30	1254,00	NA	< 75 /35

Fonte: própria autora, 2018.

NA – Não avaliado

ND – Não detectado

Em 2009, Kobayashi avaliou os metais Cd, Co, Cu, Cr, Ag e Ni no sedimento do rio Pitimbu em duas seções, sendo a primeira situada a montante da passagem de nível localizada na BR-101 por onde o rio segue seu fluxo e a segunda localizada a jusante do pontilhão de acesso à Estação Experimental da Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte (EMPARN). Os resultados apontaram que nas seções em estudo as concentrações mais elevadas dos metais ocorreram na seção 2, onde Cu e Cr apresentaram concentrações de $2,085 \text{ mg Kg}^{-1}$ e $1,000 \text{ mg Kg}^{-1}$ respectivamente, e os demais ficaram com as concentrações abaixo do limite de detecção. Na seção 1, o único metal que não apresentou concentração menor que o limite de detecção foi o Cu ($0,625 \text{ mg Kg}^{-1}$). Neste estudo, a concentração dos metais foi determinada na fração total do sedimento fluvial.

Oliveira (2012), avaliou os metais Pb, Ni, Fe, Mn, Zn, Cd e Cu no sedimento do rio Pitimbu em oito seções distribuídas desde próximo a nascente até o baixo curso do rio, sendo os pontos em coordenadas próximas com o estudo de Kobayashi, o ponto 1 localizado na EMPARN e o ponto 6 (BR – 101). Os pontos de amostragem no presente estudo apresentam coordenadas próximas aos pontos P6 (BR – 304), P03 (BR – 101) e P2 (localizado na avenida pref. Omar O’Grady) do estudo de Oliveira (2012) e do ponto 1 (BR – 101) do estudo de Kobayashi (2009).

No estudo de Oliveira (2012), a concentração dos metais foi avaliada na fração $< 0,063 \text{ mm}$. Os resultados apontaram concentrações nulas para Mn, Cd e Cu em todas as seções. A concentração de Pb nas seções P1 (EMPARN), P2 (avenida pref. Omar O’Grady), P3 (BR – 101) e P6 (BR – 304) foram respectivamente (em mg Kg^{-1}) 100, nula, 300 e 1100. Para o metal Fe, os resultados foram, respectivamente (em mg Kg^{-1}), para as seções supracitadas, 8360, 842, 3970 e 38750. Para Zn, foram, respectivamente (em mg Kg^{-1}) 180, 55, 140 e 60. Para Ni, foram, respectivamente (em mg Kg^{-1}), ND, 100, 100 e nulo.

No presente estudo (2017), os metais Mn e Fe foram os elementos que tiveram resultados para o sedimento fluvial, sendo os valores de Mn para o ponto C1SB (BR – 304) igual a $9,93 \text{ mg Kg}^{-1}$ e para o ponto C2SC (avenida pref. Omar O’Grady) equivalente a $15,7 \text{ mg Kg}^{-1}$. Os demais metais apresentaram valores abaixo do limite de quantificação do método. Para o metal Fe no ponto C1SA (BR – 101) o resultado foi $3284,13 \text{ mg Kg}^{-1}$, para o ponto C1SB (BR – 304) foi 4527 mg Kg^{-1} e para o ponto C2SC (avenida pref. Omar O’Grady) foi igual a $18814,83 \text{ mg Kg}^{-1}$.

Nas tabelas 09, 10 e 11, tem-se a comparação dos resultados do presente estudo com os anteriores abordados acima.

Tabela 9 – Tabela comparativa dos metais avaliados no ponto de amostragem BR – 101.

Analito (mg Kg ⁻¹)	Presente estudo (fração total)	Oliveira (2012) (fração < 0,063 mm)	Kobayashi (2009) (fração total)
Cd	<LQ (0,05)	Nulo*	<LD
Cu	<LQ (0,20)	Nulo*	2,09
Pb	<LQ (0,50)	300	NA
Fe	3284	3970	NA
Mn	<LQ (0,10)	Nulo*	NA
Ni	<LQ (0,20)	100	<LD
Zn	<LQ (0,10)	60	NA
Cr	<LQ (0,20)	NA	1,0

NA: Não avaliado. LQ: Limite de quantificação. LD: Limite de detecção. *Conforme reportado no estudo. Valores entre parênteses referem-se aos valores do limite de quantificação. Fonte: própria autora, 2018.

Tabela 10 – Tabela comparativa dos metais avaliados no ponto de amostragem av. pref. Omar O'Grady.

Analito (mg Kg ⁻¹)	Presente estudo (fração total)	Oliveira (2012) (fração < 0,063 mm)
Cd	<LQ (0,05)	Nulo*
Cu	<LQ (0,20)	Nulo*
Pb	<LQ (0,50)	Nulo*
Fe	18814	842
Mn	15,7	Nulo*
Ni	<LQ (0,20)	100
Zn	<LQ (0,10)	55
Cr	<LQ (0,20)	NA

NA: Não avaliado. LQ: Limite de quantificação. *Conforme reportado no estudo. Valores entre parênteses referem-se aos valores do limite de quantificação. Fonte: própria autora, 2018.

Tabela 11 – Tabela comparativa dos metais avaliados no ponto de amostragem BR – 304.

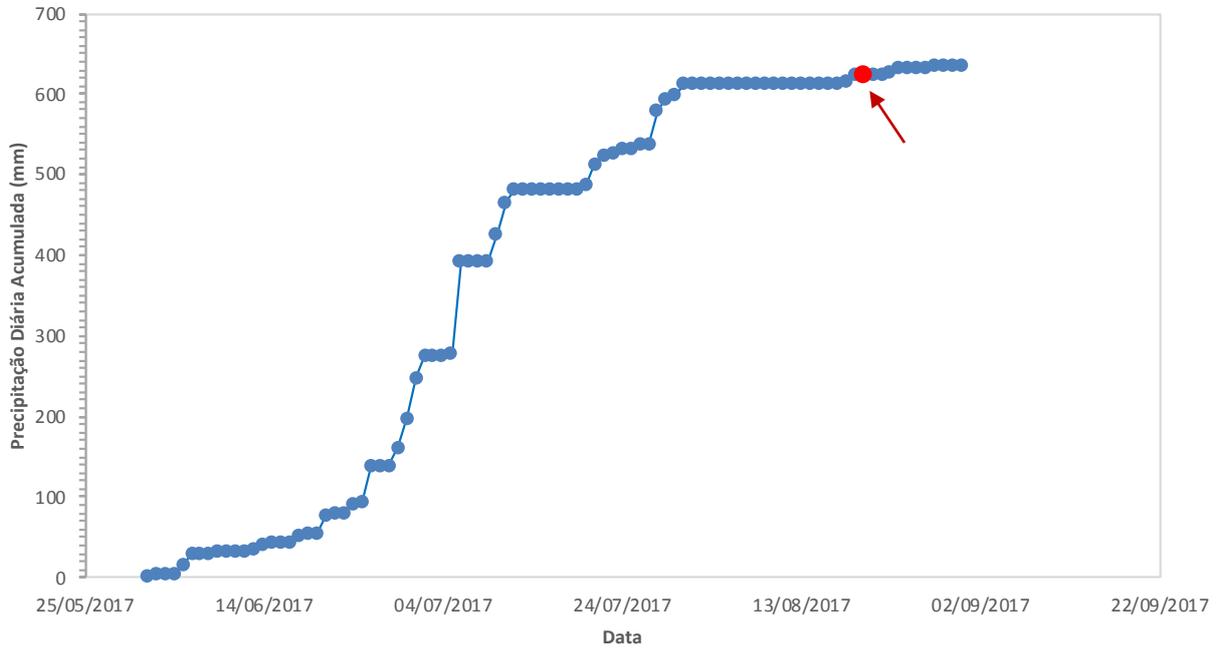
Analito (mg Kg ⁻¹)	Presente estudo (fração total)	Oliveira (2012) (fração < 0,063 mm)
Cd	<LQ (0,05)	Nulo*
Cu	<LQ (0,20)	Nulo*
Pb	<LQ (0,50)	1100
Fe	4527	38750
Mn	9,93	Nulo*
Ni	<LQ (0,20)	Nulo*
Zn	<LQ (0,10)	140
Cr	<LQ (0,20)	NA

NA: Não avaliado. LQ: Limite de quantificação. *Conforme reportado no estudo. Valores entre parênteses referem-se aos valores do limite de quantificação. Fonte: própria autora, 2018.

Avaliando-se as tabelas acima, observa-se que a maioria dos metais avaliada em todos os estudos, estava ou com a concentração abaixo do LQ / LD, ou então não foi avaliado nos estudos. As diferenças entre os valores observados, em especial no estudo de Oliveira (2012), denotam como o tamanho das partículas influencia na concentração do poluente avaliado, pois nesse estudo, foram avaliadas as frações < 0,063 mm, e conforme já discutido, as frações mais finas possuem maior capacidade de adsorção de poluentes.

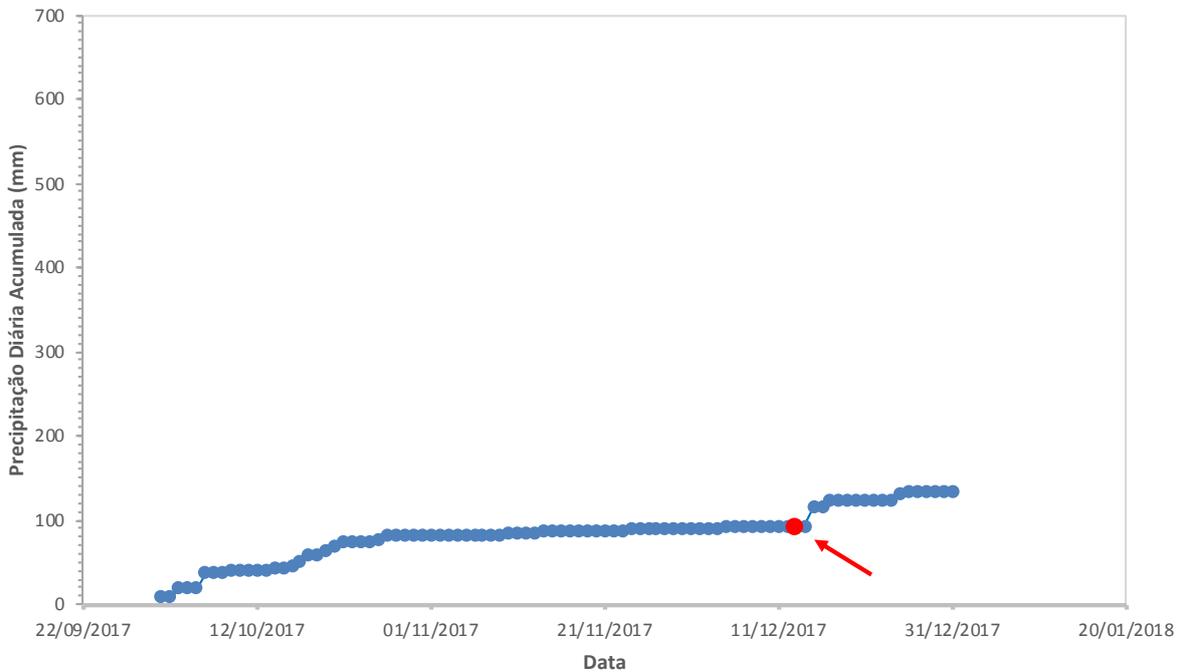
Além disso, houve a influência das precipitações de alta intensidade observadas na semana anterior à coleta, conforme pode ser visualizado nas figuras 22 e 23. Estes eventos ocasionaram a ausência de sedimentos em granulometria mais fina nas amostras. Na primeira campanha amostral, a precipitação acumulada dos dois meses anteriores à coleta realizada no dia 23/08/2017 foi correspondente a 530 mm. Já a precipitação acumulada na segunda campanha amostral para os dois meses antecedentes a coleta realizada no dia 11/12/2017 foi equivalente a 53 mm.

Figura 22 – Precipitação acumulada nos dois meses antecedentes à primeira campanha amostral.



Nota: A seta indica a data da amostragem.
 Fonte: adaptado da EMPARN, 2017.

Figura 23 – Precipitação acumulada nos dois meses antecedentes à segunda campanha amostral.



Nota: A seta indica a data da amostragem.
 Fonte: adaptado da EMPARN, 2017.

5.1.1. Correlação dos metais

A matriz de correlação de Pearson para os metais avaliados pode ser visualizada na tabela 12. Correlações significativas entre os metais sugerem que os elementos podem ser provenientes de fontes comuns. Uma fraca correlação entre os metais pode ser devido a fontes múltiplas, diferentes ou pontuais.

Tabela 12 – Matriz de correlação de Pearson entre os metais avaliados em todas as amostras.

Elemento	Cd	Cu	Mn	Zn	Fe	Pb	Cr
Cd		-0,15	-0,15	-0,09	-0,09	-0,12	-0,33
Cu	-0,15		0,92	0,92	0,69	0,71	0,75
Mn	-0,15	0,92		0,94	0,78	0,66	0,69
Zn	-0,09	0,92	0,94		0,63	0,70	0,69
Fe	-0,09	0,69	0,78	0,63		0,68	0,81
Pb	-0,12	0,71	0,66	0,70	0,68		0,73
Cr	-0,33	0,75	0,69	0,69	0,81	0,73	

Os valores em negrito apresentaram correlação significativa ao nível de 0,05 (bicaudal).

A análise da matriz mostrou uma correlação positiva entre a maioria dos metais, com exceção do cádmio. Isso pode ser devido ao fato de este elemento ter sido provavelmente oriundo de uma fonte pontual de contaminação, tendo sido observado em apenas um ponto de coleta na BR – 101 (C1SDRB). Isso pode estar associado à presença de máquinas pesadas durante as obras de infraestrutura da construção de um viaduto. Assim, ao se avaliar de forma global as correlações, pode-se verificar que a maioria dos pontos de amostragem apresentaram fontes em comum do aporte de metais. Este fato pode ter implicações ambientais para o sedimento do rio Pitimbu, que é o destino dos escoamentos superficiais das rodovias. Os metais correlacionados podem ter origem do tráfego veicular, tais como desgaste de freios, pneus, lataria do veículo, combustíveis, lubrificantes, etc. (LOGANATHAN *et al.*, 2013).

Estudos também já relacionaram a presença de metais em SDR com o fluxo de veículos (YUEN *et al.*, 2012). Assim, para fins de observação, utilizaram-se os dados de monitoramento do Departamento Nacional de Infraestrutura de Transporte – DNIT, para o km 278,05 na BR – 304. A tabela 13 fornece o número de veículos para os meses de agosto e dezembro de 2017. E avaliando-se estes dados, se observa um alto fluxo de

veículos, o que pode contribuir com o aporte de metais e compostos orgânicos para o SDR, e possivelmente para rio Pitimbu.

Tabela 13 – Número de veículos, classificados por tipo. Local: BR 304 km 278,05.

