UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**Determinação de Compostos Organoclorados e
Hidrocarbonetos Poliaromáticos na Lagoa de
Carapicuíba – SP**

Allan Patrick dos Santos

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos como parte dos
requisitos necessários para obtenção
do título de Mestre em Ciências – área
de concentração Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Olímpia de Oliveira Rezende

São Carlos

2007

A Deus e aos meus pais,

Josemar Gomes dos Santos e Maria Aparecida dos Santos

Agradecimentos

À Professora Dra. Maria Olímpia de Oliveira Rezende, pela orientação, apoio, compreensão e paciência.

À Maria Diva Landgraf, pelo apoio, compreensão, pelos conselhos e pela imensa ajuda no laboratório.

À Giovanna, meu amor, pelo carinho, ajuda, apoio, companheirismo...

À Lourdes pela amizade e orientação na composição da monografia e seminário e por participar da minha avaliação na disciplina Seminários em Química.

Ao pessoal do laboratório de Química Ambiental por toda ajuda e por todos bons momentos: Marcelo, Jussara, Érica, Maurício, Almir, Claudemir, Sônia, Rossine, Fernanda, Fernando, Frank, Elaine, Mônica, Karina, Solange, Thaís.

Aos meus queridos dos Alojamentos Antônio Robles Neto (Velho) e Olimpo por todos esses anos de amizade, companheirismo e diversão.

Ao meu amigo Flávio (Wally), grande amigo, grande irmão.

Aos meus amigos Érica, Fabiana, Rafa, Daniel (Salame) pela amizade, ajuda e por todos ótimos momentos que compartilhamos.

À secretária do grupo Karina Marcondes, pela ajuda.

Ao Professor Dr. Jorge Tenório, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP pelo envio das amostras.

Às bibliotecárias do IQSC por toda ajuda no transcorrer deste trabalho.

Ao pessoal do serviço de pós-graduação, Andréia pela simpatia, pela ajuda e, em especial a Silvia, também por estes motivos, mas principalmente pela ajuda em um momento difícil.

Ao pessoal do Laboratório de Resíduos Químicos (LRQ) do campus da USP São Carlos.

Aos técnicos da CAQI (Central de Análises Químicas Instrumentais do IQSC) pela simpatia e ajuda.

Aos meus familiares por acreditarem em mim.

A todos meus demais amigos de São Carlos e Santo André.

A todas as outras pessoas que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

SUMARIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1. Rio Tietê – Histórico	1
1.2. Obras de Alargamento e Rebaixamento da Calha do rio Tietê	4
1.3. Lagoa de Carapicuíba	5
1.4. Origem, Destino e Acúmulo de Compostos Organoclorados em Ambientes Aquáticos	10
1.5. Contaminação e Toxicidade e Alguns Sintomas causados pelos Compostos Organoclorados	13
1.6. Origem, destino e acúmulo de Hidrocarbonetos Poliaromáticos Em Ambientes Aquáticos	17
1.7. Contaminação e Toxicidade e Alguns Sintomas causados pelos Hidrocarbonetos Poliaromáticos	19
1.8. Espectrometria de Massas (EM)	20
1.9. Cromatografia em Fase Gasosa	21
1.9.1. Detecção por Captura de Elétrons	22

1.9.2. Detector de Massas (EM)	23
1.10. Metodologia Analítica utilizada na Análise de Compostos	
Organoclorados e Hidrocarbonetos Poliaromáticos	24
1.10.1. Extração	25
1.10.1.1. Extração dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos e	
Compostos Organoclorados dos Extratos Solubilizados e Lixiviados	25
1.10.1.2. Extração dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos e	
Compostos Organoclorados dos Sedimentos	26
1.10.2. Remoção de enxofre	28
1.10.3. “ <i>Clean Up</i> ”	28
1.10.4. Análise Quantitativa	29
1.11. Objetivos	31
2 - EXPERIMENTAL	32
2.1. Amostragem: Coleta e Estocagem	32
2.2. Reagentes	34
2.3. Limpeza do Material	36
2.4. Determinação do Intervalo de linearidade dos Compostos	36
2.5. Avaliação da sensibilidade: Limites de Detecção e Quantificação	37
2.6. Avaliação do método	38
2.6.1. Coeficiente de recuperação do método para a extração dos analitos	
em lixiviados e solubilizados	38

2.6.2. Coeficiente de recuperação do método para a extração dos compostos organoclorados em sedimentos	38
2.7. Determinação do Teor de Umidade dos Sedimentos	39
2.8. Determinação da Matéria Orgânica dos Sedimentos	39
2.9. Extração dos analitos das matrizes	40
2.9.1. Extração dos analitos dos extratos solubilizados e lixiviados	40
2.9.2. Extração dos analitos dos sedimentos	41
2.10. Determinações Cromatográficas	42
2.11. Quantificação dos analitos nas amostras	44
2.12. Análise estatística dos dados cromatográficos	45
2.13. Descarte dos resíduos	45
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
3.1. Avaliação do método de extração e quantificação	46
3.1.1. Curvas analíticas dos compostos organoclorados estudados	46
3.1.2. Avaliação da Sensibilidade Cromatográfica: Limites de Detecção e Quantificação	46
3.1.3. Eficiência do Método Analítico (recuperação)	47
3.2. Resíduos de compostos Organoclorados nas Amostras	49
3.3. Resíduos de Hidrocarbonetos Poliaromáticos nas Amostras	58
3.3. Teor de Umidade e Teor de Matéria Orgânica dos Sedimentos	61

4. CONCLUSÕES	65
PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	66
ANEXO A: Curvas Analíticas dos Organoclorados	67
ANEXO B: Fragmentogramas Experimentais dos Compostos Estudados	69
ANEXO C: Fragmentogramas Teóricos dos Compostos Estudados	72
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Formação da Lagoa de Carapicuíba. Aerofotos 1962, 1972, 2001	7
Figura 2: Possibilidades de movimentação para resíduos de Pesticidas	12
Figura 3: Estruturas moleculares dos Organoclorados estudados	13
Figura 4: Estruturas moleculares dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos Estudados	19
Figura 5: Extrator Soxhlet	26
Figura 6: Curva Analítica para o Aldrin ($\mu\text{g L}^{-1}$)	67
Figura 7: Curva Analítica para o Heptacloro ($\mu\text{g L}^{-1}$)	67
Figura 8: Curva Analítica para o Heptacloro-Epóxido ($\mu\text{g L}^{-1}$)	68
Figura 9: Curva Analítica para o gama-BHC ($\mu\text{g L}^{-1}$)	68
Figura 10: Fragmentograma experimental do composto Aldrin	69
Figura 11: Fragmentograma experimental do composto gamma-BHC	69
Figura 12: Fragmentograma experimental do composto Heptacloro	69
Figura 13: Fragmentograma experimental do composto Heptacloro-Epóxido	70
Figura 14: Fragmentograma experimental do composto Benzo(a)Pireno.	70
Figura 15: Fragmentograma experimental do composto Fluoreno	70
Figura 16: Fragmentograma experimental do composto Naftaleno	71
Figura 17: Fragmentograma teórico do composto Aldrin	72

Figura 18: Fragmentograma teórico do composto Heptacloro	72
Figura 19: Fragmentograma teórico do composto Heptacloro-Epóxido	72
Figura 20: Fragmentograma teórico do composto gama-BHC	73
Figura 21: Fragmentograma teórico do composto Fluoreno	73
Figura 22: Fragmentograma teórico do composto Benzo(a)Pireno	73
Figura 23: Fragmentograma teórico do composto Naftaleno	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Descrição das amostras de sedimentos	33
Tabela 2: Valores de LOD e LOQ obtidos para os compostos Organoclorados	46
Tabela 3: Porcentagem de recuperação dos analitos em diferentes concentrações e respectivos desvios padrão, desvio padrão relativo e média, para o método de extração nos lixiviados e solubilizados	47
Tabela 4: Porcentagem de recuperação dos analitos em diferentes concentrações e respectivos desvios padrão, desvio padrão relativo e média, para o método de extração nos sedimentos	48
Tabela 5: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (Ponto 1, profundidade: 0,0 – 3,75 cm)	49
Tabela 6: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (Ponto 1, profundidade: 3,75 – 5,90 cm)	49
Tabela 7: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (A3, profundidade: 0,0 – 12,0 cm)	50
Tabela 8: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (A3, profundidade: 0,0 – 12,0 cm)	50
Tabela 9: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (A4, profundidade: 0,0 – 6,0 cm)	50
Tabela 10: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (A4, profundidade: 6,0 – 13,0 cm)	51
Tabela 11: Concentração de contaminantes organoclorados nas	

amostras de lixiviados (A5, profundidade: 0,0 – 7,5 cm)	51
Tabela 12: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (A5, profundidade: 7,5 – 12,0 cm)	51
Tabela 13: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (A6, profundidade: 0,0 – 4,5 cm)	52
Tabela 14: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (A6, profundidade: 4,5 – 11,0 cm)	52
Tabela 15: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (Ponto 1, profundidade: 0,0 – 3,75 cm)	52
Tabela 16: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (Ponto 1, profundidade: 3,75 – 5,90 cm)	53
Tabela 17: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (A3, profundidade: 0,0 – 12,0 cm, argiloso)	53
Tabela 18: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (A3, profundidade: 0,0 – 12,0 cm, arenoso)	53
Tabela 19: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (A4, profundidade: 0,0 – 6,0 cm)	54
Tabela 20: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (A4, profundidade: 6,0 – 13,0 cm)	54
Tabela 21: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (A5, profundidade: 0,0 – 7,5 cm)	54
Tabela 22: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (A5, profundidade: 7,5 – 12,0 cm)	55
Tabela 23: Concentração de contaminantes organoclorados nas	

amostras de solubilizados (A6, profundidade: 0,0 – 4,5 cm)	55
Tabela 24: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (A6, profundidade: 4,5 – 11,0 cm)	55
Tabela 25: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de sedimentos	56
Tabela 26: Presença de resíduos de HPAs nas amostras de lixiviados e solubilizados	59
Tabela 27: Teor de Umidade e Teor de Matéria Orgânica dos Sedimentos	61

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CG/EM	Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas
CG-ECD	Cromatografia gasosa – Detector por Captura de Elétrons
OC	Compostos Organoclorados
CONSEMA	Conselho Estadual de Meio Ambiente
D	Detectado
DAEE	Departamento de Águas e Energia Elétrica
DEPRN	Departamento Estadual de Proteção de Recursos Naturais
ECD	Detector por Captura de Elétrons
EFS	Extração em Fase Sólida
EM	Espectrometria de Massas
eV	Elétron-Volt
FID	Detector de Ionização de Chama
JBIC	Japan Bank for International Cooperation
HPAs	Hidrocarbonetos Poliaromáticos
ICTR	Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável
IE	Impacto de Elétrons
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação

LRQ	Laboratório de Resíduos Químicos
ND	Não detectado
NBR	Norma brasileira
ONGs	Organizações Não-Governamentais
PCBs	Bifenilos Policlorados
POPs	Pesticidas Organoclorados Persistentes
Pto	Ponto
SMA	Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo
US-EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
v/v	Volume/Volume

RESUMO

Em 2002, deu-se início na região metropolitana de São Paulo às obras de alargamento e rebaixamento da calha do rio Tietê, como um instrumento para evitar as periódicas enchentes que acontecem nesta região. O andamento da obra contou com a retirada de grande quantidade de sedimentos, rochas e lixo de dentro do rio e com o depósito deste mesmo material na lagoa de Carapicuíba que deveria ser parcialmente aterrada segundo o projeto que prevê a implantação de um parque público no local.

Compostos organoclorados e hidrocarbonetos poliaromáticos são classificados como micropoluentes para ecossistemas. Seus impactos sobre o meio ambiente e toxicidade aos seres humanos têm sido amplamente discutidos pela comunidade científica nas últimas décadas. Neste trabalho obtiveram-se dados ambientais referentes ao diagnóstico de organoclorados e hidrocarbonetos poliaromáticos em amostras retiradas da lagoa de Carapicuíba. O método de extração dos compostos estudados (gama-BHC, Heptacloro, Aldrin, Heptacloro-epóxido; Benzo(a)pireno, Fluoreno, Naftaleno) dos sedimentos foi realizado por aparelho Soxhlet e de amostras de lixiviados e solubilizados por Extração em Fase Sólida. Uma etapa de “*clean-up*” se mostrou necessária para a remoção de interferentes. Para a identificação de organoclorados e hidrocarbonetos poliaromáticos nos extratos de lixiviados e solubilizados foi utilizada a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Os extratos dos sedimentos foram injetados em um cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons para a identificação e quantificação de organoclorados. A metodologia para extração e quantificação se mostrou satisfatória com índices de recuperação e desvio padrão relativo aceitos internacionalmente. Os valores de concentração dos organoclorados encontrados nos extratos de lixiviados e solubilizados ficaram abaixo do limite de detecção do aparelho. Os valores de concentração de organoclorados encontrados nos extratos dos sedimentos variaram de 9 a 175 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Foram identificados resíduos de hidrocarbonetos poliaromáticos em poucos extratos de lixiviados e solubilizados.

ABSTRACT

In 2002, started the workmanships of widening and deepening of the gutter of the river Tietê in the metropolitan area of Sao Paulo, as a tool to prevent the periodic floods that happen in this region. A large amount of sediment, rocks and garbage have been removed from the river and this same material has been deposited in the lagoa de Carapicuíba, which should be partially filled with earth according to a project that foresees the implement of a public park in the place.