Tipo de Veículo	Agosto/17	Porcentagem	Dezembro/17	Porcentagem
Ônibus/Caminhão 2 eixos	13489	7,97	11415	6,75
Ônibus/Caminhão 3 eixos	14795	8,74	14716	8,70
Caminhão 4 eixos	7284	4,30	7621	4,50
Caminhão 5 eixos	5563	3,29	5824	3,44
Caminhão 6 eixos	5120	3,03	5739	3,39
Caminhão 7 eixos	1586	0,94	1874	1,11
Caminhão 8 eixos	36	0,02	38	0,02
Caminhão 9 eixos	539	0,32	910	0,54
Passeio	120805	71,39	146209	86,40

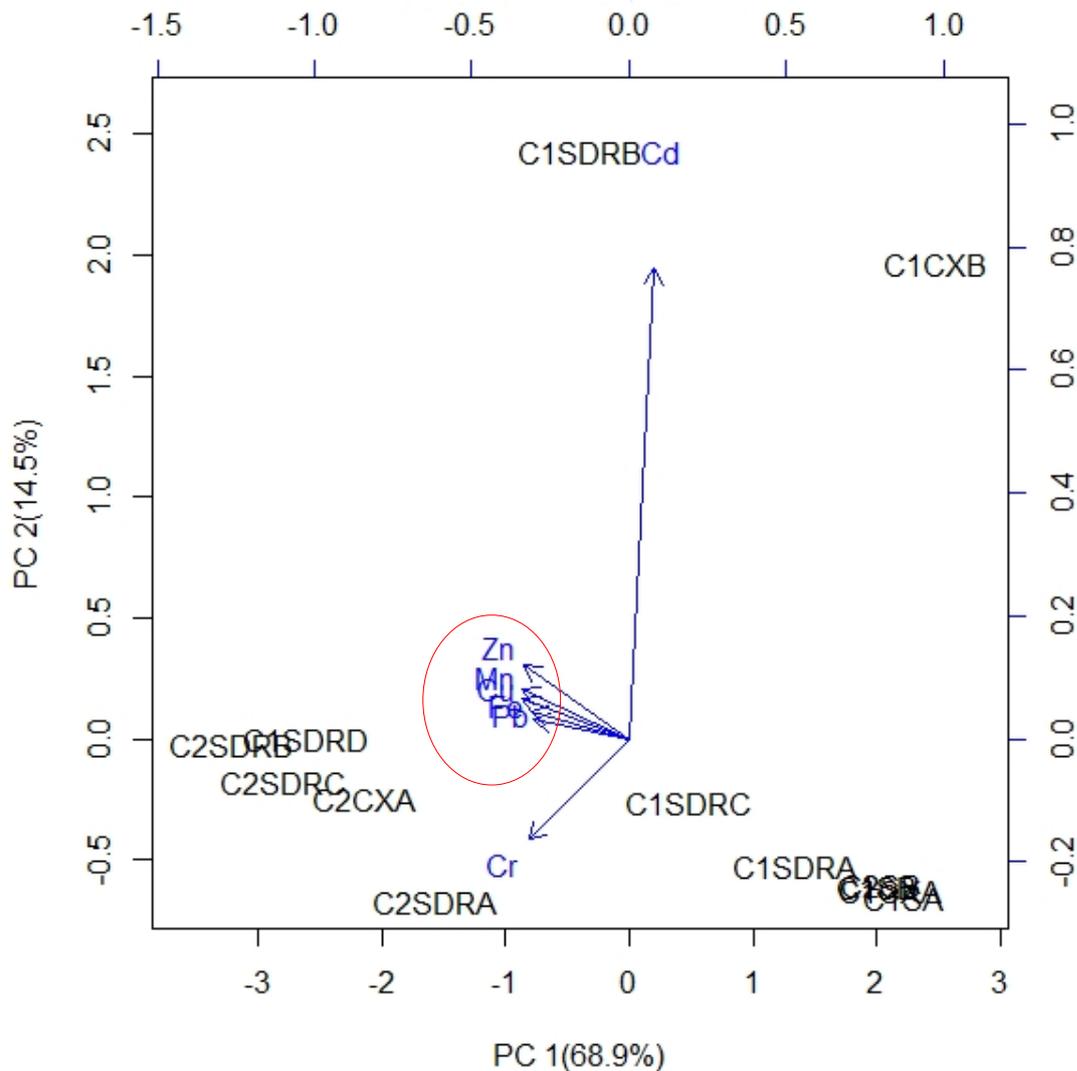
Fonte: Dados de monitoramento do DNIT.

5.1.2. Análise de Componentes Principais

A análise de componentes principais foi realizada sobre a matriz de dados composta de 07 variáveis e 13 amostras. Os dados passaram previamente por um autoescalamento, que consiste numa transformação sobre o conjunto original dos dados de modo que cada variável apresente média zero e variância igual a um. Esta transformação foi realizada uma vez que existia uma grande variação nas concentrações dos metais, ou seja, diferiam em ordem de grandeza. Às amostras com teor de analito abaixo do limite de detecção do método, foi atribuída concentração igual a zero. Dentre as 7 componentes principais geradas, as duas primeiras descreveram aproximadamente 83,4% da variância total das concentrações dos metais. A primeira componente (CP1) explicou 68,9% da variância total dos dados, enquanto que a segunda (CP2) explicou 14,5%.

A representação gráfica dos escores e dos pesos (*loadings*) de cada metal nas componentes principais possibilita a avaliação da importância desses analitos em cada ponto de amostragem, ou seja, em quais pontos estão as maiores concentrações de cada metal e a variação dessas concentrações em função da sazonalidade das chuvas, embora não fosse propósito desse estudo verificar a influência das precipitações sobre as concentrações dos metais, pois as coletas foram programadas para o período seco da região. Assim, na figura 24 está representado um gráfico *biplot* de escores e pesos.

Figura 24 – Gráfico *biplot* para escores e pesos para as duas primeiras componentes (PC1 e PC2).



C1 – Campanha 1 de amostragem; C1SDRA – Amostra de SDR BR – 101 lado direito; C1SDRB - Amostra de SDR BR – 101 lado esquerdo; C1SA – Sedimento rio Pitimbu na BR – 101; C1CXA – Caixa de contenção lado direito; C1CXB - Caixa de contenção lado esquerdo; C1SDRC - Amostra de SDR BR – 304 lado direito; C1SDRD - Amostra de SDR BR – 304 lado esquerdo; C1SB - Sedimento rio Pitimbu na BR – 304; C2 – Campanha 2 de amostragem; C2SDRA – Amostra de SDR BR – 101; C2SDRB - Amostra de SDR BR – 304; C2SC – Sedimento rio Pitimbu sob a ponte da Av. Prefeito Omar O’Grady; C2CXC – Caixa de contenção na Av. Prefeito Omar O’Grady; C2SDRC - Amostra de SDR da Av. Prefeito Omar O’Grady. Fonte: própria autora, 2018.

No gráfico *biplot* ilustrado acima, os pesos de cada metal estão representados por vetores (setas) nas componentes principais 1 e 2 e simultaneamente os escores de cada medida. Quanto mais paralelo for o vetor de peso ao eixo da componente principal maior será a importância do metal correspondente. Diante disso, tem-se que os metais Zn, Mn, Fe, Cu, Pb e Cr são as variáveis que contribuem com maior peso para a CP1, enquanto a CP2 tem o maior peso associado à variável Cd.

A partir da análise do gráfico *biplot* pode-se verificar que à esquerda da PC1 localizam-se as amostras relativas ao período da segunda campanha amostral (dezembro/17), com exceção da amostra C1SDRD, que foi coletada na primeira campanha. O agrupamento desta amostra com as demais se deve ao fato de as concentrações dos metais estarem próximas aos valores encontrados para a segunda campanha. Este fato pode estar relacionado a algum outro fator não avaliado neste estudo. Foi nesta campanha que ocorreram as menores precipitações observadas na região, conforme o gráfico da precipitação acumulada ilustrada na figura 23. À direita estão as amostras coletadas na primeira campanha amostral (agosto/17), período em que ocorreram as maiores precipitações, conforme pode ser visualizado na figura 22.

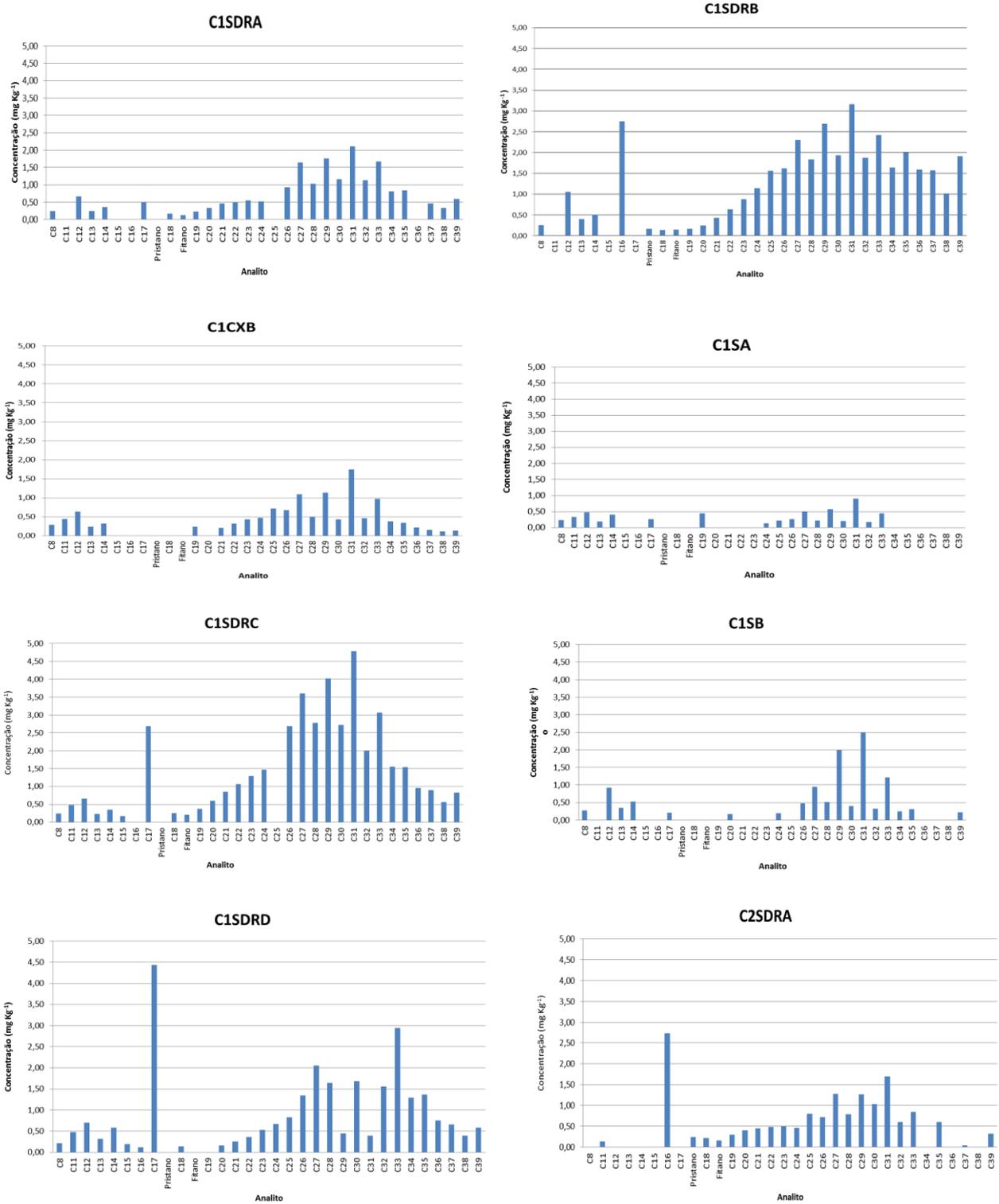
Assim, pode-se dizer que as precipitações são um fator que influenciaram diretamente na concentração dos metais, sendo possível verificar que é na segunda campanha amostral (dezembro/2017) que estão agrupadas as amostras com as maiores concentrações de metais, uma vez que é para as amostras coletadas neste período que estão apontados os vetores que representam os metais. Para este período observou-se um agrupamento dos metais Zn, Fe, Mn, Cr, Pb e Cu, em função da alta correlação entre essas variáveis. Não existe correlação alguma entre estas variáveis e o metal Cd, conforme mostrado na Figura 24 e observado na correlação de Pearson. Além disso, houve a presença deste metal apenas nas amostras coletadas nos pontos C1SDRB e C1CXB, e como a natureza destas amostras é diferente, elas não ficaram agrupadas. Vale mencionar que durante a segunda campanha de amostragem na BR – 101, os pontos de coleta foram relocados devido a modificações na configuração original da rodovia.

5.2. Concentração dos compostos orgânicos

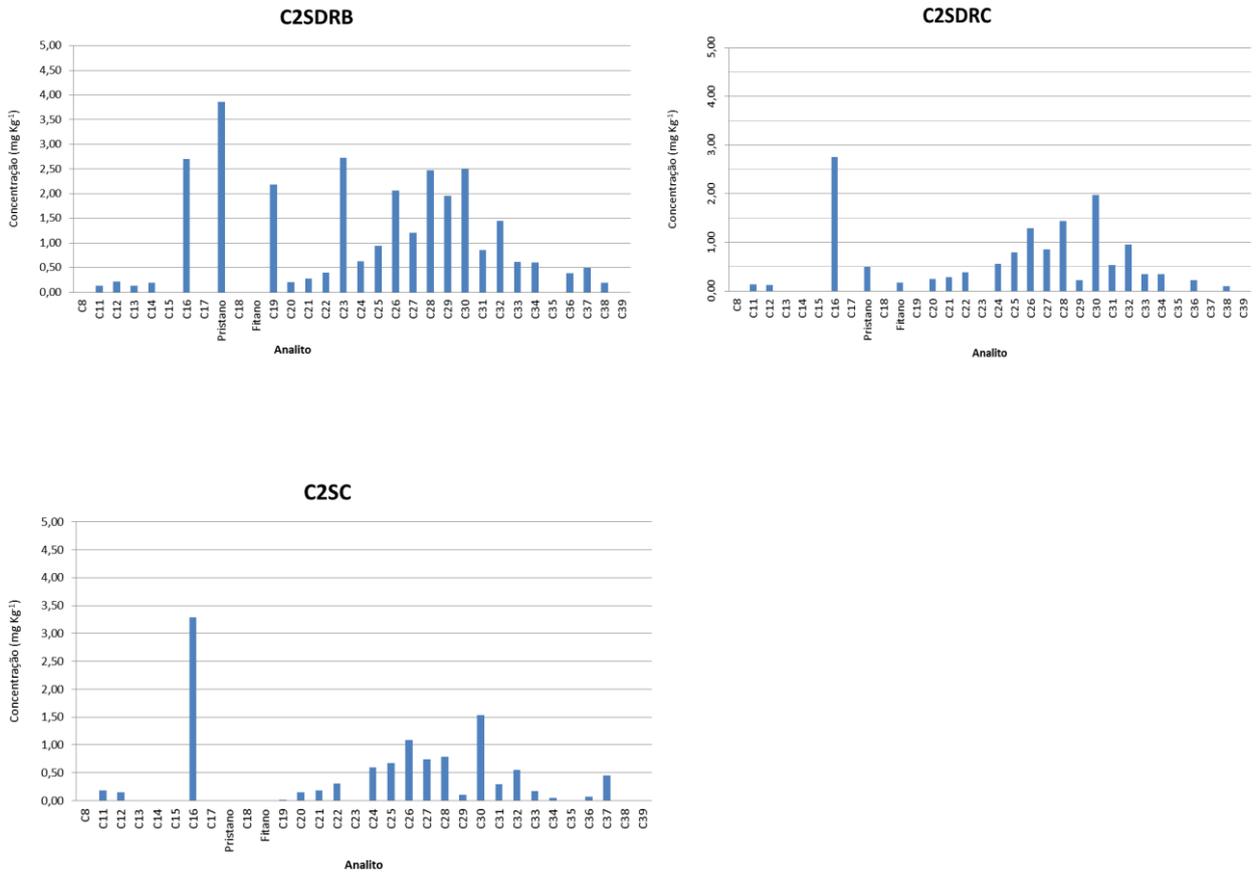
5.2.1. Avaliação de n-alcenos

A distribuição dos n-alcenos em todas as amostras pode ser visualizada na figura 25. A soma total dos n-alcenos (n-C8 a n-C39) variou, respectivamente, (figura 26) entre 6,04 mg Kg⁻¹ e 42,88 mg Kg⁻¹, para o sedimento do leito do rio Pitimbu no ponto da BR – 101 (C1SA) e para o SDR também na BR – 101 (C1SDRA). No apêndice C estão os resultados analíticos dos n-alcenos para todas as amostras.