Organochlorine compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons are classified as micropollutants to the ecosystems. Their impacts on the environment have been widely discussed by the scientific community in the past decades. Environmental data were obtained from the diagnosis of organochlorine compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in samples of water and sediment from this lagoon. The extraction method of the studied compounds (gama-BHC, Heptachlor, Aldrin, Heptachlor epoxid, Benzo(a)Pirene, Fluorine, Naphatalene) of the sediments has been made by Soxhlet apparatus and Solid Phase Extraction method were used for the leached and solubilized extracts. A stage of clean-up was necessary to remove substances which could modify results. Gas Chromatography/Mass Spectrometry has been used to identify organochlorine compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in the leached and solubilized extracts. The extracts of the sediment have been injected in a Gas Chromatograph apparatus with detector of eletron capture for the identification and quantification of organochlorine compounds. The methodology used in the extraction and quantification was considered satisfactory, with recovery indexes and relative standard deviation values internationally accepted. The concentration values of the organochlorines obtained in the leached and solubilized extracts were under the chromatograph detection limits. The concentration of organochlorine compounds found in extracts of the sediments values varied from 9 to 175 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Polycyclic aromatic hydrocarbons were identified in few leached and solubilized extracts.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Rio Tietê - Histórico

O rio Tietê é o mais tradicional curso d'água do estado de São Paulo, não só por cortar sua capital, como também por atravessar, praticamente, todo o território paulista, desde os contrafortes da Serra do Mar até o rio Alto Paraná, extremo oeste do estado. Nasce no município paulista de Salesópolis, nos contrafortes da Serra do Mar, aproximadamente na cota 1.120 m acima do nível do mar. Embora nascendo a menos de 22 km de distância em linha reta do oceano, suas águas percorrem mais de 3700 km antes de serem lançadas ao estuário do Prata, através do rio Paraná.

Devido às obras de reversão, as águas de cabeceira são desviadas diretamente para o mar, gerando grande quantidade de energia nas usinas de Cubatão. O comprimento total do rio é de 1150 km e seu desnível entre a desembocadura e as cabeceiras de pouco mais de 860 m. O grande desnível de seu curso tem sido aproveitado para construção de várias barragens destinadas à produção de energia hidrelétrica.

Considera-se o rio Tietê dividido em quatro trechos:

(1) O Alto Tietê, das nascentes até a cidade de Pirapora do Bom Jesus, com aproximadamente 250 km de extensão e 350m de desnível. O Alto Tietê percorre uma região de grande aglomeração populacional, tendo suas condições naturais intensamente modificadas pela ação humana; no trecho superior, corre ainda em corrente livre, correspondendo à região de cabeceira, tem larguras e profundidades reduzidas e elevada sinuosidade. No município de Mogi, já apresenta largura considerável e profundidades que ultrapassam, no período de estiagem, mais de 1,5

m em média. No estirão metropolitano de São Paulo, o rio encontra-se com leito artificial, numa extensão de 26 km, em um canal com largura de 45m, largura esta aumentada para 56 m após a confluência com o rio Tamanduateí; a profundidade normal do canal é de 5,7 m.

À jusante do município da capital, numa pequena extensão corre o rio Tietê em corrente livre, com leito irregular, Em seguida, o curso d'água encontra-se represado por duas barragens, provida à de montante, de estação de bombeamento que inverte o sentido de escoamento das águas para o canal do rio Pinheiros, por onde é desviada quase toda a vazão natural

(2) Médio Tietê superior, da cidade de Bom Jesus de Pirapora à cidade de Laras, onde atinge o remanso da barragem de Barra Bonita, tem 260 km de extensão e 218 m de desnível. Abrange também dois subtrechos bem diferenciados: o de montante que vai da barragem de Pirapora até o Salto de Itu, em que o pouco das águas restantes após o bombeamento para a reversão de Cubatão desce abruptamente cerca de 150 m em 80 km de percurso; corre o rio encachoeirado, entre gargantas e margens profundas.

(3) Médio Tietê Inferior, da cidade da Laras até a corredeira de Laje. Encontra-se praticamente todo canalizado, por uma série de barragens de aproveitamento múltiplo. Quando o rio corria livremente, era atravessado por numerosas corredeiras originadas pelo cruzamento de diversos travessões basálticos, não havendo, porém, nenhuma grande queda no trecho.

(4) Baixo Tietê, da corredeira de Laje até a foz no rio Paraná, com 240 km de extensão e 98 m desnível. Apresenta fraca sinuosidade, larguras consideráveis, que

vão de 150 m a mais de 300 m. É cortado por duas grandes cachoeiras: salto de Avanhandava, com 19 m de queda, no km 210 e o salto de Itapura, próximo a desembocadura e afogado pela barragem de Jupia, no rio Paraná¹.

O rio, embora as dimensões e proporções diminutas se comparado a outros rios que compõem diversas bacias hidrográficas em território brasileiro e do exterior, teve, além de sua participação no contexto histórico, um papel relevante abastecendo de pescado a cidade São Paulo até meados do século XX, e esteve integrado à vida dos cidadãos paulistanos proporcionando o lazer, a prática de esportes e recreação. Ele serviu ainda à expansão da cidade contemplando a população com o primitivo material para a construção dos primeiros edifícios, e suportou o transporte de habitantes e mercadorias.

Paralelamente, de modo gradativo, incipiente no início, acentuado a partir dos anos 1950, foi sofrendo um processo de poluição, transformando-se em veículo receptor e transportador de resíduos domésticos e industriais que viriam provocar a quase completa deterioração de suas águas. As margens foram dizimadas, surgindo zonas urbanas de mais de sessenta cidades ribeirinhas, incluindo a Região Metropolitana, com mais de 450 mil estabelecimentos comerciais e industriais e 18 milhões de habitantes².

Por outro lado, os cursos d'água que atravessam a região da cidade de São Paulo desde o rio Tietê, passando por seus afluentes Tamanduateí, Aricanduva, Cabuçu de Cima, Pinheiros e outros contribuintes, não estão comportando, em suas obstruídas calhas, os volumes de água cada vez maiores, que lhes afluem em períodos chuvosos. Pode-se atribuir que as enchentes na região da cidade de São Paulo são de duas naturezas: no primeiro tipo, as águas dos córregos, rios e

ribeirões, em ocasiões de chuvas mais intensas, aumentam de volume, saem de seu leito “natural” e se espalham por áreas baixas às suas margens. São deste tipo as enchentes que acontecem periodicamente nas marginais do rio Tietê. No segundo tipo, depressões naturais do terreno são cobertas pelas águas que não encontram saída suficiente quando ocorrem chuvas intensas conhecidas como chuvas de verão.

Uma possível solução para o primeiro caso é aumentar a seção de escoamento e a declividade do curso d'água para a enchente ser simplesmente deslocada rio abaixo. Na outra situação, um endicamento ao redor da depressão do terreno, combinado com a implantação de eficiente sistema de drenagem, transfere o excesso das águas para uma área próxima, evitando a inundação.

1.2. Obras de Alargamento e Rebaixamento da Calha do rio Tietê

No começo de 2002 deu-se o efetivo início a uma grande mobilização no estado de São Paulo chamado de Obras de Rebaixamento e Alargamento da Calha do rio Tietê, projeto implantado pelo Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) como um dos instrumentos para resolver o problema das enchentes em São Paulo. Para este projeto, o Governo Estadual contou com recursos próprios e com financiamento do *Japan Bank for International Cooperation* (JBIC), sendo que 75% do total correspondem à parcela que é financiada pelo JBIC e 25% com recursos próprios do Tesouro estadual. O investimento inicial era da ordem de R\$ 688,3 milhões.

No entanto, as obras duraram quatro anos e custaram R\$ 1,1 bilhão sendo inaugurada em março de 2006 pelo ex-governador de São Paulo, Geraldo Alckmin³.

Esse projeto foi dividido em duas fases e pretendeu ampliar as margens do rio e rebaixar sua profundidade em 2,50 metros ao longo de 24,5 quilômetros, aumentando sua declividade, no seu trecho que vai da barragem da Penha, junto ao município de Guarulhos, até o “*Cebolão*”, próximo a Osasco. Na fase I, os trabalhos foram executados em 16,5 km à jusante, atingindo o município de Santana do Parnaíba.

O processo adotado consiste na escavação submersa com utilização de dragas ou escavadeiras hidráulicas, com apoio de barcaças autopropulsoras, para carregamento e transporte do material escavado até um porto construído em local estratégico na margem do Tietê. Neste porto, o material é retirado da barcaça por draga ou guindaste com “*clam shell*” e carregado em caminhões basculantes e daí transportado para os bota-foras; a utilização da Lagoa de Carapicuíba como bota-fora contrinuiu para a redução do prazo de execução das obras. Estimou-se que o trabalho implicaria na remoção de 6,8 milhões de metros cúbicos de sedimentos e rochas, aumentando a vazão em um trecho crítico na região metropolitana, o “*Cebolão*”, de 640 para 1048 m³ s⁻¹. Com o final das obras estimou-se a remoção de 9 milhões de metros cúbicos de sedimentos, rochas e lixo³.

1.3. Lagoa de Carapicuíba

A Lagoa de Carapicuíba, localizada na Região Metropolitana de São Paulo, ocupa uma área de aproximadamente 770.000 m², com cerca de 1960 m de

comprimento e 500 m de largura⁴. A lagoa não é natural, foi criada por intervenção humana, produto da mineração de areia. O tipo de lavra de areia que se empregou na região em questão é a exploração pelo método de cava submersa, relacionada aos depósitos arenosos em planícies aluviais do Tietê e que implica o decapeamento do terreno, com formação de cavas que são naturalmente preenchidas por água. O terreno onde se encontra a lagoa também foi utilizado no passado como depósito de lixo. Embora proibida, a pesca é praticada pela comunidade do entorno, e as crianças, com escassas oportunidades de lazer, costumam tomar banho no local.

De acordo com o laudo técnico, de 21/03/2000, elaborado pelo Departamento Estadual de Proteção de Recursos Naturais (DEPRN), para a Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo (SMA) e para o Ministério Público do Estado de São Paulo, a Lagoa de Carapicuíba foi criada por intervenção humana, produto da degradação ambiental da atividade de mineração e do processo de urbanização do terreno⁴.

A Lagoa de Carapicuíba foi declarada de utilidade pública para ser utilizada pelo DAEE conforme decreto n. 45.911, de 11/07/2001 e pretende-se proceder à implantação de um Parque Público no local. Para tanto, uma das condições é a recuperação da lagoa, que precisa ter sua extensão e profundidade reduzidas⁴.

Para isto, de forma oportuna, a lagoa recebeu desde 2002 grandes quantidades dos sedimentos provenientes das obras de rebaixamento da calha do rio Tietê para o combate às enchentes na capital paulista.

Figura 1: Formação da Lagoa de Carapicuíba. Aerofotos 1962, 1972, 2001⁵.

Em fevereiro de 2002, ambientalistas da rede de ONGs Grito das Águas entregaram ao procurador do Ministério Público, um dossiê sobre a máfia do lixo

contaminado. O documento apresenta provas que demonstram como opera o esquema no qual, autoridades e empresários fazem dinheiro depositando lixo contaminado em locais impróprios, onde pagam menos pelo serviço. O caso começou a vir à tona quando a comunidade de Carapicuíba demonstrou interesse em acompanhar as obras da calha do Tietê, a retirada do material inerte do leito do rio e a destinação desse lixo. Naquela ocasião, os moradores da Vila Gustavo Correa, que fica ao lado da Lagoa de Carapicuíba, procuraram o vereador Alexandre Pimentel que abriu a Comissão de Acompanhamento das Obras da Calha do Rio Tietê⁶.

O foco das discussões é justamente a comprovação da contaminação das águas da Lagoa de Carapicuíba, por metais pesados e outras classes de compostos causados pelo depósito dos resíduos retirados do Rio Tietê. A Comissão, formada por mais dois vereadores, convidou representantes do Ministério Público, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), Conselho Estadual de Meio Ambiente (CONSEMA), DAEE e a rede de ONGs Movimento Grito das Águas.

Uma vez que estes resíduos podiam estar supostamente contaminados com metais pesados e com muitas outras classes de compostos, a deposição deste resíduo na lagoa seria teoricamente impedida, pois o mesmo seria classificado como Classe IIA - resíduo não-inerte. Na lagoa poderiam ser dispostos os resíduos considerados inertes, classificados como Classe IIB, segundo a Norma Brasileira – NBR 10.004/04⁴.

A contaminação da Lagoa de Carapicuíba foi comprovada através de laudo técnico do Instituto Ambiental 21 (Santa Catarina), em 2002, a pedido do Movimento

Grito das Águas, no qual se comprovou a presença de metais pesados nos resíduos retirados do rio Tietê⁷, mas este laudo foi igualmente ignorado tanto pelo DAEE quanto pela CETESB e a lagoa continuou recebendo o material. A solução definitiva para o problema seria colocar material provavelmente contaminado em aterros específicos para este fim, mas o governo não toma essa atitude saudável, talvez, por economia de recursos, uma vez que deverá se transportar para mais longe o lodo do Tietê e pagar pelo depósito.

O governo do estado através do DAEE ignorou o alerta alegando que o material era classificado como inerte, ou seja, livre de poluentes. Uma tragédia, no entanto, aconteceu a partir do dia 6 de maio de 2003, quando milhares de peixes apareceram mortos⁸. Dias depois da mortandade dos peixes, o Ministério Público Federal conseguiu liminar que proibiu a colocação do lodo na Lagoa. A proibição durou poucos dias, pois o governo do estado conseguiu derrubar a liminar e continuou a despejar o material no local.

Entretanto, após a morte dos peixes na lagoa em maio de 2003, o Ministério Público Estadual convocou especialistas para estudar o solo da Lagoa de Carapicuíba. A junta científica do Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável (ICTR) contou com pesquisadores de diferentes áreas de duas universidades paulistas, a UNICAMP e a USP além de um laboratório particular.

1.4. Origem, Destino e Acúmulo de Compostos Organoclorados em Ambientes Aquáticos

A partir de 1940, deu-se início a grandes mudanças no cenário agrícola mundial devido à introdução de defensivos agrícolas organoclorados e organofosforados. Atualmente, mais de 1600 pesticidas estão no mercado e seu uso continua em crescimento, em função do aumento da área cultivada, apesar da diminuição do número de usuários⁹.

As principais fontes de emissão de pesticidas encontrados em ambientes aquáticos são: escoamento de águas de áreas cultivadas; entrada direta através de pulverização, durante a aplicação; trocas atmosféricas; efluentes industriais, esgotos e lixiviação provocada por águas pluviais. A origem desses poluentes é diversificada sendo os processos industriais e práticas agrícolas os maiores contribuintes¹⁰.

Os compostos organoclorados (OC) têm se propagado pelo globo via transporte atmosférico de longo alcance e se depositado nos corpos d'água por ação das chuvas. O transporte pela atmosfera ocorre porque alguns pesticidas volatilizam-se e agregam-se ao material particulado, sendo carregados pelo vento. Assim, podem atingir componentes físicos e bióticos de ambientes distantes das áreas onde foram aplicados¹¹.

Em comum, todos os pesticidas organoclorados apresentam estabilidade química sendo altamente persistentes no ambiente¹², são pouco solúveis em água, relativamente inertes frente a ácidos e bases, sob a luz solar sofrem reações químicas formando compostos de estabilidade similar ou até maior que os compostos de origem. Os OC são relativamente inertes quando comparados a outras classes de pesticidas, pois apresentam alta estabilidade devido às ligações

carbono-cloro. Entretanto, são conhecidos por sofrerem desidrocloração, oxidação, descloração, rearranjo, hidrólise e reações fotoquímicas¹⁰. Devido a essas características são danosos ao meio ambiente e bioacumuláveis nos tecidos adiposos dos organismos vivos¹³.

Fatores tais como pH, temperatura, estrutura química do pesticida e matéria orgânica dissolvida determinam a solubilidade e permanência desses compostos na água¹⁴.

Os solos são importantes depósitos terrestres de pesticidas, controlando o “transporte” dessas substâncias por processos de adsorção, degradação e vaporização; podendo ser carregados para ambientes aquáticos via lixiviação e erosão de áreas agricultáveis. Ao atingirem os corpos d’água os pesticidas são adsorvidos nas partículas do sedimento (devido a sua baixa solubilidade em água) e ao se associarem ao material em suspensão são transportados com ele.

Após a entrada desses organoclorados na água, o material em suspensão é disperso pela ação das ondas e correntes e então depositado no fundo, podendo ser ressuspenso e novamente disperso por uma série de ventos contínuos até ser transportado para fora do sistema ou reiniciar sedimentação¹⁵.

A adsorção de OC pela matéria orgânica dos sedimentos é o maior processo físico-químico não destrutivo que pode influir na concentração desses compostos após sua introdução no meio ambiente. A baixa solubilidade em água e o alto coeficiente de partição octanol-água indicam alta afinidade pela matéria orgânica. Dessa forma, a determinação do teor orgânico nos sedimentos é uma importante ferramenta para avaliar a distribuição dessas substâncias no ambiente aquático⁹.

Um esquema sugerindo as principais possibilidades de movimentação para resíduos de pesticidas no ambiente são mostradas na figura 2.

Figura 2: Possibilidades de movimentação para resíduos de pesticidas no ambiente¹⁶.

Devido à hidrofobicidade e à alta lipoficidade desses compostos¹⁷, há grande afinidade deles por componentes celulares de organismos vivos, microrganismos e plânctons, que podem, conseqüentemente, acumular rapidamente quantidades significativas dos organoclorados do meio retendo-os em seus tecidos, iniciando, assim, a primeira etapa para biomagnificação e bioacumulação¹⁸.

1.5. Contaminação e Toxicidade e Alguns Sintomas causados pelos Compostos Organoclorados

Os compostos organoclorados estudados neste trabalho foram: gama-BHC, Heptacloro, Aldrin e Heptacloro-epóxido.

Figura 3: Estruturas moleculares dos organoclorados estudados

Os pesticidas organoclorados são classificados como micropoluentes (encontrados como traços) para os ecossistemas. Os impactos ocorrem porque os pesticidas podem permanecer por mais tempo do que o necessário para exercer sua função, afetando, assim, o ecossistema como um todo através da contaminação dos solos, sedimentos, águas, alimentos e também da atmosfera. A persistência de

pesticidas, como dito anteriormente, é resultado dos processos que modificam sua estrutura química, e sua dissipação depende de processos físicos, químicos e biológicos¹⁹.

A possibilidade de contaminação ambiental por pesticidas está diretamente relacionada ao comportamento desses compostos em água, pois quanto maior a hidrossolubilidade, maior a facilidade de transporte do pesticida do ponto de aplicação até rios, cursos d'água e águas subterrâneas²⁰.

A introdução dos pesticidas organoclorados no organismo humano pode se dar através das vias cutânea, digestória e respiratória²¹.

A eficiência da absorção dermal varia para cada composto. No entanto, a maior introdução no organismo de produtos, como o DDT, ocorre através dos alimentos, principalmente com os que contêm elevada quantidade de gordura. Além dos alimentos, a absorção dos pesticidas pode ocorrer através da via respiratória, que absorve as partículas de pó de pesticidas que estejam no ar^{22, 23}.

As intoxicações do homem podem ocorrer de duas formas. Se o organismo absorve, numa única dose, elevada quantidade de pesticida, ele reage rapidamente, indicando os sintomas, que podem ser fatais ou permanecer por certo tempo. Dependendo do produto e da dose introduzida no organismo, o estado clínico pode ser reversível. Esse tipo de intoxicação é denominado intoxicação aguda. Outra forma de intoxicação é a crônica, a mais preocupante, pois não tem manifestação imediata e é resultante do acúmulo gradual do defensivo no organismo, sendo irreversível²⁴.

No homem, os OC atuam basicamente no sistema nervoso central e no sistema de defesa do organismo. Causam sérias lesões hepáticas e renais. Alguns produtos desse grupo lesam o cérebro, outros os músculos do coração, a medula

óssea, o córtex da supra-renal, o DNA etc. Alguns estudos têm evidenciado a atividade imunossupressora de certos produtos desse grupo e as alterações na conduta dos indivíduos²⁵.

O problema da contaminação por OC tem se agravado e adquirido proporções dramáticas, tanto pela sua intensificação quanto pela sua extensão geográfica. Em outros tempos, as zonas contaminadas eram muito reduzidas. Atualmente tendem a cobrir o planeta inteiro e podemos encontrar DDT até na neve do Alasca²⁶.

Nas aves, o DDE tem sido indicado como responsável pela deficiência na formação da casca dos ovos. Como conseqüência, as cascas são freqüentemente frágeis e não resistem até que ocorra a eclosão natural dos ovos. Esse efeito diminuiu drasticamente a população de águias, falcões e açores, na década de 80, no ecossistema mundial²⁷.

Análises de amostras de leite materno têm fornecido dados alarmantes em várias partes do mundo. Pesquisadores analisaram 60 amostras de leite materno em mulheres egípcias. Os resultados indicaram a presença de DDE e gama-BHC em praticamente todas as amostras. Outros organoclorados, como DDT, Endrin e Endossulfan I também foram encontrados em níveis elevados em algumas amostras. A presença destes pesticidas foi atribuída à intensa atividade agrícola na região²⁸.

Em um estudo realizado na Espanha, foram analisadas 134 amostras de tecido adiposo humano, avaliando a possível presença de OC. Dentre os compostos investigados, o DDE e o BHC apresentaram níveis médios elevados de 1870,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 240,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A elevada concentração determinada para o DDE pode ser devida ao fato de este composto ser o último e mais estável

metabólito do DDT. Os resultados expostos comprovaram a afinidade dos pesticidas organoclorados pelas gorduras, mostrando a evidente e crescente contaminação através da cadeia alimentar²⁹.

O câncer gastrointestinal é o terceiro tipo de câncer mais comum nas regiões de Uttar Pradesh e Bihar, na Índia. A principal fonte de água destas regiões é o Rio Ganges, o qual é altamente poluído com pesticidas agrícolas. Num trabalho realizado com 60 indivíduos doentes destas regiões, descobriu-se que os mesmos apresentavam altas concentrações biliares dos organoclorados BHC, DDT, Aldrin e Endossulfan. Concentrações biliares altamente significantes de BHC e DDT sugerem que estes pesticidas podem estar associados ao câncer de fígado³⁰.

Resíduos de Pesticidas Organoclorados Persistentes (POPs) e de Bifenilos Policlorados (PCBs) foram encontrados em uma pesquisa de 1999 no soro sangüíneo de 33 voluntários que vivem e trabalham na área urbana da grande Rio de Janeiro. No Brasil, a utilização do DDT e de outros POPs foi proibida em 1985³¹.

Nos municípios de Santa Bárbara d'Oeste, Sumaré e Campinas, foram encontradas quantidades do fungicida BHC bem acima do limite estabelecido pela Organização Mundial de Saúde, que é de $10,0 \text{ ng L}^{-1}$ ³².

Um relatório escrito pela Secretaria de Saúde de Paulínia-SP, sobre exames médicos de 181 moradores do bairro Recanto dos Pássaros, contaminado por uma indústria química, indicou que 86% destes moradores apresentaram pelo menos um produto tóxico acima dos índices recomendados. De acordo com o documento, os exames revelaram que quatro pessoas tinham BHC acima dos níveis recomendados, 28 tinham Heptacloro (seis crianças), 20 tinham Aldrin (cinco crianças), sete tinham Endrin (quatro crianças), duas tinham Endossulfan e 44 tinham DDT (17 crianças). O relatório apontou também, incidência de tumores

hepáticos e de tireóide, benignos e malignos, alterações neurológicas, típicas de exposição aos organoclorados, alto índice de dermatoses, de rinites alérgicas, disfunções gastrintestinais, pulmonares e hepáticas. Ainda, segundo o documento, 35% das crianças apresentavam distúrbios neurocomportamentais que podem, inclusive, afetar sua capacidade de aprendizado³³.

1.6. Origem, Destino e Acúmulo de Hidrocarbonetos Poliaromáticos em Ambientes Aquáticos

O rápido crescimento industrial no último século e principalmente nas últimas décadas tem requerido uma avaliação mais crítica dos problemas ambientais associados aos produtos de combustão e com os efluentes vindo destas indústrias.

O mecanismo de formação de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) durante a combustão incompleta de material orgânico é há muito tempo conhecido. Acredita-se que são envolvidos dois passos distintos de reação, pirólise e pirossíntese. A altas temperaturas, compostos orgânicos são “quebrados” em pequenas moléculas não estáveis (pirólise). Estes fragmentos e outros radicais recombina-se para produzir grandes e estáveis hidrocarbonetos aromáticos (pirossíntese). Estes compostos podem estar presentes em rejeitos de alto-forno, lareiras, fornos, caldeiras industriais, queima de óleo e carvão vegetal.

HPAs podem ser formados a partir de fontes naturais e antropogênicas, embora a última seja a de maior contribuição para a poluição ambiental dessa classe de compostos. São originados, dentre as diversas fontes antropogênicas, na combustão de combustíveis no interior de motores a combustão, geração de energia

a partir de combustíveis fósseis, queima de madeira, incineração de dejetos domésticos e industriais, refinarias de óleo, produção de coque, produção de alumínio³⁴. Incêndios em florestas e campinas são os maiores contribuintes para a produção de HPAs por combustão natural. Outras fontes naturais também são enfatizadas e, como exemplo, estima-se que a quantidade de benzo(a)pireno lançados na atmosfera pelos vulcões em todo o mundo seja de 12 a 14 toneladas por ano^{35,36}.

Subprodutos contendo quantidades significativas de HPAs têm sido depositados na água e na terra. Particulados suspensos no ar, contendo HPAs gerados por atividades naturais e antropogênicas, são geralmente depositados em solos e sedimentos de sistemas aquáticos³⁷.

A alta massa molecular e a baixa polaridade dos HPAs conferem uma baixa solubilidade a esta classe de compostos em ambiente aquoso³⁸. Entretanto, mesmo em baixas concentrações no ambiente, eles tendem a se bioacumular em tecidos orgânicos devido a seu caráter lipofílico e resistência à degradação³⁹. Desta forma, deve ser assumido que uma grande proporção de HPAs contidos na água poluída seja adsorvida em sólidos suspensos. Alguns HPAs podem evaporar para a atmosfera, dispersar em uma coluna de água, precipitar e assentar nos sedimentos do fundo, concentrar-se na biota aquática ou serem quimicamente oxidados ou biodegradados³⁸.

A estabilidade dos HPAs no sedimento é maior que em ar ou em água. O tempo de meia-vida dos HPAs pode ser somente horas ou dias quando submetidos à intensa luz solar. Contudo, os HPAs incorporados ao sedimento do fundo tem uma taxa de degradação menor. A preferencial bioacumulação ou biodegradação pode mudar a distribuição de HPAs nos sedimentos com o tempo⁴⁰.

1.7. Contaminação e Toxicidade e Alguns Sintomas causados pelos Hidrocarbonetos Poliaromáticos

Os HPAs estudados neste trabalho foram: Benzo(a)pireno, Fluoreno e Naftaleno, demonstrados na figura 4.

Benzo(a)pireno

Fluoreno

Naftaleno

Figura 4: Estruturas moleculares dos HPAs estudados

HPAs são poluentes comuns do ar e estão fortemente ligados à degradação da saúde humana em algumas cidades. Tipicamente, a concentração de HPAs no ar livre dentro de zonas urbanas é de poucos nanogramas por metro cúbico, embora possa alcançar dez vezes essa quantidade em ambientes muito poluídos¹⁸.

HPAs com mais de quatro anéis benzênicos não resistem por muito tempo no ar como moléculas gasosas. Por possuírem baixa pressão de vapor, eles rapidamente se condensam adsorvendo-se em fuligem e cinzas. Como muitas

partículas de fuligens possuem tamanho para serem inaladas, os HPAs podem ser transportados dentro dos pulmões pelo processo de respiração¹⁸.

As propriedades mutagênicas e carcinogênicas de numerosos HPAs têm sido documentados e muitos outros estão no presente momento sob investigação⁴¹.

O conhecimento do perigo associado com o crescimento da emissão de HPAs em nosso ambiente, juntamente com a conscientização da sociedade em relação ao meio ambiente, impõe a necessidade da identificação estrutural e a mais exata e precisa análise qualitativa e quantitativa desses compostos⁴².

1.8. Espectrometria de Massas (EM)

A espectrometria de massas é uma técnica usada para o estudo das massas de átomos, moléculas ou fragmentos de moléculas.

Na técnica de impacto de elétrons (IE), um espectrômetro de massas bombardeia as moléculas na fase vapor com um feixe de elétrons de alta energia, usualmente 70 eV. O evento mais simples que ocorre é a remoção de um elétron da molécula isolada, com formação de um íon molecular, um cátion ($M^{\bullet+}$). Os íons obtidos são acelerados por um campo elétrico e separados. O resultado é então registrado como um espectro de íons separados de acordo com a razão entre sua massa e sua carga elétrica, m/z ⁵⁷.

Um espectro de massas é um gráfico que contém as massas dos fragmentos positivos, em suas concentrações relativas. O pico mais intenso do espectro é chamado de pico base, tem arbitrariamente a intensidade de 100%. As intensidades dos demais picos, incluindo o pico do íon molecular aparecem como frações do pico base⁵⁷.