Figura 25 – Distribuição dos n-alcenos em todas as amostras coletadas

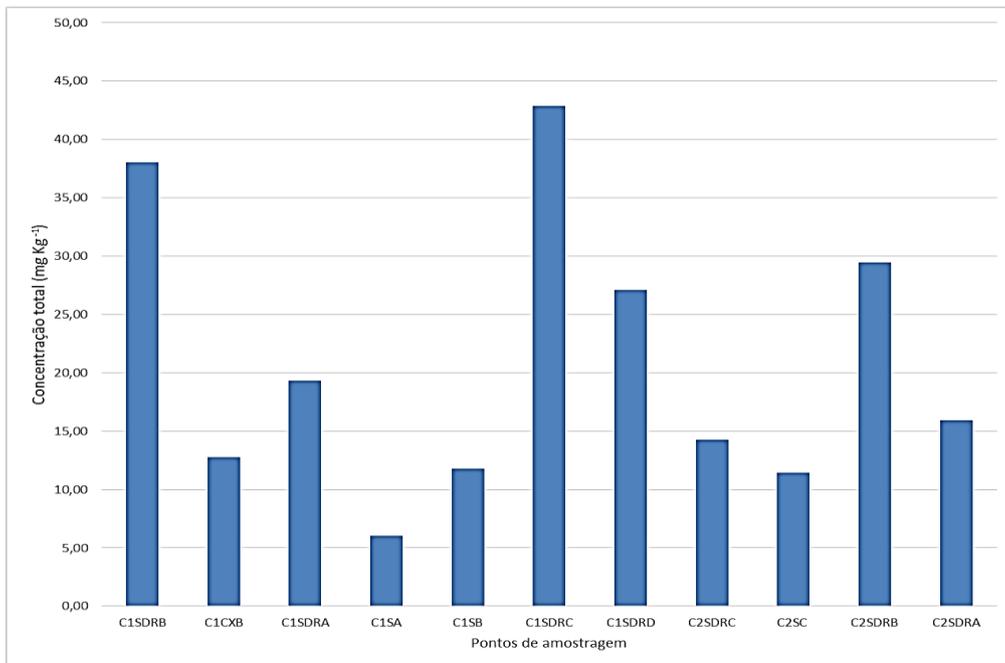


Fonte: própria autora, 2018.



Fonte: própria autora, 2018.

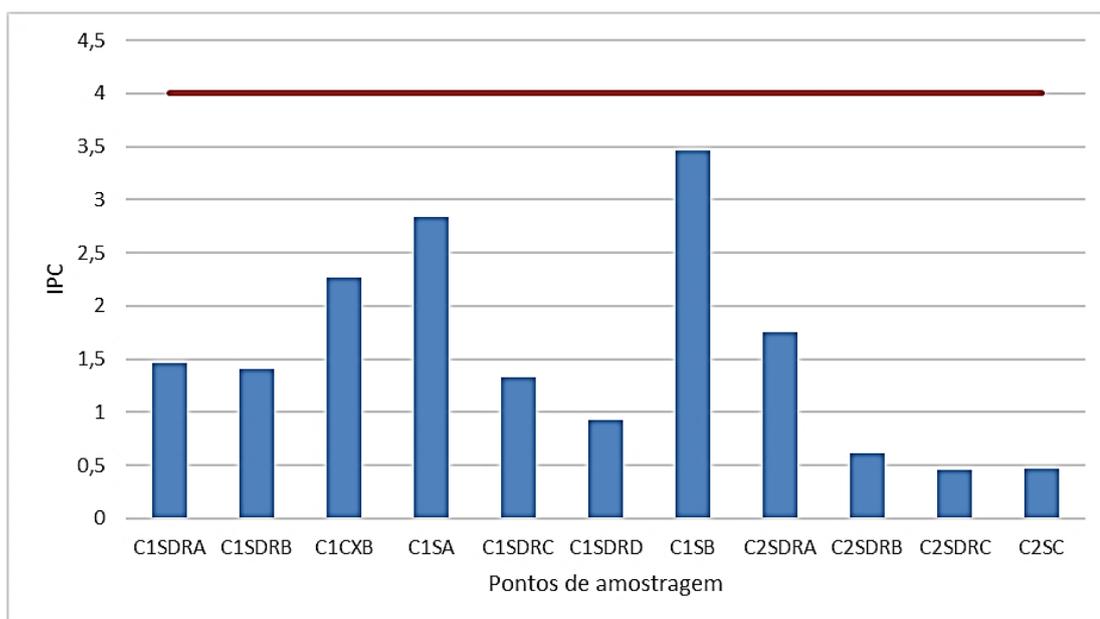
Figura 26 – Gráfico da soma total dos n-alcenos.



Fonte: própria autora, 2018.

A distribuição do Índice Preferencial de Carbono (IPC) para todas as amostras pode ser visualizada na figura 27. Os valores reportados abaixo da linha vermelha indicam uma contribuição relativa de n-alcenos provenientes de fontes petrogênicas associadas a fuligem de diesel, desgaste de escapamento e óleo de motor.

Figura 27 – Gráfico do IPC para todas as amostras.



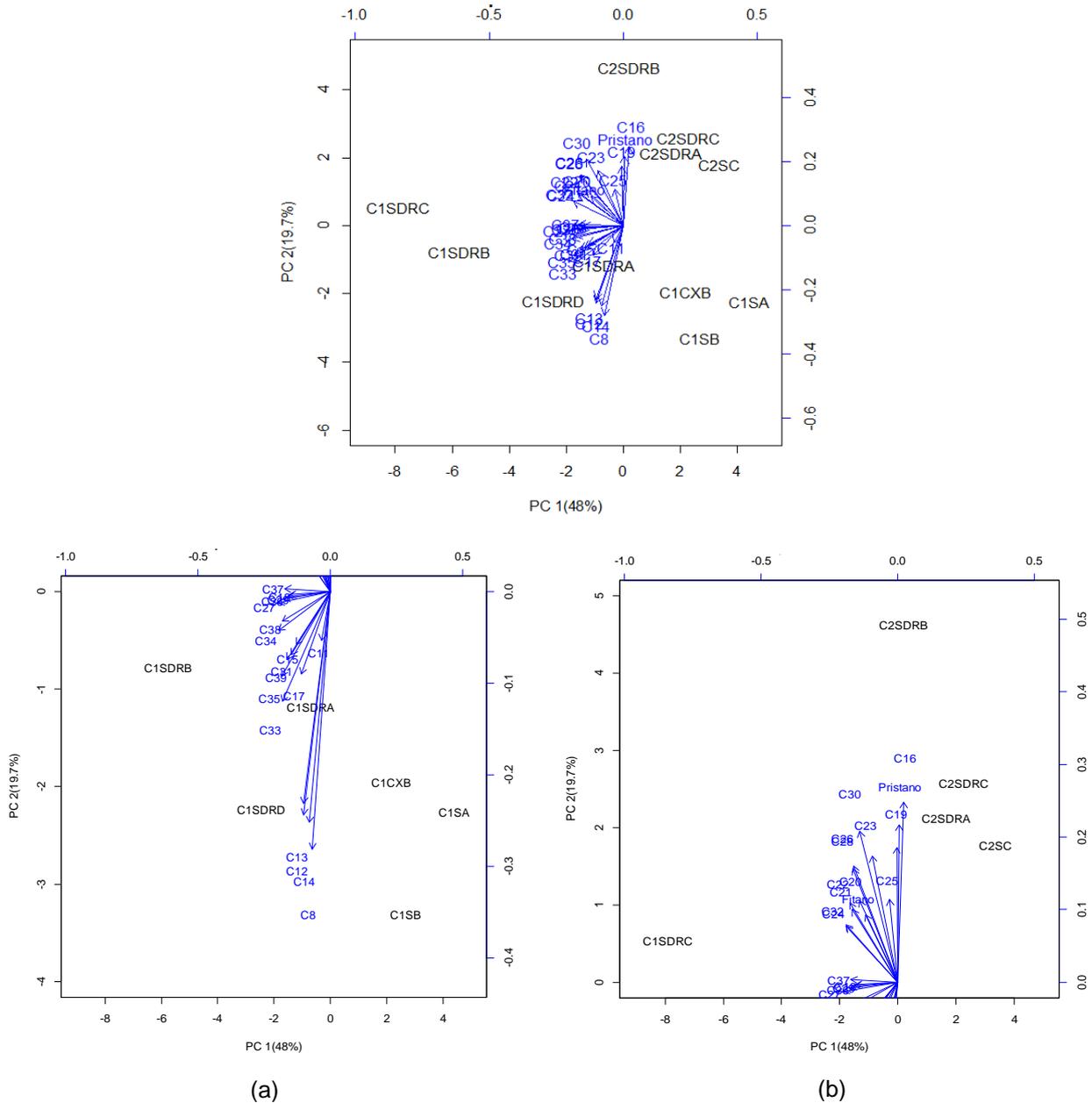
Fonte: própria autora, 2018.

5.2.1.1. Análise de Componentes Principais

A análise de componentes principais foi realizada sobre a matriz de dados composta de 32 variáveis e 11 amostras. Os dados passaram previamente por um autoescalamento, procedimento este que consiste numa transformação sobre o conjunto original dos dados de modo que cada variável apresente média zero e variância igual a um. Esta transformação foi realizada uma vez que existia uma grande variabilidade na concentração dos n-alcenos. Às amostras com teor de analito abaixo do limite de detecção do método, foi atribuída concentração igual a zero. Dentre as sete componentes principais geradas, as duas primeiras descreveram aproximadamente 67,7% da variância total das concentrações dos n-alcenos. A primeira componente (CP1) explicou 48% da variância total dos dados, enquanto que a segunda (CP2) explicou 19,7%.

O gráfico *biplot* para os escores e pesos (*loadings*) é mostrado na figura 28. Através dele foi avaliado o padrão de distribuição dos n-alcenos em cada ponto de amostragem, ou seja, em quais pontos estavam as maiores concentrações.

Figura 28 – Gráfico *biplot* para escores e pesos para as duas primeiras componentes (PC1 e PC2) para os n-alcacos. (a) Escala no intervalo - 9,0 a 5,0 (eixo x) e - 4,0 a 0,0 (eixo y) (b) Escala no intervalo - 9.0 a 5.0 (eixo x) e 0.0 a 5.0 (eixo y).



C1 – Campanha 1 de amostragem; C1SDRA – Amostra de SDR BR – 101 lado direito; C1SDRB - Amostra de SDR BR – 101 lado esquerdo; C1SA – Sedimento rio Pitimbu na BR – 101; C1CXA – Caixa de contenção lado direito; C1CXB - Caixa de contenção lado esquerdo; C1SDRC - Amostra de SDR BR – 304 lado direito; C1SDRD - Amostra de SDR BR – 304 lado esquerdo; C1SB - Sedimento rio Pitimbu na BR – 304; C2 – Campanha 2 de amostragem; C2SDRA – Amostra de SDR BR – 101; C2SDRB - Amostra de SDR BR – 304; C2SC – Sedimento rio Pitimbu sob a ponte da Av. Prefeito Omar O’Grady; C2CXC – Caixa de contenção na Av. Prefeito Omar O’Grady; C2SDRC - Amostra de SDR da Av. Prefeito Omar O’Grady. Fonte: própria autora, 2018.

A partir da análise dos gráficos *biplot* acima se pôde observar uma discriminação entre as amostras coletadas na primeira campanha amostral (agosto/2017) das amostras coletadas na segunda campanha (dezembro/17). As amostras C1SDRC, C1SDRB e C1SDRA foram discriminadas por apresentarem maior prevalência entre n-C27 e n-C35, com maior pico em n-C31, enquanto a amostra C1SDRD apresentou maior pico em n-C17. Todas as amostras apresentaram distribuições nas cadeias n-C8 a n-C39, sugerindo uma mistura de fontes petrogênica e biogênica (ROGGE *et al.*, 2012). Distribuição em cadeias carbônicas \leq n-C19 está relacionada tanto a combustível diesel quanto a gasolina e em cadeias \geq n-C26, está relacionada a óleo de motor, lubrificantes e graxas. Distribuição que apresenta pico em n-C31 está relacionada a ceras vegetais. Assim, os perfis dos n-alcanos sugerem que as emissões veiculares são uma provável fonte dos hidrocarbonetos presentes nas amostras. As amostras C1CXB, C1SA e C1SB não foram discriminadas por nenhuma variável, provavelmente por apresentarem menor concentração total de n-alcanos, conforme observado na figura 27, ficando separadas das demais amostras.

Na segunda campanha, as variáveis n-C16, n-C19 e Pristano, conferiram uma maior contribuição para as amostras de SDR coletadas em todos os pontos e ao sedimento do rio Pitimbu no ponto sob a ponte da av. Omar O'Grady. A presença de pristano nestes pontos, reflete a presença de hidrocarbonetos predominantemente de origem petrogênica (WANG *et al.*, 1999, WU *et al.*, 2001), estando associado principalmente a combustão de diesel ou a contaminação recente por este combustível (MOSTAFA *et al.*, 2009).

5.2.2. Avaliação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os valores mínimo e máximo das concentrações dos 16 HPAs individuais podem ser visualizados na tabela 14, considerando o tipo de amostra. No apêndice D – Concentrações de HPAs – estão os valores encontrados nos ensaios para todas as amostras.

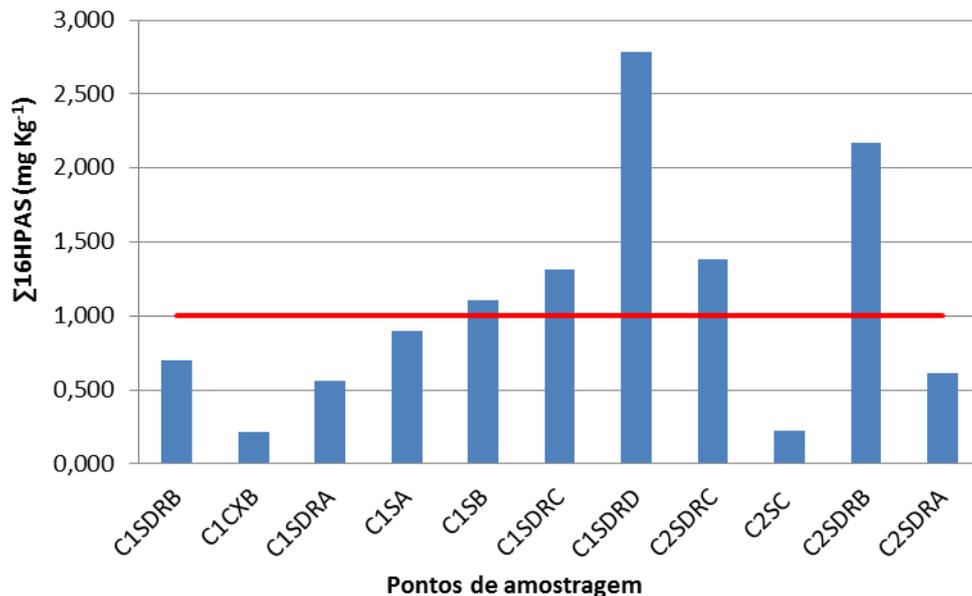
Tabela 14 – Valores estatísticos de HPAs.