As principais aplicações da espectrometria de massas (EM) são⁵⁸:

- determinar a massa molecular, a qual permite deduzir a fórmula molecular;
- identificação dos compostos eluídos por um sistema cromatográfico;
- detecção de compostos conhecidos em baixos níveis de concentração;
- ajudar na determinação estrutural, pela análise do pico base (100%) e do íon molecular (M^+).

Para identificação dos compostos, utilizam-se geralmente espectros de massas contidos na “biblioteca” (ex.: NBS library, com 40.000 registros) do computador do espectrômetro. Uma listagem dos dez compostos mais prováveis é fornecida por comparação dos 6 a 8 picos mais intensos da amostra com os dados da biblioteca⁵⁸.

1.9. Cromatografia em Fase Gasosa

É cada vez mais importante o papel das técnicas cromatográficas no atual cenário das análises químicas modernas no que diz respeito à separação, identificação e quantificação de espécies químicas⁴³.

A cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos em duas fases: uma fase fixa – sólida ou líquida – de grande área superficial chamada fase estacionária, e a outra, um fluido que percola através desta, chamada fase móvel.

Gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando-se esta técnica. Através de um sistema de injeção, a amostra é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização das espécies químicas

contidas na amostra. As diferentes espécies sofrerão diferentes interações entre a fase estacionária e permanecerão mais ou menos tempo nesta. O tempo de interação depende das propriedades físico-químicas das espécies e da fase. Desta forma, as espécies chegarão à saída da coluna em tempos distintos⁴³.

Com um sistema de detecção adequado, pode-se detectar e quantificar as diferentes espécies que chegam à saída da coluna.

No caso dos pesticidas estudados, o detector mais indicado e mais utilizado é o de Captura de Elétrons. Para os HPAs, o mais indicado é o de Ionização de Chama⁴³.

1.9.1. Detecção por Captura de Elétrons

A função de um detector em um sistema cromatográfico é o de acusar a presença e medir a quantidade de substâncias presentes no efluente da coluna.

O Detector por Captura de Elétrons (ECD) é geralmente o mais utilizado para análises de compostos organoclorados. O ECD baseia-se na captura de elétrons originados da ionização de moléculas do gás de arraste, geralmente nitrogênio, por uma lâmina contendo uma fonte radioativa (⁶³Ni). Uma molécula contendo grupos que apresentem afinidade por elétrons sendo eluída junto com o gás de arraste, ao passar pelo detector, irá capturar os elétrons livres produzidos na ionização do gás de arraste⁴³.

O ECD é seletivo, sensível e não destrutivo, respondendo muito bem a compostos orgânicos halogenados, aldeídos conjugados, nitrilas, nitratos e organometálicos.

É praticamente insensível a hidrocarbonetos, álcoois e cetonas sendo utilizado com sucesso em estudos de certos compostos presentes em níveis de traços, como resíduos de OC em matrizes como água, sedimentos e matrizes mais complexas como peixes e materiais biológicos⁴³.

1.9.2. Detector de Massas (EM)

Um sistema muito utilizado para análise de amostras é o uso de um espectrômetro de massas, que funciona como detector, acoplado a um cromatógrafo à gás. Nesta técnica conhecida como Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (CG/EM), o gás de arraste emergente do cromatógrafo é transferido através de uma válvula dentro de um tubo, na qual ele passa por uma fenda molecular. Uma parte do fluxo de gás é então transferida para dentro da câmara de ionização do espectrômetro de massas. Cada pico eluído da coluna cromatográfica é bombardeado por uma fonte ionizante, conseguindo fragmentar o composto em uma grande diversidade de íons, que são separados e registrados de acordo com suas razões m/z ⁵⁹⁻⁶¹.

No sistema CG/EM é necessário o uso de uma rápida varredura pelo espectrômetro de massas. O instrumento deve determinar o espectro de massa de cada componente da mistura, separado pela coluna cromatográfica, antes mesmo do próximo componente entrar na câmara de ionização, de maneira que uma substância não seja contaminada pela próxima fração antes que seu espectro tenha sido obtido⁶².

Com o sistema CG/EM é possível também analisar uma mistura e conduzir uma busca em uma biblioteca de dados existentes no sistema, podendo-se desta maneira procurar cada componente da mistura por tentativas e comparações⁶².

1.10. Metodologia Analítica utilizada na Análise de Compostos Organoclorados e Hidrocarbonetos Poliaromáticos

A metodologia de extração é uma adaptação do artigo publicado no *Journal of Chromatography A*, 886 (2000) 153-173 “Validation of analytical procedure for polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples” dos autores A. Jaouen-Madoulet, A. Abarnou, A. -M. Le Guellec, V. Loizeau, F. Leboulenger⁴⁴.

Após a amostragem, a análise de compostos orgânicos em níveis de traços em matrizes complexas como sedimentos usualmente requer diversos passos. Basicamente, após o processo de extração, segue-se um longo processo de “*clean up*” para se retirar uma série de impurezas que podem interferir na análise cromatográfica⁴⁹. Em seguida é feito o fracionamento do extrato limpo⁴⁴⁻⁴⁸. Após o fracionamento segue-se a determinação cromatográfica para a identificação e quantificação dos compostos de interesse.

1.10.1. Extração

A finalidade da extração é retirar os analitos da matriz, utilizando um solvente ou uma mistura de solventes adequados⁴⁴, que removam os compostos de interesse, co-extraíndo o mínimo de interferentes possíveis.

A escolha das condições no desenvolvimento de um método de extração envolve a seleção do modo de extração, temperatura e tempo de extração, solvente e massa de amostra da qual se deseja a extração.

1.10.1.1. Extração dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos e Compostos Organoclorados dos Extratos Solubilizados e Lixiviados

A extração em fase sólida (EFS) é uma das ferramentas mais poderosas e mais empregadas para a extração e/ou pré-concentração de analitos presentes em matrizes complexas. A EFS emprega cartuchos recheados com sorventes, nas formas de barril ou seringa, e os mecanismos são idênticos àqueles envolvidos em cromatografia líquida em coluna. Em geral, os procedimentos de EFS contém 5 etapas: i) ativação do sorvente para deixar os sítios ativos disponíveis; ii) condicionamento do sorvente com o solvente adequado para ajustar as forças do solvente de eluição com o solvente da amostra; iii) introdução da amostra, quando ocorre a retenção do analito e às vezes de alguns interferente; iv) limpeza da coluna para retirar os interferentes menos retidos que o analito; v) eluição e coleção do com um pequeno volume de solvente de forma a se coletar o analito em uma concentração apropriada para a determinação^{43,50,51}.

A extração foi realizada em fase sólida utilizando-se uma coluna comercial BAKERBOND C₁₈ com 1g de Octadecil, uma sorvente não-polar adequado para análises cujos analitos contém grupos funcionais hidrofóbicos como anéis aromáticos e cadeias alquil⁵¹.

As vantagens de se utilizar esta metodologia baseiam-se em sua eficiência (o extrato mais “limpo” geralmente com maior recuperação), economia (utilizam-se menores quantidades de solventes e reagentes), reprodutibilidade (evita-se manipulações e transferências), rapidez (pode-se processar várias amostras simultaneamente), segurança e seletividade.

1.10.1.2. Extração dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos e Compostos Organoclorados dos Sedimentos

A extração dos compostos de interesse foi realizada pelo método de extração sólido-líquido através do clássico sistema de extração Soxhlet (figura 5).

Figura 5: Extrator Soxhlet

Neste trabalho, as amostras dos sedimentos foram colocadas dentro de “dedais” de celulose e introduzidas dentro do aparato Soxhlet. Neste aparato há a vaporização do solvente que atinge o condensador na parte superior. Neste local, o solvente no estado de vapor se condensa, gotejando dentro do “dedal” de celulose que contém o sedimento. Quando o solvente condensado ultrapassa certo volume, ele escoar de volta para o balão através de um sifão, sendo novamente aquecido e vaporizado de forma a realizar vários ciclos. Desta forma, os solutos são concentrados no balão. As vantagens de se utilizar esta técnica baseiam-se na eficiência; uma vez que a extração dos solutos é maximizada por se tratar de uma extração contínua e, adicionando-se o fato de que o solvente, quando entra em contato com a fase sólida, está sempre puro, pois é destilado continuamente.

Três fatores determinam o rendimento de um processo de extração⁴⁹, a saber:

- (a) solubilidade dos solutos no solvente de extração;
- (b) acessibilidade do solvente de extração na superfície do sedimento e na matéria orgânica do sedimento e
- (c) tempo de exposição ou de extração.

A solubilidade (a) determina o equilíbrio que pode ser alcançado em certo estágio de extração enquanto a acessibilidade (b) e tempo de extração (c) estão relacionados aos aspectos cinéticos da extração⁴⁹. Um solvente orgânico apolar, como o hexano, pode ter uma alta solubilidade para os HPAs e OC mas não tem acesso à parte central da matéria orgânica do sedimento pois este contém muitos grupos polares como aminas, fenóis, ácidos carboxílicos, que previnem a entrada deste tipo de solvente nesse material. No caso de sedimentos úmidos, os solutos desorvem lentamente do sedimento para a água antes de poderem ser transferidos para o hexano. A penetração na matéria orgânica é facilitada pela adição de um

solvente polar como o metanol ou a acetona. Este solvente toma o lugar da água e acelera a dessorção e a solubilidade dos solutos na fase aquosa se torna muito maior⁴⁹.

1.10.2. Remoção de enxofre

Os extratos brutos obtidos a partir dos sedimentos podem conter enxofre e compostos organossulfurados. Eles são encontrados em sedimentos de áreas com alta atividade biológica e ricos em matéria orgânica. São co-extraídos com os compostos de interesse e podem interferir de forma significativa com muitos compostos durante a análise cromatográfica na detecção por captura de elétrons^{49,52}. Os métodos de purificação como partição e cromatografia em coluna são inadequados e/ou não efetivos para sua completa remoção⁵³. Ao utilizarem-se limalhas de cobre previamente ativadas, a precipitação de enxofre devido à formação de sulfeto de cobre sobre a superfície dos fragmentos é favorecida e os mesmos são eliminados da solução^{49,52}.

1.10.3. “*Clean Up*”

O extrato bruto necessita de um “*clean up*”, pois muitos outros compostos de fontes naturais ou antropogênicas são co-extraídos com os compostos de interesse. Desta forma, o objetivo dessa etapa é eliminar as substâncias co-extraídas que possam interferir na posterior determinação cromatográfica⁴⁹.

A Cromatografia de Adsorção, em uma coluna aberta contendo os sorventes alumina e sílica, permite a remoção de lipídios e de outros materiais orgânicos dos

extratos e a separação dos grupos de analitos em frações apropriadas para análise⁴⁴.

Neste trabalho, o “*clean up*” seguido de um fracionamento foi realizado em colunas de vidro preenchidas com alumina sobre a sílica previamente secas e ativadas a 400°C durante 12 horas e então desativadas em 5% de suas massas com água purificada por sistema Milli-Q.

A alumina (Al_2O_3) desativada garante a passagem de todos PCBs e compostos alifáticos quase sem retenção quando a eluição é realizada com hexano, gerando o primeiro fracionamento^{44,49}.

A sílica (SiO_2) desativada tampouco retém os PCBs e compostos alifáticos mas apresenta retenção para HPAs quando a eluição é realizada com hexano. Uma segunda passagem de uma mistura de solventes como diclorometano-pentano pelos sorventes garante a eluição e coleção de uma segunda fração contendo compostos aromáticos como os HPAs^{44,49}.

1.10.4. Análise Quantitativa

O objetivo da análise quantitativa é determinar o quanto de cada espécie está presente na amostra analisada.

Após a utilização da cromatografia gasosa é necessário relacionar as áreas dos picos obtidos com a concentração. O procedimento utilizado neste trabalho foi o padrão externo, no qual a concentração do analito é determinada a partir de uma curva analítica. Este gráfico é obtido plotando-se as áreas dos picos *versus* a concentração do analito, utilizando-se soluções padrão dos analitos - em um

intervalo de concentração no qual os compostos de interesse apresentem linearidade.

1.11. OBJETIVO

Este projeto tem por objetivo avaliar o impacto ambiental causado pelo depósito de resíduos retirados do rio Tietê na lagoa de Carapicuíba - SP. Para isso, as análises concentram-se em avaliar a presença, a identificação e a quantificação de compostos orgânicos em amostras de sedimentos, de lixiviados e de solubilizados retirados de diferentes pontos da lagoa conforme a Norma Brasileira – NBR 10.007 – Amostragem de Resíduos.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Amostragem: Coleta e Estocagem

As amostras de sedimentos foram coletadas por funcionários e pesquisadores do Núcleo de Reciclagem e Tratamento de Resíduos Sólidos que é coordenado pelo professor Jorge Tenório, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, conforme NBR 10007⁶². A preparação dos extratos lixiviados e solubilizados também foi realizada pela mesma equipe conforme NBR 10.004⁶³.

As amostras sólidas contidas de recipientes de vidro escuro com tampa foram congeladas e acondicionadas em caixas de isopor contendo gelo reciclável. Os extratos contidos em recipientes de vidro com tampa foram resfriados e acondicionados dentro de caixas de isopor contendo gelo reciclável. Todas as amostras foram enviadas via correio ao Laboratório de Química Ambiental (IQSC – USP), local onde chegaram intactas e contendo no interior das caixas peças de gelo reciclável ainda em baixa temperatura.

As amostras sólidas foram armazenadas em freezer e os extratos em geladeira até realização das extrações.

Foram recebidas no total 52 amostras de sedimentos e 76 amostras envolvendo extratos lixiviados e solubilizados a diversas profundidades, como mostra a tabela 1.