Estatística descritiva	Analitos (mg Kg ⁻¹)															
	NAP	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLUH	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IDP	DBA	BgP
SDR																
Números de amostras	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Mínimo	0,03	0	0	0	0	0	0,097	0,085	0	0,023	0	0	0,045	0	0	0
Máximo	0,137	0,076	0,042	0,01	0,40	0,64	0,447	0,369	0,042	0,405	0,017	0,134	0,879	0,047	0,061	0,015
Sedimento do rio																
Números de amostras	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Mínimo	0	0	0	0	0	0	0,02	0,026	0	0,015	0	0	0	0	0	0
Máximo	0,515	0,165	0,011	0,013	0,09	0,16	0,134	0,079	0,015	0,061	0,02	0,019	0,19	0,082	0,015	0,015
Caixa de contenção																
Números de amostras	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Concentração	0,024	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,032	0,025	0,032	0,015	0,015	<LQ	0,016	0,035	0,022	<LQ	<LQ

NAP – Naftaleno; ACY – Acenaftileno; ACE – Acenafteno; FLU – Fluoreno; PHE – Fenantreno; ANT – Antraceno; FLUH – Fluoranteno; PYR – Pireno; BaA – Benzo(a)antraceno; CHR – Criseno; BbF – Benzo(b)fluoranteno; BkF – Benzo(k)fluoranteno; BaP - Benzo(a)pireno; IDP – Indeno(1.2.3cd) pireno; DBA - Dibenzo(a,h)antraceno; BgP – Benzo(g,h,i)perileno. Fonte: própria autora, 2018.

A concentração total dos HPAs ($\Sigma 16\text{HPAs}$) variou entre 0,221 a 2,789 mg Kg^{-1} (figura 29). A linha vermelha representa o valor orientador da Resolução CONAMA 454/12. Nesta norma está reportada apenas a concentração para o nível 1, subentendendo-se que valores acima deste nível podem ocasionar frequentemente efeitos adversos para os organismos aquáticos.

Figura 29 – Gráfico para a concentração total dos HPAs (somatória dos 16 HPAs).

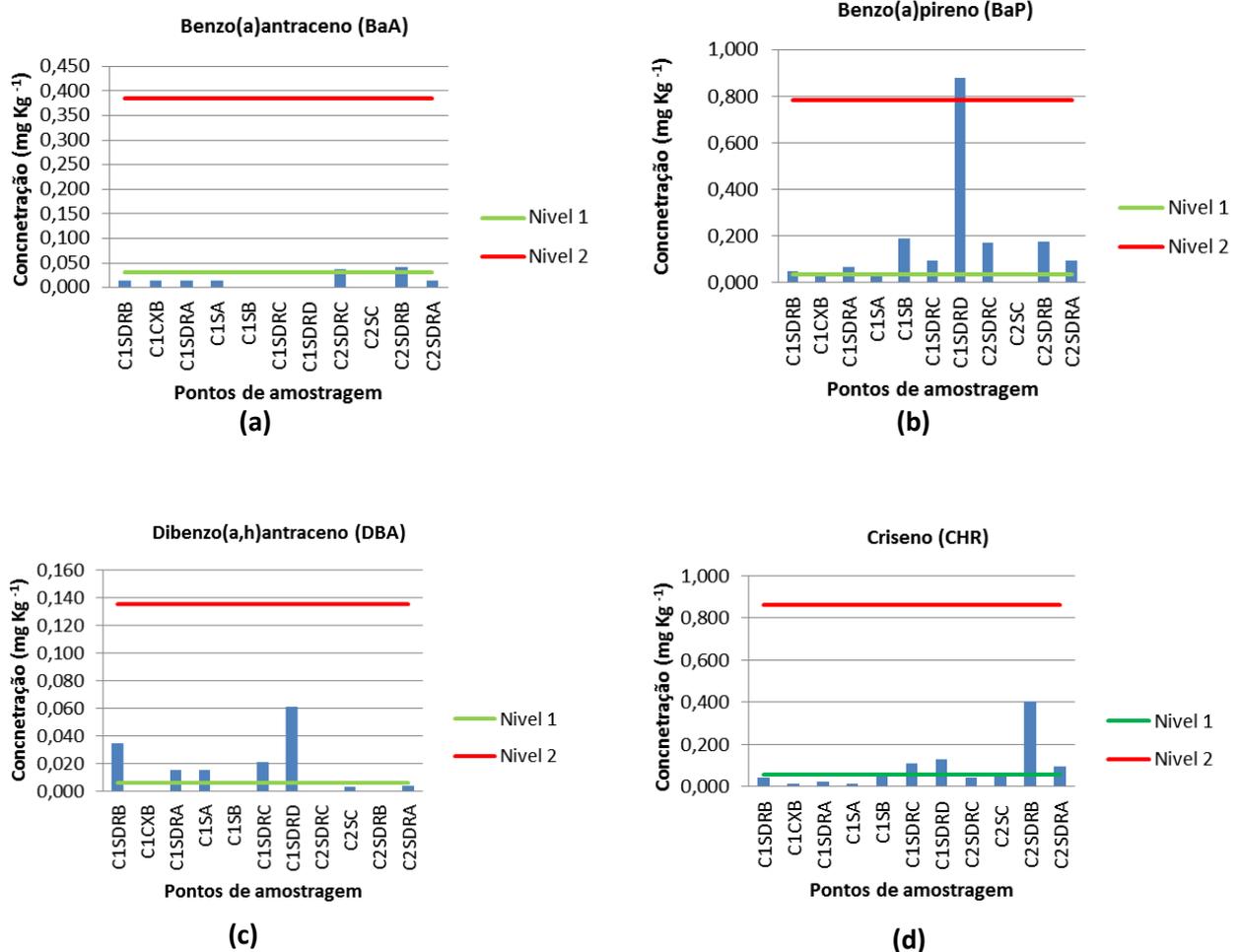


C1 – Campanha 1 de amostragem; C1SDRA – Amostra de SDR BR – 101 lado direito; C1SDRB - Amostra de SDR BR – 101 lado esquerdo; C1SA – Sedimento rio Pitimbu na BR – 101; C1CXA – Caixa de contenção lado direito; C1CXB - Caixa de contenção lado esquerdo; C1SDRC - Amostra de SDR BR – 304 lado direito; C1SDRD - Amostra de SDR BR – 304 lado esquerdo; C1SB - Sedimento rio Pitimbu na BR – 304; C2 – Campanha 2 de amostragem; C2SDRA – Amostra de SDR BR – 101; C2SDRB - Amostra de SDR BR – 304; C2SC – Sedimento rio Pitimbu sob a ponte da Av. Prefeito Omar O’Grady; C2CXC – Caixa de contenção na Av. Prefeito Omar O’Grady; C2SDRC - Amostra de SDR da Av. Prefeito Omar O’Grady. Fonte: própria autora, 2018.

Após a avaliação do gráfico acima, pôde-se observar que as amostras coletadas nos pontos C1SB, C1SDRC, C1SDRD, C2SDRB e C2SDRC estavam com a concentração total de HPAs acima do limite orientador estabelecido pela Resolução CONAMA 454/12. Considerou-se esta norma para o SDR em virtude deste ter como destino final o corpo aquático e conseqüentemente o sedimento fluvial.

Nas figuras 30 e 31 estão representados os gráficos para os HPAs com limites orientadores estabelecidos pela Resolução CONAMA 454/12 para os níveis 1 e 2. Além disso, considerou-se também dentre estes, quais eram contaminantes prioritários pela USEPA em estudos de poluição (figura 31).

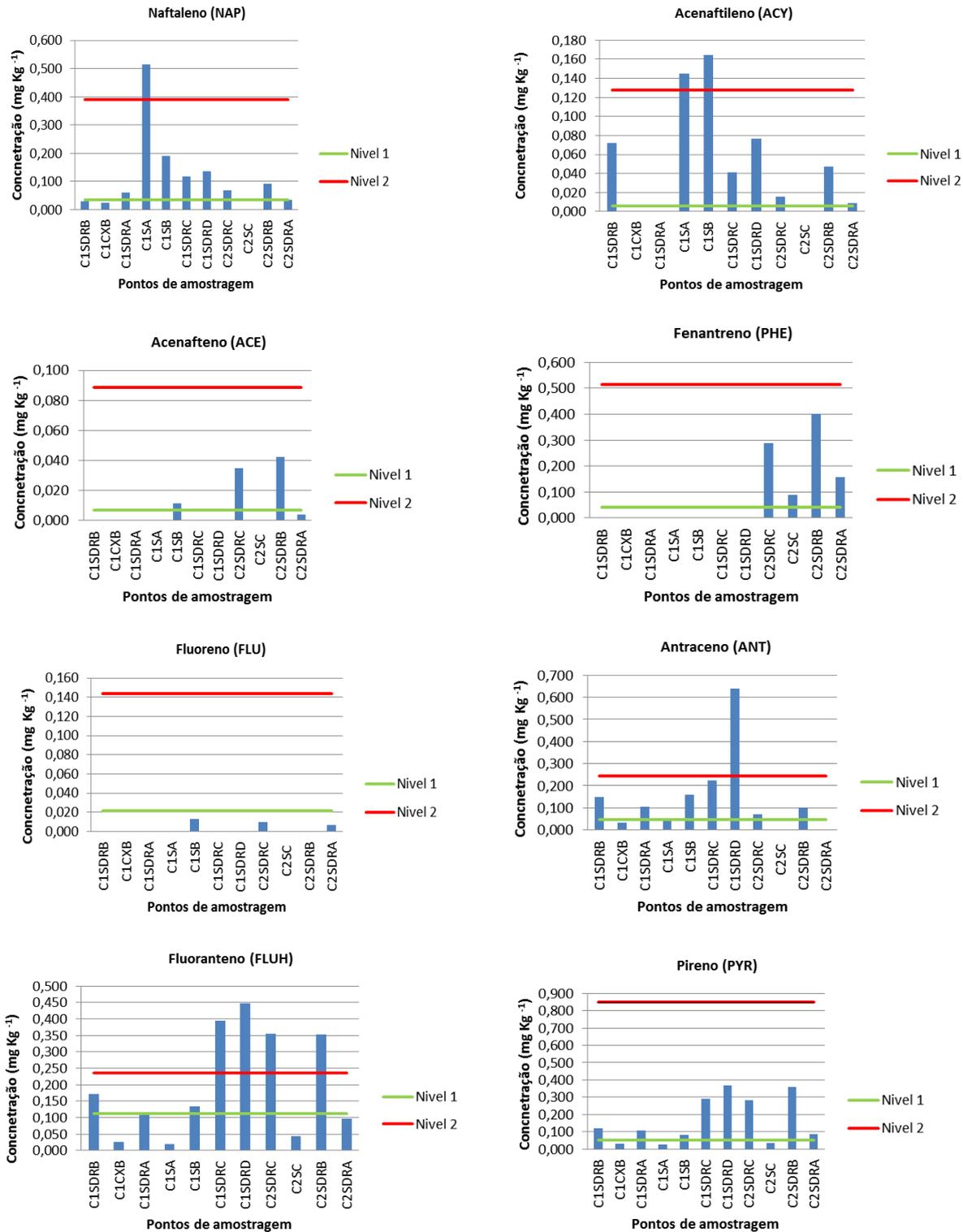
Figura 30 – Gráficos dos HPAs individuais. Nos gráficos (a), (b) e (c) estão os compostos classificados como “provavelmente cancerígenos” e (d) composto considerado cancerígeno a mamíferos conforme a USEPA.



C1 – Campanha 1 de amostragem; C1SDRA – Amostra de SDR BR – 101 lado direito; C1SDRB - Amostra de SDR BR – 101 lado esquerdo; C1SA – Sedimento rio Pitimbu na BR – 101; C1CXA – Caixa de contenção lado direito; C1CXB - Caixa de contenção lado esquerdo; C1SDRC - Amostra de SDR BR – 304 lado direito; C1SDRD - Amostra de SDR BR – 304 lado esquerdo; C1SB - Sedimento rio Pitimbu na BR – 304; C2 – Campanha 2 de amostragem; C2SDRA – Amostra de SDR BR – 101; C2SDRB - Amostra de SDR BR – 304; C2SC – Sedimento rio Pitimbu sob a ponte da Av. Prefeito Omar O’Grady; C2CXC – Caixa de contenção na Av. Prefeito Omar O’Grady; C2SDRC - Amostra de SDR da Av. Prefeito Omar O’Grady. Fonte: própria autora, 2018.

Assim, após a avaliação dos gráficos acima, observou-se que o composto benzo(a)pireno (gráfico b) teve concentração acima do valor orientador do nível 2 para a amostra coletada no ponto C1SDRD, ou seja, estava com a concentração acima da qual são frequentemente esperados efeitos adversos para os organismos aquáticos. Ademais, a maioria das amostras coletadas está com a concentração dos HPAs, representados nos gráficos (a), (b), (c) e (d) acima do valor orientador para o nível 1 e abaixo do nível 2. As concentrações entre estas faixas podem ser consideradas como valores onde ocasionalmente espera-se a ocorrência de efeitos adversos para os organismos aquáticos. Assim, houve a presença de HPAs considerados carcinogênicos na maioria das amostras.

Figura 31 – Gráficos dos HPAs individuais com valores orientadores pela Resolução CONAMA 454/12.