TABELA 1: Descrição das amostras de sedimentos

Amostras em profundidade (m)
Ponto 1 (Rio-lagoa, profundidade 0,0-1,25)
Ponto 1 (Rio-lagoa, profundidade 1,25-1,50)
Ponto 1 (Rio-lagoa, profundidade 1,5-3,75)
Ponto 1 (Rio-lagoa, profundidade 3,75-4,5)
Ponto 1 (Rio-lagoa, profundidade 4,5-5,9)
A3 (profundidade 0,0-4,5, arenoso)
A3 (profundidade 0,0-4,5, argiloso)
A3 (profundidade 4,5-9,0, arenoso)
A3 (profundidade 4,5-9,0, argiloso)
A3 (profundidade 9,0-12,0, argiloso)
A4 (profundidade 0,0-1,5)
A4 (profundidade 1,5-4,5)
A4 (profundidade 4,5-6,0)
A4 (profundidade 6,0-9,0)
A4 (profundidade 9,0-13,0)
A5 (profundidade 0,0-1,5)
A5 (profundidade 1,5-4,5)
A5 (profundidade 4,5-7,5)
A5 (profundidade 7,5-11,5)
A5 (profundidade 11,5-12,0)
A6 (profundidade 0,0-1,5)
A6 (profundidade 1,5-3,5)
A6 (profundidade 3,5-4,5)
A6 (profundidade 4,5-6,5)
A6 (profundidade 6,5-8,0)
A6 (profundidade 8,0-11,0)
R1 solo (amostra composta)
R1 solo superficial
R5 solo (amostra composta)
R5 solo superficial
R11 solo (amostra composta)

Amostras em profundidade (m)
R11 solo superficial
R14 solo superficial
R19 solo (amostra composta)
R19 solo superficial
R24 solo (amostra composta)
R24 solo superficial
R28 solo (amostra composta)
R28 solo superficial
R31 solo (amostra composta)
R31 solo superficial
R35 solo (amostra composta)
R35 solo superficial
R39 solo (amostra composta)
R39 solo superficial
R42 solo (amostra composta)
R42 solo superficial
R45 solo superficial
R48 solo superficial
R50 solo (amostra composta)
R50 solo superficial
R52 solo (amostra composta)
R52 solo superficial

2.2. Reagentes

Todos os reagentes e padrões utilizados foram testados para verificar a possível existência de contaminantes que pudessem interferir nas análises.

Materiais e Reagentes:

- Membrana para filtração:

RC 55 Membranfilter 0,45 µm, diâmetro 47 mm,

- Cartuchos para extração: Bakerbond speTM, Octadecyl, polar plus;
- Sílica gel 60 (s) (0,2 a 0,5 mm) Para cromatografia em coluna
- Alumínio óxido 90 ativo neutro
- Gás nitrogênio White Martins
- Extran[®] MA 02 Neutro Merck
- Pentano Mallinckrodt Ultimar[®]
- Hexano (85% n-hexano) Mallinckrodt Chromar[®] HPLC
- Acetona Mallinckrodt Chromar[®] HPLC
- Diclorometano Mallinckrodt Ultimar[®]

Padrões:

- EPA Pesticide Mix
Solvente: Metanol: Cloreto de metileno (98:2)
- EPA 610 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix
Solvente: Metanol: Cloreto de metileno (1:1)

O sulfato de sódio foi calcinado a 500°C, a alumina e a sílica a 400°C durante 12 horas. Todos foram resfriados à temperatura ambiente antes da utilização.

Antes de ser utilizada, a alumina foi desativada em 5% da sua massa com água livre de orgânicos.

Os fios de cobre utilizados para a remoção do enxofre dos extratos, foram ativados com HCl concentrado, sendo posteriormente lavados com água destilada, água livre de orgânicos e acetona.

2.3. Limpeza do Material

Toda vidraria utilizada foi imersa por 24 horas em solução detergente Extran (Merck) e depois enxaguada em água corrente em abundância, três vezes com água destilada, uma vez com água livre de orgânicos e uma vez com acetona. A secagem do material foi realizada em estufa. No momento da utilização foi realizada a última lavagem com hexano.

2.4. Determinação do Intervalo de linearidade dos Compostos

A linearidade refere-se ao intervalo da concentração no qual o composto de interesse mantém a relação: concentração/área do pico constante.

A partir da determinação do intervalo de linearidade foram construídas as curvas analíticas para os HPAs e OC.

2.5. Avaliação da sensibilidade: Limites de Detecção e Quantificação

A definição para limite de detecção adotada em 1975 estabelece que: “limite de detecção” expressa a concentração derivada da menor medida que pode ser detectada com razoável certeza para dado método analítico, ou seja, o limite de detecção é a mais baixa concentração de um determinado analito que se pode detectar por determinado procedimento analítico⁵⁴.

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram determinados com base na definição da IUPAC, através das curvas analíticas de cada composto, sendo que:

$$\text{LOD} = 3,3 (\sigma/S) \quad \text{i}$$

$$\text{LOQ} = 10. (\sigma/S) \quad \text{ii}$$

no qual:

σ : desvio padrão da menor concentração obtida,

S: coeficiente angular da curva analítica.

2.6. Avaliação do método

2.6.1. Coeficiente de recuperação do método para a extração dos analitos em lixiviados e solubilizados

Para a avaliação (recuperação) do método de extração dos analitos em lixiviados e solubilizados foi utilizado 1 L de água purificada pelo sistema Milli-Q (milipore) com a adição de 1,0 mL de solução padrão dos organoclorados (mistura dos compostos estudados) nas concentrações 10, 15, 50, 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. A amostra assim preparada foi submetida ao procedimento analítico de quantificação e extração em triplicata e, desta maneira, determinou-se a porcentagem de recuperação do método, desvio-padrão e desvio relativo.

2.6.2. Coeficiente de recuperação do método para a extração dos compostos organoclorados em sedimentos

Para a avaliação (recuperação) do método de extração dos analitos em sedimentos foram utilizados 10,0 g de sulfato de sódio anidro como matriz e adicionou-se 1,0 mL de solução padrão dos organoclorados (mistura dos compostos estudados) nas concentrações 10, 15, 50 e 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$. A amostra assim preparada foi submetida ao procedimento analítico de quantificação e extração em triplicata e, desta maneira, determinou-se a porcentagem de recuperação do método, desvio-padrão e desvio relativo.

2.7. Determinação do Teor de Umidade dos Sedimentos

Foram pesados 3 g de cada amostra em cadinhos de porcelana de massas previamente conhecidas. Estas amostras foram introduzidas em uma estufa aquecida (100-110 °C) por 24 horas.

A porcentagem de umidade foi então calculada através da expressão abaixo:

$$\%U = 100(m - m^*)/m \quad \text{iii}$$

Na qual: %U = porcentagem de umidade

m = massa da amostra *in natura*

m* = massa da amostra seca

2.8. Determinação da Matéria Orgânica dos Sedimentos

Foi pesado 1 g de sedimento seco em cadinhos de porcelana de massas previamente conhecidas. Estas amostras foram submetidas à queima em mufla na temperatura de 600 °C por 4 horas e esfriadas em ambiente livre de umidade. Desta forma, o material orgânico perdido por ignição foi calculado por diferença de massa, isto é:

$$M.O. = (P_s - P_m / P_s) \times 100$$

M.O. = teor de matéria orgânica em porcentagem

P_m = massa seca (partículas minerais)

P_s = massa seca total (partículas minerais + matéria orgânica)

2.9. Extração dos analitos das matrizes

2.9.1. Extração dos analitos dos extratos solubilizados e lixiviados

1. Foram extraídos os compostos de interesse (OC e HPAs) das amostras através da passagem a vácuo destas por cartuchos contendo octadecil. Esperou-se a secagem dos mesmos antes da próxima etapa.
2. Foram eluídos os compostos dos cartuchos através da passagem por gravidade de 15 mL de uma mistura de solventes hexano-acetona (80:20, v/v).
3. Estas soluções foram concentradas a 5 mL em rotavapor e, em seguida, a 1 mL sob fluxo de gás nitrogênio.
4. Foi realizado o “*clean-up*” de todas as amostras utilizando-se cartuchos de vidro no qual se empacotaram 2 g de alumina sobre 2g de sílica. Nesta etapa, o extrato foi transferido ao topo da coluna. A primeira fração (F1) foi eluída com 20 mL de hexano; esta fração contém todos PCBs e compostos alifáticos. Em seguida, segunda fração (F2) foi eluída com 20 mL de diclorometano-pentano (20:80, v/v); esta fração contém compostos aromáticos como HPAs. Todos os extratos foram armazenados em freezer.
5. No dia da determinação as soluções foram concentradas novamente a 1 mL utilizando-se gás nitrogênio .
6. Os OC e HPAs foram identificados nos extratos utilizando-se CG/EM e os organoclorados quantificados em CG/ECD.

Todos os extratos solubilizados e lixiviados foram filtrados previamente em membrana de 0,45 µm atendendo a especificação da norma NBR 10.004⁶³.

2.9.2. Extração dos analitos dos sedimentos

A análise do sedimento é realizada pelo método de extração sólido-líquido através do clássico sistema de extração Soxhlet (figura 5).

1. Foram transferidos 10 g do sedimento para um “dedal” de celulose. Em seguida, este “dedal” foi introduzido no aparato Soxhlet.
2. O sedimento foi lavado em refluxo com a mistura de solventes hexano/acetona (80:20 v/v) durante o período de 3 horas.
3. O volume do extrato foi reduzido a aproximadamente 5 mL utilizando-se o rotavapor.
4. Foram adicionados fios de cobre previamente ativados aos extratos, sendo retirados após alguns minutos. Todas as amostras foram guardadas em freezer até o momento do “*clean up*”.
5. Foi realizado o “*clean-up*” de todas as amostras utilizando-se cartuchos de vidro no qual se empacotaram 2 g de alumina sobre 2g de sílica. Nesta etapa, o extrato foi transferido ao topo da coluna. A primeira fração (F1) foi eluída com 20 mL de hexano; esta fração contém todos PCBs e compostos alifáticos. Em seguida, segunda fração (F2) foi eluída com 20 mL de diclorometano-pentano (20:80, v/v); esta fração contém compostos aromáticos como HPAs. Todos os extratos foram armazenados em freezer.
6. No dia da determinação as soluções foram concentradas novamente a 1 mL utilizando-se gás nitrogênio .
7. Foram identificados e quantificados os compostos organoclorados nos extratos utilizando-se CG/ECD.

2.10. Determinações Cromatográficas

Todas as condições cromatográficas foram otimizadas para obtenção da melhor e mais eficiente separação possível dos compostos estudados. Essas condições incluem fluxo de gás na coluna e em outros compartimentos tais como: detector e injetor, rampa de temperatura e tipo de coluna utilizada.

Alíquotas de 1 µL dos extratos foram injetadas no cromatógrafo a gás Hewlett Packard 5890, série II, para análise dos OC, nas seguintes condições:

- Detector por captura de elétrons e injetor split;
- Temperatura do Injetor: 270⁰C;
- Temperatura do Detector: 320⁰C;
- Temperaturas da Coluna: 1 min – 180⁰C

4⁰C/min até 200⁰C

5⁰C/min até 210⁰C

4⁰C/min até 280⁰C

- Fluxo dos gases: gás de arraste H₂, 1 mL min⁻¹

gás auxiliar N₂, 1 mL min⁻¹

- Injetor Split 1:15
- Coluna cromatográfica: Coluna capilar de sílica fundida (SPB35), 30 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm, revestida internamente por um filme de 025 µm.

Alíquotas de 1 µL dos extratos foram injetadas no cromatógrafo a gás Hewlett Packard 5890, série II, para análise dos HPAs, nas seguintes condições:

- Detector de ionização por chama e injetor split;
- Temperatura do Injetor: 280⁰C;
- Temperatura do Detector: 290⁰C;
- Temperaturas da Coluna: 1 min – 110⁰C

7⁰C/min até 130⁰C

10⁰C/min até 310⁰C – 3 min.

- Fluxo dos gases: gás de arraste H₂, 1 mL min⁻¹
- Gás auxiliar N₂, 1 mL min⁻¹
- Injetor Split 1:15
- Coluna cromatográfica: Coluna capilar de sílica fundida (SPB35), 30 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm, revestida internamente por um filme de 025 µm.

No início de cada análise cromatográfica esperaram-se quatro horas até completa estabilização do sinal do instrumento. Após a injeção de uma amostra (em triplicata) elevou-se a temperatura do forno a 280 ⁰C para a limpeza da coluna cromatográfica, antes da injeção da amostra subsequente.

A identificação e atribuição dos picos dos cromatogramas foram feitas a partir da comparação dos tempos de retenção dos padrões.

2.11. Quantificação dos analitos nas amostras

Os principais métodos de quantificação de organoclorados por cromatografia usam padrões internos ou externos. O método do padrão externo utiliza fatores absolutos de resposta. No método do padrão interno faz-se a calibração em termos de uma razão de resposta. Em ambos, cada pico é calculado independentemente.

A quantificação dos analitos nas amostras de sedimentos, lixiviados e solubilizados, foi realizada por padronização externa, por meio de uma curva analítica, no intervalo de concentração compatível com o das amostras⁴³.

Para se determinar a quantidade de pesticida existente nas amostras foi utilizada a seguinte equação:

$$R = C.V_f.100 / V_i.r (\%) \quad \text{iv}$$

na qual,

R: resíduo do composto estudado (ng L⁻¹ para lixiviados e solubilizados e µg L⁻¹ para sedimentos);

C: concentração encontrada através da curva analítica por interpolação (ng L⁻¹ para lixiviados e solubilizados e µg L⁻¹ para sedimentos);

V_f: volume final de diluição (L)

V_i: volume inicial da amostra; (L) para lixiviados e solubilizados e (kg) para sedimentos;

r(%): recuperação do método.

2.12. Análise estatística dos dados cromatográficos

Foram realizadas três extrações para cada nível de concentração de padrão de organoclorados adicionados às matrizes.

O desvio padrão (s) e o desvio padrão relativo (s_{rel}) foram calculados através das seguintes equações:

$$s = \sqrt{ \left[\sum (x - x_m)^2 / (n - 1) \right]^{1/2}} \quad v$$

$$s_{rel} = s / x_m (\%) \cdot 100 \quad vi$$

no qual,

x : valor da recuperação

x_m : média dos valores de recuperação

n : número de experimentos

2.13. Descarte dos resíduos

Os resíduos tóxicos gerados em todos os experimentos foram acondicionados em frascos de vidro, fechados e colocados em local apropriado, para posterior tratamento no Laboratório de Resíduos Químicos (LRQ) no campus da USP em São Carlos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Avaliação do método de extração e quantificação

3.1.1. Curvas analíticas dos compostos organoclorados estudados

Foram registradas as curvas analíticas para todos os organoclorados, analisados na faixa entre 10 até 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, para verificar a resposta do detector de captura de elétrons, observando-se linearidade para todos compostos. O Anexo A apresenta as curvas analíticas para os compostos organoclorados estudados.