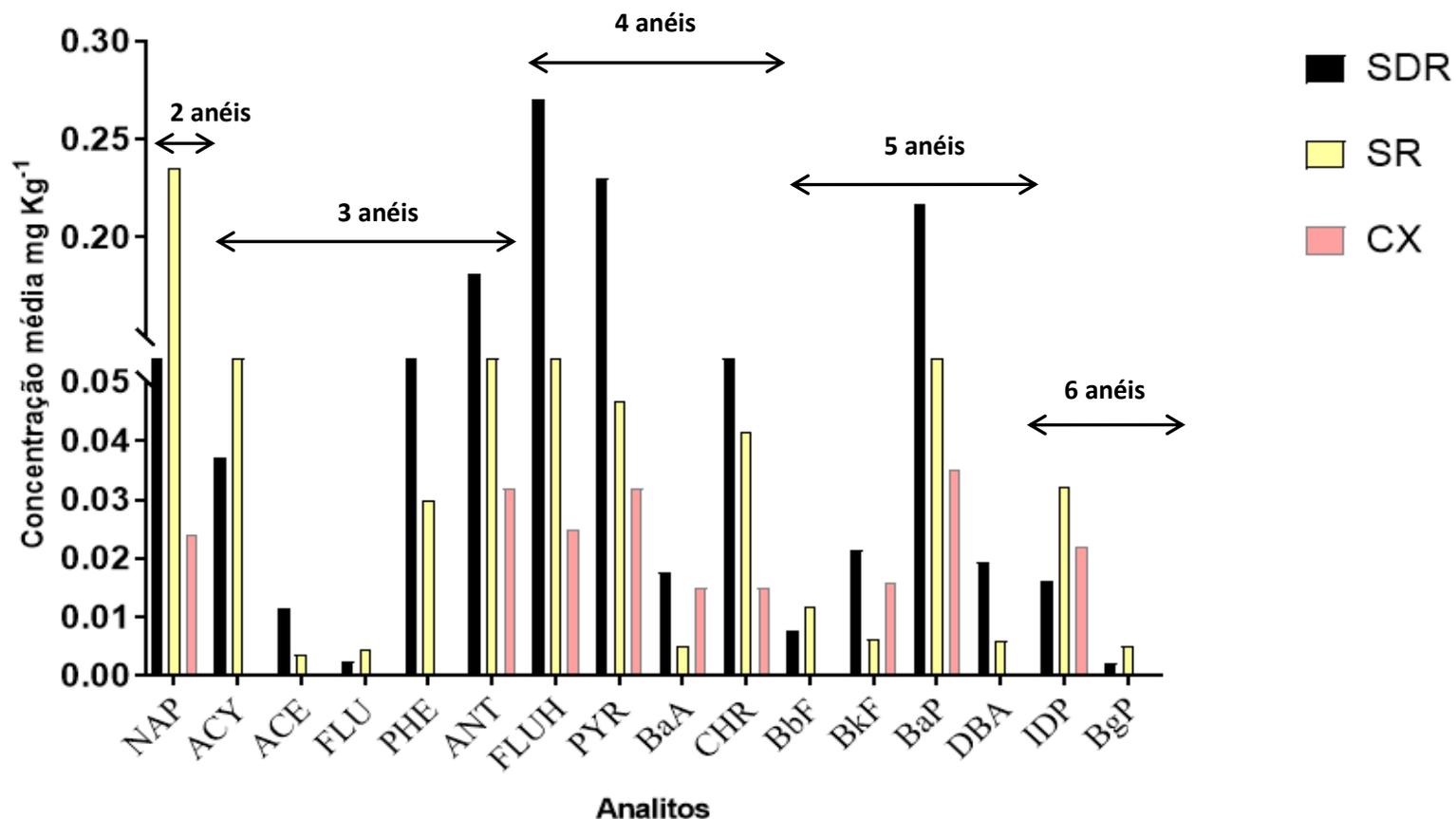


C1 – Campanha 1 de amostragem; C1SDRA – Amostra de SDR BR – 101 lado direito; C1SDRB - Amostra de SDR BR – 101 lado esquerdo; C1SA – Sedimento rio Pitimbu na BR – 101; C1CXA – Caixa de contenção lado direito; C1CXB - Caixa de contenção lado esquerdo; C1SDRC - Amostra de SDR BR – 304 lado direito; C1SDRD - Amostra de SDR BR – 304 lado esquerdo; C1SB - Sedimento rio Pitimbu na BR – 304; C2 – Campanha 2 de amostragem; C2SDRA – Amostra de SDR BR – 101; C2SDRB - Amostra de SDR BR – 304; C2SC – Sedimento rio Pitimbu sob a ponte da Av. Prefeito Omar O'Grady; C2CXC – Caixa de contenção na Av. Prefeito Omar O'Grady; C2SDRC - Amostra de SDR da Av. Prefeito Omar O'Grady. Fonte: própria autora, 2018.

Observando-se os gráficos acima, tem-se que para a amostra coletada no ponto C1SA, os compostos naftaleno e acenaftileno estão com a concentração acima do nível 2. Ainda acima deste limite tem-se o composto acenaftileno para a amostra do ponto C1SB, o composto antraceno e fluoranteno para a amostra do ponto C1SDRD e para as amostras dos pontos C1SDRC, C2SDRB e C2SDRC o composto fluoranteno. A maioria das amostras coletadas estava com a concentração dos HPAs acima do valor orientador para o nível 1 e abaixo do nível 2, e como já citado, os valores encontrados entre estes níveis podem ocasionalmente causar efeitos adversos para os organismos aquáticos. Isto sugere que a maioria das amostras estão contaminadas com HPAs.

A figura 32 ilustra a concentração média dos HPAs individuais e a composição (número de anéis) por tipo de amostra analisada. Nas amostras de SDR os HPAs dominantes foram os de 3, 4 e 5 anéis, sendo os compostos fluoranteno (FLUH), pireno (PYR), benzo(a)pireno (BaP) e antraceno (ANT) os mais abundantes. Nas amostras de sedimento fluvial, a composição dos HPAs variou de 2 a 6 anéis, ou seja, houve a presença dos 16 compostos. Na amostra da caixa de contenção, não houve a presença de nenhum composto de 3 anéis, também não houve resultado para Benzo(b)fluoranteno (BbF), Dibenzo(a,h)antraceno (DBA) e Benzo(g,h,i)perileno (BgP).

Figura 32 – Concentração de HPAs em SDR, sedimento do rio e caixa de contenção.



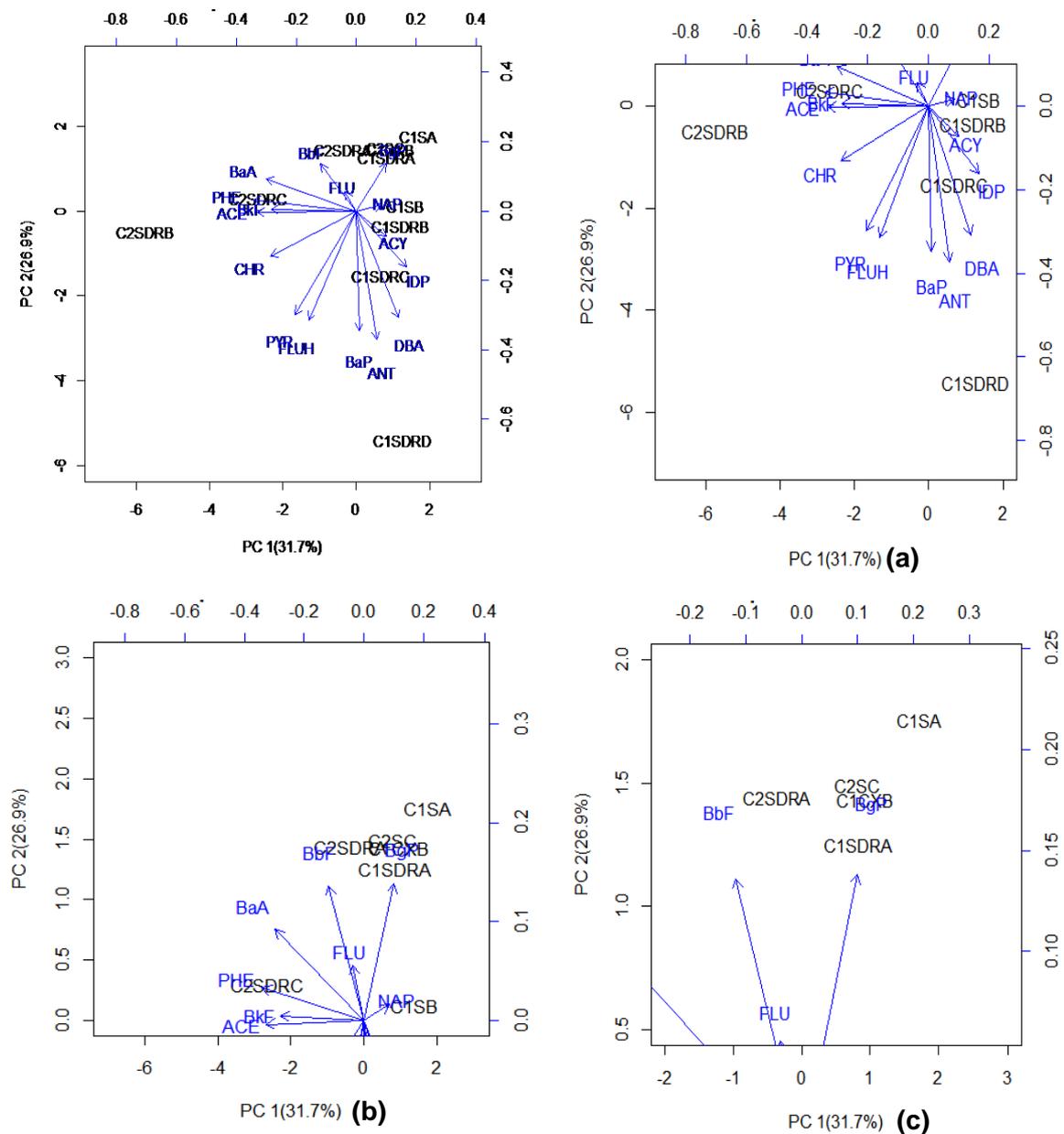
NAP – Naftaleno; ACY – Acenaftileno; ACE – Acenafteno; FLU – Fluoreno; PHE – Fenantreno; ANT – Antraceno; FLUH – Fluoranteno; PYR – Pireno; BaA – Benzo(a)antraceno; CHR – Criseno; BbF – Benzo(b)fluoranteno; BkF – Benzo(k)fluoranteno; BaP - Benzo(a)pireno; IDP – Indeno(1.2.3cd) pireno; DBA - Dibenzo(a,h)antraceno; BgP – Benzo(g,h,i)perileno. Fonte: própria autora, 2018.

5.2.2.1. Análise de Componentes Principais

A análise de componentes principais foi realizada sobre a matriz de dados composta de 16 variáveis e 11 amostras. Os dados passaram previamente por um autoescalamento, procedimento este que consiste numa transformação sobre o conjunto original dos dados de modo que cada variável apresente média zero e variância igual a um. Esta transformação foi realizada uma vez que existia uma grande variabilidade na concentração dos n-alcanos. Às amostras com teor de analito abaixo do limite de detecção do método foi atribuída concentração igual a zero. Dentre as sete componentes principais geradas, as duas primeiras descreveram aproximadamente 58,6% da variância total das concentrações dos HPAs. A primeira componente (CP1) explicou 31,7% da variância total dos dados, enquanto que a segunda (CP2) explicou 26,9%.

O gráfico *biplot* para os escores e pesos (*loadings*) é mostrado na figura 33. Através dele foi avaliada a distribuição dos HPAs para cada ponto de amostragem.

Figura 33 – Gráfico *biplot* para escores e pesos para as duas primeiras componentes (PC1 e PC2) para os HPAs. (a) Escala no intervalo - 4,0 a 2,0 (eixo x) e -7,0 a 0,5 (eixo y); (b) Escala no intervalo - 7,0 a 3,0 (eixo x) e 0,0 a 3,0 (eixo y); (c) Escala no intervalo - 2,0 a 3,0 (eixo x) e 0,5 a 2,0 (eixo y)



A análise dos gráficos *biplot* acima sugere uma discriminação entre as amostras coletadas na primeira campanha amostral (agosto/2017) das amostras coletadas na segunda campanha (dezembro/17), com exceção do ponto C2SC, que ficou agrupado com as amostras da primeira campanha. Esta discriminação ocorreu em função do número de anéis aromáticos dos compostos, pois, ao se avaliar os HPAs distribuídos, observou-se que as amostras da primeira campanha possuíam compostos com 2, 3, 5 e 6 anéis benzênicos, enquanto as amostras da segunda campanha possuíam compostos com 2, 3 e 4 anéis benzênicos. HPAs de 4 e 5 anéis benzênicos estão associados a

motores a gasolina, enquanto para motores a diesel estão relacionados HPAs de 2 e 3 anéis benzênicos, como o naftaleno e o fluoranteno. De um modo geral, mesmo havendo diferença quanto aos anéis benzênicos, pode-se ver que nas duas campanhas amostrais, houve uma mistura de HPAs, provavelmente relacionados a motores a gasolina e diesel.

O agrupamento do ponto C2SC com C1SDRA, C1SA e C1CXB foi devido a variável BgP (Benzo(g,h,i)perileno) (figura 36c) ter apresentado maior concentração nestes pontos. C1SB teve maior influencia do NAP (Naftaleno). C1SDRB teve maior influencia do composto ACY (Acenaftileno), enquanto o ponto C1SDRC esteve aumentado para a variável IDP (Indeno(1,2,3cd) pireno). O ponto C1SDRD teve influencia dos compostos BaP (Benzo(a)pireno) , ANT (Antraceno) e DBA (Dibenzo(a,h)antraceno). O ponto C2SDRA teve maior contribuição das variáveis BbF (Benzo(b)fluoranteno) e FLU (Fluoreno), C2SDRC teve influencia dos compostos PHE (Fenantreno), BaA (Benzo(a)antraceno e BkF (Benzo(k)fluoranteno). Por fim, o ponto C2SDRB teve contribuição das variáveis ACE (Acenafteno) , CHR (Criseno), PYR (Pireno) e FLUH (Fluoranteno).

5.2.2.2. Razões diagnósticas

Para melhor entender as diferenças nos padrões de distribuição dos HPAs, as razões que envolvem os HPA parentais e alquilados de compostos isômeros são utilizadas em grupos, para facilitar a distinção entre as diferentes fontes pirolíticas, e destas em relação às petrogênica. Estas razões apresentam alta estabilidade termodinâmica e são mais adequadas para diferenciar fontes de petróleo e combustão. Assim, foram utilizados neste estudo os índices Benzo(a)antraceno e Criseno ($BaA/(BaA+CHR)$), Antraceno e Fenantreno ($ANT/(ANT+PHE)$), Indeno(1,2,3cd) pireno e Benzo(g,h,i)perileno ($IDP/(IDP+BgP)$) e Fluoranteno e Pireno ($FLUH/(FLUH+PYR)$), cujos resultados estão mostrados na tabela 15.

Tabela 15 – Índices de diagnóstico de HPAs

Amostras	Razão BaA/(BaA+CHR)	Razão ANT/(ANT+PHE)	Razão IDP/(IDP+BgP)	Razão FLUH/(FLUH+PYR)
C1SDRB	0,258	1	1	0,59
C1CXB	0,5	1	1	0,44
C1SDRA	0,396	1	0,5	0,51
C1SA	0,5	1	0,5	0,43
C1SB	0	1	1	0,63
C1SDRC	0	1	1	0,58
C1SDRD	0	1	1	0,55
C2SDRC	0,453	0,195	<LQ	0,56
C2SC	0	0	<LQ	0,56
C2SDRB	0,094	0,199	1	0,50
C2SDRA	0,127	0	<LQ	0,53

C1 – Campanha 1 de amostragem; C1SDRA – Amostra de SDR BR – 101 lado direito; C1SDRB - Amostra de SDR BR – 101 lado esquerdo; C1SA – Sedimento rio Pitimbu na BR – 101; C1CXA – Caixa de contenção lado direito; C1CXB - Caixa de contenção lado esquerdo; C1SDRC - Amostra de SDR BR – 304 lado direito; C1SDRD - Amostra de SDR BR – 304 lado esquerdo; C1SB - Sedimento rio Pitimbu na BR – 304; C2 – Campanha 2 de amostragem; C2SDRA – Amostra de SDR BR – 101; C2SDRB - Amostra de SDR BR – 304; C2SC – Sedimento rio Pitimbu sob a ponte da Av. Prefeito Omar O’Grady; C2CXC – Caixa de contenção na Av. Prefeito Omar O’Grady; C2SDRC - Amostra de SDR da Av. Prefeito Omar O’Grady. LQ – Limite de Quantificação. FLUH – Fluoranteno; PHE – Fenantreno; ANT – Antraceno; PYR – Pireno; BaA – Benzo(a)antraceno; CHR – Criseno; IDP – Indeno(1.2.3cd) pireno; BgP – Benzo(g,h,i)perileno. Fonte: própria autora, 2018.

Considerando as razões estudadas, os quocientes indicaram que os HPAs foram derivados de fontes difusas, ou seja, ocorreu uma mistura de fontes (petrogênica e pirolítica). Assim, na maioria dos pontos estudados, os HPAs tiveram origem pirolítica relacionada tanto à queima de combustíveis fósseis derivados de petróleo (aporte veicular), como da queima de biomassa, lenha e carvão, provavelmente originados de queimadas da vegetação em torno das rodovias estudadas. Em relação ao aporte relacionado a fontes petrogênicas provavelmente foi oriundo de vazamentos de combustíveis, óleo e desgaste de pneus.

Uma exceção foi observada para os pontos C1SDRA, C1SDRB, C1CXB e C1SA (BR – 101), pois todas as razões sugeriram aporte de HPAs oriundo somente de fonte pirolítica, tanto relacionada à queima de combustíveis fósseis derivados de petróleo quanto da queima de biomassa, lenha e carvão.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo apontaram concentrações de metais mais altas no SDR e caixas de contenção quando comparadas com o sedimento do leito do rio Pitimbu. A análise de correlação de Pearson demonstrou uma boa correlação envolvendo os metais, o que sugere que estes compostos têm origem similar de fontes. A análise de PCA mostrou que a concentração dos metais estava mais alta na segunda campanha de amostragem.

Para os n-alcenos, houve diferença nas distribuições das cadeias carbônicas entre as duas campanhas de amostragem. Através do IPC, verificou-se que todas as amostras receberam contribuições de n-alcenos originados de fontes petrogênicas em maior proporção quando comparadas com as fontes biogênicas.

Com relação aos HPAs, a maioria das amostras apresentou concentração entre os níveis 1 e 2 estabelecidos na Resolução CONAMA 454/12, sendo os valores encontrados entre estes níveis capazes de, eventualmente, ocasionar efeitos adversos para os organismos aquáticos. Além disso, houve a presença de HPAs considerados carcinogênicos na maioria das amostras. Os índices baseados nas razões das concentrações de HPAs sugerem que estes compostos têm origem de fontes difusas, ou seja, ocorreu uma mistura de fontes petrogênica e pirolítica.

Os resultados demonstram que o SDR pode produzir impactos para o rio Pitimbu, não somente nos locais de interceptação pelas rodovias, mas em toda a sua extensão, em função do transporte para jusante dos sedimentos que entram no sistema fluvial, afetando a qualidade da água e a biota. Diante disto, é necessário que haja um manejo integrado em nível de bacia hidrográfica, objetivando a utilização sustentável deste manancial. Como medidas de controle e proteção para este manancial, sugere-se um plano que vise a minimização da carga poluente associada ao SDR. Neste plano podem estar ações de limpeza dos dispositivos de contenção do sedimento e do pavimento rodoviário.

Para estudos futuros sugere-se uma avaliação concomitante do sedimento fluvial, do SDR e da água do rio Pitimbu, além de estudos toxicológicos com amostras de SDR. Sugere-se também avaliar, em toda a extensão do rio, se as macrófitas são capazes de realizar a fitorremediação.

REFERENCIAS

AATMEEYATA; SHARMA, Mukesh. Polycyclic aromatic hydrocarbons, elemental and organic carbon emissions from tire-wear. *Science of The Total Environment*, [s.l.], v. 408, n. 20, p.4563-4568, set. 2010. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.011>.

ALMEIDA, Gleby Aparecida de. Identificação de poluentes orgânicos na represa Billings-São Paulo. Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental. 2003.

ALVES *et al.* Chemical profiling of PM₁₀ from urban road dust. *Science of The Total Environment* Volume 634, 1 September 2018, Pages 41-51.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.338>

AMATO, Fulvio *et al.* Short-term variability of mineral dust, metals and carbon emission from road dust resuspension. *Atmospheric Environment*, [s.l.], v. 74, p.134-140, 18 mar. 2013. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.03.037>.

APEAGYEI *et al.* Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient in Massachusetts. *Atmospheric Environment* 45 (2011) 2310 – 2323.
doi:10.1016/j.atmosenv.2010.11.015

APHA. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater; Method 3111B - Direct Air-Acetylene Flame Method. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 22nd Ed.: Washington, DC, 2012.

APHA. Standard Methods for The Examination of Water And Wastewater; Method 3111D - Direct Nitrous Oxide-Acetylene Flame Method. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 22nd Ed.: Washington, DC, 2012.

APHA. Standard Methods for The Examination of Water And Wastewater; Method 3113B - Metals By Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 22nd Ed.: Washington, DC, 2012.

ARAÚJO, Jane Azevedo de; SOUZA, Raquel Franco de. Aporte antropogênico de metais pesados em sedimentos de corrente de áreas de lixão, urbanizadas e agrícola, em Parelhas-RN, região semiárida do Brasil. *Geografia (londrina)*, [s.l.], v. 21, n. 3, p.5-22, set/dez. 2012.

ARYAL, R. K.; DUONG, T. T. T.; LEE, Byeong-kyu; HOSSAIN, M.B; KANDEL, D.; KAMRUZZAMAN, M.; BEECHAM, S.; CHONG, M.N. Organic matter composition variability in road sediment and its role in binding heavy metals. *Sustainable Environment Research*. [s.l.], v. 24, n. 2, p. 81-91. mar. 2014.

ARYAL, R., VIGNESWARAN, S., KANDASAMY, J., NAIDU, R. Urban stormwater quality and treatment. *Korean Journal of Chemical Engineering*, [s.l.], v. 27, n. 5, p.1343-1359, set. 2010. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11814-010-0387-0>.

BAEKKEN, T. 1993: Environmental effects of asphalt and tyre wear by road traffic. *Nordisk Seminar-og Arbejdsrapporter 1993/628*, Copenhagen, Denmark 1993 (In Norwegian) (cited in Lindgren 1996)

BARREIRO, María del Pilar Romero; CASTAÑEDA, Rubén Dario Pinilla; MEJÍA, Carlos Alfonso Zafra. Evaluación temporal de la concentración de metales pesados asociada con el sedimento vial: Fontibón-Barrios Unidos (Bogotá D.C., Colombia). *Ingeniería y Universidad*, [s.l.], v. 19, n. 2, p.315-333, 30 jul. 2015. Editorial Pontificia Universidad Javeriana. <http://dx.doi.org/10.11144/javeriana.iyu19-2.etcn>.

BIAN, B.; ZHU, W. Particle size distribution and pollutants in road-deposited sediments in different areas of Zhenjiang, China. *Environ Geochem Health* (2009) 31: 511. <https://doi-org.ez18.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10653-008-9203-8>

BIRCH, Gavin. Contaminated soil and sediments in a highly developed catchment-estuary system (Sydney estuary, Australia): An innovative stormwater remediation strategy. *Journal of Soils and Sediments*. 11. 194-208. (2011). [10.1007/s11368-010-0304-5](http://dx.doi.org/10.1007/s11368-010-0304-5).

BROSKA *et al.* Chumbo em solos às margens de estradas na região metropolitana de Curitiba. *Revista Acadêmica: Ciência Animal*. v. 8, n. 1 (2010). DOI: <http://dx.doi.org/10.7213/cienciaanimal.v8i1.10424>

BROWN *et al.* Characterization of organic aerosol in Big Bend National Park, Texas. *Atmospheric Environment*, December 2002, Vol.36(38), pp.5807-5818

BIAN, Bo; LIN, Cheng; WU, Hai Suo. Contamination and risk assessment of metals in road-deposited sediments in a medium-sized city of China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, [s.l.], v. 112, p.87-95, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.030>.

CASTRO *et al.* Aplicação de índices de diagnóstico de hidrocarbonetos alifáticos na avaliação de impacto ambiental em um dos principais afluentes da margem direita do rio Amazonas. DOI: [10.5151/chemeng-cobeqic2015-209-32827-250087](https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2015-209-32827-250087).

CHANG, Shih-hsien et al. Comparison of Source Identification of Metals in Road-Dust and Soil. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, [s.l.], v. 18, n. 5, p.669-683, 12 ago. 2009.

CHARLESWORTH *et al.* A comparative study of heavy metal concentration and distribution in deposited street dusts in a large and a small urban area: Birmingham and Coventry, West Midlands, UK. *J Environment International* 2003; 29:563-573.

CHRISTOFORIDIS, A; STAMATIS, N. Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece. *Geoderma*, 151: 257-263. 2009.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 454, de 01 de novembro de 2012. Ministério do Meio Ambiente.

DJUKIĆ *et al.* Further insight into the mechanism of heavy metals partitioning in stormwater runoff. Journal of Environmental Management. Volume 168, 1, March 2016, Pages 104-110. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.11.035>

DOTTO, C. Acumulação e Balanço de Sedimentos em Superfícies Asfálticas em Área Urbana de Santa Maria – RS. Santa Maria, RS: UFSM. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, 2006.

DONG, Trang T.T.; LEE, Byeong-kyu. Characteristics, toxicity, and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Ulsan, Korea. *Chemosphere*, [s.l.], v. 74, n. 9, p.1245-1253, mar. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.035>.

DUONG, Trang T.T.; LEE, Byeong-kyu. Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics. *Journal of Environmental Management*, [s.l.], v. 92, n. 3, p.554-562, mar. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.010>.

FAIZ, Yasir *et al.* Road dust pollution of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn along Islamabad Expressway, Pakistan. *Microchemical Journal*, [s.l.], v. 92, n. 2, p.186-192, jul. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2009.03.009>.

FERRON, Mariana Maleronka. Intoxicação ambiental por chumbo em crianças de uma vila de Porto Alegre e avaliação ambiental preliminar das possíveis fontes de contaminação / São Paulo, 2010. Dissertação (mestrado)--Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo.

FERREIRA, V. R.; GOUVEIA, C. D.; SILVA, C. A.; FERNANDES, A. N.; GRASSI, M. T. Optimization of an Analytical Protocol for the Extraction, Fractionation and Determination of Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons in Sediments. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. v. 23, n. 8, p. 1460–1468, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532012005000010>.

FUJIWARA, F.; REBAGLIATI, R. J.; DAWIDOWSKI, L.; GÓMEZ, D.; POLLA, G.; PEREYRA, V. & SMICHOWSKI, P. Spatial and chemical patterns of size fractionated road dust collected in a megacity. *Atmospheric Environment*, 45: 1497-1505, 2011.

GUNAWARDANA *et al.* Source characterisation of road dust based on chemical and mineralogical composition. *Chemosphere* 87, 163-170. 2012.

GUNAWARDANA *et al.* Atmospheric deposition as a source of heavy metals in urban stormwater. Atmospheric Environment. Volume 68, April 2013, Pages 235-242.

GUNAWARDANA, C; EGODAWATTA, P; GOONETILLEKE, A. Role of particle size and composition in metal adsorption by solids deposited on urban road surfaces. *Enviro Pollut* 184:44–53. (2014)

GUPTA, S., GADI, R., MANDAL, T. *et al.* Seasonal variations and source profile of *n*-alkanes in particulate matter (PM₁₀) at a heavy traffic site, Delhi. *Environ Monit Assess* (2017) 189: 43. <https://doi-org.ez18.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10661-016-5756-7>.

HASSANIEN, MA; ABDEL-LATIFF, N.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in road dust over Greater Cairo, Egypt. *Journal Hazardous Materials*, 151: 247-254. 2008.

HJORTENKRANS et al. Metal Emissions from Brake Linings and Tires: Case Studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41 (15), pp 5224–5230. DOI: 10.1021/es070198

HUR *et al.* Seasonal patterns of heavy metal deposition to the snow on Lambert Glacier basin, East Antarctica. *Atmospheric Environment*, [s.l.], v. 41, n. 38, p.8567-8578, dez. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.07.012>.

JORDANOVA *et al.* Magnetism of outdoor and indoor settled dust and its utilization as a tool for revealing the effect of elevated particulate air pollution on cardiovascular mortality. *Geochem. Geophys. Geosys.*, 13 (2012), p. Q08Z49, [10.1029/2012GC004160](https://doi.org/10.1029/2012GC004160).

JOSHI, Umid Man; VIJAYARAGHAVAN, Kuppusamy; BALASUBRAMANIAN, Rajasekhar. Elemental composition of urban street dusts and their dissolution characteristics in various aqueous media. *Chemosphere*, [s.l.], v. 77, n. 4, p.526-533, out. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.043>.

KADIOGLU, Y.K.; ÜSTÜNDAG, Z.; SOLAK, A.; KARABIYIKOGLU, G. Sources of environmental pollution in Ankara (Turkey): Geochemistry and traffic effects-PEDXRF applications. *Spectros Lett*, 43: 247–257. 2010.

KAMANI *et al.* Study of trace elements in wet atmospheric precipitation in Tehran, Iran *Environ Monit Assess* (2014) 186: 5059.
<https://doi-org.ez18.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10661-014-3759-9>

KAMANI *et al.* Heavy Metal Contamination in Street Dusts with Various Land Uses in Zahedan, Iran. *Bull Environ Contam Toxicol* (2015) 94: 382.
<https://doi.org/10.1007/s00128-014-1453-9>

KENNEDY, Paul. The Effects of Road Transport on Freshwater and Marine Ecosystem. Report prepared for New Zealand Ministry of Transport by Fuels and Energy Ltd and Kingett Mitchell Ltd. June 1999, Updated October 2003.

KREIDER *et al.* Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies. *Science of The Total Environment*. Volume 408, Issue 3, 1 January 2010, Pages 652-659
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.10.016>

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Espectrometria de absorção atômica. Parte 1. Fundamentos e atomização com chama, 2004. 40p.

LANZERSTORFER, Christof. Heavy metals in the finest size fractions of road-deposited sediments. *Environmental Pollution*. Volume 239, August 2018, Pages 522-531.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.063>

LIANG, R. et al. Anaerobic Biodegradation of Alternative Fuels and Associated Biocorrosion of Carbon Steel in Marine Environments. *Environmental science & technology*, v. 50, n. 9, p. 4844, 05 2016.

LI, Haiyan; SHI, Anbang; ZHANG, Xiaoran. Particle size distribution and characteristics of heavy metals in road-deposited sediments from Beijing Olympic Park. *Journal of Environmental Sciences*, [s.l.], v. 32, p.228-237, jun. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2014.11.014>.

LI *et al.* Distribution of metals in urban dusts of Hefei and health risk assessment. *Chin. J. Environ. Sci.* 2011, 32, 2661–2668

LIU *et al.* Pollution and health risk of potentially toxic metals in urban road dust in Nanjing, a mega-city of China. *Science of the Total Environment* 476–477 (2014) 522–531. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.055>.

LOGANATHAN, Paripurnanda; VIGNESWARAN, Saravanamuthu; KANDASAMY, Jaya. Road-Deposited Sediment Pollutants: A Critical Review of their Characteristics, Source Apportionment, and Management. *Critical Reviews in Environmental Science And Technology*, [s.l.], v. 43, n. 13, p.1315-1348, jan. 2013. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2011.644222>.

LOPES, Alcinei Pereira. Estudo de hidrocarbonetos e metais em sedimentos de fundo do rio Negro na orla urbana de Manaus. 97 f.: Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Amazonas, 2010.

MA *et al.* Atmospheric concentrations, sources and gas-particle partitioning of PAHs in Beijing after the 29th Olympic Games, *Environ. Pollution*, 159, 1794-1801, 2011.

MIGUEL *et al.* Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain). *Chemosphere*, [s.l.], v. 66, n. 3, p.505-513, jan. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.065>.

MIRACEMA-NUODEX. Disponível em <http://www.miracema-nuodex.com.br/produtos_lali.php?cat_prod=Agente_antidesgaste>. Acesso em 30 de maio de 2018.

MIZUKAWA *et al.* Distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos estuarinos. *RBRH* vol. 20 n.4 Porto Alegre out./dez. 2015 p. 1019 – 1028.

MOHAMMED, *et al.* Enrichment, inter-relationship, and fractionation of heavy metals in road-deposited sediments of Sydney, Australia. *Soil Research*, [s.l.], v. 50, n. 3, p.229-238, 2012. CSIRO Publishing. <http://dx.doi.org/10.1071/sr12010>.

MONCRIEFF, I.; KENNEDY, P. 2002: Road transport effects on aquatic ecosystems issues and context for policy development. Report prepared for New Zealand Ministry of Transport by Fuels and Energy Ltd and Kingett Mitchell Ltd. December 2002, Updated June 2004.