3.1.2. Avaliação da Sensibilidade Cromatográfica: Limites de Detecção e Quantificação

A sensibilidade do detector cromatográfico é a relação entre a concentração do composto analisado e o sinal gerado por ele. A avaliação da sensibilidade foi feita a partir do cálculo de LOD e LOQ (equações 1 e 2). Os valores de LOD e LOQ para os compostos organoclorados estudados são dados na tabela 2.

Tabela 2: Valores de LOD e LOQ obtidos para os compostos organoclorados.

Organoclorado	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
γ -BHC	3,18	9,64
Heptacloro	1,05	3,18
Aldrin	2,85	8,63
Heptacloro Epóxido	0,59	1,81

Os valores de LOD e LOQ obtidos para os compostos estudados foram considerados satisfatórios em relação aos encontrados na literatura⁶⁰.

3.1.3. Eficiência do Método Analítico (recuperação)

O desvio padrão e o desvio padrão relativo foram calculados a partir das concentrações obtidas. Foram realizadas três medidas para cada concentração (10, 15, 50 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$) totalizando, portanto, doze extrações. A tabela 3 apresenta os valores de recuperação obtidos para o método de extração de compostos organoclorados nos lixiviados e solubilizados.

Tabela 3: Porcentagem de recuperação dos analitos em diferentes concentrações e respectivos desvios padrão, desvio padrão relativo e média, para o método de extração nos lixiviados e solubilizados.

Organoclorado	10 $\mu\text{g L}^{-1}$	S	S _{rel} %	15 $\mu\text{g L}^{-1}$	S	S _{rel} %	
γ -BHC	80,24	2,42	3,01	81,08	2,92	3,60	
Heptacloro	92,63	3,23	3,48	88,46	2,15	2,43	
Aldrin	83,07	2,62	3,15	79,42	3,89	4,89	
Heptacloro Epóxido	83,92	1,32	1,57	79,93	0,89	1,11	

Organoclorado	50 $\mu\text{g L}^{-1}$	S	S _{rel} %	100 $\mu\text{g L}^{-1}$	S	S _{rel} %	Média
γ -BHC	85,16	3,94	4,62	89,36	8,96	10,02	83,96
Heptacloro	95,22	3,98	4,17	93,64	7,34	7,83	92,48
Aldrin	92,42	4,34	4,69	90,42	5,64	6,23	86,33
Heptacloro Epóxido	86,74	4,72	5,44	82,92	5,24	6,31	83,37

Os valores de recuperação do método foram considerados satisfatórios já que estão dentro da faixa recomendada⁵⁹ pela Agência de Proteção Ambiental dos

Estados Unidos (US-EPA), que aceita recuperações na faixa de 70-120%, com desvio padrão relativo máximo de 30%.

Para avaliação do método e posterior determinação dos organoclorados nos sedimentos, calculou-se o desvio padrão e o desvio padrão relativo a partir das concentrações obtidas. Foram realizadas três medidas para cada concentração (10, 15, 50 e 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$) totalizando, portanto, doze extrações. A tabela 4 apresenta os valores de recuperação obtidos para o método de extração de CO nos sedimentos.

Tabela 4: Porcentagem de recuperação dos analitos em diferentes concentrações e respectivos desvios padrão, desvio padrão relativo e média, para o método de extração nos sedimentos.

Organoclorado	10 $\mu\text{g kg}^{-1}$	S	S _{rel} %	15 $\mu\text{g kg}^{-1}$	S	S _{rel} %	
γ -BHC	91,12	1,56	1,71	90,15	1,10	1,22	
Heptacloro	101,05	1,87	1,85	98,14	1,37	1,39	
Aldrin	97,49	2,14	2,19	85,92	2,61	3,03	
Heptacloro Epóxido	91,84	2,20	2,39	98,54	2,30	2,33	

Organoclorado	50 $\mu\text{g kg}^{-1}$	S	S _{rel} %	100 $\mu\text{g kg}^{-1}$	S	S _{rel} %	Média
γ -BHC	97,32	2,89	2,96	97,56	3,31	3,39	94,03
Heptacloro	91,57	2,56	2,79	97,67	2,80	2,86	97,10
Aldrin	102,29	3,22	3,15	103,64	4,37	4,21	97,33
Heptacloro Epóxido	94,19	3,49	3,70	102,10	4,03	3,94	96,66

Os resultados observados neste trabalho mostram que o método utilizado para extração dos organoclorados de sedimentos pode ser considerado satisfatório,

pois também apresentou recuperação dentro da faixa sugerida na literatura e aceita internacionalmente (70 – 120%)⁵⁹.

3.2. Resíduos de Compostos Organoclorados nas Amostras

Neste trabalho houve a avaliação quanto à presença e a quantificação de resíduos de OC nas amostras de solubilizados e lixiviados através da cromatografia a gás com detecção por captura de elétrons (CG-ECD) e por espectrometria de massas (CG-EM).

As concentrações obtidas de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados e solubilizados são apresentadas nas tabelas de 5 a 24.

Tabela 5: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (Ponto 1, profundidade: 0,0 – 3,75 cm)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Lixiviado: Pto.1 (0,0 – 1,25 cm)	Lixiviado: Pto.1 (1,25 - 1,50 cm)	Lixiviado: Pto.1 (1,50 – 3,75 cm)
γ-BHC	ND	ND	ND
Heptacloro	ND	ND	ND
Aldrin	<LOD	<LOD	ND
Heptacloro Epóxido	ND	<LOD	<LOD

Tabela 6: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (Ponto 1, profundidade: 3,75 – 5,90 cm)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Lixiviado: Pto.1 (3,75 – 4,50 cm)	Lixiviado: Pto.1 (4,50 – 5,90 cm)
γ-BHC	<LOD	<LOD
Heptacloro	ND	<LOD
Aldrin	<LOD	<LOD
Heptacloro Epóxido	<LOD	<LOD

Tabela 7: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (A3, profundidade: 0,0 – 12,0 cm)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Lixiviado: A3 (0,0 – 4,5 cm) argiloso	Lixiviado: A3 (4,5 -9,0 cm) argiloso	Lixiviado: A3 (9,0 – 12,0 cm) argiloso
γ-BHC	ND	ND	ND
Heptacloro	<LOD	<LOD	ND
Aldrin	<LOD	<LOD	ND
Heptacloro Epóxido	<LOD	<LOD	<LOD

Tabela 8: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (A3, profundidade: 0,0 – 12,0 cm)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Lixiviado: A3 (0,0 – 4,5 cm) arenoso	Lixiviado: A3 (4,5 – 9,0 cm) arenoso	Lixiviado: A3 (9,0 – 12,0 cm) arenoso
γ-BHC	ND	ND	ND
Heptacloro	<LOD	ND	<LOD
Aldrin	<LOD	<LOD	ND
Heptacloro Epóxido	<LOD	ND	ND

Tabela 9: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (A4, profundidade: 0,0 – 6,0 cm)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Lixiviado: A4 (0,0 – 1,5 cm)	Lixiviado: A4 (1,5 – 4,5 cm)	Lixiviado: A4 (4,5 – 6,0 cm)
γ-BHC	<LOD	ND	<LOD
Heptacloro	<LOD	ND	<LOD
Aldrin	<LOD	ND	<LOD
Heptacloro Epóxido	<LOD	<LOD	<LOD

Tabela 10: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (A4, profundidade: 6,0 – 13,0 cm)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Lixiviado: A4 (6,0 – 9,0 cm)	Lixiviado: A4 (9,0 – 13,0 cm)
γ-BHC	<LOD	<LOD
Heptacloro	<LOD	<LOD
Aldrin	<LOD	<LOD
Heptacloro Epóxido	<LOD	<LOD

Tabela 11: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (A5, profundidade: 0,0 – 7,5 cm)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Lixiviado: A5 (0,0 – 1,5 cm)	Lixiviado: A5 (1,5 – 4,5 cm)	Lixiviado: A5 (4,5 – 7,5 cm)
γ-BHC	ND	ND	ND
Heptacloro	<LOD	<LOD	ND
Aldrin	<LOD	ND	ND
Heptacloro Epóxido	<LOD	<LOD	<LOD

Tabela 12: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (A5, profundidade: 7,5 – 12,0 cm)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Lixiviado: A5 (7,5 – 11,5 cm)	Lixiviado: A5 (11,5 – 12,0 cm)
γ-BHC	ND	ND
Heptacloro	ND	<LOD
Aldrin	<LOD	<LOD
Heptacloro Epóxido	<LOD	<LOD

Tabela 13: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (A6, profundidade: 0,0 – 4,5 cm)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Lixiviado: A6 (0,0 - 1,5 cm)	Lixiviado: A6 (1,5 – 3,5 cm)	Lixiviado: A6 (3,5 – 4,5 cm)
γ-BHC	<LOD	<LOD	ND
Heptacloro	<LOD	<LOD	<LOD
Aldrin	<LOD	<LOD	<LOD
Heptacloro Epóxido	<LOD	<LOD	<LOD

Tabela 14: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de lixiviados (A6, profundidade: 4,5 – 11,0 cm)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Lixiviado: A6 (4,5 – 6,5 cm)	Lixiviado: A6 (6,5 – 8,0 cm)	Lixiviado: A6 (8,0 – 11,0 cm)
γ-BHC	<LOD	ND	ND
Heptacloro	<LOD	<LOD	<LOD
Aldrin	<LOD	<LOD	<LOD
Heptacloro Epóxido	<LOD	<LOD	<LOD

Tabela 15: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (Ponto 1, profundidade: 0,0 – 3,75 cm)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Solubilizado: Pto.1 (0,0 – 1,25 cm)	Solubilizado: Pto.1 (1,25 - 1,50 cm)	Solubilizado: Pto.1 (1,50 – 3,75 cm)
γ-BHC	ND	ND	ND
Heptacloro	<LOD	<LOD	<LOD
Aldrin	<LOD	<LOD	<LOD
Heptacloro Epóxido	ND	<LOD	<LOD

Tabela 16: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (Ponto 1, profundidade: 3,75 – 5,90 cm)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Solubilizado: Pto.1 (3,75 – 4,50 cm)	Solubilizado: Pto.1 (4,50 – 5,90 cm)
γ-BHC	ND	ND
Heptacloro	<LOD	<LOD
Aldrin	<LOD	ND
Heptacloro Epóxido	<LOD	<LOD

Tabela 17: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (A3, profundidade: 0,0 – 12,0 cm, argiloso)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Solubilizado: A3 (0,0 – 4,5 cm) argiloso	Solubilizado: A3 (4,5 -9,0 cm) argiloso	Solubilizado: A3 (9,0 – 12,0 cm) argiloso
γ-BHC	ND	ND	ND
Heptacloro	<LOD	<LOD	<LOD
Aldrin	<LOD	<LOD	<LOD
Heptacloro Epóxido	<LOD	<LOD	<LOD

Tabela 18: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (A3, profundidade: 0,0 – 12,0 cm, arenoso)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Solubilizado: A3 (0,0 – 4,5 cm) arenoso	Solubilizado: A3 (4,5 – 9,0 cm) arenoso	Solubilizado: A3 (9,0 – 12,0 cm) arenoso
γ-BHC	ND	ND	ND
Heptacloro	<LOD	<LOD	<LOD
Aldrin	<LOD	ND	ND
Heptacloro Epóxido	ND	ND	ND

Tabela 19: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (A4, profundidade: 0,0 – 6,0 cm)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Solubilizado: A4 (0,0 – 1,5 cm)	Solubilizado: A4 (1,5 – 4,5 cm)	Solubilizado: A4 (4,5 – 6,0 cm)
γ-BHC	<LOD	ND	ND
Heptacloro	<LOD	ND	ND
Aldrin	<LOD	ND	<LOD
Heptacloro Epóxido	<LOD	<LOD	<LOD

Tabela 20: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (A4, profundidade: 6,0 – 13,0 cm)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Solubilizado: A4 (6,0 – 9,0 cm)	Solubilizado: A4 (9,0 – 13,0 cm)
γ-BHC	<LOD	<LOD
Heptacloro	<LOD	<LOD
Aldrin	<LOD	<LOD
Heptacloro Epóxido	<LOD	<LOD

Tabela 21: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (A5, profundidade: 0,0 – 7,5 cm)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Solubilizado: A5 (0,0 – 1,5 cm)	Solubilizado: A5 (1,5 – 4,5 cm)	Solubilizado: A5 (4,5 – 7,5 cm)
γ-BHC	ND	ND	ND
Heptacloro	<LOD	<LOD	<LOD
Aldrin	<LOD	<LOD	<LOD
Heptacloro Epóxido	<LOD	<LOD	<LOD

Tabela 22: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (A5, profundidade: 7,5 – 12,0 cm)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Solubilizado: A5 (7,5 – 11,5 cm)	Solubilizado: A5 (11,5 – 12,0 cm)
γ-BHC	<LOD	ND
Heptacloro	ND	<LOD
Aldrin	ND	<LOD
Heptacloro Epóxido	ND	ND

Tabela 23: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (A6, profundidade: 0,0 – 4,5 cm)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Solubilizado: A6 (0,0 -1,5 cm)	Solubilizado: A6 (1,5 – 3,5 cm)	Solubilizado: A6 (3,5 – 4,5 cm)
γ-BHC	ND	ND	ND
Heptacloro	ND	ND	<LOD
Aldrin	<LOD	<LOD	<LOD
Heptacloro Epóxido	<LOD	<LOD	<LOD

Tabela 24: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de solubilizados (A6, profundidade: 4,5 – 11,0 cm)

Organoclorado (ng L⁻¹)	Solubilizado: A6 (4,5 – 6,5 cm)	Solubilizado: A6 (6,5 – 8,0 cm)	Solubilizado: A6 (8,0 – 11,0 cm)
γ-BHC	ND	ND	<LOD
Heptacloro	<LOD	<LOD	<LOD
Aldrin	<LOD	<LOD	<LOD
Heptacloro Epóxido	ND	847,84	<LOD

As concentrações de resíduos de OC encontradas nos extratos e demonstradas nas tabelas 5 a 24 como estando abaixo do LOD variaram na faixa de 10 a 800 ng L⁻¹ e, portanto, não foram registrados como valores aceitos.

As análises das amostras de sedimentos, no entanto, não puderam ser avaliadas por CG-EM uma vez que o aparelho não pertence ao nosso laboratório tornando-se difícil sua utilização devido à grande quantidade de análises e à falta de disponibilidade do aparelho. As amostras foram analisadas por CG-ECD.

A tabela 25 mostra as concentrações obtidas de contaminantes organoclorados nas amostras de sedimentos.

Tabela 25: Concentração de contaminantes organoclorados nas amostras de sedimentos.

Amostra	γ-BHC ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Heptacloro ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Aldrin ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Heptacloro- Epóxido ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Pto. 1 (Rio-lagoa, prof. 0,0-1,25)	11,91	10,75	54,04	80,75
Pto. 1 (Rio-lagoa, prof. 1,25-1,50)	25,57	18,78	25,16	102,16
Pto. 1 (Rio-lagoa, prof. 1,5-3,75)	<LOQ	11,56	19,77	11,13
Pto. 1 (Rio-lagoa, prof. 3,75-4,5)	ND	21,01	47,19	60,59
Pto. 1 (Rio-lagoa, prof. 4,5-5,9)	ND	9,78	57,91	16,74
A3 (profundidade 0,0-4,5, arenoso)	ND	56,73	ND	77,32
A3 (profundidade 0,0-4,5, argiloso)	49,99	26,87	56,48	19,30
A3 (profundidade 4,5-9,0, arenoso)	174,66	112,34	ND	72,09
A3 (profundidade 4,5-9,0, argiloso)	ND	25,05	21,48	16,14
A3 (profundidade 9,0-12,0 arenoso)	ND	32,19	10,16	ND
A3 (profundidade 9,0-12,0, argiloso)	ND	82,25	52,41	16,54
A4 (profundidade 0,0-1,5)	13,52	51,89	167,39	133,51
A4 (profundidade 1,5-4,5)	28,58	10,88	13,11	14,99
A4 (profundidade 4,5-6,0)	24,01	75,90	<LOD	21,67
A4 (profundidade 6,0-9,0)	46,03	<LOQ	35,10	45,97

Amostra	γ-BHC ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Heptacloro ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Aldrin ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Heptacloro- Epóxido ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
A4 (profundidade 9,0-13,0)	76,11	31,82	<LOD	17,82
A5 (profundidade 0,0-1,5)	61,51	98,41	102,48	45,62
A5 (profundidade 1,5-4,5)	13,07	27,62	40,98	15,80
A5 (profundidade 4,5-7,5)	25,04	66,11	<LOD	51,61
A5 (profundidade 7,5-11,5)	<LOD	15,65	87,62	53,57
A5 (profundidade 11,5-12,0)	ND	10,69	<LOD	44,78
A6 (profundidade 0,0-1,5)	67,81	17,14	26,58	41,68
A6 (profundidade 1,5-3,5)	22,16	31,54	41,21	30,57
A6 (profundidade 3,5-4,5)	<LOQ	53,10	39,84	35,10
A6 (profundidade 4,5-6,5)	11,10	68,46	74,15	154,78
A6 (profundidade 6,5-8,0)	<LOD	34,02	43,29	21,32
A6 (profundidade 8,0-11,0)	154,22	162,44	48,67	127,48
R1 solo (amostra composta)	ND	41,89	68,88	72,01
R1 solo superficial	ND	36,77	42,08	13,01
R5 solo (amostra composta)	ND	13,84	ND	15,84
R5 solo superficial	ND	ND	ND	ND
R11 solo (amostra composta)	ND	84,82	58,63	97,71
R11 solo superficial	21,38	31,21	ND	44,11
R14 solo superficial	ND	50,12	84,57	150,02
R19 solo (amostra composta)	77,55	65,54	32,32	13,81
R19 solo superficial	45,79	48,95	13,45	<LOD
R24 solo (amostra composta)	62,18	9,73	46,29	13,22
R24 solo superficial	46,33	<LOD	18,83	ND
R28 solo (amostra composta)	<LOQ	<LOQ	13,19	<LOD
R28 solo superficial	ND	ND	ND	ND
R31 solo (amostra composta)	43,13	55,33	37,42	35,43
R31 solo superficial	38,27	21,15	10,78	15,49
R35 solo (amostra composta)	20,46	10,78	22,00	35,57
R35 solo superficial	ND	ND	ND	10,05
R39 solo (amostra composta)	54,87	62,10	44,78	24,32
R39 solo superficial	ND	44,03	18,79	12,71
R42 solo (amostra composta)	54,40	27,32	10,94	9,15

Amostra	γ -BHC ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Heptacloro ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Aldrin ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Heptacloro- Epóxido ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
R42 solo superficial	33,23	14,93	<LOQ	<LOQ
R45 solo superficial	<LOD	<LOQ	10,35	ND
R48 solo superficial	ND	ND	ND	ND
R50 solo (amostra composta)	ND	ND	16,49	12,98
R50 solo superficial	ND	ND	ND	ND
R52 solo (amostra composta)	ND	32,16	27,31	11,16
R52 solo superficial	ND	9,99	20,26	<LOQ

A identificação dos OC presentes nas amostras de lixiviados e solubilizados foi possível pela comparação de espectros de massa obtidos experimentalmente (Anexo B) e os encontrados na literatura⁶¹ (Anexo C).

De acordo as listagens 4, 5 e 6 da NBR 10004/87⁶³ todos os OC estudados conferem periculosidade aos resíduos sólidos, sendo listados nesta norma como substâncias tóxicas ou agudamente tóxicas.

3.3. Resíduos de Hidrocarbonetos Poliaromáticos nas Amostras

A avaliação quanto à presença de resíduos de HPAs nas amostras de solubilizados e lixiviados foi realizada neste trabalho através da cromatografia a gás com detecção por espectrometria de massas (CG-EM). Desta forma, a identificação dos HPAs presentes nas amostras de lixiviados e solubilizados foi possível pela comparação de espectros obtidos experimentalmente (Anexo B) e os encontrados na literatura (Anexo C). Pelos mesmos motivos apresentados anteriormente, a avaliação de resíduos de HPAs nas amostras de sedimentos não pode ser realizada.

Os resultados de resíduos dos HPAs estudados são apresentados na tabela 26.

Tabela 26: Presença de resíduos de HPAs nas amostras de lixiviados e solubilizados

Amostra	Benzo(a)Pireno	Fluoreno	Naftaleno
Lixiviado: Pto.1 (0,0 – 1,25 cm)	ND	ND	ND
Lixiviado: Pto.1 (1,25 - 1,50 cm)	ND	ND	ND
Lixiviado: Pto.1 (1,50 – 3,75 cm)	ND	ND	ND
Lixiviado: Pto.1 (3,75 – 4,50 cm)	ND	ND	ND
Lixiviado: Pto.1 (4,50 – 5,90 cm)	ND	ND	ND
Lixiviado: A3 (0,0 – 4,5 cm) argiloso	ND	ND	ND
Lixiviado: A3 (4,5 -9,0 cm) argiloso	ND	ND	ND
Lixiviado: A3 (9,0 – 12,0 cm) argiloso	ND	ND	ND
Lixiviado: A4 (0,0 – 1,5 cm)	ND	ND	ND
Lixiviado: A4 (1,5 – 4,5 cm)	ND	ND	ND
Lixiviado: A4 (4,5 – 6,0 cm)	ND	ND	ND
Lixiviado: A4 (6,0 – 9,0 cm)	ND	ND	ND
Lixiviado: A4 (9,0 – 13,0 cm)	ND	ND	ND
Lixiviado: A5 (0,0 – 1,5 cm)	ND	ND	ND
Lixiviado: A5 (1,5 – 4,5 cm)	D	ND	ND
Lixiviado: A5 (4,5 – 7,5 cm)	ND	ND	ND
Lixiviado: A5 (7,5 – 11,5 cm)	ND	ND	ND
Lixiviado: A5 (11,5 – 12,0 cm)	ND	ND	ND
Lixiviado: A6 (0,0 -1,5 cm)	ND	ND	ND

Amostra	Benzo(a)Pireno	Fluoreno	Naftaleno
Lixiviado: A6 (1,5 – 3,5 cm)	ND	D	ND
Lixiviado: A6 (3,5 – 4,5 cm)	ND	ND	ND
Lixiviado: A6 (4,5 – 6,5 cm)	ND	ND	ND
Lixiviado: A6 (6,5 – 8,0 cm)	ND	ND	ND
Lixiviado: A6 (8,0 – 11,0 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: Pto.1 (0,0 – 1,25 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: Pto.1 (1,25 - 1,50 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: Pto.1 (1,50 – 3,75 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: Pto.1 (3,75 – 4,50 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: Pto.1 (4,50 – 5,90 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: A4 (0,0 – 1,5 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: A4 (1,5 – 4,5 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: A4 (4,5 – 6,0 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: A4 (6,0 – 9,0 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: A4 (9,0 – 13,0 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: A5 (0,0 – 1,5 cm)	D	ND	ND
Solubilizado: A5 (1,5 – 4,5 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: A5 (4,5 – 7,5 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: A5 (7,5 – 11,5 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: A5 (11,5 – 12,0 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: A6 (0,0 -1,5 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: A6 (1,5 – 3,5 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: A6 (3,5 – 4,5 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: A6 (4,5 – 6,5 cm)	ND	ND	ND

Amostra	Benzo(a)Pireno	Fluoreno	Naftaleno
Solubilizado: A6 (6,5 – 8,0 cm)	ND	ND	ND
Solubilizado: A6 (8,0 – 11,0 cm)	ND	ND	ND

Como observado, apenas três extratos indicaram a presença de resíduos de HPAs. As listagens 4, 5 e 6 da 10004/87⁶³ apontam que a presença de qualquer um dos HPAs estudados neste trabalho confere periculosidade aos resíduos sólidos, sendo listados nesta norma como substâncias tóxicas ou agudamente tóxicas. A listagem 10 dessa mesma norma mostra que a concentração de Benzo(a)Pireno mínima para caracterizar o resíduo como perigoso tem o valor de 20 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Desta forma, seria necessário análises mais abrangentes acerca dos sedimentos para se poder inferir quanto a contaminação dos resíduos sólidos por esta classe de compostos uma vez que não houve análises qualitativas e quantitativas de HPAs nas amostras dos sedimentos neste trabalho.

3.4. Teor de Umidade e Teor de Matéria Orgânica dos Sedimentos

Na tabela 27 estão apresentados os teores de umidade e de matéria orgânica dos sedimentos de todos os pontos amostrados.

Tabela 27: Teor de Umidade e Teor de Matéria Orgânica dos Sedimentos

Amostra	Teor de umidade (%)	Matéria orgânica (%)
Ponto 1 (Rio-lagoa, profundidade 0,0-1,25)	16,1	22,0
Ponto 1 (Rio-lagoa, profundidade 1,25-1,50)	16,9	5,9

Amostra	Teor de umidade (%)	Matéria orgânica (%)
Ponto 1 (Rio-lagoa, profundidade 1,5-3,75)	21,2	7,1
Ponto 1 (Rio-lagoa, profundidade 3,75-4,5)	27,4	8,0
Ponto 1 (Rio-lagoa, profundidade 4,5-5,9)	22,9	6,1
A3 (profundidade 0,0-4,5, arenoso)	15,4	4,5
A3 (profundidade 0,0-4,5, argiloso)	17,8	5,1
A3 (profundidade 4,5-9,0, arenoso)	18,2	4,2
A3 (profundidade 4,5-9,0, argiloso)	22,4	15,8
A3 (profundidade 9,0-12,0, argiloso)	18,9	7,3
A4 (profundidade 0,0-1,5)	20,4	3,5
A4 (profundidade 1,5-4,5)	19,4	4,2
A4 (profundidade 4,5-6,0)	34,5	3,7
A4 (profundidade 6,0-9,0)	19,3	4,0
A4 (profundidade 9,0-13,0)	25,6	4,0
A5 (profundidade 0,0-1,5)	9,1	4,6
A5 (profundidade 1,5-4,5)	17,2	5,6
A5 (profundidade 4,5-7,5)	18,5	13,2
A5 (profundidade 7,5-11,5)	20,7	5,3
A5 (profundidade 11,5-12,0)	20,5	11,0
A6 (profundidade 0,0-1,5)	12,7	4,5
A6 (profundidade 1,5-3,5)	13,3	3,3
A6 (profundidade 3,5-4,5)	13,4	8,0
A6 (profundidade 4,5-6,5)	20,1	5,2
A6 (profundidade 8,0-11,0)	15,7	3,8
R1 solo (amostra composta)	36,8	11,0
R1 solo superficial	36,0	8,6
R5 solo (amostra composta)	39,1	8,7
R5 solo superficial	42,7	11,2
R11 solo (amostra composta)	27,6	10,5

Amostra	Teor de umidade (%)	Matéria orgânica (%)
R11 solo superficial	48,8	13,9
R14 solo superficial	53,3	17,7
R19 solo (amostra composta)	24,5	4,7
R19 solo superficial	30,7	6,2
R24 solo (amostra composta)	28,9	14,7
R24 solo superficial	28,8	14,7
R28 solo (amostra composta)	32,7	3,7
R28 solo superficial	18,8	7,8
R31 solo (amostra composta)	34,9	10,2
R31 solo superficial	56,3	15,8
R35 solo (amostra composta)	62,7	7,0
R35 solo superficial	51,6	13,0
R39 solo (amostra composta)	30,5	23,2
R39 solo superficial	31,3	7,5
R42 solo (amostra composta)	16,7	2,8
R42 solo superficial	20,3	3,5
R45 solo superficial	50,8	14,7
R48 solo superficial	35,3	8,0
R50 solo (amostra composta)	25,5	25,8
R50 solo superficial	23,8	5,6
R52 solo (amostra composta)	25,8	8,8
R52 solo superficial	24,5	7,4

Os valores de umidade obtidos não diminuíram da umidade com o aumento da profundidade. Este fato já era esperado uma vez que a lagoa recebia diariamente grande quantidade de sedimentos oriundos de diversos pontos do rio Tietê.

A adsorção de compostos organoclorados pela matéria orgânica dos sedimentos é o maior processo físico-químico não destrutivo que pode influir na concentração desses compostos após sua introdução no meio ambiente. A baixa solubilidade em água e o alto coeficiente de partição octanol-água indicam alta afinidade pela matéria orgânica. Dessa forma, a quantificação do teor orgânico nos sedimentos é uma importante ferramenta para avaliar a distribuição dessas substâncias no ambiente aquático^{55,56}.