MORAES *et al.* Utilização de diferentes critérios para avaliação do potencial de biodisponibilidade de metais pesados em sedimentos de fundo do alto Tietê (São Paulo). *Revista Brasileira de Geociências Arquivo digital disponível on-line no site www.sbgeo.org.br.* 41(3): 463-471, setembro de 2011.

MOSTAFA, A.R. *et al.* Source characterization and the environmental impact of urban street dusts from Egypt based on hydrocarbon distributions. *Fuel*, [s.l.], v. 88, n. 1, p.95-104, jan. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.08.006>.

MULLER, G. Heavy metals in the sediment of the Rhine – Changes seity. 1971. *Umsch Wiss Tech.* v. 79, p. 778-783. 1979.

MURAKAMI *et al.* Multiple evaluations of the removal of pollutants in road runoff by soil infiltration. *Water Research*, [s.l.], v. 42, n. 10-11, p.2745-2755, maio 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.02.004>.

NGUYEN, Thuy Chung. Pollutants in road-deposited sediments: characteristics, mobility, bioavailability and remediation. 2016. 298 f. Tese (Doutorado) - School of Civil and Environmental Engineering, Faculty of Engineering & Information Technology, University of Technology Sydney., New South Wales, Austrália, 2016.

NGUYEN *et al.* Trace elements in road-deposited and waterbed sediments in Kogarah Bay, Sydney: enrichment, sources and fractionation. *Soil Research* 53, 401-411. (2015) <https://doi.org/10.1071/SR14163>

OLIVEIRA, Andrea Saraiva de. Uso e ocupação do solo e a concentração de metais pesados no sedimento e na água: bacia do rio Pitimbu. 2012. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Sanitária, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

OMAR *et al.* Levels and distributions of organic source tracers in air and roadside dust particles of Kuala Lumpur, Malaysia. *Environ Geol* (2007) 52:1485–1500. DOI 10.1007/s00254-006-0593-6

PAL, S.K.; WALLIS, S.G.; ARTHUR, S. Assessment of heavy metals emission from traffic on road surfaces. *cent.eur.j.chem.* (2011) 9: 314. <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0005-y>.

PAL, *et al.* Emission patterns of traffic-related metals and associated contamination in road deposited sediment. *Int. J. of Global Environmental Issues*, 2012 Vol.12, No.2/3/4, pp.229 – 241. DOI: 10.1504/IJGENVI.2012.049381

PEREIRA, E.; BASTISTA NETO, J.A.; SMITH, B.J.; MCALLISTER, J.J. The contribution of heavy metal pollution derived from highway runoff to Guanabara Bay sediments; Rio de Janeiro, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, Rio de Janeiro, v. 79, n. 4, p.739-750, 30 jul. 2007.

PETERSSON, Liselott. Traffic-Related Metals in Soil and Sediment in Mauritius. Department of Earth Sciences, Air and Water Science, Uppsala University. UPTEC W05 041, ISSN 1401-5765 Printed at the Department of Earth Sciences, Geotryckeriet, Uppsala University, Uppsala, Sweden 2005.

POGGIO, Laura et al. Introducing a method of human health risk evaluation for planning and soil quality management of heavy metal-polluted soils—An example from Grugliasco (Italy). *Landscape and Urban Planning*, [s.l.], v. 88, n. 2-4, p.64-72, dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.landurbplan.2008.08.002>.

POLETO, C.; MARTINEZ, L.L.C. Sedimentos Urbanos: Ambiente e Água. *Holos Environment*, v.11, n.1, 2011

RIGHETTO, Antonio Marozzi; VENÂNCIO, Salatiel da Rocha. Modelagem da ocupação da bacia do rio Pitimbu - RN. Rega: Revista de Gestão de Água da América Latina, [s.l.], v. 13, n. 1, p.69-86, 2016. Semestral.

RIGHETTO, Antonio Marozzi; GOMES, Kaline Muriel e FREITAS, Francisco Rafael Sousa. Poluição difusa nas águas pluviais de uma bacia de drenagem urbana. *Eng. Sanit. Ambient.* [online]. 2017, vol.22, n.6, pp.1109-1120. ISSN 1413-4152. <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522017162357>.

RIOS, Kelly Cristine Rodrigues Constantino. Avaliação ecotoxicológica do sedimento a montante e a jusante da barragem do Ribeirão João Leite – Goiânia/GO. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação Stricto Sensu em Engenharia do Meio Ambiente – PPGEMA, Universidade Federal de Goiás, Escola de Engenharia Civil, 2013.

ROGGE et al. Sources of Fine Organic Aerosol. 3. Road Dust, Tire Debris, and Organometallic Brake Lining Dust: Roads as Sources and Sinks. *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27, 1892-1904.

ROGGE et al. Organic Compounds in Dust from Rural and Urban Paved and Unpaved Roads Taken During the San Joaquin Valley Fugitive Dust Characterization Study. *ENVIRONMENTAL ENGINEERING SCIENCE*, Volume 29, Number 1, 2012. Mary Ann Liebert, Inc. DOI: 10.1089/ees.2010.0124

SAEEDI, Mohsen; LI, Loretta Y.; SALMANZADEH, Mahdiyeh. Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons: Pollution and ecological risk assessment in street dust of Tehran. *Journal of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 227-228, p.9-17, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.047>.

SALO, Hanna; BERISHA, Anna-Kaisa; MÄKINEN, Joni. Seasonal comparison of moss bag technique against vertical snow samples for monitoring atmospheric pollution. *Journal of Environmental Sciences*. Volume 41, March 2016, Pages 128-137 <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.04.021>

SANTANNA, Diego Magalhães Borges; PRODANOFF, Jorge Henrique Alves; MASCARENHA, Flávio Cesar Borba. Monitoramento da carga de sedimentos e das concentrações de cobre, zinco e sólidos voláteis acumulados em vias asfaltadas. In: encontro nacional de engenharia de sedimentos, 11., 2014, João Pessoa. Anais. João Pessoa: ABRH, 2014. p. 1 - 17.

SANTOS, Carolina Mundim De Souza Marques Dos. Caracterização E Avaliação Da Distribuição De Sedimentos E Metais Em Superfícies Urbanas No Município De Goiânia. 2015. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Escola de Engenharia

Civil (EEC), Programa de Pós-Graduação em Engenharia do Meio Ambiente, Goiânia, 2015.

SANTOS, M.D.R. Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais (Cu, Cd, Pb e Zn) em sedimentos do rio Paraibuna, Juiz de Fora, MG. 150f. Tese (doutorado). Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, 2014.

SANTOS, Ewerton. Distribuição espacial de HPA em sedimentos do estuário Piauí-Real. 2015. 148 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2015.

SARAIVA *et al.* Avaliação da qualidade de sedimentos - estudo de caso: sub-bacia do ribeirão espírito santo, afluente do rio São Francisco. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 8, 1995-2002, 2009.

SENGUPTA, Pallav. Environmental and occupational exposure of metals and their role in male reproductive functions. *Drug and Chemical Toxicology*, [s.l.], v. 36, n. 3, p.353-368, 17 out. 2013. Informa Healthcare. <http://dx.doi.org/10.3109/01480545.2012.710631>.

SINGH, Abhay Kumar. Elemental chemistry and geochemical partitioning of heavy metals in road dust from Dhanbad and Bokaro regions, India. *Environmental Earth Sciences*, [s.l.], v. 62, n. 7, p.1447-1459, abril 2011. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-010-0630-3>.

SILVA, Emanuelle Pereira Da. Acúmulo e carreamento de metais pesados e sólidos em superfícies asfálticas. 2014. 111 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Escola de Engenharia Civil (EEC), Programa de Pós-Graduação em Engenharia do Meio Ambiente, Goiânia, 2014.

SHABBAJ *et al.* Risk Assessment and Implication of Human Exposure to Road Dust Heavy Metals in Jeddah, Saudi Arabia. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, Vol.15(1)

SOLTANI, N.; KESHAVARZI, B.; MOORE, F.; TAVAKOL, T.; LAHIJANZADEH, A. R.; JAAFARZADEH, N. & KERMANI, M. Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran. *Science of the Total Environment*, 505: 712–723, 2015.

SUTHERLAND, R.; TOLOSA, C. Multi-element analysis of road-deposited sediment in na urban drainage basin, Honolulu, Hawaii. *Environmental pollution*, 110: 483-495. (2000).

SUTHERLAND, R. Lead in grain size fractions of road-deposited sediment. *Environmental Pollution*. Volume 121, Issue 2, February 2003, Pages 229-237.

SUTHERLAND *et al.* Road-deposited sediments in an urban environment: A first look at sequentially extracted element loads in grain size fractions. *Journal of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 225-226, p.54-62, jul. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.066>.

STEFENS, J.L., 2006. Caracterização Molecular de Compostos Biogênicos e Antropogênicos em Sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

STRAFFELINI et al. Present knowledge and perspectives on the role of copper in brake materials and related environmental issues: A critical assessment. Environmental Pollution. Volume 207, December 2015, Pages 211-219. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.09.024>.

TAKADA, Hideshige; ONDA, Tomoko; OGURA, Norio. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography. *Environmental Science & Technology*, [s.l.], v. 24, n. 8, p.1179-1186, ago. 1990. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es00078a005>.

TAYLOR, Kevin G. Soil Erosion and Sediment Redistribution in River Catchments: Measurement, Modelling and Management. *Journal of Soils and Sediments*, 2007, Vol.7(1), pp.59-59.

TAYLOR, Kevin G.; OWENS, Philip N. Sediments in urban river basins: a review of sediment–contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities. *Journal of Soils and Sediments*, [s.l.], v. 9, n. 4, p.281-303, 2 jul. 2009. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-009-0103-z>.

THORPE, A.; HARRISON, R. M. 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Sci Total Environ*, 400: 270–282.

TOBISZEWSKI M.; NAMIEŚNIK J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*. 162:110–119, 2012.

TONG, Susanna T.Y.; LAM, Kin Che. Home sweet home? A case study of household dust contamination in Hong Kong. *Science of The Total Environment*, [s.l.], v. 256, n. 2-3, p.115-123, jul. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0048-9697\(00\)00471-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0048-9697(00)00471-x).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA 3051A**: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. [s.l.]: EPA, 2007. 30 p. Disponível em: <<https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3051a-microwave-assisted-acid-digestion-sediments-sludges-soils-and-oils>>. Acesso em: 20 abr. 2017.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA 3540C**: Soxhlet Extraction. [s.l.]: EPA, 1996. 8 p. Disponível em: <<https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3540c-soxhlet-extraction>>. Acesso em: 20 abr. 2017.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA 3630C**: Silica Gel Cleanup. [s.l.]: EPA, 1996. 15 p. Disponível em: <<https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3630c-silica-gel-cleanup>>. Acesso em: 20 maio 2017.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA 8270D (SW-846)**: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS). [s.l.]: EPA, 1998. 62 p. Disponível em: <<https://www.epa.gov/homeland-security-research/epa-method-8270d-sw-846-semivolatile-organic-compounds-gas>>. Acesso em: 20 abr. 2017.

VALOTTO *et al.* Characterization and preliminary risk assessment of road dust collected in Venice airport (Italy). The address for the corresponding author was captured as affiliation for all authors. Please check if appropriate. *Gexplo* (2017).

Doi:10.1016/j.gexplo.2018.03.005

VALLS, M. e LORENZO, V. Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for remediation of heavy metal pollution. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 26, p. 327-338, 2002.

VINHAL-FREITAS, I.C.; MALDONADO, A.C.D.; ALVARENGA, C.B.; CAMARGO, R.; WENDLING, B. (2010). Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficientes de isotermas de Freundlich e Langmuir. *Agropecuária Técnica*, v. 31, n. 2, p. 153-163.

WANG, Wei et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban surface dust of Guangzhou, China: Status, sources and human health risk assessment. *Science of The Total Environment*, [s.l.], v. 409, n. 21, p.4519-4527, out. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.030>.

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

WEI, Binggan; YANG, Linsheng. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal*, [s.l.], v. 94, n. 2, p.99-107, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2009.09.014>.

WHO. World Health Organization. Air Quality Guidelines Global Update 2005, E90038. Copenhagen, Denmark, 2006. 496 p.

WU, Y.; ZHANG, J.; MI, T.; LI, B. Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea. *Marine Chemistry*, V. 76, p. 1– 15, 2001.

WU, S.P. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in dustfall in Tianjin, China. *Sci. Total Environ.*, 345 (2005), pp. 115-126.

YADAV, S., & SATSANGI, P. G. Characterization of particulate matter and its related metal toxicity in an urban location in South West India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 7365–7379. (2013).

YILDIRIM, G.; TOKALIOĞLU, S. Heavy metal speciation in various grain sizes of industrially contaminated street dust using multivariate statistical analysis. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 124(2016)369–376. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.11.006>

YONGMING, H et al. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *Science of The Total Environment*, [s.l.], v. 355, n. 1-3, p.176-186, 15 fev. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.02.02>.

YU, J., XU, L., GAO, Y. *et al.* Influence of material composition on zinc, chromium and lead pollution of road-deposited sediments. *Environ Earth Sci* (2015) 73: 7631. <https://doi-org.ez18.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s12665-014-3932-z>

YUEN, J.Q., OLIN, P.H., LIM, H.S., BENNER, S.G., SUTHERLAND, R.A., ZIEGLER, A.D. Accumulation of potentially toxic elements in road deposited sediments in residential and

light industrial neighborhoods of Singapore. *Journal of Environmental Management* 101: 151-163. (2012-06-30). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.11.017>.

YUNKER M.B.; MACDONALD R.W. Petroleum biomarker sources in suspended particulate matter and sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. *Organic Geochemistry*. 34(11):1525–1541, 2003.

YUNKER M.B.; MACDONALD R.W.; VINGARZAN R.; MITCHELL R.H.; GOYETTE D.; SYLVESTRE S. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*. 33(4):489–515, 2002.

XU, et al. Characteristics of fine particulate non-polar organic compounds in Guangzhou during the 16th Asian Games: Effectiveness of air pollution controls, *Atmos. Environ.*, 76, 94-101, 2013.

ZANELLO, SONIA. Metais e HPAs em matrizes ambientais ao longo do trecho rodoviário entre Curitiba e Ponta Grossa – PR. Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. (128 p.). Março, 2016.

ZHANG, Jin; HUA, Pei; KREBS, Peter. The build-up dynamic and chemical fractionation of Cu, Zn and Cd in road-deposited sediment. *Science of The Total Environment*, [s.l.], v. 532, p.723-732, 25 jun. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.074>. (a)

ZHANG, Jin; WANG, Jing; HUA, Pei. The qualitative and quantitative source apportionments of polycyclic aromatic hydrocarbons in size dependent road deposited sediment. *Science of The Total Environment*, [s.l.], v. 505, p.90-101, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.091>.(b)

ZHAO, B., et al. Characterization of heavy metal desorption from road-deposited sediment under acid rain scenarios, *J. Environ. Sci.* Volume 51, January 2017, Pages 284-293 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.05.032>

ZHAO, Y. et al. Non-polar organic compounds in marine aerosol over the northern South China Sea: Influence of continental outflow. *Chemosphere*, 153, 332, 2016.

ZHAO, Hongtao et al. Grain size distribution of road-deposited sediment and its contribution to heavy metal pollution in urban runoff in Beijing, China. *Journal of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 183, n. 1-3, p.203-210, 31 jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.012>.

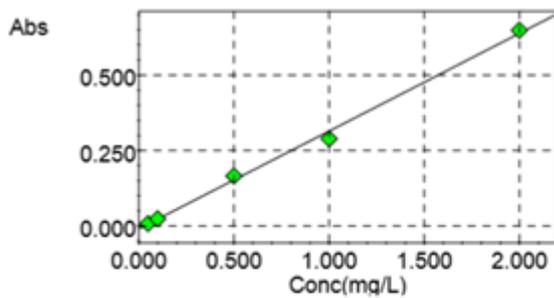
ZHONG, Lifeng et al. Platinum-group and other traffic-related heavy metal contamination in road sediment, Guangzhou, China. *Journal Of Soils And Sediments*, [s.l.], v. 12, n. 6, p. 942-951. abr. 2012. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-012-0527-8>.

APÊNDICE A – RESULTADOS ANALÍTICOS PARA METAIS

Analito (mg Kg⁻¹)	Cd	Cu	Mn	Zn	Fe	Pb	Cr
C1SDRA	<LQ	<LQ	13,64	<LQ	7224,82	49,68	<LQ
C1SDRB	4,84	41,66	55,22	69,75	14680,30	52,32	<LQ
C1CXA	<LQ	<LQ	10,42	<LQ	2637,31	<LQ	<LQ
C1CXB	5,10	<LQ	<LQ	<LQ	3406,78	<LQ	<LQ
C1SA	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3284,13	<LQ	<LQ
C1SDRC	<LQ	27,91	49,83	37,87	11657,36	<LQ	<LQ
C1SDRD	<LQ	71,90	86,28	129,42	16408,39	58,37	19,45
C1SB	<LQ	<LQ	9,93	<LQ	4526,99	<LQ	<LQ
C2SDRA	<LQ	26,97	40,45	31,79	23810,44	56,83	33,71
C2SDRB	<LQ	108,42	82,79	149,81	13630,99	60,12	27,59
C2SDRC	<LQ	104,52	70,99	75,92	18814,83	76,91	24,65
C2SC	<LQ	<LQ	15,70	<LQ	2679,51	<LQ	<LQ
C2CXC	<LQ	59,69	49,74	95,5	12091,13	119,38	21,88

APÊNDICE B – CURVAS ANALÍTICAS PARA QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS

CÁDMIO (Cd)

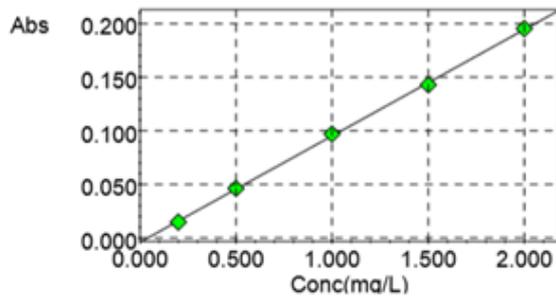


Conc (mg/L)	Abs
0.0500	0.0080
0.1000	0.0238
0.5000	0.1657
1.0000	0.2884
2.0000	0.6484

$$\text{Abs} = 0.3244\text{Conc} - 0.01$$

$$r = 0.9983$$

COBRE (Cu)

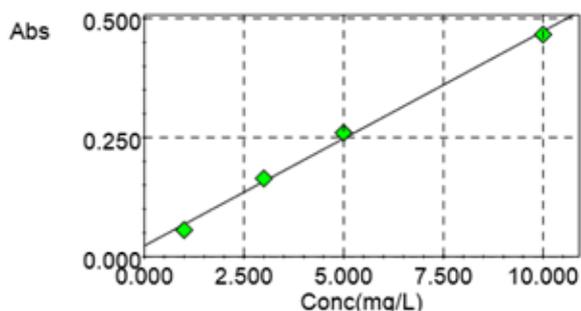


Conc (mg/L)	Abs
0.2000	0.0148
0.5000	0.0462
1.0000	0.0968
1.5000	0.1426
2.0000	0.1951

$$\text{Abs} = 0.0993\text{Conc} - 0.0041$$

$$r = 0.9998$$

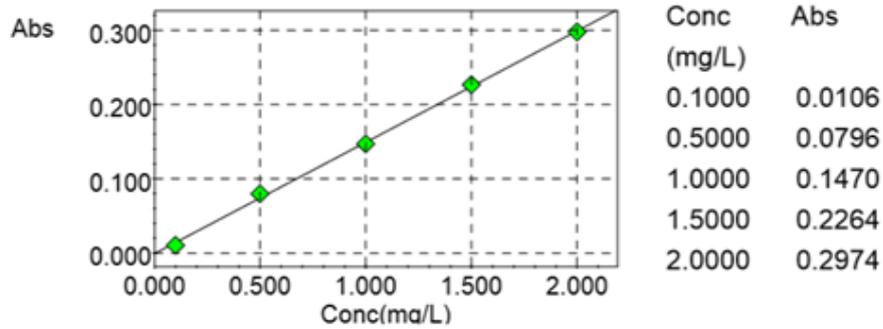
FERRO (Fe)



Conc (mg/L)	Abs
1.0000	0.0560
3.0000	0.1641
5.0000	0.2600
10.0000	0.4666

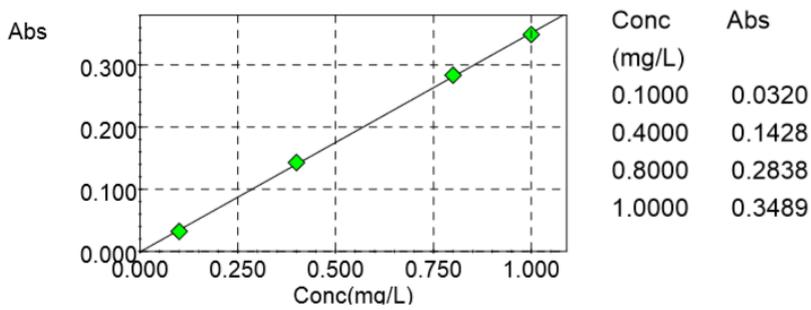
$$\text{Abs} = 0.0451\text{Conc} + 0.0225$$

$$r = 0.9980$$

MANGANÊS (Mn)

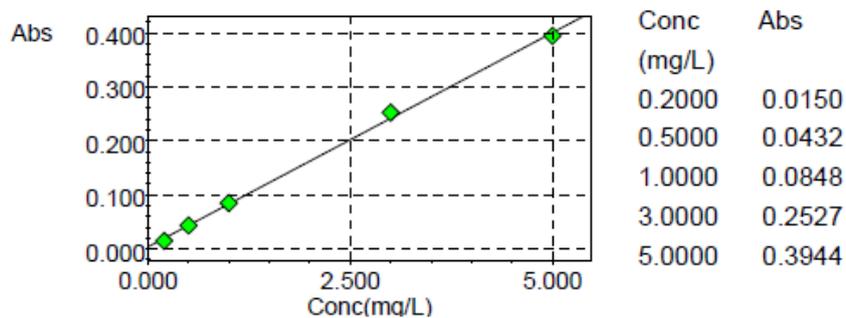
$$\text{Abs} = 0.1499\text{Conc} + -0.0007$$

$$r = 0.9995$$

ZINCO (Zn)

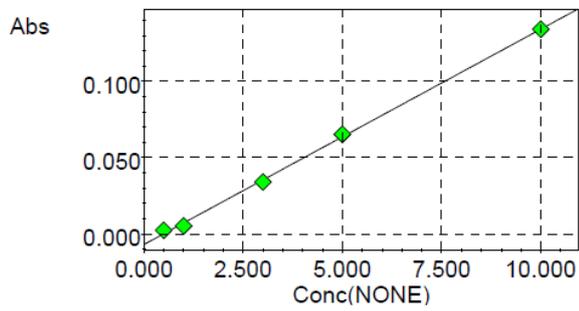
$$\text{Abs} = 0.353\text{Conc} + -0.001$$

$$r = 0.9998$$

CROMO (Cr)

$$\text{Abs} = 0.0793\text{Conc} + 0.0041$$

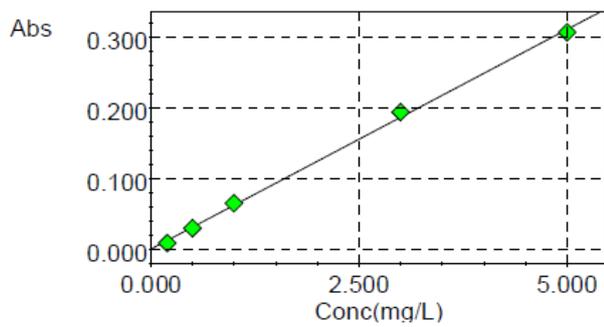
$$r = 0.9991$$

CHUMBO (Pb)

Conc (NONE)	Abs
0.5000	0.0025
1.0000	0.0052
3.0000	0.0340
5.0000	0.0652
10.0000	0.1341

$$\text{Abs} = 0.0141 \text{Conc} + 0.0068$$

$$r = 0.9994$$

NÍQUEL

Conc (mg/L)	Abs
0.2000	0.0097
0.5000	0.0307
1.0000	0.0658
3.0000	0.1945
5.0000	0.3070

$$\text{Abs} = 0.0621 \text{Conc} + 0.0011$$

$$r = 0.9993$$

APÊNDICE C – RESULTADOS ANALÍTICOS PARA OS N-ALCANOS

(Continua)

Analitos (mg Kg ⁻¹)	C1SDRB	C1CXB	C1SDRA	C1SA	C1SB	C1SDRC	C1SDRD	C2SDRC	C2SC	C2SDRB	C2SDRA
C8	0,26	0,29	0,24	0,23	0,28	0,24	0,21	<LQ	0,00	<LQ	<LQ
C9	0,00	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,00	<LQ	<LQ
C10	0,00	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,00	<LQ	<LQ
C11	0,00	0,45	<LQ	0,33	<LQ	0,47	0,47	0,14	0,19	0,14	0,13
C12	1,05	0,63	0,67	0,48	0,92	0,65	0,70	0,12	0,15	0,21	<LQ
C13	0,40	0,24	0,25	0,20	0,34	0,23	0,32	<LQ	0,00	0,14	<LQ
C14	0,50	0,32	0,36	0,41	0,53	0,34	0,58	<LQ	0,00	0,20	<LQ
C15	0,00	0,00	<LQ	<LQ	<LQ	0,17	0,19	<LQ	0,00	<LQ	<LQ
C16	2,75	0,00	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,12	2,75	3,29	2,70	2,73
C17	0,00	0,00	0,51	0,27	0,21	2,69	4,44	<LQ	0,00	<LQ	<LQ
Pristano	0,17	0,00	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,50	0,00	3,86	0,24
C18	0,14	0,00	0,16	<LQ	<LQ	0,25	0,14	<LQ	0,00	<LQ	0,21
Fitano	0,14	0,00	0,12	<LQ	<LQ	0,21	<LQ	0,17	0,00	<LQ	0,15
C19	0,16	0,24	0,22	0,45	<LQ	0,37	<LQ	<LQ	0,02	2,19	0,30
C20	0,25	0,00	0,33	<LQ	0,18	0,60	0,16	0,25	0,15	0,21	0,39
C21	0,43	0,22	0,47	<LQ	<LQ	0,84	0,26	0,29	0,18	0,28	0,44
C22	0,64	0,33	0,49	<LQ	<LQ	1,06	0,36	0,39	0,31	0,40	0,48
C23	0,88	0,43	0,55	<LQ	<LQ	1,29	0,53	<LQ	0,00	2,73	0,49
C24	1,14	0,48	0,52	0,13	0,19	1,47	0,67	0,56	0,59	0,63	0,45
C25	1,56	0,72	<LQ	0,22	<LQ	<LQ	0,83	0,80	0,68	0,94	0,80
C26	1,62	0,68	0,92	0,27	0,48	2,68	1,35	1,29	1,09	2,07	0,72
C27	2,30	1,09	1,64	0,51	0,95	3,60	2,06	0,86	0,75	1,21	1,27
C28	1,84	0,51	1,03	0,22	0,51	2,78	1,65	1,44	0,78	2,48	0,78
C29	2,69	1,14	1,76	0,58	1,99	4,02	0,45	0,23	0,11	1,96	1,26
C30	1,93	0,43	1,16	0,20	0,40	2,72	1,68	1,97	1,54	2,50	1,03

APÊNDICE C – RESULTADOS ANALÍTICOS PARA OS N-ALCANOS

(Conclusão)

Analito (mg Kg ⁻¹)	C1SDRB	C1CXB	C1SDRA	C1SA	C1SB	C1SDRC	C1SDRD	C2SDRC	C2SC	C2SDRB	C2SDRA
C31	3,16	1,75	2,10	0,90	2,50	4,78	0,39	0,54	0,30	0,85	1,69
C32	1,87	0,46	1,13	0,18	0,32	2,00	1,55	0,96	0,55	1,45	0,60
C33	2,42	0,98	1,68	0,45	1,21	3,07	2,94	0,35	0,18	0,61	0,84
C34	1,64	0,39	0,81	<LQ	0,24	1,56	1,29	0,35	0,05	0,60	<LQ
C35	2,00	0,35	0,84	<LQ	0,31	1,54	1,36	<LQ	<LQ	<LQ	0,60
C36	1,59	0,22	<LQ	<LQ	<LQ	0,95	0,76	0,22	0,08	0,39	<LQ
C37	1,57	0,16	0,46	<LQ	<LQ	0,90	0,66	<LQ	0,45	0,50	0,03
C38	1,01	0,12	0,34	<LQ	<LQ	0,56	0,39	0,10	<LQ	0,20	<LQ
C39	1,91	0,14	0,59	<LQ	0,22	0,83	0,58	<LQ	<LQ	<LQ	0,32

APÊNDICE D – RESULTADOS ANALÍTICOS PARA HPAs

Analito (mg Kg ⁻¹)	NAP	ACY	ACE	FLU	PHE	ANT	FLUH	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IDP	DBA	BgP
C1SDRB	0,030	0,072	0,000	0,000	0,000	0,148	0,171	0,119	0,015	0,043	0,000	0,000	0,045	0,025	0,035	0,000
C1CXB	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,032	0,025	0,032	0,015	0,015	0,000	0,016	0,035	0,022	0,000	0,000
C1SDRA	0,060	0,000	0,000	0,000	0,000	0,105	0,112	0,109	0,015	0,023	0,015	0,015	0,066	0,015	0,015	0,015
C1SA	0,515	0,145	0,000	0,000	0,000	0,047	0,020	0,026	0,015	0,015	0,015	0,019	0,040	0,015	0,015	0,015
C1SB	0,191	0,165	0,011	0,013	0,000	0,160	0,134	0,079	0,000	0,061	0,020	0,000	0,190	0,082	0,000	0,000
C1SDRC	0,117	0,041	0,000	0,000	0,000	0,223	0,394	0,290	0,000	0,111	0,000	0,000	0,092	0,025	0,021	0,000
C1SDRD	0,137	0,076	0,000	0,000	0,000	0,640	0,447	0,369	0,000	0,132	0,000	0,000	0,879	0,047	0,061	0,000
C2SDRC	0,068	0,015	0,035	0,010	0,288	0,070	0,356	0,281	0,037	0,045	0,009	0,000	0,168	0,000	0,000	0,000
C2SC	0,000	0,000	0,000	0,000	0,090	0,000	0,045	0,035	0,000	0,049	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000
C2SDRB	0,091	0,047	0,042	0,000	0,400	0,100	0,354	0,358	0,042	0,405	0,017	0,134	0,176	0,002	0,000	0,000
C2SDRA	0,034	0,009	0,004	0,007	0,156	0,000	0,097	0,085	0,014	0,096	0,012	0,000	0,094	0,000	0,004	0,000