4. CONCLUSÕES

- ❖ A metodologia utilizada para extração e quantificação dos Compostos Organoclorados e Hidrocarbonetos Poliaromáticos mostrou-se satisfatória, com índices de recuperação e desvio padrão relativo dentro da faixa de valores aceita internacionalmente.
- ❖ A etapa de remoção de interferentes que possivelmente poderiam co-eluir com os analitos de interesse (*“clean up”*) foi satisfatória.
- ❖ Os resíduos sólidos retirados do rio Tietê não deveriam ter sido lançados na lagoa de Carapicuíba, uma vez que as análises das amostras dos sedimentos mostraram a existência de Compostos Organoclorados, substâncias tidas como tóxicas ou agudamente tóxicas e que conferem periculosidade ao resíduo sólido. Desta forma, de acordo com a NBR 10004 – Resíduos Sólidos, os resíduos despejados na lagoa de Carapicuíba são tidos como resíduos Classe I – perigosos.
- ❖ Embora três amostras de extratos tenham indicado a presença de Benzo(a)Pireno e Fluoreno, substâncias tóxicas ou agudamente tóxicas segundo a NBR 10004, análises mais abrangentes acerca dos HPAs devem ser realizadas nos sedimentos da lagoa de Carapicuíba para melhor avaliação da contaminação.

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

- Realizar novas coletas de material incluindo amostras de água da lagoa, para um estudo mais abrangente do impacto agora que a obra já está terminada.
- Realizar análises mais completas acerca dos HPAs nas amostras de sedimentos e dos extratos lixiviados e solubilizados.
- Fazer determinações acerca da presença de metais pesados no ambiente, outra provável fonte de contaminação.

Anexo A: Curvas Analíticas dos Organoclorados

Figura 6: Curva Analítica para o Aldrin ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Figura 7: Curva Analítica para o Heptacloro ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Figura 8: Curva Analítica para o Heptacloro-Épóxido ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Figura 9: Curva Analítica para o gama-BHC ($\mu\text{g L}^{-1}$)

ANEXO B: Fragmentogramas Experimentais dos Compostos Estudados

Figura 10: Fragmentograma experimental do composto Aldrin.

Figura 11: Fragmentograma experimental do composto gama-BHC.

Figura 12: Fragmentograma experimental do composto Heptacloro.

Figura 13: Fragmentograma experimental do composto Heptacloro-Epóxido

Figura 14: Fragmentograma experimental do composto Benzo(a)Pireno.

Figura 15: Fragmentograma experimental do composto Fluoreno.

Figura 16: Fragmentograma experimental do composto Naftaleno.

Anexo C: Fragmentogramas Teóricos dos Compostos Estudados

Figura 17: Fragmentograma teórico do composto Aldrin⁶¹.

Figura 18: Fragmentograma teórico do composto Heptacloro⁶¹.

Figura 19: Fragmentograma teórico do composto Heptacloro-Epóxido⁶¹.

Figura 20: Fragmentograma teórico do composto gama-BHC⁶¹.

Figura 21: Fragmentograma teórico do composto Fluoreno⁶¹.

Figura 22: Fragmentograma teórico do composto Benzo(a)Pireno⁶¹.

Figura 23: Fragmentograma teórico do composto Naftaleno⁶¹.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Disponível em <<http://www.transportes.gov.br/bit/hidro/detriotiete.htm>> Acesso em 12 de março de 2006.
2. Disponível em <http://www.rededasaguas.org.br/nucleo/na_historia.htm> Acesso em 12 de março de 2006.
3. Disponível em <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/cotidiano/ult95u119515.shtml>> Acesso em 12 de março de 2006.
4. NBR 10004/04 – Resíduos Sólidos – Classificação, Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT.
5. Disponível em <http://www.vitruvius.com.br/institucional/inst98/inst98_03.asp> Acesso em 4 de maio de 2006.
6. SAFATLE, A. Membro do Consema confirma irregularidades nas obras da calha do rio Tietê. O governo nega e o Ministério Público Estadual confirma. **Carta Capital**, Ano IX, n.229, 2003.
7. Disponível em <http://ww2.prefeitura.sp.gov.br//secretarias/meio_ambiente/bacias/instituto_ambiental_21_laudo.rtf> Acesso em 12 de março de 2006.
8. Disponível em <<http://www.estadao.com.br/ciencia/noticias/2003/mai/09/279.htm>> Acesso em 20 de maio de 2003.
9. SANTOS, S.; Rezende, M.O.O.; LANDGRAF, M.D.; SILVA, S.M.; AMARAL, O.L.C. Determinação de Pesticidas Organoclorados em Sedimentos Coletados no Complexo Estuarino Lagunar de Mundaú-Manguaba – CELMM. **Anais. Assoc. Brás. Quím**, 50(2), 50-58, 2001.
10. DEL GRANDE, M. **Diagnóstico e Distribuição de Compostos Organoclorados e Metais em Ambientes Aquáticos Tropicais**. 2005. 176 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
11. KUCKLICK, R.J.; BAKER, E.J. Organochlorines in Lake Superior Food Web. **Environmental Science and Technology**, v.32, p.1192-1198, 1998.
12. WHO. **Principles and methods for evaluating the toxicity of chemicals**. Part I. Geneva: World Healthy Organization, 1978. Environment Healthy Criteria 6.
13. MELO, S.I.; AZEVEDO, L.J., **Microbiologia Ambiental**, Jaguariúna, Embrapa, CNPMA, 198p, 1997.
14. OTTAWAY, H.J. **Bioquímica da poluição**, São Paulo, EDUSP, v.29, 1982.

15. LEPRI, L; DESIDERI, P.; CINI, R.; MASÉ, F. Transport of organochlorine pesticides across the air/sea interface. **Analytica Chimica Acta**, v. 317, p149-160, 1995.
16. SANTOS, S. **Determinação de PCBs em Ambiente Lacustre**. 2000. 90 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
17. DEL GRANDE, M. **Determinação de Compostos Organoclorados, Pentaclorofenol, Hexaclorobenzeno e Bifenilas Policloradas em Água, Sedimentos e Peixes da Bacia do rio Piracicaba/SP**. 2001. 107 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
18. BAIRD, C. **Environmental Chemistry**, p.220-280, 1995.
19. LUCHINI, L.C. **Degradação do inseticida paration etílico em diversas matrizes ambientais por meio de radiação ionizante gama do cobalto-60**. 1995. 124f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Carlos, 1998.
20. RAO, P.S.C.; MANSELL, R.S.; BALDWIN, L.B.; LAURENT, M.F. Pesticide and their behaviour in soil and water. **Soil Science Fact Sheet**, v.40, p.169-197, 1983.
21. MARICONI, F.A.M. **Inseticidas e seu emprego no combate às pragas**. 7.ed. São Paulo: Distribuidora, 1985.
22. FERNÍCOLA, N.A.G.G. Toxicologia de los insecticidas organoclorados. **Boletim Santel Panama**, v.98, p.1-6, 1985.
23. CHEREMISINOFF, N.P. & KING, J.A. **Toxic properties of pesticides**. New York: Marcel Dekker, 1994.
24. CAVERO, E.S. **Manual de inseticidas e acaricidas: aspectos toxicológicos**. Pelotas: Editora Aimara, 1976.
25. GUERRA, M.S. & SAMPAIO, D.P.A. **Receituário agrônomo**. 2.ed. São Paulo: Editora Globo, 1991.
26. RYAN, K., Contaminants in Alaska. Disponível em: <http://www.state.ak.us/dec/deh/POPs.htm>., 2004. Acesso em 20/02/2004.
27. SOLOMONS, T.W.G. **Química orgânica 2**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1989.
28. SALEH, M; KAMEL, A; RAGAB, A; EL-BAROTY, G & EL-SEBAE, A.K., Regional distribution of organochlorine insecticide residues in human milk from Egypt. **Journal Environmental Science Health**, v.B31, p.241-255, 1996.

29. COSTABEBER, I., Tratamiento de muestras humanas para el análisis de residuos organoclorados. In: **X Encontro Nacional de Química Analítica, Resumos**, p.TA16. Santa Maria-RS: Universidade Federal de Santa Maria, 1999.
30. SHUKLA, V.K; RASTOGI, A.N; ADUKIA, T.K; RAIZADA, R.B; REDDY, D.C.S. & SINGH, S., Organochlorine pesticides in carcinoma of the gallbladder: a case-control study. **European Journal of Cancer Prevention**, v.10, p.153-156, 2001.
31. DELGADO, I.F; BARRETO, H.H.C; ALLELUIA, I.B; BAGGIO, C.A. & PAUMGARTTEN, F.J.R. Serum levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls among inhabitants of Greater Metropolitan Rio de Janeiro, Brazil. **Cadernos de Saúde Pública**, v.18, p.519-524, 2002.
32. DEL GRANDE, M. & REZENDE, M.O.O. Distribuição de compostos organoclorados nas águas e sedimentos da bacia do Rio Piracicaba/SP-Brasil. **Química Nova**, v.26, p.678-686, 2003.
33. Disponível em <<http://www.estadão.com.br/agestado/noticias/2001/ago/23/243.htm>> Acesso em 16/02/2004.
34. BAEK, S.O., FIELD, R.A., GOLDSTONE, M.E., KIRK, P.W., LESTER, J.N., PERRY, R., 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic-hydrocarbons-sources, fate and behavior. **Air Soil Pollut.** (60), 279–300.
35. ILNITSKY, A.P.; BELITSKY, G.A.; SHABAD, L.M., **Cancer Lett**, 1, p291, 1976.
36. ILNITSKY, A.P.; MISCHENKO, V.S.; SHABAD, L.M., **Cancer Lett**, 3, p277, 1977.
37. CHRISTENSEN, E.R.; BZDUSEK, P.A. PAHs in sediments of the Black River and the Ashtabula River, Ohio: source apportionment by factor analysis. **Water Research**, 39 (2005) 511–524.
38. HARRISON, R.M.; PERRY, R.; WELLINGS, R.A., **Water Res.**, 9, p331, 1975.
39. PENSADO, L.; CASAIS, M.C.; MEJUTO, M.C.; R.; CELA, R. Application of matrix solid-phase dispersion in the analysis of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in fish samples. **Journal of Chromatography A**, 1077 (2005) 103–109.
40. **Biologic effects of atmospheric pollutants: particulate polycyclic organic matter**, natl. Acad. Sci., Washington d.c., 1972.
41. SHEAR, M.J., **Am. J. Cancer**, 26(1936)322.
42. LEE, M.L.; NOVOTNY, M.V.; BARTLE, K.D., **Analytical Chemistry of polycyclic compounds**, New York, Academic Press, 1981.
43. LANÇAS, F. M.; **Cromatografia em Fase Gasosa**, Acta: São Carlos, 1993.

44. JAOUEN-MADOULET, A; ABARNOU, A; LE GUELLEC, A-M; LOIZEAU, V; LEBOULENGER, F. **J. Cromatogr. A**, 886, p153-173, 2000.
45. HESS, P; de BOER, J; COFINO, W.P.; LEONARDS, P.E.G.; WELLS, D.E., **J. Cromatogr. A**, 703, p417, 1995.
46. de VOOGT, P.; WELLS, D.E.; REUTERGARDTH, L.; BRINKMAN, U.A.Th., **Int. J. Environ. Anal. Chem**, 40, p1, 1990.
47. WELLS, D.E; in: D. Barceló (Ed.), **Environmental Analysis – Techniques, Applications and Quality Assurance**, Elsevier Science, Amsterdam, chapter 3, p79, 1993.
48. WISE, S.A.; BENNER, B.A.; CHRISTENSEN, KOSTER, B.J.; KURZ, J.; SCHANTZ, M.M.; ZEISLER, R, **Environ. Sci. Technol**, 25, p1695, 1991.
49. SMEDES, F; de BOER, J.; **Trends in Analytical Chemistry**, vol.16, n.9, 1997.
50. LINGEMAN, H.; HOEKSTRA-OUSSOREN, S.J.F.; **J. Cromatogr. B**, 689, 221, 1997.
51. QUEIROZ, S.C.N.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; **Química Nova**, vol.24, n.1, 68-76, 2001.
52. JENSEN, S.; RENBERG, L.; REUTERGARDH, L.; **Analytical Chemistry**, v.49, n.2, 1977.
53. CHAU, A.S.Y.; AFGHAN, B.K.; **Analysis of Pesticides in Water (significances, principles, techniques and chemistry of pesticides)**, Boca Raton, CRC Press, v.1, p25-81, 1982.
54. LONG, L.G.; WINWFORDER, J.D. Limit of Detection: A closer at the IUPAC definition. **Analytical Chemistry**, v.55, n.7, p.712A-724A, 1983.
55. HASSETT, J.P.; MILICIC, E.; Determination of equilibrium and rate constants for binding of polychlorinated biphenyl congener by dissolved humic substances. **Environmental Science and Technology**, v.19, p.638-643, 1985.
56. HASSETT, J.P.; MELCER, E.M.; Characterization of humic substances from the Oneida lake Watershed. **Toxicological and Environmental Chemistry**, v.11, p.147-170, 1986.
57. SILVERTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2000, 460 p.
58. CORDEIRO, P.J.M. **Detecção e caracterização dos constituintes químicos (xantinas, alcalóides e terpenóides) em extratos aquosos de “espíndea santa” por técnicas cromatográficas acopladas a métodos espectrométricos (HPLC-DAD e HRGC-MS)**. 1996. 135f. Tese (Doutorado em Química Analítica) –

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

59. DÓREA, H.S., LANÇAS F.M. **MSPD – técnica moderna para extração de resíduos de pesticidas**. Caderno UFS – Química e meio ambiente. São Cristavão. 2000. p. 7-19.
60. CLESCERI L.S., GREENBERG A. E., EATON A.D., FRANSON M.A.H. eds. **Standard Methods for examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington DC. American Public Health Association, American Water Works Association, American Water Environment Federation, 1998. p.10-110.
61. Hites R.A., **Handbook of Mass Spectra of Environmental Contaminants**, CRC Press, 1985.
62. NBR 10007/87 – Amostragem de resíduos, Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT.
63. NBR 10004/87 – Resíduos sólidos, Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT.