



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DETERMINAÇÃO DE BIFENILAS POLICLORADAS
EM SEDIMENTOS DO LAGO PARANOÁ

Everaldo Júnio Corrêa de Lima

Orientadora: Profa. Dra. Fernanda Vasconcelos de Almeida

Brasília – DF

2013

EVERALDO JÚNIO CORRÊA DE LIMA

**DETERMINAÇÃO DE BIFENILAS POLICLORADAS EM SEDIMENTOS DO LAGO
PARANOÁ**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de Brasília
como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Profa. Dra. Fernanda
Vasconcelos de Almeida

Brasília – DF

2013

FOLHA DE APROVAÇÃO

Dedico esta dissertação **aos meus pais Geraldo e Celina**, que mesmo não sabendo a diferença entre exatidão e precisão, não falharam em mostrar-me a importância da Educação.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que merecem muito mais que uma dedicatória, merecem todo meu respeito, admiração e emoção.

Às famílias Lima e Corrêa, que entenderam a ausência, entrega aos estudos e confiaram nas minhas escolhas.

À vó Duca, que mesmo inquieta querendo saber quando eu começaria a ganhar dinheiro, sempre me apoiou e esteve disposta com suas deliciosas roscas fritas.

À Mirella Cecília, que mesmo depois de 6 anos da minha mudança para Brasília, sempre chora e me emociona nas despedidas.

Ao Ewerton e, novamente, à Mirella, pela irmandade. Se tivessem me dado a oportunidade de escolher meus irmãos, eu os teria escolhido.

À professora Dra. Fernanda Vasconcelos, pela qual tenho grande admiração. Contra a indicação inicial, aceitou a orientação e foi além: transformou-me em um químico questionador e com novos olhares. Vestiu o jaleco e mostrou-me que uma orientação não deve ser restrita à sala do professor; estão incluídas a bancada, a sala dos alunos e os momentos de descontração.

Às meninas do Nox do Nióbio: Carla, Grazi, Ana, Karlla e Joina, que foram escolhidas pelo brilho da pupila. As discussões sobre o estado de oxidação do nióbio e do papel da catálise no Brasil serão para sempre.

Ao casal de afilhados Eluíza e Heitor, que sempre estiveram prontos para as divertidas baladas, que foram minhas válvulas de escape.

Ao Marcus Allan e Vanessa Maia, pelo companheirismo e palavras de apoio.

Ao Grupo AQQUA, em especial ao Raphael, Rafael, Rosy, Lorena, Arthur, Nancy, Natasha, Tati e Janaina, que foram excelentes companhias no laboratório. Mais especial ainda, à Joyce, Douglas, Gabi e João, que me proporcionaram risadas acompanhadas de pizzas, cervejas e outros males que vieram para o bem.

Aos que de longe continuam se fazendo próximos: Ada, Karine, Luana, Bárbara, Igor e Thiago Taketa. Obrigado pelas fofocas, conselhos e risadas intermináveis ao telefone e internet.

Aos professores Dr. Jez Willian Batista Braga, Dra. Valéria Regina Bellotto e Dr. Geraldo Resende Boaventura, pelas valiosas opiniões e discussões que contribuíram na elaboração da dissertação.

À Dra. Denise Imbroisi, que, na primeira aula de Química Analítica, explicou-me a diferença entre Química Verde e Química Ambiental – o que me despertou um fascínio pela área – e abriu-me as portas para a pesquisa acadêmica.

Ao MSc. Eduardo Ferreira, que, com toda sua paciência, foi como um professor e ensinou-me parte do que sei de Química Analítica.

À Dra. Patrícia Lootens, pelas trocas de conhecimento.

À professora Regina Coeli, a responsável pelo meu primeiro contato com a química e, por consequência, minha escolha profissional.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

À UnB e ao Instituto de Química, que foram os palcos dessa experiência enriquecedora.

E a Deus, que foi quem colocou cada uma dessas pessoas na minha vida.

Muito obrigado!

“Assim como casas são feitas de pedras, a ciência é feita de fatos. Mas uma pilha de pedras não é uma casa e uma coleção de fatos não é, necessariamente, ciência.”

J. H. Poincare

RESUMO

LIMA, E. J. C. **Determinação de bifenilas policloradas em sedimentos do Lago Paranoá**. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

O Lago Paranoá é um reservatório artificial do Distrito Federal (DF) que possui mais de 50 anos de represamento e escassas pesquisas sobre contaminação com Poluentes Orgânicos Persistentes, nos quais se incluem as bifenilas policloradas (PCB). Com o objetivo de estudar o perfil de contaminação dos sedimentos do Lago Paranoá, os métodos Arocloro Total e Congêneres Específicos foram utilizados para a quantificação de PCB usando um Cromatógrafo Gasoso equipado com Detector por Captura de Elétrons (CG-DCE). As figuras de mérito estavam na faixa aceita pelas normas oficiais da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), o que aumentou a confiabilidade dos resultados. As amostras de sedimentos, analisadas pelo Método Arocloro Total utilizado na etapa exploratória, tiveram perfis de contaminação com predominância de Arocloros com proporções baixas de cloro. Os resultados do método Congêneres Específicos foram concordantes com os do método exploratório, com concentrações superiores de congêneres de PCB menos clorados: monocloro e tetracloro. A maior frequência de detecção foi para o hexacloro, que esteve presente em 97% das amostras. A faixa de concentração foi de 1,00 a 24,85 ng/g, com a média de 8,24 ng/g. As regiões mais contaminadas foram próximas às estações de tratamento de esgotos e áreas de lazer. As menos contaminadas foram as de regiões mais distantes da área mais urbanizada do DF e, por outro lado, próximas às regiões ambientalmente protegidas.

Palavras-chave: Sedimentos. Lago Paranoá. PCB. Cromatografia.

ABSTRACT

The Paranoá Lake is an artificial reservoir from Distrito Federal (DF) that has more than 50 years of impoundment and scant research about contamination with Persistent Organic Pollutants, which include polychlorinated biphenyls (PCB). To study the profile of sediment contamination from Paranoá Lake, the Total Aroclor method and Specific Congeners method were used to quantify PCB using a gas chromatograph equipped with an electron capture detector (GC-ECD). The figures of merit were in the range accepted by the official standards from National Health Surveillance Agency (ANVISA) and National Institute of Metrology, Quality and Technology (INMETRO), increasing the reliability of the results. The sediment samples, analyzed by Total Aroclor method during the exploratory step, showed a contamination profile with the predominance of Aroclors with low ratios of chlorine. The results of Specific Congeners method were concordant with the exploratory method, with higher concentrations of less chlorinated PCB congeners: monochloro and tetrachloro. The highest frequency of detection was observed for hexachloro, present in 97% of the samples. The concentration ranged from 1,00 to 24,85 ng/g, with average of 8,24 ng/g. The most contaminated regions were located close to the sewage treatment plants and leisure areas. The least contaminated regions were the ones most distant from the urbanized areas of DF and, on the other hand, near environmentally protected areas.

Keywords: Sediments. Paranoá Lake. PCB. Chromatography.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1.** Fórmula estrutural genérica das Bifenilas Policloradas, com $n + m \leq 10$. Adaptada de ZABELINA et al., 2010. **21**
- Figura 2.2.** (a) Estimativas do consumo global acumulado de PCB (toneladas) e (b) ampliação de parte do território brasileiro. Adaptada de BREIVIK et al., 2002. **27**
- Figura 2.3.** PCB do tipo dioxina: 3,3',4,4',5-pentaclorobifenila. **29**
- Figura 2.4.** Estrutura química da 2,3,7,8-TCDD. **29**
- Figura 2.5.** Bacia Hidrográfica do Rio Paranoá. Adaptada de MENEZES, 2010. **37**
- Figura 2.6.** Lago Paranoá: 4 braços e a unidade central (1 – Braço Santa Maria / Ribeirão do Torto; 2 – Braço do Bananal; 3 – Região Central; 4 – Braço do Riacho Fundo; 5 – Braço do Gama). Adaptada de CORRÊA, 2011. **39**
- Figura 3.1.** Bacia do Lago Paranoá com representação dos pontos amostrais. Adaptada de MENEZES, 2010. **42**
- Figura 3.2.** Sistema utilizado na extração de PCB das amostras de sedimentos. Disponível no laboratório do grupo de pesquisa em Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQQUA) da Universidade de Brasília. Fotografia de arquivo do autor. **44**
- Figura 3.3.** Sistema utilizado para a concentração das amostras em evaporador rotativo com banho de aquecimento e em atmosfera de vácuo. Disponível no laboratório do grupo de pesquisa em Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQQUA) da Universidade de Brasília. Fotografia de arquivo do autor. **45**
- Figura 3.4.** Extratos das amostras de sedimentos do Lago Paranoá. Fotografia de arquivo do autor. **46**
- Figura 3.5.** Colunas com 3 fases adsorvedoras, lã de vidro e sulfato de sódio anidro utilizadas no *clean-up* de 4 amostras. Fotografia de arquivo do autor. **47**
- Figura 3.6.** Cromatógrafo Gasoso com Detector por Captura de Elétrons Shimadzu CG-2010 da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Fotografia de arquivo do autor. **49**
- Figura 3.7.** Principais etapas do método utilizado para a determinação de PCB em sedimentos. **53**
- Figura 4.1.** Cromatograma da amostra c21 antes da otimização da etapa de adição de cobre. **55**
- Figura 4.2.** Cromatograma da amostra c21 após a otimização da etapa de adição de cobre. **55**
- Figura 4.3.** Comparação das áreas totais de Arocloros 1232 antes e depois da redissolução das amostras de sedimentos do Lago Paranoá. **56**
- Figura 4.4.** Fatores de Recuperação (%) das principais etapas do método Arocloro Total. **57**

- Figura 4.5.** Cromatograma representativo da amostra e21. **60**
- Figura 4.6.** Cromatograma representativo do padrão de Arocloro 1232, na concentração de 555 ng/mL. Os picos entre 9,4 e 27,6 minutos se referem aos congêneres de PCB. **60**
- Figura 4.7.** Cromatograma representativo do padrão de Arocloro 1254, na concentração de 620 ng/mL. Os picos entre 13,4 e 33,0 minutos se referem aos congêneres de PCB. **60**
- Figura 4.8.** Comparação de cromatogramas representativos do padrão de Arocloro 1232 – linha vermelha –, padrão de Arocloro 1254 – linha azul – e amostra e21 – linha preta. **61**
- Figura 4.9.** Curva analítica de Arocloro 1232 obtida do método Arocloro Total. Equação da reta: $y = 4024,1x + 598928$ ($R^2 = 0,9904$). **62**
- Figura 4.10.** Curva analítica de Arocloro 1254 do método Arocloro Total. Equação da reta: $y = 7497,1x + 1E+06$ ($R^2 = 0,9967$). **63**
- Figura 4.11.** Fluxograma da memória de cálculo da concentração de Arocloro 1232 na amostra e21. **64**
- Figura 4.12.** Concentrações totais (ng/g) de Arocloro 1232 das amostras de sedimentos do Lago Paranóa pelo método Arocloro Total. **66**
- Figura 4.13.** Concentrações totais (ng/g) de Arocloro 1254 das amostras de sedimentos do Lago Paranóa pelo método Arocloro Total. **66**
- Figura 4.14.** Comparação das amostras em ordem crescente de concentrações totais (ng/g) de Arocloros 1232 e 1254 das amostras de sedimentos do Lago Paranóa. Método Arocloro Total. **67**
- Figura 4.15.** Cromatograma representativo do padrão de Mix PCB, na concentração de 11,00 ng/mL, com adição de padrão interno (10 Cl). **71**
- Figura 4.16.** Proporção de cada congêneres no conjunto de amostras. As séries de dados indicam o grupo bifenílico do congêneres, o somatório das concentrações (ng/g) e a porcentagem em relação à concentração total (328,29 ng/g) pelo método Congêneres Específicos. **75**
- Figura 4.17.** Concentrações (ng/g) do Σ de 8 congêneres de PCB (1, 5, 29, 47, 98, 154, 200 e 209) das amostras de sedimentos do Lago Paranoá pelo método Congêneres Específicos. **76**
- Figura 4.18.** Frequências de detecção dos congêneres de PCB (1,5, 29, 47, 98, 154, 200 e 209) das amostras de sedimentos do Lago Paranoá. O número total (100%) refere-se a 33 amostras. **77**
- Figura 4.19.** Distribuição espacial das concentrações médias de PCB das amostras do Lago Paranóa. Adaptada de CORRÊA, 2011. **78**
- Figura 4.20.** Correlação entre concentrações de TPH (mg/g) e PCB (ng/g) em sedimentos do Lago Paranoá. Equação da reta: $y = 6,1862x - 1,1272$ ($R^2 = 0,4898$). **80**
- Figura 4.21.** Mapa da classificação da balneabilidade do Lago Paranoá, com amostragem realizada entre 26/10/2007 a 03/11/2007. Adaptada de CAESB, 2012. **81**

Figura 4.22. Ordem crescente das concentrações médias de PCB (ng/g) em amostras de sedimentos de estudos nacionais e internacionais, incluindo o *presente estudo: Lago Paranoá/DF – Brasil (2012). Resultado abaixo do LD foi reportado como igual a zero por conveniência gráfica. **83**

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Proporções (% em massa) dos grupos bifenílicos nas misturas técnicas de Arocloro. Adaptada de BREIVIK et al., 2002.	22
Tabela 2.2. Propriedades físico-químicas de alguns grupos bifenílicos de PCB a 25 °C. Adaptada de PEREIRA, 2004; PENTEADO e VAZ, 2001.	24
Tabela 2.3. Indústrias com as maiores produções totais (t) de PCB entre 1930 e 1993. Adaptada de BREIVIK et al., 2002.	25
Tabela 2.4. Usos de PCB de acordo com os tipos de Arocloros. Adaptada de HUTZINGER et al., 1974; PENTEADO e VAZ, 2001.	26
Tabela 2.5. Fator de Equivalência Toxicológica (TEF) de congêneres de PCB e do padrão de referência TCDD, compilada pela Organização Mundial da Saúde, para seres humanos, peixes e pássaros. Os números entre parênteses indicam a nomenclatura BZ. Adaptada de VAN DEN BERG et al., 1998.	29
Tabela 2.6. Características gerais do Lago Paranoá. Adaptada de FERRANTE et al., 2001.	39
Tabela 3.1. Coordenadas geográficas, locais de referência e códigos dos 10 pontos amostrais.	43
Tabela 3.2. Parâmetros cromatográficos do CG/DCE para os dois métodos utilizados na determinação de PCB.	49
Tabela 3.3. Informações de registro e nome estrutural dos 8 congêneres de bifenilas policloradas do padrão analítico PCB <i>Congener Mixtures</i> M-525-2-5X da AccuStandard.	50
Tabela 4.1. Massas (g) das amostras extraídas de sedimentos do Lago Paranoá, Brasília.	59
Tabela 4.2. Concentrações (ng/mL) e áreas totais dos padrões externos da curva analítica de Arocloro 1232.	62
Tabela 4.3. Concentrações (ng/mL) e áreas totais dos padrões externos da curva analítica de Arocloro 1254.	62
Tabela 4.4. Concentrações totais de Arocloro 1232 (ng/g) das amostras de sedimentos do Lago Paranoá pelo método Arocloro Total.	65
Tabela 4.5. Concentrações totais de Arocloro 1254 (ng/g) das amostras de sedimentos do Lago Paranoá pelo método Arocloro Total.	65
Tabela 4.6. Estimativa do desvio padrão absoluto (DP) e coeficiente de variação (CV) do padrão da mistura de PCB (0,11 ng/mL) por meio da repetibilidade de áreas.	68
Tabela 4.7. Estimativa do desvio padrão absoluto (DP) e coeficiente de variação (CV) do padrão da mistura de PCB (2,20 ng/mL) por meio da repetibilidade de áreas.	69

- Tabela 4.8.** Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para cada congêneres pelo Método Congêneres Específicos. Os valores entre parênteses indicam a numeração BZ. **70**
- Tabela 4.9.** Tempos de retenção (min) dos congêneres dos padrões analíticos e do padrão interno. **70**
- Tabela 4.10.** Massas (g) das amostras extraídas de sedimentos do Lago Paranoá, Brasília. **71**
- Tabela 4.11.** Parâmetros das curvas analíticas dos 8 congêneres de PCB pelo método Congêneres Específicos. **72**
- Tabela 4.12.** Concentrações (ng/g) dos 8 congêneres de PCB das amostras de sedimentos do Lago Paranoá pelo método Congêneres Específicos. < LD = menor que o limite de detecção. **74**
- Tabela 4.13.** Concentrações médias (ng/g) de PCB dos pontos amostrais do Lago Paranoá pelo método Congêneres Específicos. **78**
- Tabela 4.14.** Concentrações médias de TPH (mg/g) e PCB (ng/g) em sedimentos do Lago Paranoá Adaptado de RIBEIRO e ALMEIDA, 2012. **79**
- Tabela 4.15.** Comparação das concentrações médias de PCB (ng/g) em sedimentos de diferentes localizações, incluindo os resultados desta dissertação. **82**

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APA	Áreas de Proteção Ambiental
AQUA	Grupo de Automação, Quimiometria e Química Ambiental
ASSEL	Associação dos Empregados da Eletronorte
BZ	nomenclatura Ballschmiter e Zell
Caesb	Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal
CAS	Número de registro no banco de dados do <i>Chemical Abstracts Service</i>
CEB	Companhia Energética de Brasília
CF/88	Constituição da República Federativa do Brasil de 1988
CG	Cromatografia Gasosa
CG/DCE	Cromatografia Gasosa com Detector por Captura de Elétrons
CG/EM	Cromatografia Gasosa com Detector por Espectrometria de Massas
CGxCG	Cromatografia Gasosa Bidimensional
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Coeficiente de Variação
DF	Distrito Federal
DP	Desvio Padrão absoluto
ETE	Estação de Tratamento de Esgotos
EUA	Estados Unidos da América
GPS	Sistema de Posicionamento Global (do inglês <i>Global Positioning System</i>)
IARC	Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (do inglês <i>International Agency for Research on Cancer</i>)
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
LD	Limite de Detecção

LQ	Limite de Quantificação
MMA	Ministério do Meio Ambiente
PCB	Bifenilas Policloradas (do inglês <i>Polychlorinated Biphenyls</i>)
PEC	Concentração de Provável Efeito (do inglês <i>Probable Effect Concentration</i>)
PI	Padrão Interno
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes (do inglês <i>Persistent Organic Pollutants</i>)
PRONEX	Programa de Apoio a Núcleos de Excelência
PTFE	Politetrafluoretileno
R²	Coefficiente de Determinação
RA	Regiões Administrativas
RJ	Rio de Janeiro
RESQUI – UnB	Comissão de Gerenciamento, Tratamento e Destinação de Produtos Perigosos da Universidade de Brasília
SP	São Paulo
TCDD	Tetraclorodibenzodioxina
TEF	Fator de Equivalência Toxicológica (do inglês <i>Toxic Equivalency Factor</i>)
TPH	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (do inglês <i>Total Petroleum Hydrocarbon</i>)
UnB	Universidade de Brasília
UTM	Universal Transversa de Mercator (do inglês <i>Universal Transverse Mercator</i>)
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês <i>United States Environmental Protection Agency</i>)
μDCE	Microdetector por Captura de Elétrons
1 Cl	Monocloro
10 Cl	Decacloro
2 Cl	Dicloro
3 Cl	Tricloro
4 Cl	Tetracloro
5 Cl	Pentacloro
6 Cl	Hexacloro
7 Cl	Heptacloro
8 Cl	Octacloro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1. BIFENILAS POLICLORADAS.....	21
2.1.1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	23
2.1.2. PRODUÇÃO, USOS E CONSUMO	25
2.1.3. COMPORTAMENTO NO AMBIENTE: VIAS DE DEGRADAÇÃO, PERSISTÊNCIA E EXPOSIÇÃO	27
2.1.4. TOXICIDADE	28
2.1.5. PESQUISAS SOBRE CONTAMINAÇÃO.....	30
2.1.6. LEGISLAÇÕES APLICÁVEIS	33
2.1.7. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO EM SEDIMENTOS.....	34
2.2. ÁREA DE ESTUDO: O LAGO PARANOÁ.....	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1. LIMPEZA DA VIDRARIA	41
3.2. AMOSTRAGEM.....	41
3.3. CATAÇÃO, PENEIRAÇÃO E SECAGEM	43
3.4. EXTRAÇÃO	44
3.5. CONCENTRAÇÃO PÓS-EXTRAÇÃO	45
3.6. LIMPEZA (<i>CLEAN-UP</i>)	46
3.7. REMOÇÃO DO ENXOFRE	47
3.8. CONCENTRAÇÃO APÓS <i>CLEAN-UP</i>	48
3.9. DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO ANALÍTICA DE PCB	48
3.9.1. CALIBRAÇÃO E PADRONIZAÇÃO.....	50
3.9.2. MÉTODO AROCLORO TOTAL	51
3.9.3. MÉTODO CONGÊNERES ESPECÍFICOS	51
3.10. TESTES DE RECUPERAÇÃO	51
3.11. LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO	52

3.12. TESTES DE REPETIBILIDADE	52
3.13. TRATAMENTO DOS RESÍDUOS	52
<u>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	<u>54</u>
4.1. OTIMIZAÇÕES E ADAPTAÇÕES DO MÉTODO	54
4.1.1. ADIÇÃO DE COBRE	54
4.1.2. REDISSOLUÇÃO DAS AMOSTRAS	56
4.2. MÉTODO AROCLORO TOTAL	57
4.2.1. TESTES DE RECUPERAÇÃO	57
4.2.2. LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO	58
4.2.3. DETERMINAÇÃO QUALITATIVA	58
4.2.4. DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA	61
4.3. MÉTODO CONGÊNERES ESPECÍFICOS	68
4.3.1. TESTES DE REPETIBILIDADE	68
4.3.2. LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO	69
4.3.3 DETERMINAÇÃO QUALITATIVA	70
4.3.4. DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA	71
4.3.5. COMPARAÇÃO COM OUTRAS ÁREAS CONTAMINADAS	82
<u>5. CONCLUSÕES</u>	<u>85</u>
<u>6. REFERÊNCIAS</u>	<u>87</u>
<u>APÊNDICES</u>	<u>93</u>
APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO AROCLORO TOTAL	93
APÊNDICE B – CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO CONGÊNERES ESPECÍFICOS.....	99
<u>ANEXOS.....</u>	<u>108</u>
ANEXO A – CONSUMO BRASILEIRO (TONELADAS) ENTRE 1946 E 1984 DOS CONGÊNERES DE PCB 5, 8, 18, 28, 31, 52, 70, 90, 101 E 110. ADAPTADO DE BREIVIK ET AL., 2002	108
ANEXO B – CONSUMO BRASILEIRO (TONELADAS) ENTRE 1946 E 1984 DOS CONGÊNERES DE PCB 118, 123, 132, 138, 149, 153, 158, 160, 180, 194 E 199. ADAPTADO DE BREIVIK ET AL., 2002	110

1. INTRODUÇÃO

As bifenilas policloradas (PCB, do inglês *Polychlorinated Biphenyls*) constituem uma classe de substâncias organocloradas que foi motivo de preocupação ambiental das décadas passadas, época do ápice da produção desse poluente orgânico e da utilização como isolante térmico – conhecido comercialmente como Arocloro. Tiveram o uso proibido globalmente pela Convenção de Estocolmo em 2004 e sua importação, manufatura e uso cessados legalmente no Brasil em 1981 (BRASIL, 1981).

A escassez de dados nacionais da ocorrência e distribuição de PCB no ambiente (LIMA et al., 2011), os riscos inerentes à exposição ambiental durante todo o ciclo de vida desse contaminante – produção, uso, armazenagem e descarte – (BAIRD, 2002), somados às propriedades físico-químicas que conferem persistência no ambiente e bioacumulação nos seres vivos, justificam um estudo sobre a ocorrência dessas substâncias em sedimentos aquáticos.

Com esse conceito, o Ministério do Meio Ambiente (MMA), órgão do Governo Federal brasileiro, publicou em 2010 um projeto pioneiro de gestão e eliminação progressiva de PCB até 2025 – prazo estipulado pela Convenção de Estocolmo para todos os países signatários (MMA, 2012). No entanto, esse plano não detalhou quais são os objetivos específicos para o cumprimento da meta.

Apesar de existirem dados mundiais das concentrações de PCB em diversas matrizes ambientais, no Brasil esse cenário é restrito e deficiente. O Lago Paranoá, no Distrito Federal (DF), que possui mais de 50 anos de represamento, foi avaliado com relação a alguns poucos congêneres de PCB (CALDAS et al., 1999) em um estudo da década de 1990. Por esse motivo, a geração de dados atuais e mais detalhados possibilita conhecer o cenário de forma mais ampla, para permitir a identificação das possíveis fontes de poluição e a elaboração de projetos ambientais para a preservação desse reservatório.

A explosão demográfica e a quantidade ínfima de corpos hídricos no DF colocam a unidade de federação na terceira pior disponibilidade hídrica *per capita* do Brasil (REBOUÇAS et al., 2006 citado por AGUSTINHO, 2012), o que aumenta a pressão por projetos de uso sustentável do solo e da água do Lago Paranoá, que é um indicador ambiental da cidade (FERRANTE, 2001).

Com vistas a contribuir para a redução da escassez de dados, este trabalho teve como objetivo geral realizar um *screening* de PCB em sedimentos do Lago Paranoá pelo método de Arocloro Total e, em seguida, quantificar 8 congêneres específicos. A determinação foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à detecção por captura de elétrons. Os objetivos específicos foram:

- i. otimizar e implementar a rotina de investigação analítica de contaminantes ambientais em sedimentos no laboratório do Grupo de Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQQUA);
- ii. determinar a distribuição de PCB em sedimentos do Lago Paranoá e comparar com outros ambientes;
- iii. estudar o perfil da contaminação com PCB e apontar possíveis fontes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O marco inicial legal do controle da produção, do uso, da comercialização e do gerenciamento dos resíduos de bifenilas policloradas (PCB, do inglês *Polychlorinated Biphenyls*) deu-se com o tratado internacional que foi resultado da Convenção de Estocolmo, em 2001, que conta com a participação do Brasil e mais 178 países signatários. Dentre os participantes, a Itália e os Estados Unidos da América não ratificaram esse acordo (STOCKHOLM CONVENTION, 2012). Além de PCB, a Convenção abrange pesticidas, substâncias de uso industrial e de produção não intencional, totalizando 22 classes, conhecidas como poluentes orgânicos persistentes – POP, do inglês *Persistent Organic Pollutants* – (CETESB, 2012).

2.1. BIFENILAS POLICLORADAS

As bifenilas policloradas são substâncias orgânicas formadas por dois anéis benzênicos unidos por uma ligação sigma entre carbono-carbono e com átomos de cloro em substituição aos hidrogênios dos anéis aromáticos. Possuem a fórmula molecular genérica $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$, com n variando de 1 a 10, e fórmula estrutural indicada na Figura 2.1.

Com modificação na quantidade e posição dos átomos substituintes, as bifenilas policloradas existem em um total de 209 isômeros, conhecidos por congêneres, que são divididos em 10 homólogos, ou grupos bifenílicos, a depender do número de cloro da molécula (mono, di, tri, tetra, penta, hexa, hepta, octa, nona e decacloro). Somente 130 desses congêneres foram produzidos em escala industrial, principalmente pela Monsanto – sob a marca comercial Arochlor[®] – e pela Bayer – sob a marca comercial Clophen[®] – (PEREIRA, 2004).

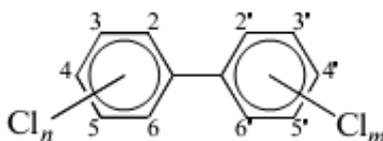


Figura 2.1. Fórmula estrutural genérica das Bifenilas Policloradas, com $n + m \leq 10$. Adaptada de ZABELINA et al., 2010.

O elevado número de congêneres de PCB dificulta e confunde o uso das complexas nomenclaturas químicas dessas substâncias, que diferem por um dígito ou por um apóstrofo, utilizados, respectivamente, para indicar o carbono e em qual das bifenilas houve a substituição (MILLS III et al., 2007). Para facilitar, Ballschmiter e Zell (1980) propuseram uma numeração sequencial de 1 a 209 (nomenclatura BZ), para referenciar cada congêner, em ordem crescente do número de cloro da molécula. Essa nomenclatura tornou-se usual nas publicações científicas, em detrimento da adotada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*).

Outra forma usual de nomear refere-se à mistura técnica Arocloro (*Aroclor*[®]), produzida pela indústria americana Monsanto, que foi a responsável pelas maiores exportações de PCB para o Brasil. Essas misturas técnicas contemplam proporções distintas de congêneres e grupos bifenílicos (Tabela 2.1), gerando um percentual de cloro (em massa) na formulação, que é informado após o dígito 12 – numeração da indústria para indicar a classe das bifenilas policloradas. Assim, o Arocloro 1248 representa uma mistura técnica de bifenilas policloradas com 48% de cloro. Os Arocloros 1016 e 1232 são exceções; o primeiro é derivado da destilação do Arocloro 1242 e possui 41% de cloro; o segundo uma mistura (50:50) dos Arocloros 1221 e 1242 (FRAME, 1997 e KARCHER et al., 2004).

Tabela 2.1. Proporções (% em massa) dos grupos bifenílicos nas misturas técnicas de Arocloro.
Adaptada de BREIVIK et al., 2002.

Mistura técnica (Arocloro)	Grupo bifenílico (% em massa)									
	Mono	Di	Tri	Tetra	Penta	Hexa	Hepta	Octa	Nona	Deca
1221	43,8	27,9	4,4	2,6	0,5	0,2	-	-	-	-
1232	26,5	23,9	27,0	18,7	3,5	0,3	0,1	-	-	-
1016	0,7	17,1	53,6	27,7	0,8	0,1	-	-	-	-
1242	0,3	14,7	42,1	33,9	8,1	0,8	0,1	-	-	-
1248	0,2	2,5	22,8	51,7	20,5	2,0	0,3	0,1	-	-
1254	-	0,5	0,7	18,3	55,6	22,0	2,5	0,4	-	-
1260	-	0,1	0,3	0,9	9,9	43,5	36,1	8,3	0,9	-
1262	-	0,2	1,2	1,1	3,9	28,1	45,3	18,5	1,7	-

*com exceção do Arocloro 1221, que contém bifenilas com cloração incompleta, os demais fecham a composição em 100%.

2.1.1. Propriedades físico-químicas

As conformações estruturais (*orto*, *meta* e *para* substituído) e o grau de substituição dos diferentes congêneres de PCB determinam e diferenciam as propriedades físico-químicas e, em consequência, a toxicologia, a atividade biológica, os usos mais comuns e o comportamento no ambiente.

Devido à forte ligação sigma entre o carbono e o cloro das moléculas de PCB, uma das propriedades dessa classe de substâncias é a estabilidade química no ambiente. Essa inércia é comum para todos os POP, já que são substâncias halogenadas e possuem comportamentos similares quando em contato com ácidos, bases e agentes oxidantes (DEL GRANDE et al., 2003; HUTZINGER et al., 1974).

A baixa polaridade das bifenilas policloradas – em decorrência da presença única de átomos de hidrogênio, carbono e cloro em posições, geralmente, simétricas – determina a hidrofobia dessas substâncias e aumenta os níveis de bioacumulação e biomagnificação em tecidos adiposos do homem e em compartimentos ambientais que contenham maiores frações orgânicas.

O nível de cloração também determina a magnitude da solubilidade, uma importante propriedade físico-química do ponto de vista ambiental. Grupos bifenílicos com maior porcentagem de cloro possuem solubilidade em água menor, comparada com aqueles de menores porcentagens (Tabela 2.2). A formação das interações entre as moléculas de água e de PCB na dissolução não libera energia suficiente para compensar a necessária para separar os dipolos da água e de PCB, principalmente das substâncias mais volumosas, como o caso do decacloro bifenila.

Tabela 2.2. Propriedades físico-químicas de alguns grupos bifenílicos de PCB a 25 °C. Adaptada de PEREIRA, 2004; PENTEADO e VAZ, 2001.

Grupo Bifenílico	Nº de isômeros	Massa Molecular (g/mol)	% Cloro	Solubilidade em H₂O (µg/L)	Pressão de Vapor (Pa)
Monocloro	3	188,7	18,8	1300 – 1700	2200 – 920
Dicloro	12	223,1	31,8	56 – 790	370 – 75
Tricloro	24	257,6	41,3	15 – 640	110 – 13
Hexacloro	42	360,9	58,9	0,44 - 0,91	1,9 - 0,2
Nonacloro	3	464,2	68,7	0,11	0,032 - 0,011
Decacloro	1	498,7	71,2	0,016	0,005

Conforme a tabela 2.2, as bifenilas policloradas possuem baixas pressões de vapor, o que garante uma elevada estabilidade térmica, propriedade que trouxe destaque no uso como fluídos hidráulicos, fluídos de transferência de calor, plastificantes e isolantes térmicos em capacitores dielétricos (HUTZINGER et al., 1974). De forma similar à solubilidade, as pressões de vapor crescem com o decréscimo da quantidade de átomos de cloro, devido às diferenças nas atrações intermoleculares, que configuram a resistência quanto à evaporação.

Apesar da distribuição em diversificadas matrizes ambientais, são nos sedimentos, devido à afinidade com material orgânico, que PCB apresentam maiores tempos de residência. Estima-se que o tempo de degradação no ar varia de poucas semanas até dois anos, em sedimentos é mais de 6 anos e em peixes adultos mais de 10 (ALMEIDA et al., 2007). O tempo de meia vida em compartimentos ambientais variados é específico para cada congênere e pode variar de 1 dia até 70 anos (MATTHEWS e DEDRICK, 1984 citado por LONGNECKER et al., 1997).

As propriedades físico-químicas de PCB satisfazem os critérios de persistência ambiental e, somadas à toxicidade, foram suficientes para a classificação, na Convenção de Estocolomo, como Poluente Orgânico Persistente (BRASIL, 2005).

2.1.2. Produção, usos e consumo

A reação química usual utilizada para a produção industrial de PCB envolve a cloração das moléculas bifenilas na presença de um catalisador (BREIVIK et al., 2002).

A produção global estimada para o período de 1930 a 1993 é de 1,5 milhões de toneladas, concentrada nos países desenvolvidos (Tabela 2.3) e com ápice nas décadas de 1960 e 1970 (VOOGT e BRINKMAN, 1989 citado por BREIVIK et al., 2002). A produção teve início nos Estados Unidos da América (EUA), Alemanha e França, na década de 1930 (VOOGT e BRINKMAN, 1989 citado por BREIVIK et al., 2002), e cessou na Rússia, em 1993 (AMAP, 2000 citado por BREIVIK et al., 2002).

Tabela 2.3. Indústrias com as maiores produções totais (t) de PCB entre 1930 e 1993. Adaptada de BREIVIK et al., 2002.

Indústria	País	Quantidade (toneladas)	Referência (citado por BREIVIK et al., 2002).
Kanegafuchi	Japão	56.326	Tatsukawa (1976)
Monsanto	Inglaterra	66.542	de Voogt e Brinkman (1989)
Prodelec	França	134.654	de Voogt e Brinkman (1989)
Orgsteklo	Rússia	141.800	AMAP (2000)
Bayer	Alemanha	159.062	de Voogt e Brinkman (1989)
Monsanto	EUA	641.246	de Voogt e Brinkman (1989)

A Monsanto dos EUA produziu quase 50% do total, seguido pela indústria alemã, com aproximadamente 10%. Não houve produção de PCB no Brasil; o consumo brasileiro deu-se por importação das duas maiores produtoras: Monsanto e Bayer (PENTEADO e VAZ, 2001).

Há controvérsias quanto à quantidade total da produção de PCB. Existem estimativas superiores (FIEDLER, 2001 citado por BREIVIK et al., 2004) e inferiores (HOLOUBEK, 2001 citado por BREIVIK et al., 2004) ao valor compilado por Breivik e colaboradores (2002). É provável existir uma depreciação nos valores informados pelas indústrias produtoras, já que se trata de uma classe de substâncias fabricadas

em grande escala nas décadas passadas, que posteriormente foi identificada como contaminante ambiental. Por outro lado, não há dados na literatura sobre a produção e o consumo dessas substâncias em países com menor desenvolvimento industrial.

A elevada resistividade elétrica e capacidade calorífica, a baixa viscosidade, a estabilidade térmica e química são características de PCB que permitiram a disseminação do uso como fluido dielétrico, fluido industrial, retardante de chama, plastificante – Tabela 2.4 (HUTZINGER et al., 1974). Os maiores usuários foram as companhias elétricas (BREIVIK et al., 2004). Em um transformador de energia, 33% do peso total correspondem aos óleos à base de PCB (VALENTE, 2007).

Tabela 2.4. Usos de PCB de acordo com os tipos de Arocloros. Adaptada de HUTZINGER et al., 1974; PENTEADO e VAZ, 2001.

Uso	Tipo de Arocloro
Capacitores elétricos	1016, 1221, 1254
Transformadores elétricos	1242, 1254, 1260
Bombas de vácuo	1248, 1254
Flúidos hidráulicos	1232, 1242, 1248, 1254, 1260
Resinas plastificantes	1248, 1254, 1260, 1262, 1268
Conservante em pesticidas	1254
Aditivo antichama	1254, 1260
Lubrificantes	1254

O consumo das misturas técnicas foi globalizado (Figura 2.2a). O mercado consumidor se espalhou por quase todos os países, com exceção de alguns do continente africano. Estima-se que 97% da produção global de PCB foram usados nos países do hemisfério norte (BREIVIK et al., 2002). As regiões de uso elevado coincidem com as regiões mais industrializadas e desenvolvidas economicamente: EUA e países europeus. Baseado na estimativa de Breivik e colaboradores (2002), restam apenas 3% de uso de PCB para o hemisfério sul, incluindo o Brasil. O consumo mais elevado nesse país foi nas regiões sudeste, nordeste e sul, que são as mais industrializadas do território brasileiro (Figura 2.2b). Nos anexos A e B é possível observar o consumo brasileiro de alguns congêneres de PCB entre 1946 e 1984. O ápice foi na década de 1970 (BREIVIK et al., 2002).

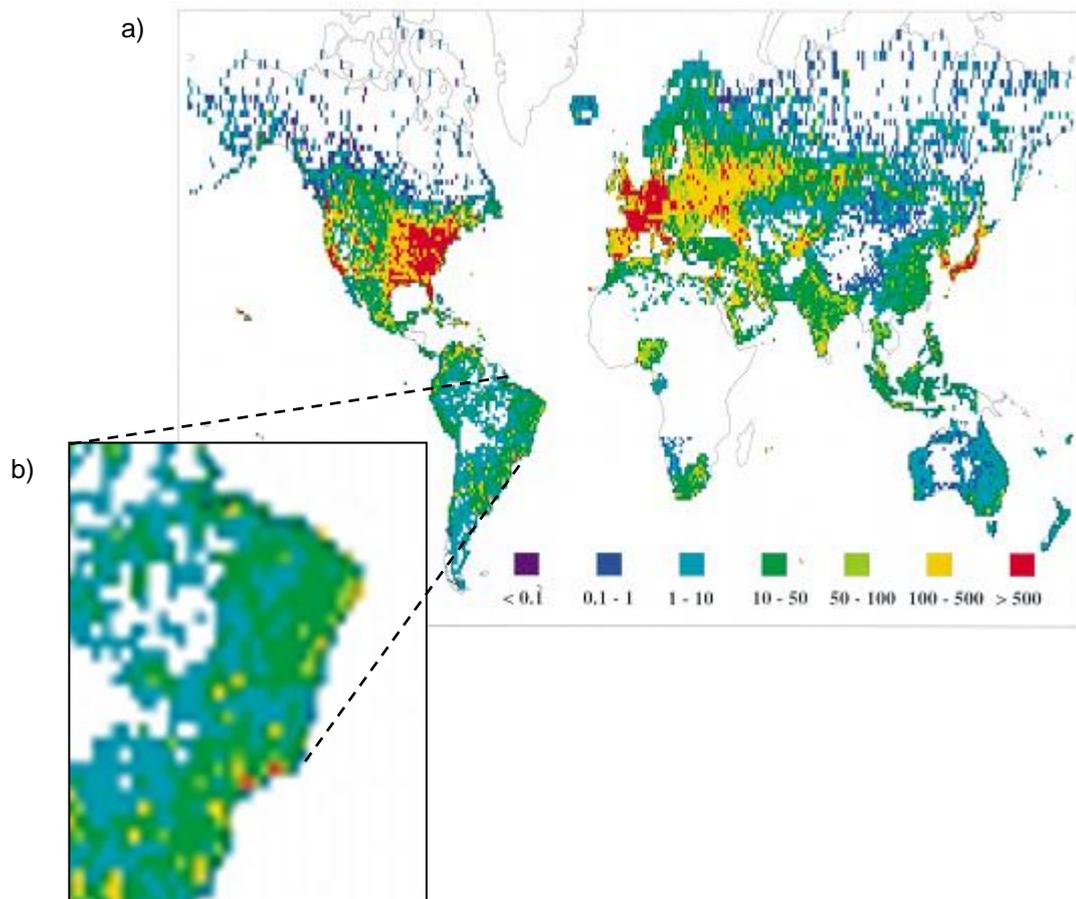


Figura 2.2. (a) Estimativas do consumo global acumulado de PCB (toneladas) e (b) ampliação de parte do território brasileiro. Adaptada de BREIVIK et al., 2002.

2.1.3. Comportamento no ambiente: vias de degradação, persistência e exposição

A degradação intencional das bifenilas policloradas envolve, dentre outros procedimentos, a incineração em altas temperaturas – que é única forma legal de degradar PCB no Brasil – e o coprocessamento. Entretanto, deve-se atentar para o fato de que a queima ineficiente de substâncias que contêm cloro, como é o caso de PCB, em situações aeróbicas, representa um risco de formação de dioxinas e furanos – que, dependendo do isômero, são substâncias mais tóxicas que as de origem (VAN DEN BERG et al., 1998) – o que torna necessário o acompanhamento desse tratamento, principalmente quando se trata do gerenciamento de resíduos contaminados com bifenilas policloradas (BAIRD, 2002).

A biodegradação, ou degradação natural, de PCB em sedimentos depende da posição dos átomos de cloro e do nível de cloração das moléculas (PENTEADO e VAZ, 2001). Em PCB com baixo número de átomos de cloro ocorre uma degradação por micro-organismos aeróbicos, que gera produtos menos tóxicos e mais fáceis de degradar. Nas moléculas com maior quantidade de cloro, ocorre a degradação por micro-organismos anaeróbicos, que substituem os átomos de cloro das posições *meta* e *para* por hidrogênio, o que reduz a toxicidade da bifenilas, deixando-as susceptíveis ao ataque por micro-organismos aeróbicos (BAIRD, 2002).

A degradação natural, também conhecida por descloração reductiva, é o fator que mais contribui na redução do número de cloro em moléculas de bifenilas. As bactérias anaeróbicas atacam os átomos de cloro de PCB mais clorados, deixando intacta as bifenilas (HARKNESS et al., 1993). Esse processo deve ser levado em conta em estudos ambientais de perfis de concentração de PCB, já que as bifenilas detectadas podem diferir das originalmente expostas. Segundo Kim e Rhee (2001), em média, o nível de descloração é de 1 átomo de cloro por bifenila em 26 semanas de exposição no ambiente, com pouca variação depois desse tempo. No estudo de Zanaroli e colaboradores (2012), mais de 75% dos congêneres penta, hexa e heptaclorado degradaram-se, em 30 semanas, para congêneres tri e tetraclorado. Essas médias podem oscilar de acordo com o tipo de PCB e o local contaminado. Nos resultados de Kim e Rhee (2001), as características geoquímicas dos sedimentos, como o tamanho da partícula e o conteúdo de matéria orgânica, tiveram pouco efeito na descloração de PCB.

2.1.4. Toxicidade

O potencial toxicológico de PCB guarda relação com a conformação espacial do congêneres: coplanar ou não. A ligação carbono-carbono entre as duas bifenilas as permite uma livre rotação do eixo. Entretanto, quando há substituições no carbono *orto* dos anéis, a repulsão eletrônica entre os átomos de cloro dificulta essa rotação e impede a geometria coplanar. Nas conformações com átomos de cloro somente nos carbonos *meta* e *para* (Figura 2.3), há a coplanaridade; dessa forma, são consideradas as mais tóxicas, devido à similaridade, em forma e tamanho com a

tetraclorodibenzodioxina (TCDD), um congêneres de dioxina considerado padrão de referência toxicológica – Figura 2.4 (PENTEADO e VAZ, 2001).

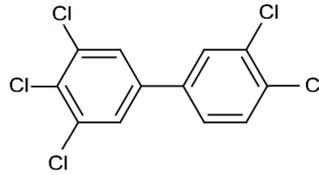


Figura 2.3. PCB do tipo dioxina: 3,3',4,4',5-pentaclorobifenila.

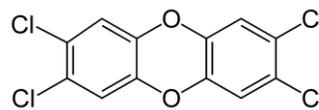


Figura 2.4. Estrutura química da 2,3,7,8-TCDD.

A toxicidade é quantificada por meio do Fator de Equivalência Toxicológica (TEF, do inglês *Toxic Equivalency Factor*) em relação à 2,3,7,8-TCDD, substância de referência para qual foi atribuído o fator 1. Os valores de TEF para PCB apresentam variações a depender da bibliografia, porém há concordância na ordem de toxicidade. Para seres humanos, o congêneres 126 é o mais tóxico (TEF= 0,1), seguido pelos congêneres 169 (TEF= 0,01) e 77 (TEF= 0,0001), conforme Tabela 2.5 (ERICKSON, 1997).

Tabela 2.5. Fator de Equivalência Toxicológica (TEF) de congêneres de PCB e do padrão de referência TCDD, compilada pela Organização Mundial da Saúde, para seres humanos, peixes e pássaros. Os números entre parênteses indicam a nomenclatura BZ. Adaptada de VAN DEN BERG et al., 1998.

Congêneres	TEF		
	Seres humanos / mamíferos	Peixes	Pássaros
2,3,7,8- tetraclorodibenzodioxina ^a	1	1	1
3,3',4,4',5-pentaclorobifenila (126)	0,1	0,05	0,1
3,3',4,4',5,5'-hexaclorobifenila (169)	0,01	0.00005	0,01
3,3',4,4'-tetraclorobifenila (77)	0.0001	0.0001	0,05

^a padrão de referência toxicológica

A avaliação global da Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC, do inglês *International Agency for Research on Cancer*, 1987) classificou as bifenilas policloradas no Grupo 2A – limitadas evidências para carcinogenicidade em seres humanos. O estudo sugere uma relação entre câncer e exposição às PCB, com destaque para os casos de tumor hepatobiliar. O PCB 126, que possui o maior TEF, foi classificado com fortes evidências, em 2009, no Grupo 1 – cancerígeno para os seres humanos (BAAN et al., 2009).

Os efeitos mais relatados à saúde humana, devido à intoxicação por exposição ocupacional com PCB, são as anomalias dermais: cloracne e hiperpigmentação da pele e unhas (PEREIRA, 2004; LONGNECKER et al., 1997).

2.1.5. Pesquisas sobre contaminação

O primeiro indício de contaminação com bifenilas policloradas foi em 1966 em um estudo do pesquisador sueco Dr. Jensen em amostras ambientais (JENSEN 1966 citado por BREIVIK et al., 2002). Apesar de passados mais de 45 anos, desde as primeiras determinações de PCB, e o fim da produção industrial desses contaminantes, ainda há pesquisas para quantificar essas substâncias em compartimentos ambientais.

Um levantamento realizado em outubro de 2012, no banco de dados *Web of Science*, acerca dos mais recentes dados da literatura científica (periódicos nacionais e internacionais), revelou uma pluralidade de matrizes na determinação de bifenilas policloradas. A afinidade por matéria orgânica, a persistência no ambiente, a tendência de bioacumulação e os procedimentos inadequados de disposição dos resíduos de materiais contendo PCB explicam a difusão desse contaminante.

No Brasil, embora haja diversidade nos estudos quantos aos aportes de PCB, eles se restringem à área centro-sul: São Paulo (ALMEIDA, 2003; DEL GRANDE et al., 2003; LOURENCETTI et al., 2004; TARDIVO e REZENDE, 2005; RISSATO et al., 2006), Rio de Janeiro (PEREIRA e KUCH, 2005; DE SOUZA et al., 2008; QUINETE et al., 2011) e Rio Grande do Sul (COSTABEBER et al., 2006; SANTOS et al., 2006; SCHWANZ et al., 2012; KALANTZI et al., 2009; MOHR et al., 2011).

De Souza e colaboradores (2008) – ao comparar as concentrações de organoclorados obtidas para as matrizes sedimentos e ovos de caranguejos da região da Baía de Guanabara (Rio de Janeiro) – sugeriram a ocorrência da bioconcentração dessa classe de analitos, já que, em geral, as maiores concentrações foram obtidas para os ovos.

Em São Paulo, Rissato e colaboradores (2006) pesquisaram a distribuição de PCB em água e solo. Os resultados evidenciaram a relação entre solubilidade e o nível de cloração dessas substâncias: as bifenilas policloradas com menor quantidade de cloro foram predominantes em amostras de água, e as mais cloradas em solos. A razão pode ser encontrada, conforme os pesquisadores sugeriram, pelas diferenças de solubilidade, apontadas na tabela 2.2.

Ainda no levantamento, foi encontrado único estudo que buscou quantificar PCB no Distrito Federal, realizado por Caldas e colaboradores (1999). Nos resultados obtidos para amostras de sedimentos, água e peixes do Lago Paranoá não foram determinados PCB acima do limite de detecção do método.

Os alimentos de origem animal são as principais fontes de exposição dos seres humanos às PCB (ALCOCK et al., 2000 citado por SANTOS et al., 2006; KOWALSKI et al., 2010). Por esse motivo, pesquisas mensuraram concentrações de PCB em diversos alimentos: queijos (SANTOS et al., 2006), animais aquáticos (XIA et al., 2012; QUINETE et al., 2011; TARDIVO e REZENDE, 2005) carnes bovinas e suínas (COSTABEBER et al., 2006).

Schwanz e colaboradores (2012) encontraram alguns congêneres de PCB em milho, que, segundo esses pesquisadores, é o segundo cereal mais produzido no mundo e um alimento base da cadeia alimentar. Apesar de não haver legislações específicas para teores máximos de PCB em alimentos de origem vegetal, os resultados foram comparados com as legislações para alimentos de origem animal. Mesmo abaixo dos limites legais, os resultados evidenciaram a contaminação com essa classe de substâncias.

Em expansão, há linhas de pesquisas que estudam a exposição dos recém-nascidos e a dos embriões humanos às bifenilas policloradas. Esse grupo pueril, pela vulnerabilidade em que se encontra, tem maiores riscos à saúde quando exposto aos poluentes ambientais, entre eles, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, as bifenilas policloradas, dioxinas e furanos. Pode haver alteração nos níveis hormonais, no peso e no desenvolvimento neuropsicológico (COVACI, et al.,

2002; MOHR et al., 2011; TAN et al., 2009). Mohr e colaboradores (2011), no primeiro estudo brasileiro de níveis de PCB em soros de cordão umbilical, encontraram concentrações médias de 5,64 ng/mL de alguns congêneres de PCB em amostras do Rio Grande do Sul, Brasil. Os níveis foram superiores aos de estudos, com a mesma matriz, de países europeus (GRIMALT et al., 2010 e BENGONZI et al., 2009 citado por MOHR et al., 2011). Grimalt e colaboradores (2010) citado por Mohr e colaboradores (2011) encontraram concentrações médias de 0,61 ng/mL, quando pesquisaram os mesmos congêneres do estudo brasileiro. De qualquer forma, a detecção de PCB em cordão umbilical pode evidenciar a transferência placentária como fonte de contaminação e confirmar a persistência dessas substâncias no corpo humano (TAN et al., 2009). Outras matrizes humanas foram pesquisadas, como o estudo em cadáveres (RALLIS et al., 2012) e cabelos (WIELGOMAS et al., 2012).

Para avaliar a contaminação do meio ambiente com PCB, as pesquisas envolvem as matrizes solo, água e ar, mas nos sedimentos – em razão da elevada fração de matéria orgânica, que auxilia no acúmulo das substâncias tóxicas persistentes – é que essas pesquisas se concentram (LIMA et al., 2011).

A distribuição de organoclorados, entre eles PCB, em água e sedimento da Bacia do Rio Piracicaba (São Paulo) foi comparada por Del Grande e colaboradores (2003). A média de concentração em sedimentos foi aproximadamente 170 vezes superior à da água, para os mesmos congêneres e mesma região de amostragem. Essa diferença é expressiva e evidencia a tendência de acumulação de PCB em sedimentos.

Na região metropolitana de São Paulo, Almeida (2003) avaliou a concentração de PCB em sedimentos do Sistema Tietê. No Reservatório Billings, o mais urbanizado dentre os estudados, a maioria dos sedimentos foram classificados com concentrações com prováveis efeitos tóxicos (PEC, do inglês *Probable Effect Concentration*), conforme critérios de qualidade de sedimentos baseados em estudos da América do Norte (INGERSOLL et al., 2001 e MACDONALD et al., 2000 citado por ALMEIDA, 2003). Na avaliação geral, foi observada uma diminuição da concentração de PCB com o distanciamento da região metropolitana de São Paulo, o que mostra uma correlação entre a urbanização e industrialização com a concentração de substâncias tóxicas persistentes.

2.1.6. Legislações aplicáveis

A preservação e a defesa do meio ambiente foram legalmente constituídas, segundo o *caput* do artigo 225 da Constituição da República Federativa do Brasil de 1988 (CF/88), ao Poder Público e à coletividade. Àquele é incumbido o controle da produção, da comercialização e do emprego de substâncias que ofereçam riscos à vida e ao meio ambiente (BRASIL, 1988), incluindo, de forma implícita, as bifenilas policloradas e os demais POP.

De forma específica, o histórico legislativo da gestão de PCB no território nacional teve início com a Portaria Interministerial nº 19, de 29 de janeiro de 1981 (BRASIL, 1981), anterior à CF/88. Proibiu o uso, a comercialização e processos que tenham como finalidade principal a produção dessas substâncias. A partir daquela data, os equipamentos em operação poderiam manter o uso até que fosse necessária a substituição por outros fluídos dielétricos, que não contivessem PCB. Com o mesmo teor legal, ficou proibido o despejo de produtos contaminados com PCB em cursos de água. O armazenamento e a destruição foram permitidos, mas não havia regulamentações para esses fins (BRASIL, 1981).

A ausência de informações relacionadas ao passivo ambiental de resíduos sólidos industriais fez com que o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão consultivo e deliberativo do Governo brasileiro, criasse a Resolução nº 313, de 29 de outubro de 2002 (BRASIL, 2002). Nela, são contempladas ações governamentais para o gerenciamento e inventário desses resíduos (BRASIL, 2002). Entretanto, no artigo 3º, que contempla PCB, há uma lacuna quanto ao prazo e forma do levantamento, que deveriam ser estipulados pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) às concessionárias de energia elétrica e demais empresas interessadas. Depois de 10 anos da vigência da Lei, essa lacuna ainda não foi preenchida.

Outra resolução do CONAMA – nº 316, de 29 de outubro de 2002 – dispõe sobre o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos, a incineração. Há o destaque para os POP como substâncias alvo na minimização e eliminação total dos resíduos. Segundo a resolução, o tratamento térmico deve ser realizado com temperaturas acima de 800°C e para PCB, com taxa de eficiência de destruição e remoção superior ou igual a 99,99% (BRASIL, 2002). Sobre o mesmo

tema, o Governo do Estado de São Paulo (SP), sob a Lei nº 12.288, de 22 de fevereiro de 2006, estipulou a eliminação progressiva, até 2020, de equipamentos, óleos ou outros materiais que contenham bifenilas policloradas (SÃO PAULO, 2006). As penalidades, de forma geral, são baseadas nas sanções penais e administrativas definidas na Lei de Crimes Ambientais – Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998 (BRASIL, 1998).

Na legislação brasileira, não há critérios de qualidade de sedimentos quanto à concentração de bifenilas policloradas. Para solo, existe a resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009 (BRASIL, 2009). Para dragagem em água doce ou salina há a resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004, que se encontra em revisão. Nessa são estabelecidas características mínimas para a avaliação dos materiais a serem dragados. O estabelecimento desses níveis orientadores é baseado em guias internacionais, entre eles o do governo canadense (BRASIL, 2004).

Tramita na Câmara dos Deputados do Governo Federal um Projeto de Lei, de abril de 2011, que dispõe sobre a eliminação controlada das bifenilas policloradas e dos resíduos contaminados com essas substâncias. Esse Projeto possui um conteúdo jurídico bem similar ao da Lei Estadual de SP, citada no parágrafo anterior. Se sancionada, ficará proibida a circulação em todo território nacional de qualquer resíduo de PCB, exceto para a destinação final, por meio da incineração ou descontaminação (BRASIL, 2011).

2.1.7. Métodos analíticos para determinação em sedimentos

Há métodos analíticos diferentes para a determinação de PCB, entretanto, para a escolha do método a ser utilizado, deve-se levar em conta o objetivo do trabalho, a disponibilidade financeira, a realidade do grupo de pesquisa e a concentração esperada dos analitos. O número elevado de isômeros de PCB e a complexidade das matrizes ambientais fizeram com que as primeiras determinações de PCB em amostras ambientais fossem tardias e restritas a poucos congêneres (PENTEADO e VAZ, 2001). Somente em 1984 os 209 congêneres foram sintetizados e tiveram os índices de retenção calculados por cromatografia gasosa (MULLIN et al., 1984 citado por PENTEADO e VAZ, 2001), o que permitiu o avanço

nas pesquisas ambientais quanto à contaminação com essas substâncias. De forma geral, o método deve englobar procedimentos que envolvam a extração, a eliminação de interferentes e a detecção.

Para a extração dos analitos a partir de sedimentos, há registros usuais de extrações em *Soxhlet* (HONG et al., 2012; YANG et al., 2012; FENG et al., 1998), ultrassom (BZDUSEK et al., 2006), assistidas por micro-ondas (YUSÀ, 2006) e com líquido pressurizado (JOSEFSSON et al., 2006; MARTINEZ et al., 2010). Além das diferentes técnicas, pode haver variações na quantidade e polaridade dos solventes extratores e no tempo de extração. O uso somente de solventes com baixa polaridade não é recomendado (DE BOER, 2001). Sedimentos contêm grupos polares (aminas, fenóis, ácidos carboxílicos) que impedem o acesso do solvente apolar ao material orgânico, incluindo os analitos bifenilas policloradas (SMEDES e DE BOER, 1997 citado por ALMEIDA, 2003). Usa-se, de forma preferencial, um solvente de média polaridade ou uma mistura de solventes. De qualquer forma, as extrações em *Soxhlet* são as tradicionais, apesar do exaustivo tempo de extração e a demanda por volume elevado de solvente (SPORRING et al., 2005).

A complexidade das matrizes ambientais e a sensibilidade dos detectores para cromatografia exigem a eliminação dos interferentes antes da detecção. Nessa etapa, as variações estão nos usos diferentes de fases adsorventes: alumina (HONG et al., 2012; MONTONE et al., 2001) florisil (FENG et al., 1998; JEREMIASON et al., 1998) e sílicas tratadas – com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio – (GEDIK et al., 2010; ALMEIDA, 2003; JOSEFSSON et al., 2006). O uso da sílica gel tratada com ácido sulfúrico é uma etapa seletiva do método, pois degrada muitas substâncias alifáticas e aromáticas, mas é indiferente às bifenilas policloradas, que são resistentes a esse tratamento ácido (DE BOER, 2001). A sílica é a fase adsorvedora ideal para isolar PCB de outros organoclorados (DE BOER e SMEDES, 1997 citado por DE BOER, 2001).

A técnica instrumental mais empregada para a determinação de PCB em amostras ambientais é a cromatografia gasosa (CG) acoplada ao detector por captura de elétrons (ZABELINA et al., 2010; PENTEADO e VAZ, 2001; DE BOER, 2001). Nesse detector, um constante feixe de elétrons, oriundo da fonte radioativa de níquel-63, é direcionado entre dois eletrodos e tem a magnitude diminuída na presença de substâncias halogenadas – que gera o sinal cromatográfico – (SKOOG et al., 2006), como é o caso de PCB.

Um empecilho na separação cromatográfica dessa classe de substância é a possibilidade de coeluição e sobreposição dos picos dos congêneres de PCB, por possuírem propriedades físico-químicas similares. Para otimizar essa etapa, utiliza-se uma coluna com fase estacionária com baixa polaridade – 95% de dimetilpolisiloxano e 5% de fenil – e uma programação de temperatura para o aquecimento da coluna (ZABELINA et al., 2010; PENTEADO e VAZ., 2001). Na programação da temperatura, de forma geral, ganha-se em resolução e no tempo total da eluição, (SKOOG et al., 2006; COLLINS et al., 2006) que em média, para determinações de rotina de PCB, é de 1 hora por amostra (ZABELINA et al., 2010). Mesmo com esses aperfeiçoamentos, segundo Zabelina e colaboradores (2010), não há uma coluna capilar descrita na literatura que seja capaz de separar todos os 209 isômeros de PCB.

Outra solução para a coeluição dos isômeros é a utilização da cromatografia gasosa bidimensional (CGxCG). Nesse sistema, duas colunas capilares com diferentes fases estacionárias são conectadas ao detector (MUSCALU et al., 2011). Essas fases, por possuírem diferentes graus de polaridade, aumentam a eficiência da separação e a seletividade do detector ao separarem grupos homólogos (MUSCALU et al., 2011; ZABELINA et al., 2010).

A seletividade do detector por captura de elétrons (DCE) e as tendências de miniaturização de sistemas de determinação química levaram à construção do microdetector por captura de elétrons (μ DCE). Montes e colaboradores (2006) compararam esse sistema miniaturizado com o tradicional CG/DCE para determinação de PCB em sedimentos e obteve a mesma eficiência de separação, mas volume reduzido de gás de arraste e menor tempo de eluição do analitos.

A cromatografia gasosa pode ser hifenizada com o detector por espectrometria de massas (CG/EM), que é o segundo sistema de detecção mais frequente para determinar PCB (DE BOER, 2001). Tem como vantagem o auxílio na identificação dos analitos por meio de um *software* com abrangente base de dados de fragmentações específicas das moléculas. De desvantagem, os limites de detecção (LD), de forma frequente, são maiores que os obtidos para o DCE, a depender da configuração do equipamento e do método. Para matrizes ambientais, nas quais as bifenilas policloradas se apresentam em concentrações baixas, o CG/DCE ainda é a melhor escolha e o detector mais utilizado, devido à maior sensibilidade e seletividade a esses analitos (PENTEADO e VAZ, 2001).

2.2. ÁREA DE ESTUDO: O LAGO PARANOÁ

A área de estudo está inserida na Bacia Hidrográfica do Rio Paranoá, território central do Distrito Federal (DF), com todas as nascentes da bacia situadas nessa unidade de federação (FERRANTE et al., 2001). A Bacia abrange uma área aproximada de 1034,07 km² e engloba 9 Regiões Administrativas (RA), o que corresponde a 18% do território do DF. É composta morfologicamente por 5 unidades hidrográficas (Figura 2.5): Bananal (129,60 km²), Ribeirão do Gama (149,36 km²), Riacho Fundo (228,32 km²), Santa Maria/Torto (244,19 km²) e Lago Paranoá (282,60 km²), que é a região de interesse deste trabalho.

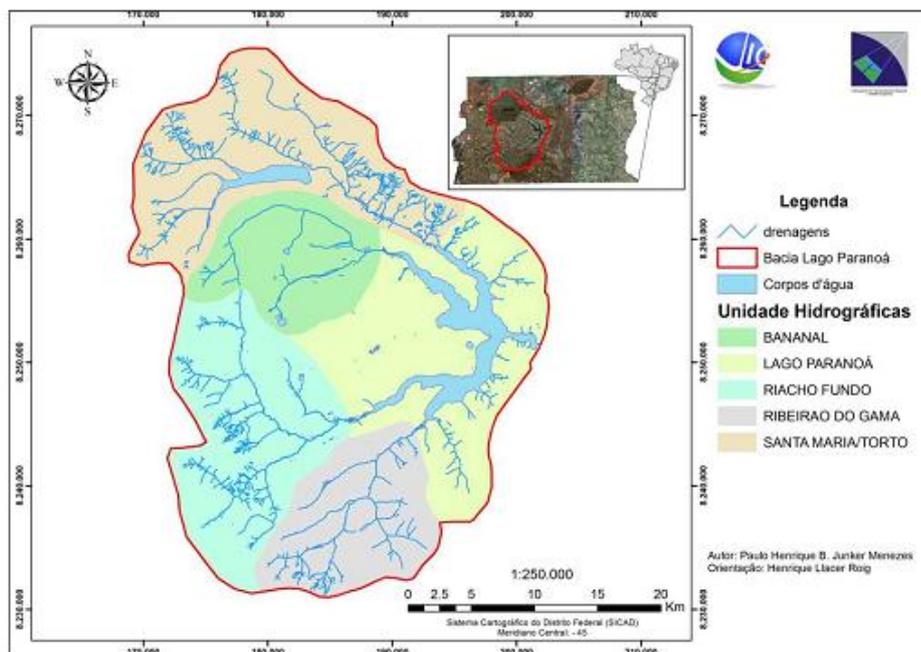


Figura 2.5. Bacia Hidrográfica do Rio Paranoá. Adaptada de MENEZES, 2010.

Segundo dados do Censo 2010 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a população do Distrito Federal é de 2.570.160 pessoas e aproximadamente 35% da população desse total vivem na região da Bacia do Rio Paranoá, área de maior densidade populacional do DF. A demografia atual superou os 500.000 habitantes previstos no início do planejamento da Capital Federal, o que gerou problemas oriundos dessa ocupação desordenada, como a implantação de

núcleos habitacionais clandestinos e a incapacidade de suporte do Lago quanto às soluções de saneamento (FONSECA, 2001; BRAGA NETTO, 2001).

Para tentar controlar a expansão urbana desordenada e garantir a conservação do bioma local, em 67% do território da Bacia foram implantadas unidades de conservação (DIAS, 2011). Dentre elas, destacam-se o Parque Nacional de Brasília, situado na Unidade Hidrográfica Bananal, e o Jardim Botânico de Brasília, situado entre as Unidades Hidrográficas do Ribeirão do Gama e do Lago Paranoá.

O Lago Paranoá é um reservatório artificial que nasceu antes da inauguração de Brasília (MENEZES JÚNIOR et al., 2001). Foi construído pelo represamento da barragem do Rio Paranoá, em 1959, para cumprir as funções de paisagismo e recreação (PEREIRA, 2006).

Para atender as demandas regionais, houve uma expansão da utilização do Lago, destinando-o aos múltiplos usos: a geração de energia elétrica, drenagem pluvial urbana, abastecimento de água e receptor de efluentes de duas estações de tratamento de esgotos (ETE) – ETE Sul e a ETE Norte (FERRANTE, 2001; PEREIRA, 2006).

As características fisiográficas da região explicam um benefício adicional do Lago, ao contribuir para a melhoria das condições climáticas por elevação da umidade relativa do ar, tipicamente baixa no período seco, que se inicia em maio e termina em outubro (PEREIRA, 2006).

A configuração do barramento explica a morfologia do Lago Paranoá, que é formada por 4 braços principais (Figura 2.6), referentes aos respectivos cursos de água formadores, que convergem ao corpo central (PEREIRA, 2006; MEDEIROS, 2008). Esse corpo morfológico tem 282,60 km² (Tabela 2.6), representa a área maior da Bacia e serve de entrada de vazão para os principais cursos de água que drenam o sítio urbano da cidade de Brasília (ECHEVERRIA, 2007).

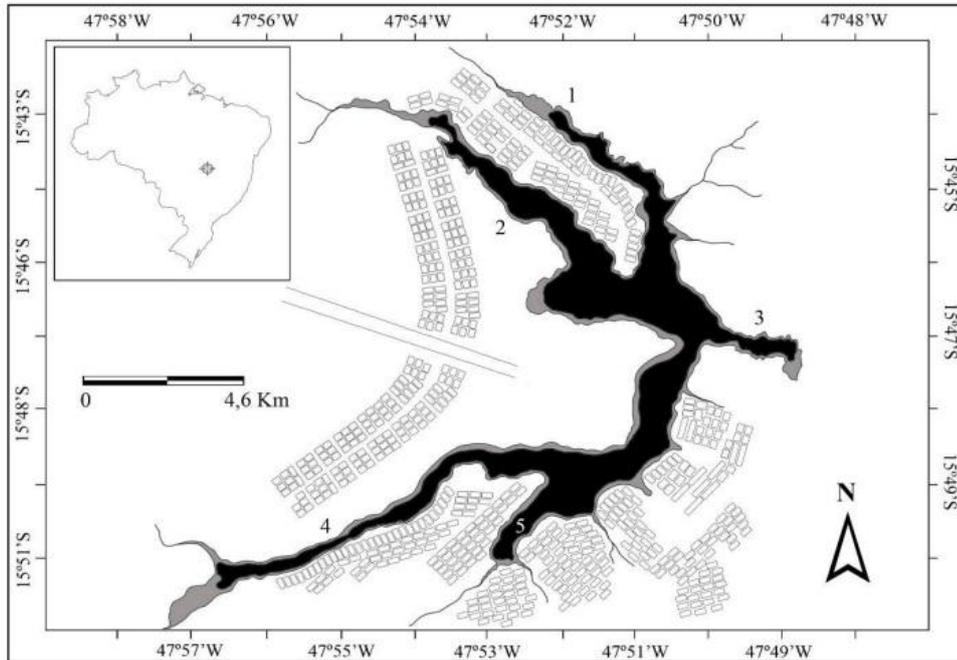


Figura 2.6. Lago Paranoá: 4 braços e a unidade central (1 – Braço Santa Maria / Ribeirão do Torto; 2 – Braço do Bananal; 3 – Região Central; 4 – Braço do Riacho Fundo; 5 – Braço do Gama). Adaptada de CORRÊA, 2011.

Tabela 2.6. Características gerais do Lago Paranoá. Adaptada de FERRANTE et al., 2001.

Variável	Valor
Bacia de drenagem	1034,07 km ²
Área	288,69 km ²
Área superficial	37,50 km ²
Volume total	498x10 ⁶ m ³
Profundidade média	12,42 m
Profundidade máxima	38 m
Perímetro	111,87 km
Comprimento	40 km
Largura máxima	5 km
Vazão média afluyente dos principais cursos de água	11,29 m ³ /s
Vazão média efluente	19,80 m ³ /s

Os projetos iniciais de Lúcio Costa, para a construção da nova capital, não previam adensamento populacional nas margens do Lago; a ocupação dessas áreas restringia-se aos clubes esportivos e áreas de lazer (MENEZES JÚNIOR et al., 2001). Entretanto, a morfologia do Lago Paranoá permitiu que Brasília se desenvolvesse em torno das margens desse reservatório. Na margem oeste, destacam-se usos para recreação: clubes de lazer, áreas turísticas, hotéis, além da Universidade de Brasília (UnB) e o Palácio da Alvorada; na margem leste predomina o uso residencial (MEDEIROS, 2008). As Regiões Administrativas próximas às margens do Lago possuem a população com o poder aquisitivo mais elevado do DF e são essas pessoas que mais usufruem do Lago (FONSECA, 2001 citado por PEREIRA, 2006).

Poucos anos depois da construção do Lago Paranoá, os problemas decorrentes do rápido adensamento populacional e das ações antrópicas mostraram, de forma precoce, a fragilidade desse reservatório. A sobrecarga operacional da ETE Sul, o lançamento de esgoto bruto ou tratado de forma indevida, o carreamento de nutrientes dos tributários para o Lago e os desmatamentos incompletos do período da construção culminaram, na década de 1970, na eutrofização da água do reservatório (BURNETT, 2001).

Em 1978, o desastre ecológico, decorrente da eutrofização do Lago, se acentuou devido à mortandade de peixes e geração de odores desagradáveis, o que acarretou na restrição de algumas atividades recreativas e paisagísticas. Esse fato aumentou a percepção pública do problema (ANGELINI et al., 2008 citado por CORRÊA, 2011), o que motivou a imprensa local e o poder público a intervirem para minimizá-lo.

Para reduzir o problema, os sistemas de tratamento de esgotos das ETE Sul e Norte foram modernizados, visando à redução da quantidade de nutrientes no efluente. Mais eficientes, manobras operacionais de controle do volume do reservatório – *flushing* – e do tempo de residência foram adotadas. (MATTOS et al., 1999 e SOUTO-MAIOR et al., 2001 citado por CORRÊA, 2011). Somadas, as soluções adotadas modificaram o cenário de eutrofização antrópica do Lago e melhoraram a qualidade das águas, o que permitiu a balneabilidade do Lago.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

São descritos os procedimentos adotados para amostragem e preparação das amostras e os materiais usados em cada etapa do método analítico. Contemplam de forma sequencial as etapas otimizadas e adaptadas à realidade do laboratório para a quantificação de PCB em sedimentos. A otimização considerou os problemas que apareceram ao longo do projeto e que serão apresetados no tópico 4.1. A detecção e quantificação dos analitos foram realizadas por métodos distintos (Arocloro Total e Congêneres Específicos), entretanto, o mesmo preparo de amostras.

3.1. LIMPEZA DA VIDRARIA

Para garantir a qualidade analítica, os materiais utilizados foram lavados com água e, quando necessário, com esponja e sabão para remover os resíduos sólidos incrustados nas paredes. De forma imediata e antes do uso, as vidrarias foram lavadas com acetona e hexano grau pesticida. Após secas, as vidrarias mais resistentes e que tiveram contato direto com amostras ou padrões ficaram em forno mufla (350 °C) por 6 horas. Para a lavagem das vidrarias volumétricas a limpeza adicional com isoctano, repetidas vezes, substituiu o uso da mufla.

3.2. AMOSTRAGEM

Os sedimentos foram coletados durante a vigência do Projeto de Pesquisa “Impacto de Substâncias Tóxicas no Bioma do Lago Paranoá”, aprovado no edital do Programa de Apoio a Núcleos de Excelência (PRONEX) em 2004, com financiamento da Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF), sob o processo nº 193.000.121 de 2004.

As coletas foram nas manhãs de 28 de março, período de chuva, e 13 de setembro de 2005, período de seca, em 10 pontos distribuídos ao longo do Lago Paranoá em Brasília (DF): braços sul e norte, região central, áreas de lazer e pontos de lançamento de esgoto tratado (Figura 3.1). A escolha dos pontos amostrais procurou mapear o reservatório de forma que a entrada de contaminantes pudesse ser avaliada e as principais fontes definidas: locais ou a partir dos tributários.

Uma equipe da Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (Caesb) coletou, com draga de *Eckman*, aproximadamente 2 Kg de sedimentos misturados com folhas, pedras e água. A localização exata dos pontos amostrais (Tabela 3.1) foi realizada com um aparelho de geoposicionamento (GPS, do inglês *Global Positioning System*). Cada ponto de coleta recebeu um código e uma referência de localização. Para diferenciar as amostras coletadas nos períodos de chuva e seca, após o código do ponto amostral (1ª coluna da tabela 3.1), elas receberam, respectivamente a identificação 1 e 2. Apesar da diferenciação, análises sazonais não foram objetivos desta Pesquisa.

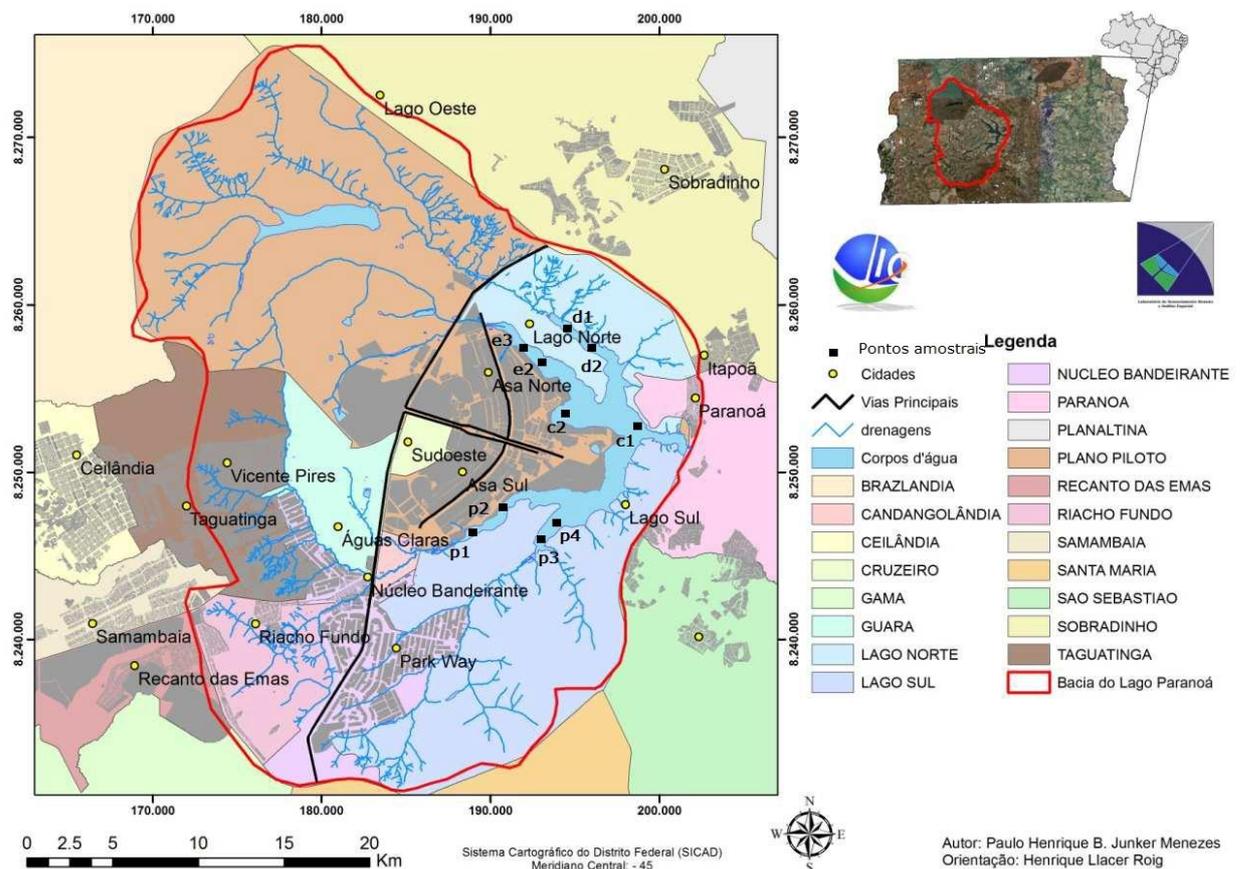


Figura 3.1. Bacia do Lago Paranoá com representação dos pontos amostrais. Adaptada de MENEZES, 2010.

Tabela 3.1. Coordenadas geográficas, locais de referência e códigos dos 10 pontos amostrais.

Código do ponto amostral	Local de referência	Coordenada Geográfica	
		UTM ^a 23	
		UTM ^a Leste	UTM ^a Norte
p1	ETE ^b Sul	188.811	8.246.284
p2	ASSEL ^c (Clube da Eletronorte)	190.895	8.247.946
p3	Encontro dos Ribeirões Cabeça de Veado e Gama	192.931	8.245.750
p4	Asa delta	193.525	8.246.689
c1	Central	198.724	8.252.504
c2	Bacia do late Clube	194.429	8.253.561
d1	Braço do Torto (Usina da CEB ^d)	194.229	8.258.862
d2	D – liminológico	195.698	8.257.546
e2	ETE ^b Norte	192.858	8.256.639
e3	E – liminológico	191.837	8.257.527

^a Projeção Universal Transversa de Mercator (UTM, do inglês *Universal Transverse Mercator*).

^b Estação de Tratamento de Esgotos.

^c Associação dos Empregados da Eletronorte.

^d Companhia Energética de Brasília.

O material coletado foi acondicionado em sacos plásticos codificados e mantidos em baixa temperatura até que fossem congelados no refrigerador do laboratório. As amostras brutas foram divididas em duas partes: uma para dar continuidade no método e a outra armazenada como amostras de controle.

3.3. CATAÇÃO, PENEIRAÇÃO E SECAGEM

Foram utilizadas a catação e a peneiração doméstica da amostra bruta como etapas para separar a matriz de outros materiais sólidos, como galhos e pedras. Após a separação, os sedimentos foram espalhados de forma individual em placas de Petri, devidamente identificadas, e recobertas com papel alumínio com pequenos orifícios. Essas placas foram dispostas em capela de exaustão até que toda a água evaporasse; em média 48 horas. Secas, as amostras foram guardadas em sacos plásticos identificados e armazenadas no refrigerador até que fossem utilizadas.

3.4. EXTRAÇÃO

Para tornar o analito disponível para a determinação, as amostras de sedimentos do Lago Paranoá passaram por extração com solventes orgânicos.

Foram pesadas em balança analítica (Shimadzu Modelo AX200) massas entre quatro e cinco gramas de sedimento seco e igual quantidade de sulfato de sódio anidro calcinado. Em seguida, homogeneizadas e acondicionadas em *thimbles*, vidrarias com placa porosa na base. Os analitos foram extraídos em extratores *Soxhlet* com 100 mL de uma mistura equivolúmica de solventes hexano/acetona (1/1, v/v) grau pesticida. A mistura de solvente permite maior acesso do hexano ao material orgânico, já que sedimentos contêm substâncias polares e o uso somente de solvente apolar não permite a interação eficaz com os analitos orgânicos. Os sistemas foram ajustados a condensadores acoplados a um banho ultratermostático com circulador de água (Quimis Q214M2) a 10°C e dispostos em mantas aquecedoras (Fisatom 22-6) a 80°C. As conexões foram vedadas com fitas de politetrafluoretileno (PTFE), o que reduziu a perda por evaporação dos solventes e a entrada de água condensada. As vidrarias foram cobertas com papel alumínio para evitar a fotodegradação dos analitos. O tempo total da extração foi de 16 horas por amostra. Na figura 3.2 há o sistema utilizado na extração de PCB das amostras de sedimentos.



Figura 3.2. Sistema utilizado na extração de PCB das amostras de sedimentos. Disponível no laboratório do grupo de pesquisa em Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQQUA) da Universidade de Brasília. Fotografia de arquivo do autor.

3.5. CONCENTRAÇÃO PÓS-EXTRAÇÃO

Os extratos foram concentrados, antes de serem aplicados nas colunas de *clean-up*, para viabilizar a etapa de limpeza e substituir o solvente no qual os analitos estavam dissolvidos.

Para isso, as amostras foram concentradas em evaporador rotativo com banho de aquecimento (Fisatom 801) a 35°C, rotação branda e em atmosfera de vácuo (Figura 3.3). Quando o volume de cada amostra se aproximou de 2 mL, foi adicionado 1 mL de isoctano grau pesticida e a evaporação continuada até atingir cerca de 1,5 mL de extrato final. O isoctano, por possuir ponto de ebulição de 98°C, foi utilizado como *keeper*, isto é, solvente que minimiza as perdas dos analitos por evaporação e deixa o volume exato.

A temperatura do banho, a rotação e a pressão da bomba de vácuo devem ser controladas para garantir uma evaporação branda e impedir a secagem dos extratos.



Figura 3.3. Sistema utilizado para a concentração das amostras em evaporador rotativo com banho de aquecimento e em atmosfera de vácuo. Disponível no laboratório do grupo de pesquisa em Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQUA) da Universidade de Brasília. Fotografia de arquivo do autor.

3.6. LIMPEZA (*CLEAN-UP*)

A etapa de extração utilizada não é seletiva para PCB. Matéria orgânica e substâncias em baixas concentrações foram coextraídas, o que deixou os extratos coloridos (Figura 3.4). Para reduzir os interferentes e aumentar a seletividade do método de determinação de PCB, as amostras concentradas passaram por uma etapa de limpeza específica (do inglês, *clean-up*).



Figura 3.4. Extratos das amostras de sedimentos do Lago Paranoá. Fotografia de arquivo do autor.

Para o fracionamento e *clean-up* dos extratos, colunas de vidro foram empacotadas com 3 diferentes adsorventes (*Tri-Ad*) juntamente com lã de vidro e sulfato de sódio anidro (agente dessecante). O empacotamento foi na seguinte ordem: lã de vidro, 2 cm de sulfato de sódio anidro, 3 g de sílica gel (60 *mesh*), 2 g de sílica gel (60 *mesh*) tratados com hidróxido de sódio (LEBO et al., 1991 citado por ALMEIDA, 2003), 3 g de sílica gel (60 *mesh*) tratados com ácido sulfúrico (95%) – LEBO et al., 1995 citado por ALMEIDA, 2003 – e 2 cm de sulfato de sódio (Figura 3.5). As sílicas tratadas com ácido e base degradam interferentes sem degradar os analitos, que são indiferentes ao ataque ácido, básico e por agente oxidante. Para lavagem e condicionamento, 50 mL de hexano grau pesticida foram adicionados. Os

extratos concentrados das amostras foram transferidos de forma quantitativa, com pipeta Pasteur, para a coluna e eluídos com 60 mL de hexano.



Figura 3.5. Colunas com 3 fases adsorvedoras, lã de vidro e sulfato de sódio anidro utilizadas no *clean-up* de 4 amostras. Fotografia de arquivo do autor.

3.7. REMOÇÃO DO ENXOFRE

Ao eluato da coluna cromatográfica foram adicionadas 3 tiras de cobre metálico (2,0 x 0,5 cm) – previamente ativadas com ácido clorídrico 36,5% e lavadas com acetona 99,5% e hexano 95% – para a degradação de substâncias orgânicas contendo enxofre, que podem interferir na quantificação cromatográfica. Após 24 horas, a coloração das tiras foi avaliada. Quando elas estavam totalmente enegrecidas, 2 tiras adicionais foram mergulhadas por 24 horas e novamente avaliadas. Esta etapa era finalizada quando as últimas tiras adicionadas não ficavam totalmente enegrecidas.

3.8. CONCENTRAÇÃO APÓS *CLEAN-UP*

O volume dos extratos após a etapa de *clean up* foi de aproximadamente 60 mL. Para a quantificação cromatográfica, os extratos foram novamente concentrados e tiveram o solvente substituído por isoctano.

Para a remoção do hexano as amostras foram concentradas em evaporador rotativo com banho de aquecimento (Fisatom 801) a 35°C, rotação branda e em atmosfera de vácuo (Figura 3.3). Quando o volume de cada amostra se aproximou de 2 mL, as amostras foram transferidas de forma quantitativa para tubos de ensaio. Em seguida, foram concentradas (Concentrador Tecnal TE-019) sob leve fluxo de gás nitrogênio industrial (White Martins) até o volume aproximado de 1,5 mL. Foram transferidas para *vials* graduados e mais uma vez concentradas sob fluxo de gás nitrogênio até o volume final de 1 mL. Logo após, foram estocadas em refrigerador até a determinação analítica. A concentração com fluxo de gás nitrogênio é mais branda e é possível concentrar para um volume mais exato do que com evaporador rotativo.

3.9. DETERMINAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO ANALÍTICA DE PCB

Com os analitos extraídos da matriz e com os interferentes eliminados por *clean-up* e adição de cobre, as amostras foram analisadas por CG/DCE para a determinação de bifenilas policloradas. Dois métodos de detecção e quantificação foram utilizados: Arocloro Total e Congêneres Específicos. Apesar de métodos diferentes para a determinação, todas as etapas anteriores foram comuns para ambos. A diferença básica entre os métodos é que o Arocloro Total é mais exploratório e o Congêneres Específicos mais quantitativo.

As amostras foram injetadas – de forma manual, à temperatura ambiente e com volume de injeção de 1 µL – no cromatógrafo gasoso com detector por captura de elétrons (Shimadzu GC-2010; Figura 3.6), com gás de arraste hélio 5.0, gás make-up nitrogênio 5.0 e coluna capilar cromatográfica Rtx[®]-5 Restek (comprimento: 30 m, diâmetro interno: 0,25 mm e espessura do filme: 0,25 µm). Os parâmetros cromatográficos dos dois métodos de determinação estão descritos na Tabela 3.2.



Figura 3.6. Cromatógrafo Gasoso com Detector por Captura de Elétrons Shimadzu CG-2010 da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília. Fotografia de arquivo do autor.

Tabela 3.2. Parâmetros cromatográficos do CG/DCE para os dois métodos utilizados na determinação de PCB.

	Parâmetro	Método Arocloro Total	Método Congêneres Específicos
Injetor	Temperatura (°C)	250	220
	Modo de injeção	<i>Splitless</i>	<i>Splitless</i>
	Tempo de amostragem (min)	1,0	1,0
	Razão de <i>Split</i>	1:20	1:20
	Gás de arraste	Hélio	Hélio
Coluna	Temperatura (°C)	100	100
	Programação da temperatura	100 °C por 2 min; 15 °C/min até 160 °C; 4 °C/min até 280 °C; 280 °C por 20 min	100 °C por 2 min; 15 °C/min até 160 °C; 4 °C/min até 280 °C; 280 °C por 10 min; 10 °C/min até 300 °C; 300 °C por 10 min
	Tempo total da corrida (min)	56,00	58,00
Detector	Temperatura (°C)	310	310
	Gás <i>make up</i>	Nitrogênio	Nitrogênio
	Fluxo (mL/min)	30,0	30,0
	Corrente (µA)	0,5	0,5

3.9.1. Calibração e padronização

Os pontos das curvas analíticas e o padrão interno foram preparados a partir da diluição da solução mãe – padrões analíticos Arocloro 1232 (1,0 mg/mL em hexano) C-232S-H-10X AccuStandard; Arocloro 1254 (1,0 mg/mL em hexano) C-254S-H-10X AccuStandard; PCB *Congener Mixtures* (0,5 mg/mL em acetona) M-525-2-5X AccuStandard – e estocados em refrigerador. O padrão interno decaclorobifenila – 100 µg/mL em hexano C-209S-H AccuStandard (211101375) – na concentração 2,0 ng/mL foi adicionado nas amostras e nos padrões após a concentração final com fluxo de gás nitrogênio.

O padrão analítico para a quantificação pelo método Congêneres Específicos – PCB *Congener Mixtures* M-525-2-5X AccuStandard (211011125) – possui 8 congêneres, com variações no número de cloros por molécula, no nome estrutural, no número de registro e na numeração sistemática proposta por Ballschmiter e Zell (1980), que é a adotada nas publicações científicas (Tabela 3.3).

Tabela 3.3. Informações de registro e nome estrutural dos 8 congêneres de bifenilas policloradas do padrão analítico PCB *Congener Mixtures* M-525-2-5X da AccuStandard.

Registro CAS ^a	Número do PCB ^b	Nome estrutural ^b	Grupo Bifenílico
2051-60-7	1	2-clorobifenila	Monocloro (1 Cl)
16605-91-7	5	2,3-diclorobifenila	Dicloro (2 Cl)
15862-07-4	29	2,4,5-triclorobifenila	Tricloro (3 Cl)
2437-79-8	47	2,2',4,4'-tetraclorobifenila	Tetracloro (4 Cl)
60233-25-2	98	2,2',3',4,6-pentaclorobifenila	Pentacloro (5 Cl)
60145-22-4	154	2,2',4,4',5,6'-hexaclorobifenila	Hexacloro (6 Cl)
52663-71-5	171	2,2',3,3',4,4',6-heptaclorobifenila	Heptacloro (7 Cl)
40186-71-8	200	2,2',3,3',4,4',5,6'-octaclorobifenila	Octacloro (8 Cl)

^a Número de registro no banco de dados do *Chemical Abstracts Service* (CAS).

^b Conforme Ballschmiter e Zell (1980).

3.9.2. Método Arocloro Total

Foi utilizado na etapa exploratória com o objetivo primordial de avaliar a presença de PCB nas amostras de sedimentos, utilizando padrões de misturas comerciais de Arocloros. A avaliação foi feita a partir da integração dos picos cromatográficos dentro de um intervalo de tempo de retenção, característico de cada mistura de Arocloro (misturas com variados números de congêneres e magnitudes de cloração). Para o Arocloro 1232, o intervalo selecionado foi de 9,4 a 27,6 minutos, enquanto que para o Arocloro 1254, foi de 13,4 a 33,0 minutos.

Por representar um somatório total das áreas, a integração automática pelo *software* pode abranger picos que não sejam os dos analitos, inclusive ruídos, já que não há especificidade nos tempos de retenção; dessa forma, o método é utilizado apenas de forma semi-quantitativa, para avaliar a presença dos analitos e a ordem de grandeza de concentração.

3.9.3. Método Congêneres Específicos

Mais seletivo, foi o principal método para a quantificação. Diferente do Arocloro Total, para cada um dos 8 congêneres foi gerada uma curva analítica. As áreas dos picos cromatográficos característicos de cada congêneres nas amostras foram interpoladas nas curvas analíticas específicas.

3.10. TESTES DE RECUPERAÇÃO

Para avaliar a recuperação, 10 µL, em única replicata, do padrão analítico Arocloro 1232 (2220 ng/mL) foram adicionados no branco das etapas principais do preparo de amostra: extração seguida pelo *clean up*; *clean up*; concentração com fluxo de gás Nitrogênio e avaliação do método completo. A concentração com fluxo de gás Nitrogênio e o *clean up* foram avaliados de forma individual, com os brancos concentrados imediatamente após o término de cada etapa. O fator de recuperação da extração foi avaliado de forma indireta a partir da avaliação conjunta com o *clean up*, ou seja, o branco da extração foi concentrado após o *clean up*. Uma adição

inicial na extração avaliou o método completo; desta forma, o branco contaminado com o padrão passou por todas as etapas do método.

Cada teste foi realizado uma vez. O fator de recuperação das etapas não testadas individualmente está inserido de forma indireta no teste de recuperação para o método completo.

3.11. LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Para o método Congêneres Específicos, o cálculo do limite de detecção (LD) foi realizado por diluições sucessivas da solução estoque do padrão analítico e determinação visual, forma muito comum para métodos cromatográficos. O padrão de concentração acima do qual os picos dos analitos desapareceram foi selecionado como o LD.

No método Arocloro Total, o cálculo do LD é inviável, pois as curvas analíticas são construídas pela soma das áreas de diversos picos. Se o cálculo fosse realizado pelo método da diluição sucessiva, em cada nova sequência, os picos menos intensos desapareceriam, diminuindo assim o número de picos integrados. Portanto, esse cálculo não representaria o LD do somatório dos picos.

O limite de quantificação (LQ) foi obtido considerando o menor ponto da curva, tanto para o método Arocloro Total quanto para o Congêneres Específicos.

3.12. TESTES DE REPETIBILIDADE

Padrões da mistura de PCB (0,11 e 2,20 ng/mL) foram injetados 6 vezes cada, no mesmo dia, com os parâmetros cromatográficos do Método Congêneres Específicos.

3.13. TRATAMENTO DOS RESÍDUOS

As vidrarias que tiveram contato com padrões foram lavadas com solventes de diferentes polaridades e deixadas em forno mufla (350° C) por 6 horas. As fases adsorventes das colunas cromatográficas e os resíduos de solventes foram enviados à Comissão de Gerenciamento, Tratamento e Destinação de Produtos Perigosos da

Universidade de Brasília (RESQUI – UnB). Segundo o Químico responsável, MSc. Eduardo Ferreira, após uma segregação local, os resíduos de organoclorados e os resíduos de solventes (acetona, hexano e isoctano) serão encaminhados, respectivamente, para incineração ou coprocessamento, métodos de tratamento não disponíveis nesta Instituição.

Em resumo, para atingir os objetivos deste trabalho, foram cumpridas as etapas da Figura 3.7 e outras intermediárias descritas nos tópicos anteriores.

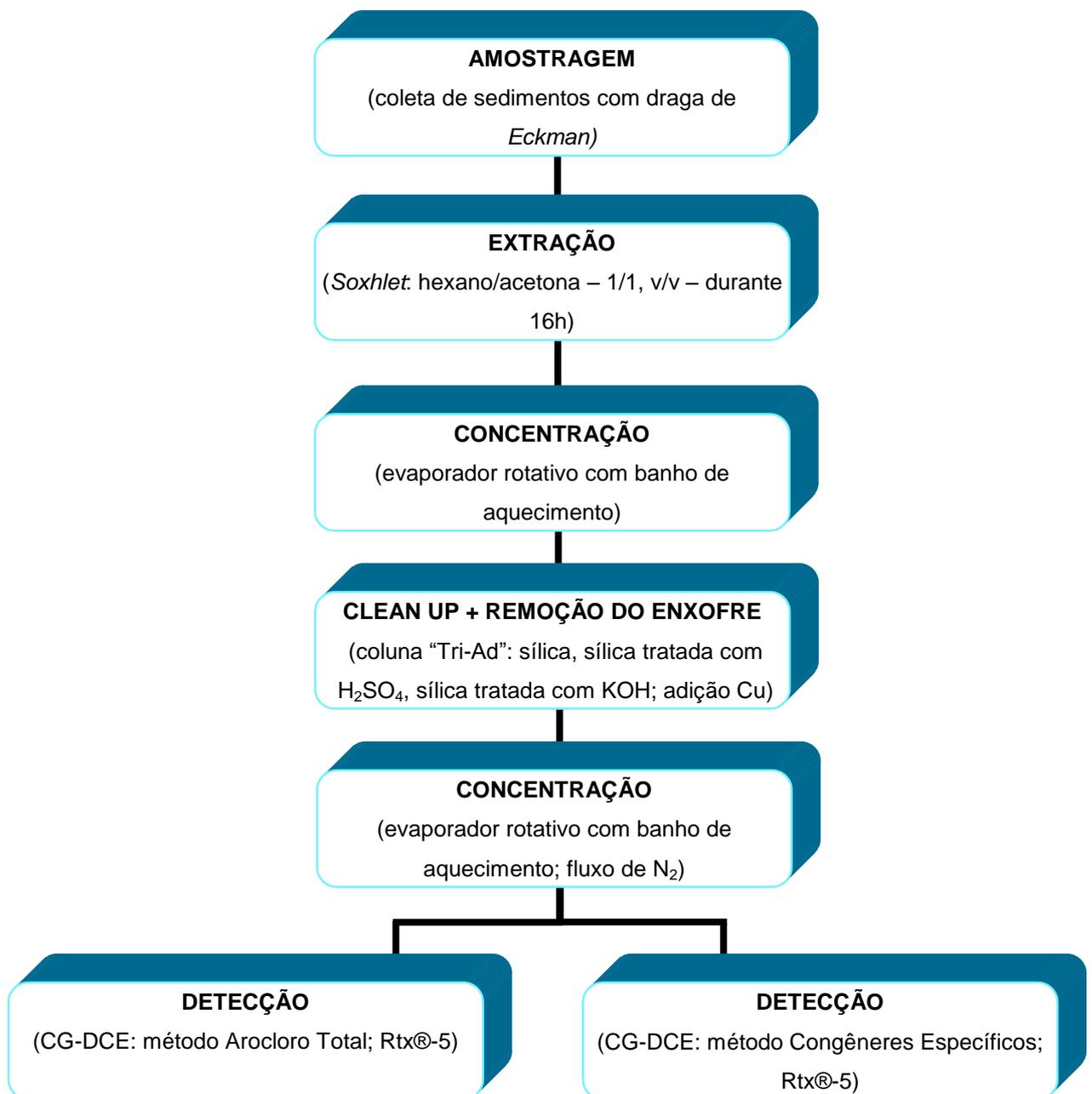


Figura 3.7. Principais etapas do método utilizado para a determinação de PCB em sedimentos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Dois métodos foram utilizados na determinação de PCB em sedimentos do Lago Paranoá: Métodos Arocloro Total e Congêneres Específicos. Antes disso, algumas etapas foram otimizadas e testes de validação foram realizados visando conhecer os erros analíticos associados a cada etapa e, se necessário, corrigi-los.

4.1. OTIMIZAÇÕES E ADAPTAÇÕES DO MÉTODO

Os procedimentos analíticos foram baseados naqueles recomendados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, do inglês *United States Environmental Protection Agency*) e os utilizados por Smedes e colaboradores (1997) citado por Almeida (2003). Modificações foram necessárias para ajustá-los à realidade do laboratório e adaptá-los à necessidade, de acordo com a estrutura disponível no laboratório onde o trabalho foi desenvolvido. Foram alteradas a quantidade de cobre adicionada e os cuidados de estocagem das amostras, etapas discutidas a seguir.

4.1.1. Adição de cobre

No método original, o enxofre era removido com a adição de cobre em pó, o que aumentava o número de etapas intermediárias e as possíveis fontes de erros, já que a amostra passava por uma filtração para a remoção do sulfeto de cobre. Portanto, a forma física do cobre adicionado às amostras foi otimizada e passou a ser utilizado cobre em tiras. Com essa otimização, as tiras eram adicionadas e removidas com insignificante alteração do volume e sem a necessidade de uma etapa de filtração.

A quantidade de cobre adicionada às amostras foi aumentada para garantir a total eliminação do enxofre. A proposta inicial de 3 tiras de cobre mostrou-se insuficiente para alguns pontos amostrais, gerando cromatogramas com interferência nos tempos de retenção entre 10 e 20 minutos. Foi necessário adicionar, em média, mais 2 tiras de cobre, totalizando 5. Desconsiderando as escalas, pode-se comparar os cromatogramas obtidos, para a mesma amostra,

antes (Figura 4.1) e depois (Figura 4.2) da otimização do procedimento de adição de cobre pelo aumento do número de tiras.

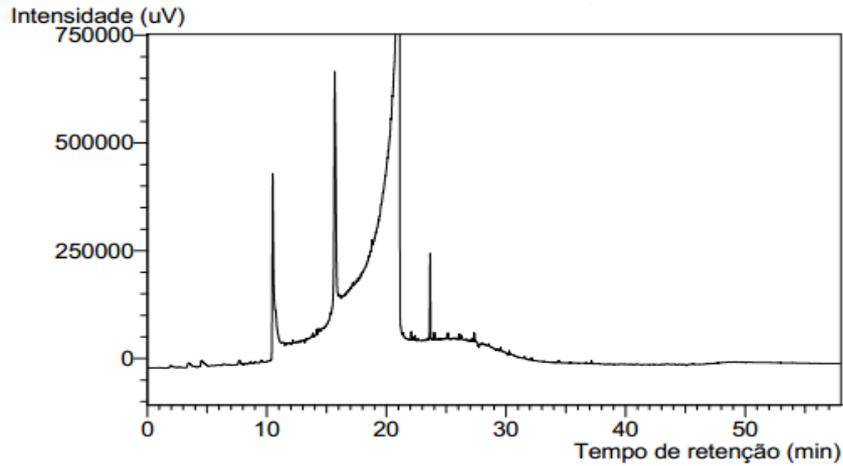


Figura 4.1. Cromatograma da amostra c21 antes da otimização da etapa de adição de cobre.

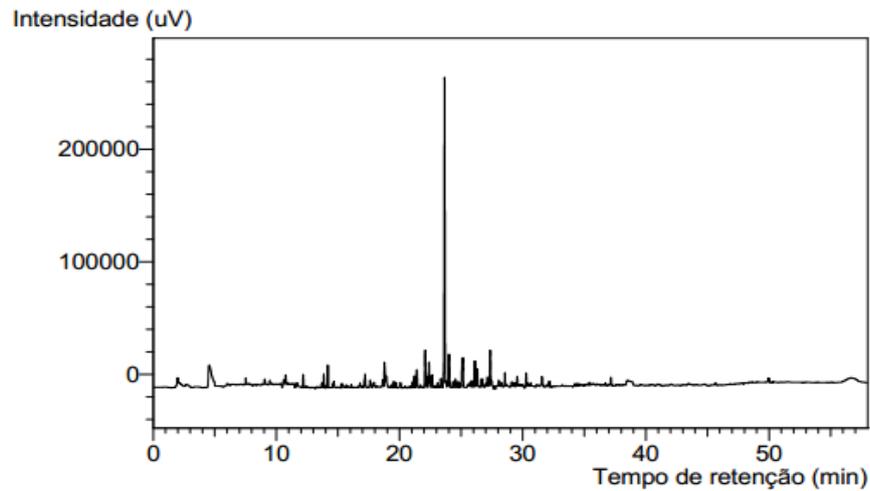


Figura 4.2. Cromatograma da amostra c21 após a otimização da etapa de adição de cobre.

A otimização dessa etapa viabilizou a quantificação de PCB menos clorado, que são detectados em tempos de retenção menores e próximos à região de interferência.

4.1.2. Redissolução das amostras

Para a concentração final (após o *clean up*) foi utilizado como solvente o isoctano. Apesar do acondicionamento em refrigerador, o hidrocarboneto, no qual os analitos estavam dissolvidos, evaporou. Para dar continuidade às etapas seguintes à concentração, essas amostras foram redissolvidas com 1 mL de iscotano.

Algumas amostras já tinham sido analisadas por CG/DCE, o que permitiu a avaliação da recuperação da redissolução. As áreas dos cromatogramas obtidos pelo método Arocloro Total, antes e depois da redissolução, foram comparadas (Figura 4.3). Maiores perdas, indiretamente visualizadas pelas áreas, foram encontradas para as amostras p31, p42_A e c12.

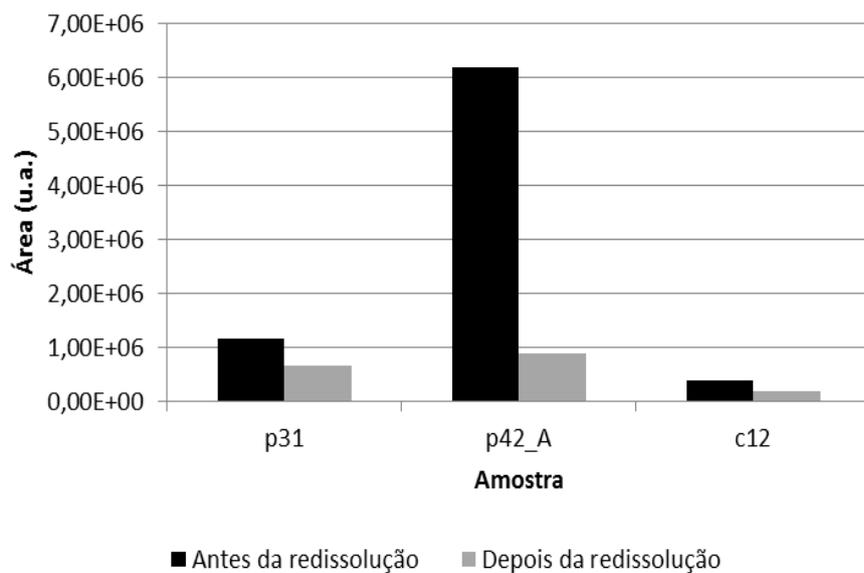


Figura 4.3. Comparação das áreas totais de Arocloros 1232 antes e depois da redissolução das amostras de sedimentos do Lago Paranoá.

As perdas em área foram evidentes para a quantificação, e, dessa forma, novas extrações foram realizadas para as amostras que tiveram o solvente evaporado. Mesmo com analitos com características físico-químicas que os classificam como persistentes, como é o caso de PCB, a redissolução pode não ser indicada para métodos de determinação de substâncias em concentrações baixas.

Esse fato mostrou a importância da realização dos testes de recuperação para avaliar as perdas dessas etapas críticas. Para solucionar o problema, as amostras foram estocadas em refrigerador diferente do qual estava sendo utilizado, em temperatura inferior, e vedadas com fitas de PTFE.

4.2. MÉTODO AROCLORO TOTAL

Responsável pela parte exploratória (*screening*). Apresenta um somatório de área de variados picos cromatográficos, dentro de um intervalo de tempo definido. Não há um número exato de congêneres, já que se trata de um padrão representativo das misturas comerciais de Arocloro.

4.2.1. Testes de Recuperação

Foram realizados testes para avaliar o fator de recuperação dos analitos (Figura 4.4) para cada uma das etapas principais do preparo de amostra.

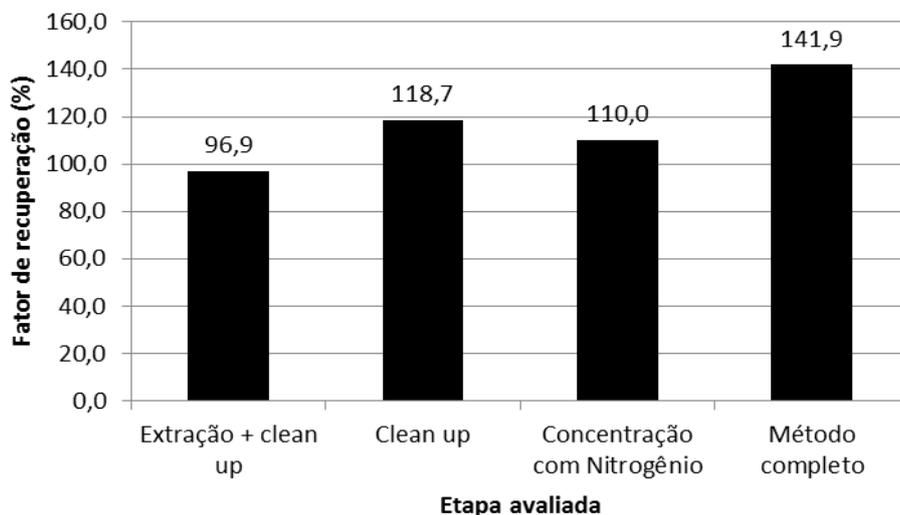


Figura 4.4. Fatores de Recuperação (%) das principais etapas do método Arocloro Total.

Os valores da Figura 4.4 confirmam a eficiência das etapas individuais. Os fatores de recuperação ficaram dentro do desejável para o parâmetro, excetuando o

do método completo – conforme a Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2003). A exceção pode ser justificada pelo número elevado de etapas envolvidas, portanto, quantidade maior de erros aleatórios e sistemáticos. Há ainda a possibilidade do somatório das áreas englobar picos que não os dos analitos, por isso o método foi considerado como exploratório.

Os fatores de recuperação obtidos comprovam a eficiência de cada etapa do método analítico e indicam que as perdas referentes à evaporação e recuperação no *clean up* são baixas. Esse comportamento era esperado, pois as pressões de vapor das PCB são baixas e as etapas do método foram avaliadas em trabalhos anteriores (ALMEIDA, 2003; MONTONE et al., 2001). O objetivo foi fazer a avaliação nas condições do laboratório.

4.2.2. Limites de Detecção e Quantificação

O Limite de Quantificação (LQ) para o método Arocloro 1232 foi de 111 ng/mL o que representa 27,75 ng/g – para amostra cuja extração foi de 4 g de sedimento – ou 22,20 ng/g – para amostra cuja extração foi de 5 g de sedimento. Para o método Arocloro 1254 o LQ foi de 124 ng/mL o que representa 31,00 ng/g – para amostra cuja extração foi de 4 g de sedimento – e 24,80 ng/g – para amostra cuja extração foi de 5 g de sedimento.

Conforme explicitado nos Materiais e Métodos, o cálculo do Limite de Detecção (LD) neste método é inviável devido às curvas analíticas serem construídas pela soma das áreas de picos variados, em concentrações distintas.

4.2.3. Determinação Qualitativa

Por ser um método exploratório, apenas algumas amostras representativas, de diferentes áreas do Lago, compuseram o espaço amostral na determinação de PCB pelo método Arocloro Total. As elegidas foram: p31, d11, d12, c12, p11, p12, e31, e21, e22, p22_B, c22_B, p22_A, d22_B, c22_A, p32, e21_A, e21_B, e22_A, e22_B, p42_A e p42_B; totalizando 21 amostras. As massas variaram de 4 a 5 g (Tabela 4.1), sendo que a variação ocorreu em virtude da otimização da técnica de

extração. Para as primeiras extrações os sedimentos foram acondicionados em papel filtro e posteriormente em *thimbles*, vidrarias que suportam quantidades maiores de massa de sedimento.

Tabela 4.1. Massas (g) das amostras extraídas de sedimentos do Lago Paranoá, Brasília.

Amostra	Massa de sedimento (g)	Amostra	Massa de sedimento (g)
p31	4,0017	c22_B	5,0038
d11	4,0037	p22_A	5,0033
d12	4,0011	d22_B	5,0292
c12	4,0008	c22_A	5,0216
p11	4,0013	p32	5,0162
p12	4,0024	e21_A	5,0008
e31	4,0039	e21_B	5,0520
e21	4,0136	e22_A	5,0120
e22	4,0031	e22_B	5,0143
p22_B	5,0468	p42_A	5,0056
		p42_B	5,0050

Devido à especificidade da etapa de *clean up* para PCB, a confirmação inicial da presença dessa classe de substância nas amostras foi feita por comparação do perfil cromatográfico entre cromatogramas representativos das amostras (Figura 4.5) e dos padrões analíticos de Arocloro 1232 (Figura 4.6) e Arocloro 1254 (Figura 4.7). Esses foram selecionados conforme a disponibilidade no grupo de pesquisa. Os demais cromatogramas são apresentados nos apêndices.

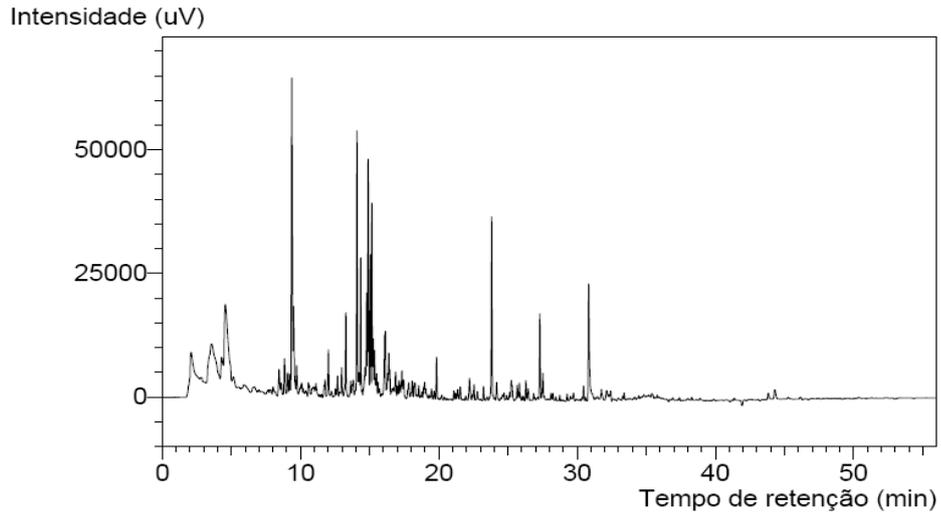


Figura 4.5. Cromatograma representativo da amostra e21.

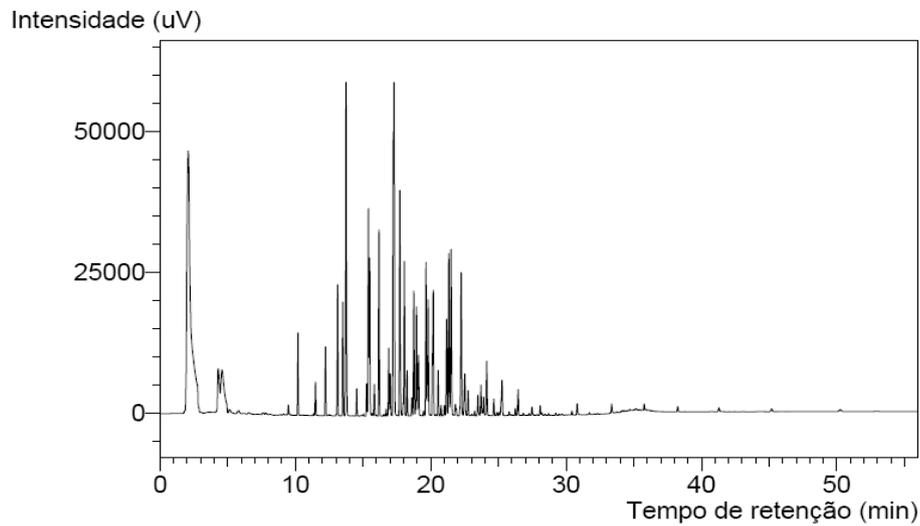


Figura 4.6. Cromatograma representativo do padrão de Arocloro 1232, na concentração de 555 ng/mL. Os picos entre 9,4 e 27,6 minutos se referem aos congêneres de PCB.

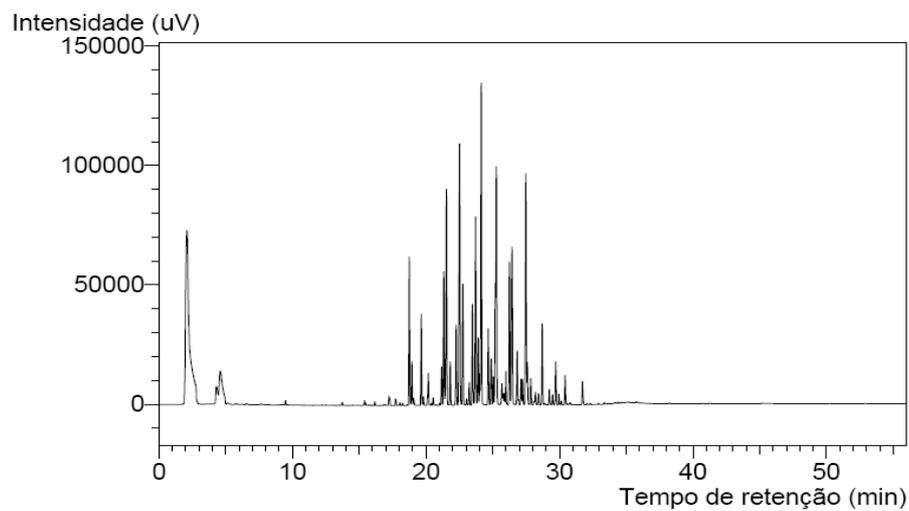


Figura 4.7. Cromatograma representativo do padrão de Arocloro 1254, na concentração de 620 ng/mL. Os picos entre 13,4 e 33,0 minutos se referem aos congêneres de PCB.

Esta avaliação preliminar por comparação visual dos perfis das amostras e padrões evidenciou a predominância de Arocloro 1232 (Figura 4.8). Nas amostras, existe uma densidade maior de picos na região de menor tempo de retenção, similar à tendência do padrão 1232. Arocloros mais clorados são detectados em um tempo de retenção maior do que o dos menos clorados, pois aqueles possuem maior similaridade com a baixa polaridade da coluna cromatográfica utilizada (Rtx[®]-5).

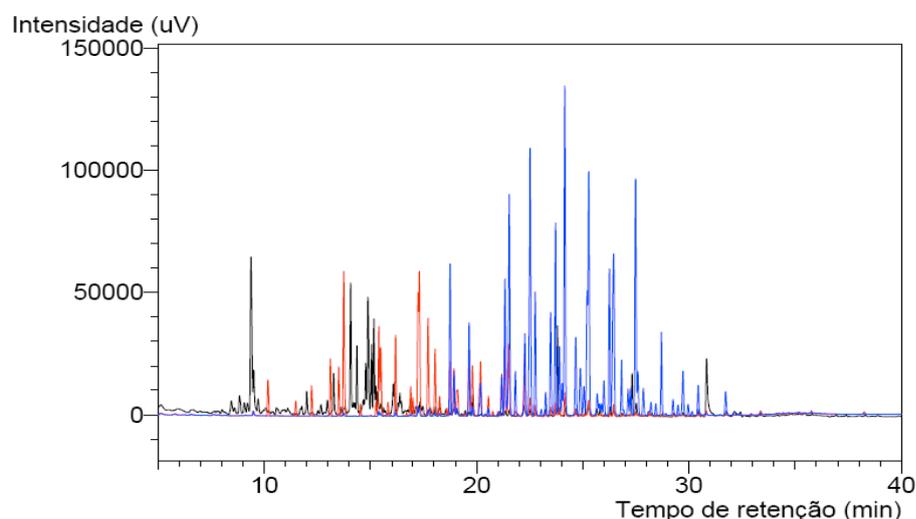


Figura 4.8. Comparação de cromatogramas representativos do padrão de Arocloro 1232 – linha vermelha –, padrão de Arocloro 1254 – linha azul – e amostra e21 – linha preta.

4.2.4. Determinação Quantitativa

Depois de confirmada a presença de PCB nas amostras, pela determinação qualitativa, as concentrações de Arocloro 1232 e 1254 foram calculadas por meio do somatório das áreas dos picos em um intervalo de tempo específico (9,4 a 27,6 minutos para Arocloro 1232 e 13,4 a 33,0 minutos para Arocloro 1254). Para isso foram preparadas curvas analíticas (Figuras 4.9 e 4.10) pelo método de padrão externo e análise de regressão linear. A curva foi plotada utilizando a área total obtida em um determinado intervalo (variável dependente), integrada pelo *software GC Solution*, em função de cada uma das concentrações conhecidas (variável independente) das 5 soluções de padrões preparadas por diluição da solução mãe (Tabelas 4.2 e 4.3).

Tabela 4.2. Concentrações (ng/mL) e áreas totais dos padrões externos da curva analítica de Arocloro 1232.

Concentração (ng/mL)	Área total (u.a.)
111	725214,9
222	1406826,1
555	3003383,4
1110	5571497,4
2220	9261185,2

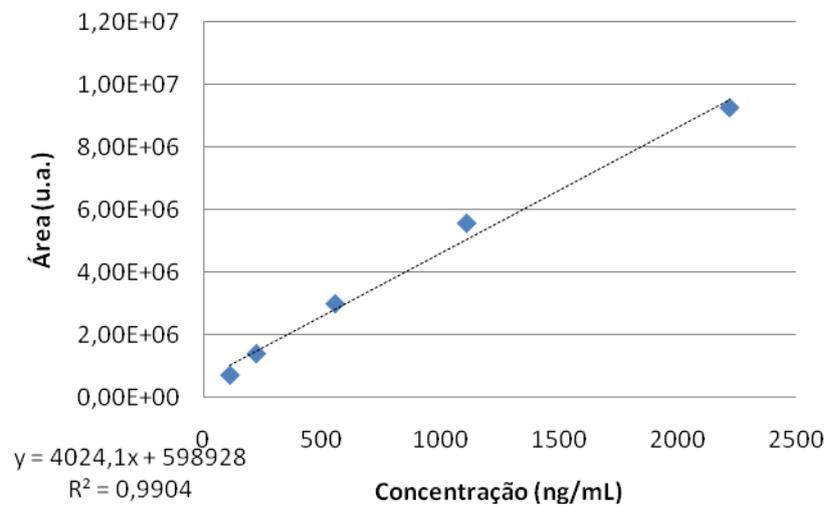


Figura 4.9. Curva analítica de Arocloro 1232 obtida do método Arocloro Total. Equação da reta: $y = 4024,1x + 598928$ ($R^2 = 0,9904$).

Tabela 4.3. Concentrações (ng/mL) e áreas totais dos padrões externos da curva analítica de Arocloro 1254.

Concentração (ng/mL)	Área total (u.a.)
124	1514675,8
248	2913744,1
620	6169408,6
1240	10803460,7
2480	19407750,4

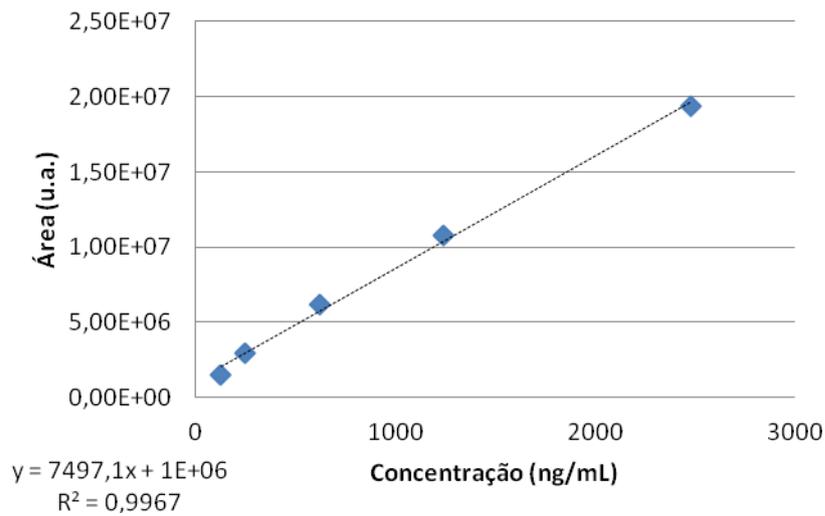
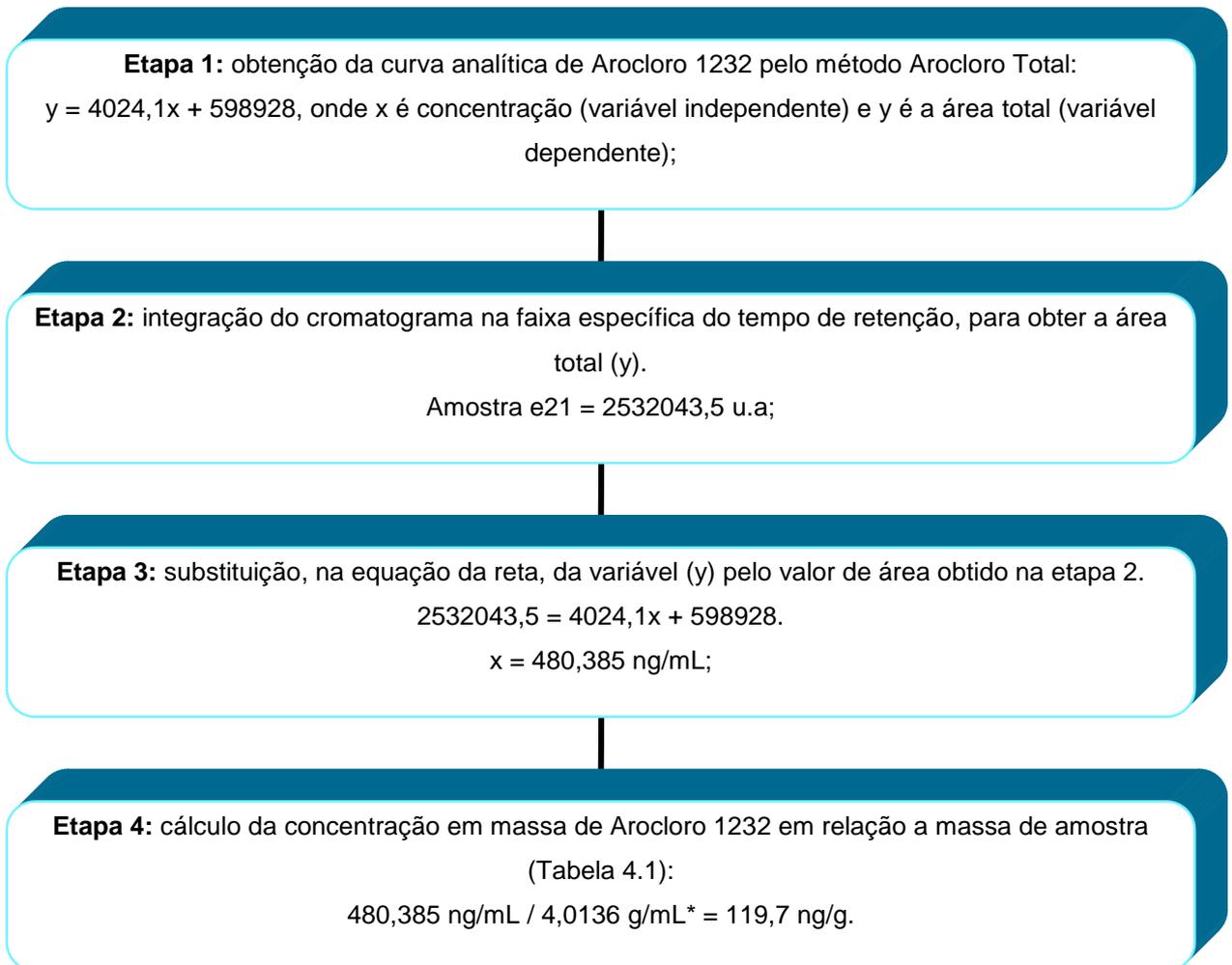


Figura 4.10. Curva analítica de Arocloro 1254 do método Arocloro Total. Equação da reta: $y = 7497,1x + 1E+06$ ($R^2 = 0,9967$).

A regressão linear resultou em valores de coeficiente de determinação (R^2) superiores aos valores estabelecidos pelas normas oficiais da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). A primeira recomenda um coeficiente de determinação maior que 0,99 (BRASIL, 2003) e o último maior que 0,90 (INMETRO, 2003).

As áreas totais dos cromatogramas obtidos para cada amostra foram interpoladas na equação linear da reta. O valor resultante (ng/mL) de cada interpolação foi dividido pela massa da amostra específica (Tabela 4.1), obtendo-se uma concentração final em ng/g de sedimento, conforme memória de cálculo detalhada na Figura 4.11.



* a unidade (g/mL) refere-se à massa de sedimento em 1 μL , que foi o volume final injetado no CG.

Figura 4.11. Fluxograma da memória de cálculo da concentração de Arocloro 1232 na amostra e21.

Ao reproduzir para todas as amostras - com as devidas adequações - as etapas do fluxograma da Figura 4.11, foram compiladas as concentrações totais de Arocloro 1232 (Tabela 4.4) e Arocloro 1254 (Tabela 4.5).

Tabela 4.4. Concentrações totais de Arocloro 1232 (ng/g) das amostras de sedimentos do Lago Paranoá pelo método Arocloro Total.

Amostra	Concentração (ng/g)	Amostra	Concentração (ng/g)
c12	< 0	p11	179,9
d12	14,4	e21_A	228,3
p31	34,8	e22	272,1
d11	35,7	p42_A	279,8
d22_B	43,6	p12	283,4
e21_B	56,2	c22_A	301,0
p22_B	63,9	c22_B	301,9
p22_A	72,0	e22_B	329,3
e21	119,7	e31	364,5
p42_B	167,6	p32	408,6
		e22_A	442,9

Tabela 4.5. Concentrações totais de Arocloro 1254 (ng/g) das amostras de sedimentos do Lago Paranoá pelo método Arocloro Total.

Amostra	Concentração (ng/g)	Amostra	Concentração (ng/g)
c12	< 0	p11	87,4
d12	< 0	p32	139,8
d11	1,3	p12	139,9
p31	3,2	e22	142,6
d22_B	9,1	e21_A	143,7
e21_B	14,7	p42_A	158,1
p22_B	17,9	c22_B	162,6
p22_A	25,3	e22_B	179,1
e21	52,8	c22_A	181,0
p42_B	66,5	e31	182,3
		e22_A	219,2

Os dados das tabelas 4.4 e 4.5 foram plotados em um gráfico com ordem crescente de concentração total dos Arocloros 1232 (Figura 4.12) e Arocloro 1254 (Figura 4.13). As amostras que tiveram concentrações menores que zero não foram incluídas.

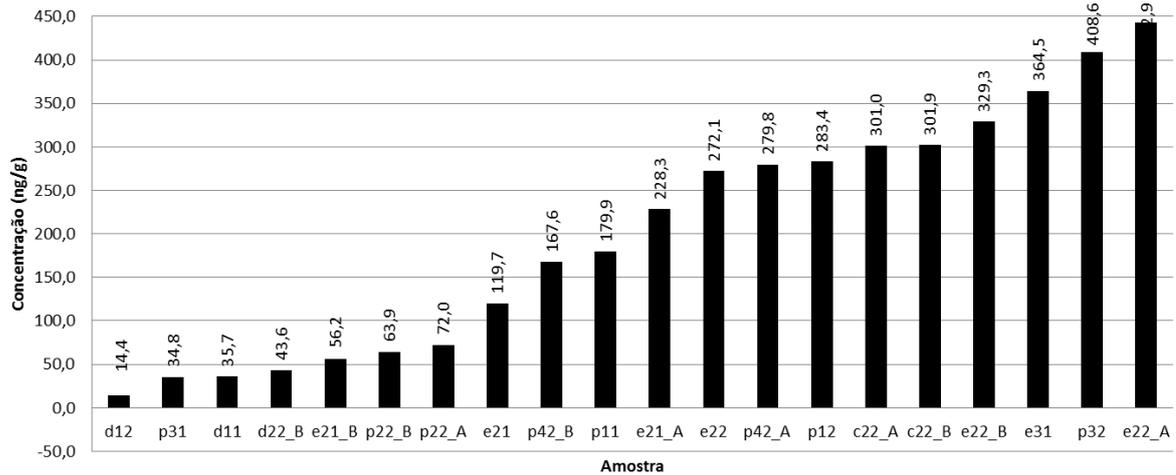


Figura 4.12. Concentrações totais (ng/g) de Arocloro 1232 das amostras de sedimentos do Lago Paranóia pelo método Arocloro Total.

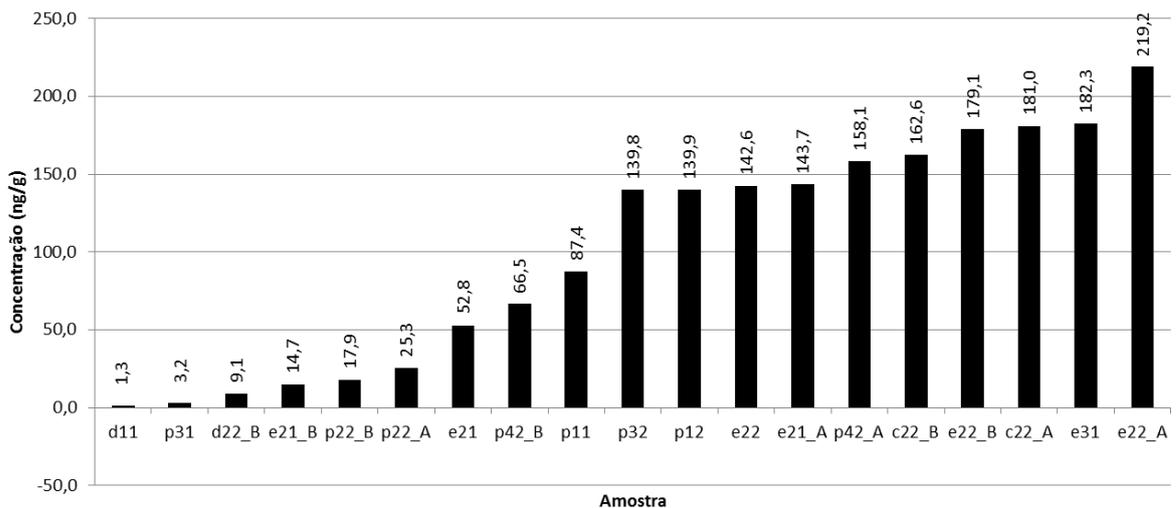


Figura 4.13. Concentrações totais (ng/g) de Arocloro 1254 das amostras de sedimentos do Lago Paranóia pelo método Arocloro Total.

As amostras de sedimentos apresentaram concentrações que variaram de 14,4 a 442,9 ng/g para Arocloro 1232 e 1,3 a 219,2 ng/g para Arocloro 1254. Comparando os dois perfis de PCB (Figura 4.14), percebe-se que independentemente da amostra o valor da concentração total de Arocloro 1232 é sempre superior ao valor de Arocloro 1254, o que ratifica o perfil de Arocloro menos clorado concluído na determinação qualitativa. A tendência de magnitude é reproduzida para ambos os tipos de cloração. As amostras mais e menos concentradas para o Arocloro 1232 são as mesmas para o Arocloro 1254. As áreas interpoladas na curva do Arocloro 1254 são menores devido ao intervalo de tempo de retenção considerado não incluir vários picos que no padrão 1232 são incluídos.

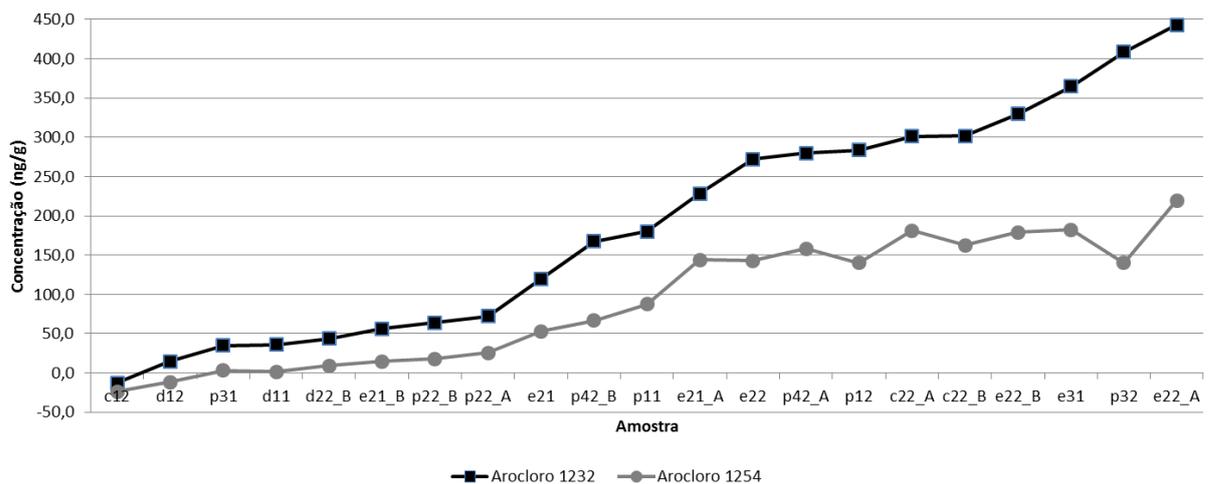


Figura 4.14. Comparação das amostras em ordem crescente de concentrações totais (ng/g) de Arocloros 1232 e 1254 das amostras de sedimentos do Lago Paranoá. Método Arocloro Total.

Como discutido por Kim e Rhee (2001), o tempo de exposição de PCB aos processos de degradação natural é o fator principal no nível de redução do número de cloros em moléculas de bifenilas policloradas. Em comparação ao estudo dos pesquisadores, apesar do perfil atual de cloração do Lago Paranoá (DF) ser do tipo Arocloro 1232, as bifenilas detectadas podem diferir do perfil de Arocloros aportados no Lago Paranoá.

4.3. MÉTODO CONGÊNERES ESPECÍFICOS

É construída uma curva analítica para cada congêneres constituinte do padrão analítico. Este método, portanto, é mais seletivo e foi o principal para a quantificação. Antes, testes de validação do método foram realizados.

Os congêneres são reportados pelo grupo bifenílico que pertencem e pelo número proposto por Ballschmiter e Zell (1980), conforme tabela 3.3 (página 50).

4.3.1. Testes de repetibilidade

Por meio da estimativa do desvio padrão absoluto (DP) e do coeficiente de variação (CV), foi avaliada a repetibilidade do procedimento de detecção por meio da dispersão dos valores de área. Foram utilizados padrões da mistura de PCB em dois níveis de concentração: 0,11 (Tabela 4.6) e 2,20 (Tabela 4.7) ng/mL.

As áreas foram testadas quanto à presença de *outliers* por meio dos testes de Grubbs e Dixon (teste-Q). De acordo com o Teste de Grubbs, a área 6 do tricloro (3 Cl) do padrão de PCB de concentração 0,11 ng/mL foi rejeitada (com $P = 0,05$ e G crítico = 1,887). Para o Teste de Dixon (teste-q) não houve rejeição de resultados.

Tabela 4.6. Estimativa do desvio padrão absoluto (DP) e coeficiente de variação (CV) do padrão da mistura de PCB (0,11 ng/mL) por meio da repetibilidade de áreas.

Grupo	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5	Área 6	Média	DP	CV (%)
2 Cl	765,1	741,1	741,1	794,7	856,7	824,8	787,25	46,99	5,97
3 Cl	1017,90	1108,90	1438,90	1128,00	1212,70	-	1181,28	159,79	13,53
4 Cl	1790,30	1937,80	1570,90	1042,30	1150,60	1950,60	1573,75	395,71	25,14
5 Cl	1280,60	1314,90	1175,70	1317,00	1339,70	1465,40	1315,55	93,62	7,12
6 Cl	1474,00	1599,40	1408,60	1619,00	1690,00	1652,70	1573,95	109,25	6,94
7 Cl	1691,60	1806,60	1537,30	1955,40	1770,60	1879,50	1773,50	146,92	8,28
8 Cl	1591,30	1655,90	1439,40	1675,50	1750,30	1785,40	1649,63	124,00	7,52

Tabela 4.7. Estimativa do desvio padrão absoluto (DP) e coeficiente de variação (CV) do padrão da mistura de PCB (2,20 ng/mL) por meio da repetibilidade de áreas.

Grupo	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5	Área 6	Média	DP	CV (%)
2 Cl	22259,10	21805,40	22562,10	22696,10	22136,10	22258,10	22286,15	316,03	1,42
3 Cl	32764,20	31398,40	32540,70	32448,10	31936,80	32055,90	32190,68	495,59	1,54
4 Cl	35435,40	34692,70	36127,40	36382,40	36490,80	34327,40	35576,02	911,06	2,56
5 Cl	35521,10	34339,70	35652,60	35338,20	35472,40	35633,90	35326,32	496,77	1,41
6 Cl	38699,90	37502,00	38926,70	38535,60	37743,10	38759,20	38361,08	590,53	1,54
7 Cl	46890,10	45520,00	47603,40	46951,00	44787,20	47964,50	46619,37	1226,90	2,63
8 Cl	42359,00	40995,30	42833,10	41931,20	39827,10	42015,40	41660,18	1083,14	2,60

Com exceção do grupo bifenílico tetracloro do padrão de 0,11 ng/mL, os coeficientes de variação calculados estão abaixo do limite máximo de 20% admitido em métodos que trabalham com analitos em concentrações baixas (RIBANI et al., 2004), o que indica a precisão do método analítico de determinação. Valores menores de CV foram encontrados para o teste realizado com o padrão de 2,20 ng/mL, ponto médio da curva e concentração próxima ao valor esperado para as amostras, considerando os resultados do método Arocloro Total. Nesse caso, foram obtidos valores abaixo de 5%, alcance superior aceitável pela ANVISA (BRASIL, 2003). Para o padrão de 0,11 ng/mL, valores maiores de CV foram encontrados devido à dificuldade de detecção do DCE para concentrações baixas. Soma-se o fato de congêneres menos clorados terem temperaturas de degradação inferiores aos demais, degradando-se antes de chegarem ao sistema de detecção, como o caso dos congêneres monoclorados.

4.3.2. Limites de Detecção e Quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados individualmente para cada congêneres (Tabela 4.8). O congêneres monoclorado

obteve o maior limite de quantificação, consequência da dificuldade de detecção para os menos clorados e em concentrações menores, conforme discutido. Novos esforços, incluindo diluições em menores concentrações, não foram tentados para melhorar ou calcular outros LQ.

Tabela 4.8. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para cada congênere pelo Método Congêneres Específicos. Os valores entre parênteses indicam a numeração BZ.

Parâmetro	1 Cl (1)	2 Cl (5)	3 Cl (29)	4 Cl (47)	5 Cl (98)	6 Cl (154)	7 Cl (171)	8 Cl (200)
LD (ng/mL)	0,44	0,011	0,011	0,022	0,022	0,011	0,011	0,022
LQ (ng/mL)	0,44	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11

4.3.3 Determinação Qualitativa

O tempo de retenção de cada congênere (Tabela 4.9) foi selecionado pela moda dos obtidos em cada cromatograma dos 5 padrões analíticos. O cromatograma representativo dos padrões é o da Figura 4.15.

Tabela 4.9. Tempos de retenção (min) dos congêneres dos padrões analíticos e do padrão interno.

Número do PCB ^a	Congênere	Tempo de retenção (min)	Desvio Padrão
1	Monocloro (1 Cl)	10,171	0,001
5	Dicloro (2 Cl)	13,741	0,002
29	Tricloro (3 Cl)	16,637	0,001
47	Tetracloro (4 Cl)	18,987	0,001
98	Pentacloro (5 Cl)	21,339	0,003
154	Hexacloro (6 Cl)	24,060	0,001
171	Heptacloro (7 Cl)	29,570	0,002
200	Octacloro (8 Cl)	29,852	0,001
209	Decacloro (10 Cl = Padrão Interno)	37,199	0,000

^a Conforme Ballschmiter e Zell (1980).

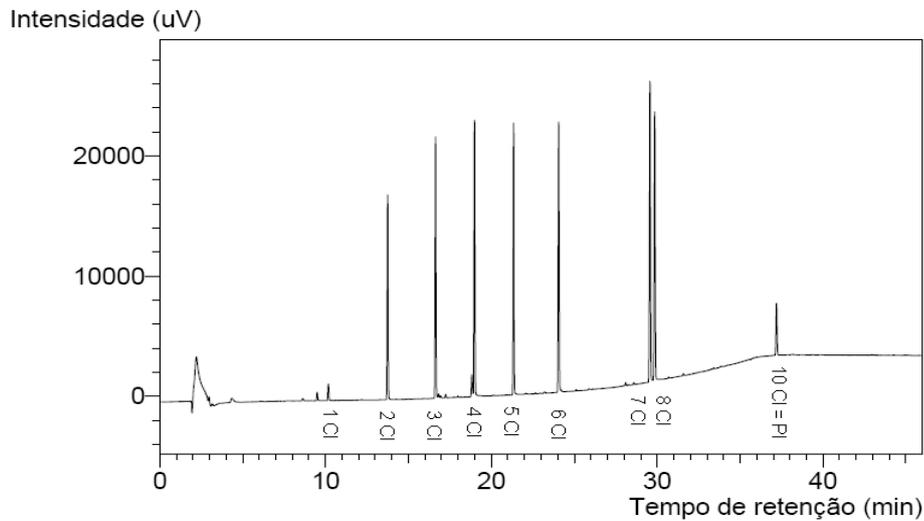


Figura 4.15. Cromatograma representativo do padrão de Mix PCB, na concentração de 11,00 ng/mL, com adição de padrão interno (10 Cl).

4.3.4. Determinação Quantitativa

No método Congêneres Específicos, o principal para a quantificação dos analitos, todas as amostras compuseram o espaço amostral, o que totaliza 33 resultados. As massas das amostras extraídas variaram de 4 a 5 g (Tabela 4.10) em virtude da otimização da técnica de extração.

Tabela 4.10. Massas (g) das amostras extraídas de sedimentos do Lago Paranoá, Brasília.

Amostra	Massa de sedimento (g)	Amostra	Massa de sedimento (g)
e21_A	5,0008	e21	4,0136
d12	4,0011	d11	4,0037
p32	5,0162	p21_B	5,0030
e22	4,0031	p42_A	5,0056
e21_B	5,0520	p21_A	5,0033
e22_B	5,0143	d22_A	5,0026
c22_A	5,0216	d21_B	5,0175
e22_A	5,0120	d21_A	5,0147

Amostra	Massa de sedimento (g)	Amostra	Massa de sedimento (g)
e31	4,0039	c21	5,0162
d22_B	5,0292	p42	5,2729
p12	4,0024	c12	5,0240
p42_B	5,0050	p21	5,0464
p11	4,0013	d21	5,0485
c22_B	5,0038	e32	5,0269
p22_A	5,0033	c11	5,0159
		p41	5,1161

Foram preparadas curvas analíticas para cada um dos 8 congêneres de PCB (Tabela 4.11) pelo método de padrão externo e análise de regressão linear. As curvas foram plotadas utilizando a área obtida (variável dependente), integrada pelo *software GC Solution* – nos tempos de retenção da Tabela 4.9, em função de cada uma das concentrações conhecidas (variável independente) das 5 soluções de padrões (0,11; 0,44; 2,20; 5,50; 11,00 ng/mL) preparadas por diluição da solução mãe.

Tabela 4.11. Parâmetros das curvas analíticas dos 8 congêneres de PCB pelo método Congêneres Específicos.

Congêneres ^a	Equação da reta	R ²	Número de pontos	Intervalo de aplicação (ng/mL)	
				Mínimo	Máximo
Monocloro (1)	$y = 553,65x - 96,649$	$R^2 = 0,9988$	4	0,44	11,00
Dicloro (5)	$y = 5548,5x + 1199,3$	$R^2 = 0,9989$	5	0,11	11,00
Tricloro (29)	$y = 7109x + 2102,9$	$R^2 = 0,9991$	5	0,11	11,00
Tetracloro (47)	$y = 7890,5x + 1781,7$	$R^2 = 0,9985$	5	0,11	11,00
Pentacloro (98)	$y = 7983,6x + 1862,9$	$R^2 = 0,9981$	5	0,11	11,00
Hexacloro (154)	$y = 8099,3x + 1541,1$	$R^2 = 0,9982$	5	0,11	11,00
Heptacloro (200)	$y = 9222,2x + 1366,3$	$R^2 = 0,9983$	5	0,11	11,00
Octacloro (209)	$y = 8303,1x + 1535$	$R^2 = 0,9978$	5	0,11	11,00

^a Conforme Ballschmiter e Zell (1980).

As regressões lineares resultaram em valores de coeficiente de determinação (R^2) superiores aos valores estabelecidos pelas normas oficiais da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). A primeira recomenda um coeficiente de determinação maior que 0,99 (BRASIL, 2003) e o último maior que 0,90 (INMETRO, 2003).

As curvas analíticas foram construídas com 5 pontos de diferentes concentrações de congêneres de PCB, com exceção para a do congêneres monoclorado que possui maior limite de quantificação. Congêneres do grupo bifenílico monocloro possuem temperaturas baixas de degradação. Devido à temperatura elevada e fixa programada para o sistema de injeção, é provável que haja a perda de analitos com essas características ou em concentrações baixas, o que dificulta a detecção e, em consequência, a quantificação.

Para quantificar os analitos detectados nas amostras, o congêneres de cada grupo bifenílico – monocloro (1 Cl), dicloro (2 Cl), tricloro (3 Cl), tetracloro (4 Cl), pentacloro (5 Cl), hexacloro (6 Cl), heptacloro (7 Cl) e octacloro (8 Cl) – teve o tempo de retenção das amostras comparado com o dos padrões (Tabela 4.9). A fim de evitar qualquer flutuação proveniente dos erros aleatórios da detecção, foi utilizado como parâmetro comparativo o padrão interno decaclorobifenila, adicionado às amostras. A área de cada congêneres foi interpolada na equação linear da reta específica do congêneres (Tabela 4.11). O valor resultante (ng/mL) de cada interpolação foi dividido pela massa da amostra (Tabela 4.10), obtendo-se uma concentração final em ng/g (Tabela 4.12).

Tabela 4.12. Concentrações (ng/g) dos 8 congêneres de PCB das amostras de sedimentos do Lago Paranoá pelo método Congêneres Específicos. < LD = menor que o limite de detecção.

Amostra	1 CI (1)	2 CI (5)	3 CI (29)	4 CI (47)	5 CI (98)	6 CI (154)	7 CI (200)	8 CI (209)	Σ (congêneres) ng/g
e21_A	< LD	0,43	< LD	< LD	< LD	0,47	0,32	0,28	1,50
d12	< LD	0,23	< LD	< LD	< LD	0,11	< LD	< LD	0,35
p32	< LD	1,54	< LD	< LD	< LD	0,46	0,11	< LD	2,11
e22	11,83	1,38	< LD	< LD	< LD	1,59	0,19	< LD	15,00
e21_B	< LD	0,56	< LD	< LD	< LD	0,69	0,37	< LD	1,62
e22_B	6,69	0,43	< LD	< LD	0,21	1,67	0,50	0,55	10,06
c22_A	27,25	1,43	< LD	6,41	< LD	1,89	0,49	0,61	38,08
e22_A	< LD	0,69	0,59	< LD	< LD	1,03	0,68	0,59	3,57
p22_B	< LD	0,32	< LD	3,83	12,51	2,58	0,26	< LD	19,50
e31	< LD	0,84	< LD	< LD	< LD	0,24	< LD	< LD	1,08
d22_B	< LD	0,51	0,06	4,01	0,49	0,41	0,30	< LD	5,79
p12	< LD	1,32	< LD	< LD	< LD	0,90	0,30	0,22	2,75
p42_B	< LD	1,10	0,03	2,97	< LD	1,05	< LD	< LD	5,16
p11	< LD	1,37	< LD	0,11	< LD	0,87	0,20	0,16	2,71
c22_B	26,09	1,77	< LD	< LD	< LD	1,17	0,37	0,64	30,03
p22_A	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,83	0,36	0,03	1,22
e21	6,05	0,45	< LD	0,20	< LD	0,68	0,28	0,21	7,87
d11	< LD	0,85	< LD	0,37	< LD	0,43	< LD	< LD	1,65
p21_B	25,93	0,39	< LD	6,07	< LD	0,86	0,57	0,55	34,38
p42_A	< LD	< LD	< LD	1,26	< LD	0,09	< LD	< LD	1,35
p21_A	23,03	0,36	< LD	8,39	< LD	0,80	0,72	0,83	34,14
d22_A	31,49	0,42	< LD	3,10	< LD	0,37	0,31	0,32	36,02
d21_B	19,77	0,57	< LD	6,69	< LD	0,63	< LD	0,52	28,19
d21_A	4,92	< LD	< LD	1,74	< LD	< LD	< LD	< LD	6,65
p31	< LD	2,88	< LD	1,47	< LD	0,56	0,49	0,31	5,71
c21	< LD	1,00	< LD	1,49	< LD	2,91	0,92	0,12	6,44
p42	< LD	0,74	< LD	< LD	< LD	0,45	0,37	< LD	1,55
c12	< LD	< LD	< LD	3,45	< LD	0,02	< LD	< LD	3,47
p21	< LD	< LD	< LD	0,84	0,69	1,74	0,76	1,20	5,23
d21	< LD	< LD	< LD	1,25	< LD	1,02	< LD	< LD	2,26
e32	< LD	1,05	< LD	0,74	< LD	0,42	< LD	< LD	2,21
c11	< LD	1,33	< LD	< LD	< LD	0,84	0,32	< LD	2,49
p41	< LD	5,00	< LD	2,06	< LD	1,10	< LD	< LD	8,17
Σ (amostras) - ng/g -	183,06	28,97	0,68	56,44	13,91	28,91	9,19	7,13	328,29

A Tabela 4.12 contempla ainda os somatórios das concentrações de cada congêneres específico em todas as amostras (proporção de cada congêneres no conjunto de amostras) e dos oito congêneres em cada amostra (total de congêneres por amostra). As concentrações referentes ao primeiro somatório variaram de 0,68 a 183,06 ng/g (Figura 4.16), enquanto ao segundo de 0,35 a 38,08 ng/g (Figura 4.17).

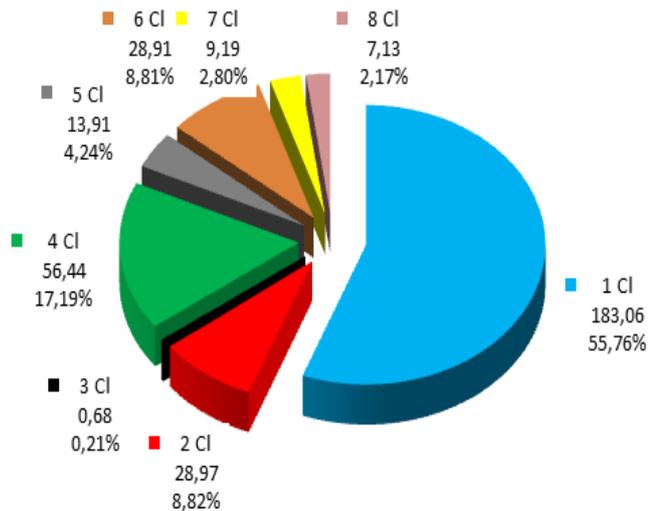


Figura 4.16. Proporção de cada congêneres no conjunto de amostras. As séries de dados indicam o grupo bifenílico do congêneres, o somatório das concentrações (ng/g) e a porcentagem em relação à concentração total (328,29 ng/g) pelo método Congêneres Específicos.

Os resultados encontrados indicam maiores concentrações para os congêneres monoclorado (55,76%) e tetraclorado (17,19%), o que ratifica o resultado do método Arocloro Total, cuja conclusão foi a de que o perfil das amostras de sedimentos do Lago Paranoá se assemelha aos congêneres de PCB menos clorados. A baixa porcentagem dos heptaclorado e octaclorado pode ser explicada pelos processos de degradação natural – que reduz o número de cloros em moléculas de bifenilas policloradas (KIM e RHEE, 2001) – ou pelas concentrações baixas desses congêneres ou ainda porque as misturas comerciais aportadas no Lago Paranoá tinham baixas concentrações desses congêneres – como os Arocloros 1254 e 1260 (Tabela 2.1 – página 22).

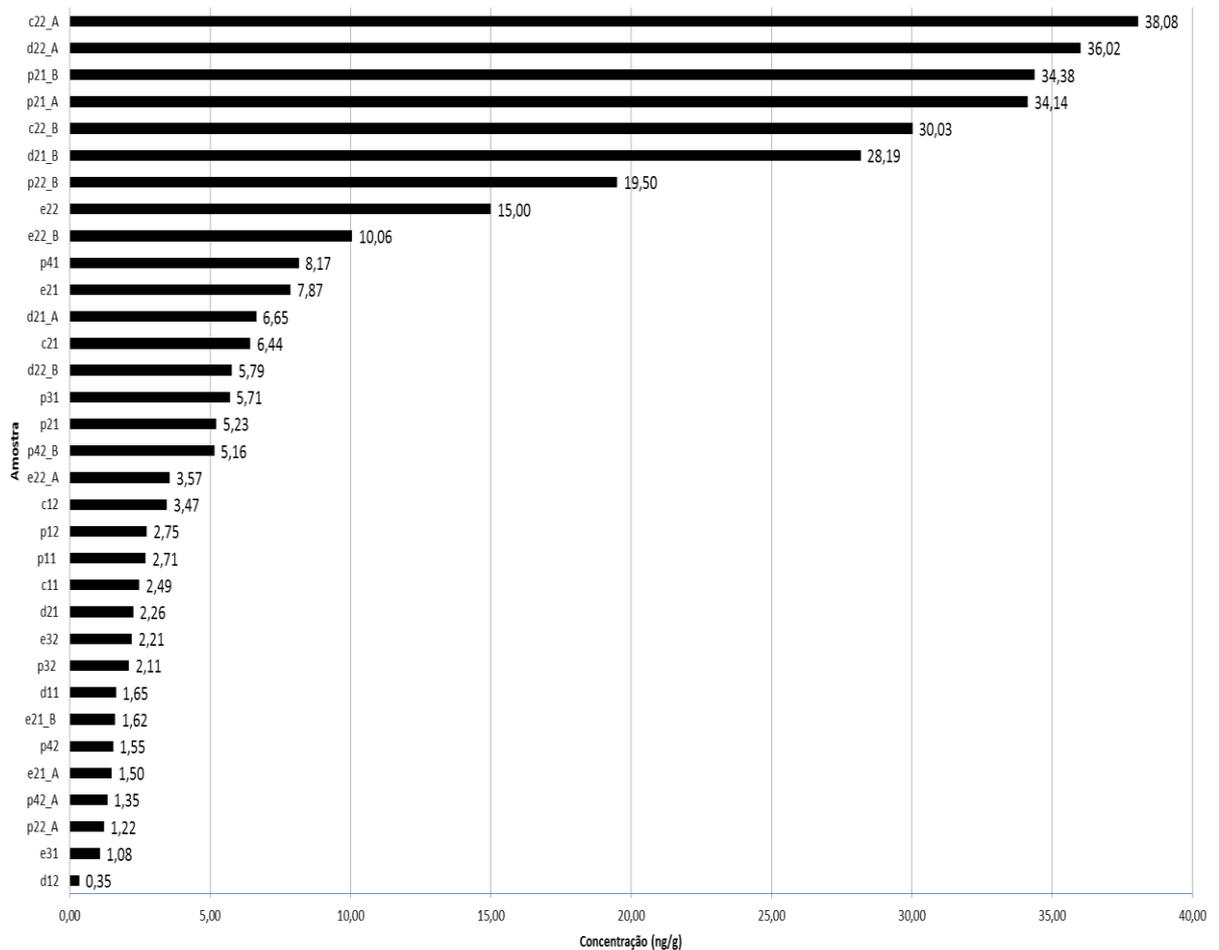


Figura 4.17. Concentrações (ng/g) do Σ de 8 congêneres de PCB (1, 5, 29, 47, 98, 154, 200 e 209) das amostras de sedimentos do Lago Paranoá pelo método Congêneres Específicos.

Apesar do valor elevado da concentração para o monoclorado, a frequência de detecção para esse congêneres foi baixa, apenas 30,3% (Figura 4.18). Isso pode ser explicado pela baixa temperatura de degradação, que dificulta a detecção (maior LD), ou pela inexistência desse grupo nas amostras, já que se trata de misturas comerciais, com diferentes proporções de grupos bifenílicos. A maior frequência foi para o hexacloro, que foi detectado em 32 amostras, do total de 33.

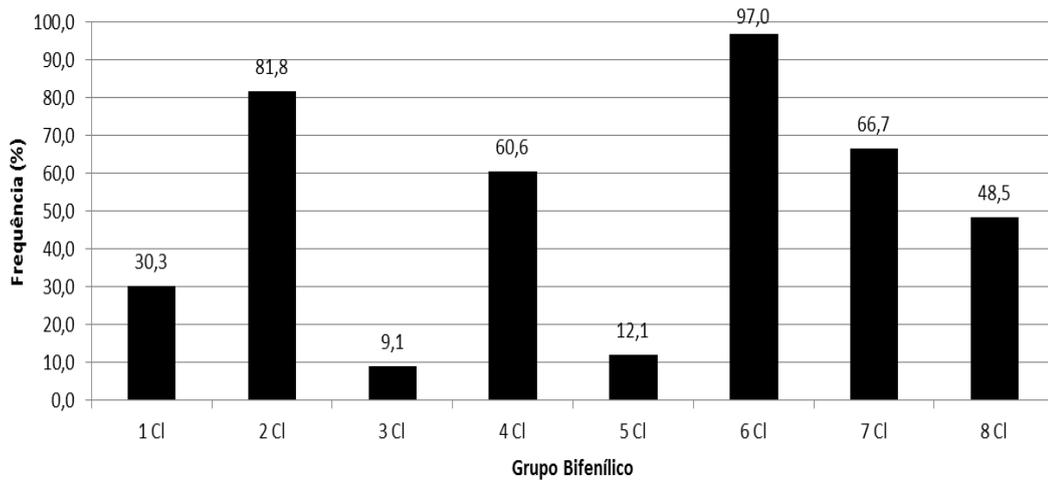


Figura 4.18. Frequências de detecção dos congêneres de PCB (1,5, 29, 47, 98, 154, 200 e 209) das amostras de sedimentos do Lago Paranoá. O número total (100%) refere-se a 33 amostras.

Os resultados obtidos para as 33 amostras foram agrupados por cada ponto amostral, indicados na Tabela 3.1. O agrupamento resultou em concentrações médias (Tabela 4.13) compiladas em uma distribuição espacial na Figura 4.19. A localização dos pontos no mapa foi feita por aproximação, não condiz com as coordenadas geográficas.

Tabela 4.13. Concentrações médias (ng/g) de PCB dos pontos amostrais do Lago Paranóia pelo método Congêneres Específicos.

Ponto Amostral	Número de Replicatas	Concentração média (ng/g)	Desvio padrão (ng/g)
d1	2	1,00	0,93
e3	2	1,65	0,80
p1	2	2,73	0,03
c1	2	2,98	0,70
p3	2	3,91	2,54
p4	4	4,05	3,25
e2	6	6,60	5,37
d2	5	15,78	15,24
p2	5	18,89	15,58
c2	3	24,85	16,44
Total	33	8,24	8,43

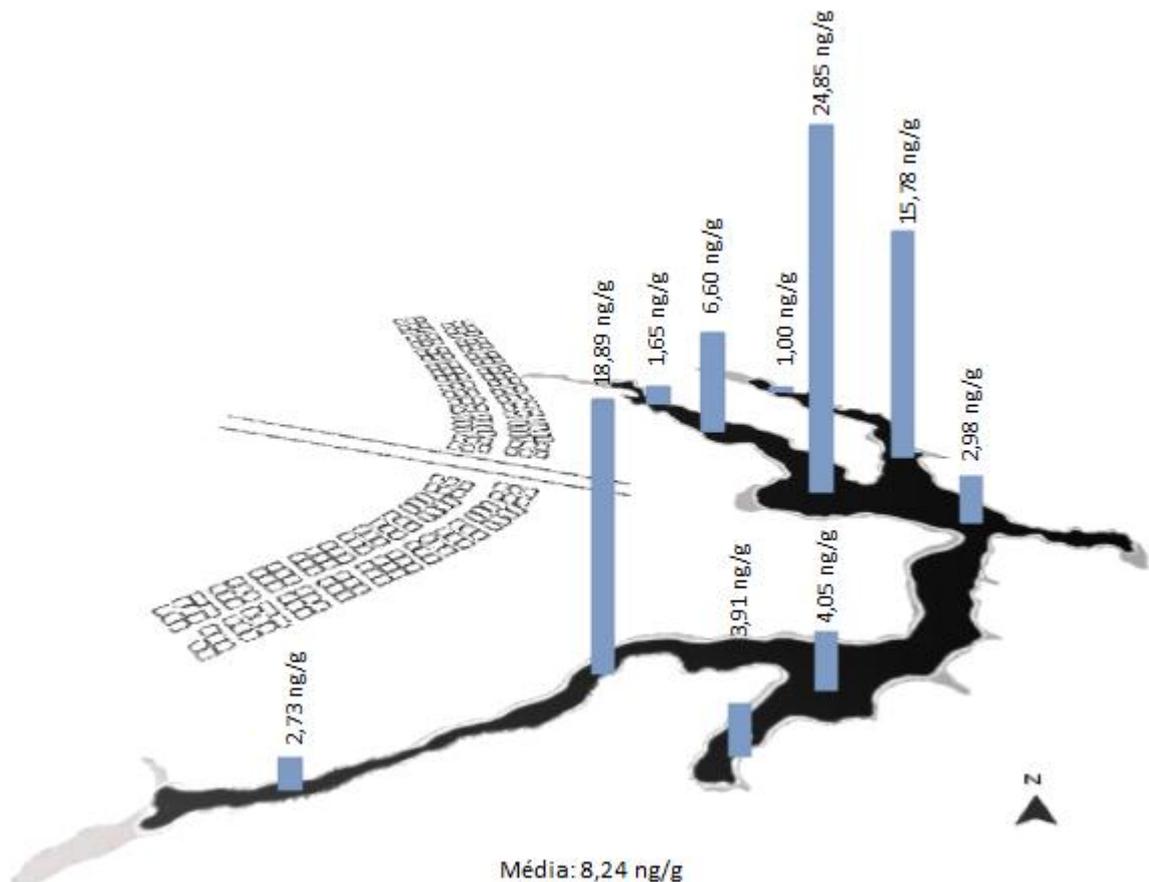


Figura 4.19. Distribuição espacial das concentrações médias de PCB das amostras do Lago Paranóia. Adaptada de CORRÊA, 2011.

Ribeiro e Almeida (2012) em uma pesquisa de Iniciação Científica da Universidade de Brasília (PIC–UnB), também inserida no Projeto Biolago, quantificaram Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH, do inglês *Total Petroleum Hydrocarbon*) em sedimentos dos mesmos pontos amostrais e coletados na mesma época dos deste Projeto de Mestrado (Tabela 4.14). Comparando os resultados de TPH e PCB (Figura 4.20), não há correlação linear entre as variáveis ($R^2 = 0,4898$), entretanto, as regiões de maiores concentrações médias de PCB coincidem com os valores mais elevados de TPH (pontos d2, p2 e c2). Maia (2003), ao estudar a geoquímica de metais em sedimentos do Lago Paranoá, encontrou a maior concentração de matéria orgânica para a região próxima ao ponto c2. O resultado dessas comparações era esperado, devido à afinidade de PCB com a matéria orgânica.

Tabela 4.14. Concentrações médias de TPH (mg/g) e PCB (ng/g) em sedimentos do Lago Paranoá
Adaptado de RIBEIRO e ALMEIDA, 2012.

Ponto Amostral	TPH (mg/g)	PCB (ng/g)
d1	1,80	1,00
e3	0,35	1,65
p1	1,60	2,73
c1	1,85	2,98
p3	0,75	3,91
p4	0,65	4,05
e2	0,70	6,60
d2	2,55	15,78
p2	1,50	18,89
c2	3,40	24,85

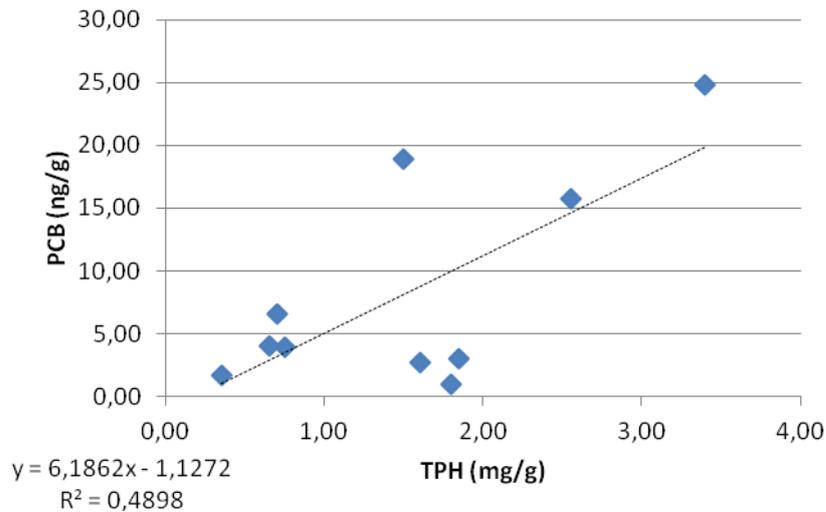


Figura 4.20. Correlação entre concentrações de TPH (mg/g) e PCB (ng/g) em sedimentos do Lago Paranoá. Equação da reta: $y = 6,1862x - 1,1272$ ($R^2 = 0,4898$).

As regiões representadas pelos pontos c2, e2, d2 e p2 foram as com os maiores impactos negativos. Nelas, os pontos c2 e p2 apresentaram as maiores concentrações de PCB e, conforme o sítio eletrônico da CAESB (2012), eles estavam nas regiões classificadas como impróprias no quesito balneabilidade (Figura 4.21), que é baseado em índices bacteriológicos e indica o risco à saúde humana quanto ao exercício da recreação de contato primário (BRASIL, 2000). A proximidade temporal das amostragens realizadas por essa Companhia e as realizadas para este Projeto de Mestrado permitem esta comparação.

A concordância entre as áreas indicadas como impróprias no quesito balneabilidade e as de maiores concentrações de PCB corrobora a hipótese das estações de tratamento de esgotos (ETE) serem fontes dessa classe de substância, já que em ambos os casos a região do impacto negativo apresenta a mesma tendência.

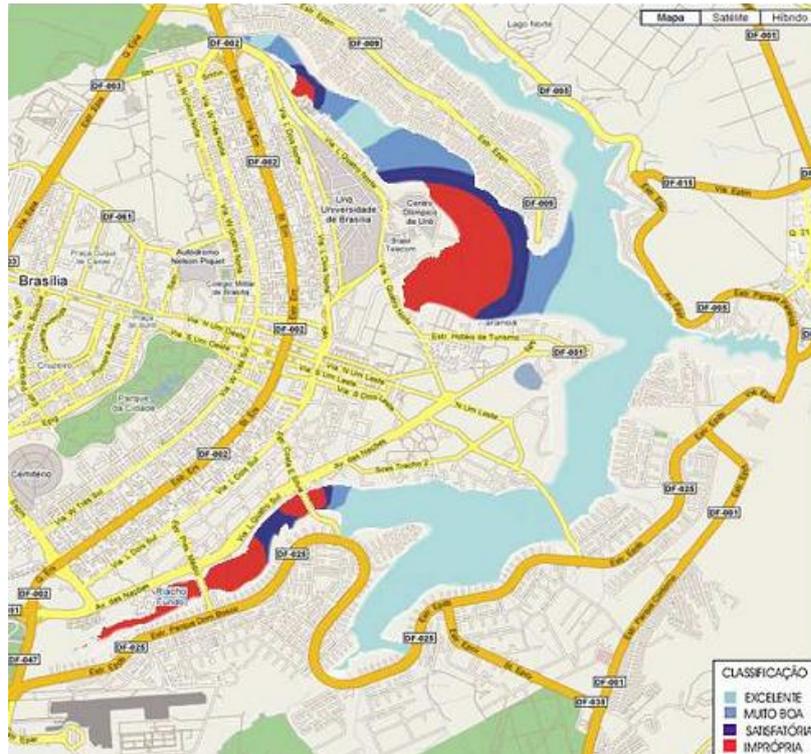


Figura 4.21. Mapa da classificação da balneabilidade do Lago Paranoá, com amostragem realizada entre 26/10/2007 a 03/11/2007. Adaptada de CAESB, 2012.

As possíveis justificativas para as concentrações elevadas obtidas para a região são a geometria do reservatório (em V) – que influencia no transporte de água e de sedimento para a parte interna do Lago – e a existência de duas estações de tratamento de esgotos (ETE), próximas aos pontos e2 e p2. Por serem lipofílicas, as bifenilas policloradas são carregadas nos dois processos de transporte citados, junto à matéria orgânica presente nos sedimentos e efluentes.

Dentre os pontos agrupados em baixa concentração (Tabela 4,13), destacam-se os referentes ao braço do ribeirão do Torto (ponto e3) e Bananal (ponto d1). Menezes (2010) encontrou as menores taxas de urbanização para as unidades hidrográficas que possuem tributários dessas regiões. Devido à dinâmica de transporte, o estudo dos tributários do Lago Paranoá pode auxiliar na avaliação dos sedimentos desse corpo hídrico. Contribui ainda, no caso do ponto d1 e p3, um menor impacto negativo do fator antrópico, pois os tributários a montante dessas regiões se encontram em regiões protegidas: Ribeirões do Gama e Cabeça de Veado são Áreas de Proteção Ambiental (APA) e o Ribeirão Bananal está situado dentro do Parque Nacional de Brasília.

4.3.5. Comparação com outras áreas contaminadas

A concentração média de PCB nos sedimentos do Lago Paranoá foi comparada com as de trabalhos em regiões nacionais – São Paulo (SP), Rio de Janeiro (RJ) e Distrito Federal (DF) – e internacionais – Antártida e Estados Unidos da América (EUA) – (Tabela 4.15). Os dados da inserção foram selecionados a partir de periódicos e trabalhos acadêmicos (dissertação e tese).

As referências foram selecionadas de acordo com a similaridade e quantidade de congêneres pesquisados, do tipo de matriz utilizada e da importância histórica do estudo.

Tabela 4.15. Comparação das concentrações médias de PCB (ng/g) em sedimentos de diferentes localizações, incluindo os resultados desta dissertação.

Referência	Localização	Concentração média de PCB (ng/g)	Descrição dos analitos
Almeida (2003)	Reservatório Billings/SP – Brasil	9,27	32 congêneres
Caldas et al. (1999)	Lago Paranoá/DF – Brasil	< LD	3 grupos bifenílicos
De Souza et al. (2008)	Baía de Guanabara/ RJ – Brasil	80,55	7 congêneres
Del Grande et al. (2003)	Bacia do Rio Piracicaba/SP - Brasil	5,31	4 congêneres
Feng et al. (1998)	Rio Hudson – EUA	860,00	15 congêneres
Lima (2012) ^a	Lago Paranoá/DF – Brasil	8,24	8 congêneres
Montone et al. (2001)	Ilha King George – Antártida	1,36	13 congêneres
Rachdawong et al. (1998)	Estuário do Porto Milwaukee - EUA	626,00	8 congêneres

^a resultados do presente estudo

Em ordem crescente da concentração média (ng/g) de PCB em sedimentos (Figura 4.22), o resultado deste estudo – média de 8,24 ng/g – situa-se muito inferior ao de regiões reconhecidamente impactadas de forma negativa – como é o caso do Rio Hudson, lembrado por Pentead e Vaz (2001) como um dos principais recursos hídricos dos EUA e com grave problema ambiental, e além de locais com baixos níveis do contaminante, como é o caso da Antártida. Nessa zona polar, é ínfima a

quantidade de fontes locais desses congêneres e, portanto, a principal origem desse contaminante ambiental advém do transporte atmosférico a longa distância, como confirma os resultados de Montone e colaboradores (2001).

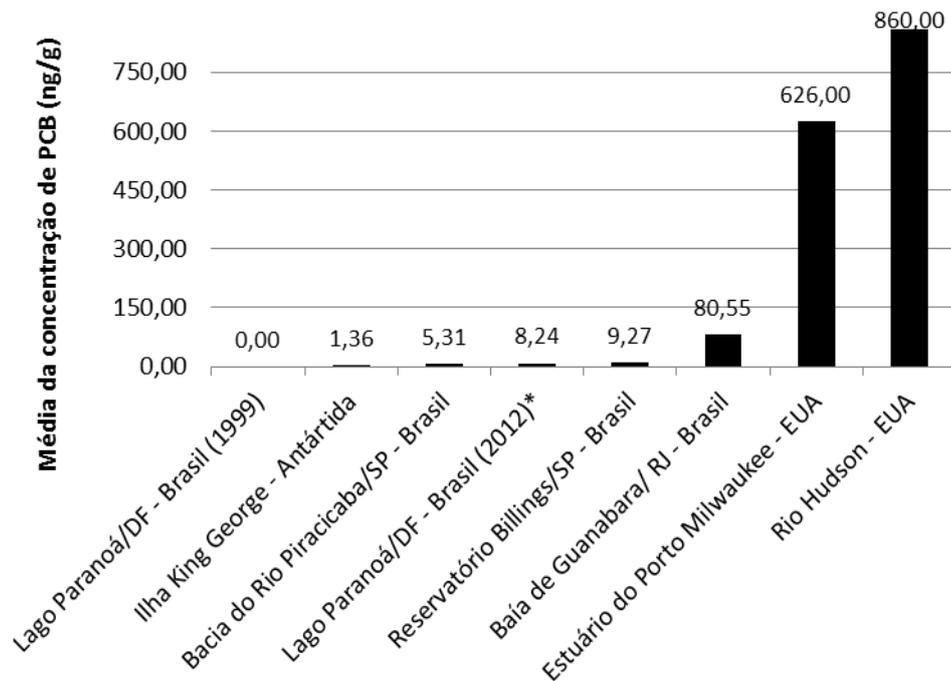


Figura 4.22. Ordem crescente das concentrações médias de PCB (ng/g) em amostras de sedimentos de estudos nacionais e internacionais, incluindo o *presente estudo: Lago Paranoá/DF – Brasil (2012). Resultado abaixo do LD foi reportado como igual a zero por conveniência gráfica.

No estudo de Caldas e colaboradores (1999), os níveis de PCB encontrados foram reportados como abaixo do Limite de Detecção, sem explicitar de formas clara e específica qual seria esse LD. Destoando dessa pesquisa, 8 congêneres foram detectados e quantificados nas amostras de sedimentos do Lago Paranoá. Uma explicação plausível para os resultados diferentes entre os estudos de sedimentos da mesma região está na quantidade de congêneres avaliados. No atual, 8 congêneres foram priorizados, enquanto no anterior, somente 3. As suposições quanto à diferença não se restringem ao método de determinação; o transporte atmosférico de contaminantes aliado ao fator temporal também se enquadram na justificativa.

Além da inserção nacional dos resultados deste trabalho, a comparação com outros estudos permitiu verificar uma tendência na escolha dos analitos dentre os 209 congêneres de PCB. Nos artigos de pesquisa utilizados na comparação (Tabela 4.15), foram contempladas com maior frequência as bifenilas policloradas de numeração BZ 52, 101, 118, 138 e 153. Uma justificativa plausível para a seleção é que essas substâncias, somadas às de número 28 e 180, são as indicadas na Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004, para a caracterização química de materiais a serem dragados.

É frequente a escolha de poucos isômeros para a quantificação. Estudos com os 209 congêneres é quase impraticável. A dificuldade para quantificar todos os congêneres de PCB em matrizes ambientais decorre dos problemas com a coeluição dos analitos similares, da complexidade das amostras, da disponibilidade financeira dos grupos de pesquisa para aquisição de padrões e dos materiais para o método, além da demanda de tempo e recursos humanos para a parte experimental e análise dos resultados. Os empecilhos são fatores decisivos na escolha de quantos e quais congêneres serão estudados. No levantamento bibliográfico, apenas o estudo americano de Martinez e colaboradores (2010) tentou quantificar os 209 congêneres.

Os resultados encontrados na determinação de PCB no Lago Paranoá não representam a concentração total dessa classe de contaminante, já que foram avaliados 3,8% dos 209 congêneres. É provável que a concentração total seja maior do que a encontrada. Essa hipótese pode ser avaliada com um levantamento mais abrangente, com padrões analíticos que contenham número maior de congêneres. De qualquer forma, o estudo representa uma estimativa do nível do impacto ambiental negativo e auxilia em uma avaliação comparativa.

5. CONCLUSÕES

Pela primeira vez no Grupo AQQUA foi realizada a determinação de uma classe dos Poluentes Orgânicos Persistentes, o que permitiu o desenvolvimento das bases experimentais para futuras pesquisas com outras classes desses contaminantes.

O método gerou resultados satisfatórios e passíveis de reprodução. A extração por sistema *Soxhlet* foi laboriosa e utilizou volume elevado de solvente, entretanto, os testes de recuperação confirmaram a eficiência. Cabe, portanto, um estudo metodológico para otimizar algumas etapas e achar um equilíbrio entre os objetivos de um projeto de pesquisa e os custos ambientais da implementação.

Os parâmetros cromatográficos e os dois métodos de quantificação permitiram a detecção dos analitos, com resultados concordantes e que apontaram, em níveis de concentração, para um perfil de PCB com baixo teor de cloro. As áreas mais contaminadas foram próximas às estações de tratamento de esgotos e às áreas de lazer. A média da concentração de PCB nos 10 pontos amostrais, pelo método Congêneres Específicos, foi de 8,24 ng/g, resultado que se aproximou ao do estudo de Almeida (2003), realizado em Billings, um reservatório poluído do sistema Tietê, em São Paulo.

Apesar do número baixo de congêneres estudados, os resultados representam um avanço das pesquisas na área de química ambiental para a região. Foi um estudo pioneiro quanto à detecção e quantificação de Bifenilas Policloradas no Lago Paranoá, uma vez que, no estudo de Caldas e colaboradores (1999), esses analitos não foram encontrados acima do LD. Pesquisas geograficamente mais amplas e com determinações analíticas de quantidades maiores de congêneres mostrariam uma realidade mais fidedigna. De qualquer forma, os resultados poderão fortalecer o Projeto do Ministério do Meio Ambiente no levantamento das concentrações nacionais de PCB.

Não se tem um conhecimento abrangente dos níveis de concentração de PCB nos compartimentos ambientais no Brasil, e por consequência, não se conhecem os ambientes mais impactados, que podem representar risco à saúde humana. Essa falta de dados pode ser apontada como causa da precariedade de legislações

ambientais nacionais específicas, por exemplo, limites de PCB em sedimentos, que são inexistentes.

Além da ausência de legislação, outro grave problema associado às bifenilas policloradas está associado ao gerenciamento de resíduos. Não há informações seguras quanto ao destino final do passivo ambiental, gerado com a substituição dos equipamentos que utilizam PCB. A falta de conhecimento quanto à disposição final e degradação pode levar ao incremento da carga de passivo ambiental de PCB já existente e desconhecida, o que aumenta o risco de contaminação ambiental e exposição acidental.

Definições estratégicas, legislações específicas e inventários abrangentes precisam ser feitos para o cumprimento da meta temporal estipulada pela Convenção de Estocolmo, da qual o Brasil é signatário.

6. REFERÊNCIAS

Agustinho, D.P. **Complexidade na governança da água no DF: desafios para o Comitê de Bacia Hidrográfica do rio Paranoá**. 2012. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Sustentável) – Centro de Desenvolvimento Sustentável, Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

Almeida, F. V.; **Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes**. 2003. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

Almeida, F. V.; Centeno, A. J.; Bisinoti, M. C.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova*. **2007**, 30, 1976.

Baan, R.; Grosse, Y.; Straif, K.; Secretan, B.; El Ghissassi, F.; Bouvard, V.; Benbrahim-Tallaa, L.; Guha, N.; Freeman, C.; Galichet, L.; Coglianò.; *Lancet. Oncol.* **2009**, 10, 1143.

Baird, C.; *Química Ambiental*, 2ª ed.; Bookman: Porto Alegre, 2002.

Ballschmiter, K.; Zell, M.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1980**, 302, 20.

Braga Netto, P.; Sustentabilidade ameaçada. In: Fonseca, F. O. (Org.). **Olhares sobre o Lago Paranoá**. Brasília: SEMARH/GDF, 2001.

BRASIL. Constituição (1988). Constituição da República Federativa do Brasil. Senado Federal: Brasília, 2001.

BRASIL. Decreto nº 5.472, de 20 de junho de 2005. Promulga o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada, naquela cidade, em 22 de maio de 2001. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 21 jun. 2005. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Decreto/D5472.htm>. Acesso em: 12 nov. 2012.

BRASIL. Portaria Interministerial nº 19, de 19 de janeiro de 1981. Disponível em: < <http://www.ipef.br/legislacao/bdlegislacao/detalhes.asp?ld=235>>. Acesso em: 12 nov. 2012.

BRASIL. Projeto de Lei PL 1075/2011. Dispõe sobre a eliminação controlada das Bifenilas Policloradas - PCBs e dos seus resíduos, a descontaminação e a eliminação de transformadores, capacitores e demais equipamentos elétricos que contenham PCBs, e dá outras providências correlatas. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 30 dez. 2009. Disponível em: < http://www.camara.gov.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra;jsessionid=E511B562AD2D80DBC72CA64571349988.node2?codteor=859746&filename=PL+1075/2011>. Acesso em: 12 nov. 2012.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 274, de 29 de novembro de 2000. Define os critérios de balneabilidade em águas brasileiras. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 25 jan. 2001. Disponível em: <

<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=272>>. Acesso em: 12 nov. 2012.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 313, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre o inventário Nacional de Resíduos Sólidos industriais. Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil. Brasília, DF, 22 nov. 2002. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=335>>. Acesso em: 12 nov. 2012.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 316, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil. Brasília, DF, 20 nov. 2002. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=338>>. Acesso em: 12 nov. 2012.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil. Brasília, DF, 07 maio 2004. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=445>>. Acesso em: 12 nov. 2012.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil. Brasília, DF, 30 dez. 2009. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 12 nov. 2012.

BRASIL. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil. Brasília, DF, 02 jun. 2003. Disponível em: < http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm>. Acesso em: 12 nov. 2012.

Brasília, DF: Senado Federal, 2001. 403 p.

Breivik, K.; Alcock, R.; Li, Y. F.; Bailey, R. E.; Fiedler, H.; Pacyna, J. M.; *Environ. Pollut.* **2004**, 128, 3.

Breivik, K.; Sweetman, A.; Pacyna, J. M.; Jones, K. C.; *The Science of the Total Environment* **2002**, 290, 181.

Burnett, J. A. B.; Mattos, S. P.; Azzolin, N. M. P.; Intervenções da Companhia de Saneamento. In: Fonseca, F. O. (Org.). **Olhares sobre o Lago Paranoá**. Brasília: SEMARH/GDF, 2001.

Bzdusek, P. A.; Christensen, E. R.; Lee, C. M.; Pakdeesusuk, U.; Freedman, D. L.; *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40,109.

Caldas, E. D.; Coelho, R.; Souza, L. C. K. R.; Siba, S. C.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1999**, 62, 199.

Collins, C. H.; Braga, G. L.; Bonato, P. S.; *Fundamentos de Cromatografia*, 1ª ed., Editora Unicamp: Campinas, 2006.

Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB) http://www3.caesb.df.gov.br/_conteudo/produtosServicos/qualidadeAgua.asp?id=1# Mapa, acessada em novembro de 2012.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) <http://www.cetesb.sp.gov.br/institucional/stockholm-convention/118-os-pops-da-convencao>, acessada em novembro de 2012.

Corrêa, A. C. G. **Modelos qualitativos de simulação sobre a dinâmica do plâncton em diferentes estados de trofia no Lago Paranoá, DF.** 2011. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Instituto de Ciências Biológicas, Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

Costabeber, I.; dos Santos, J. S.; Xavier, A. A. O.; Weber, J.; Leães, F. L.; Bogusz Junior, S.; Emanuelli, T.; *Food Chem. Toxicol.* **2006**, 44, 1.

Covaci, A.; Jorens, P.; Jacquemyn, Y.; Schepens, P.; *The Science of the Total Environment* **2002**, 298, 45.

De Boer, J.; Polychlorinated Biphenyls. In: Kleibohmer, W. (Ed.). **Handbook of Analytical Separations.** Amsterdam: Elsevier Science B. V., 2001.

De Souza, A. S.; Torres, J. P. M.; Meire, R. O.; Neves, R. C.; Couri, M. S.; Serejo, C. S.; *Chemosphere* **2008**, 73, S186.

Del Grande, M.; Rezende, M. O. O.; Rocha, O.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 678.

Dias, L. T. **Modelagem dinâmica espacial do uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica do Lago Paranoá-DF: 1998-2020.** 2011. Dissertação (Mestrado em Geociências Aplicadas) – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

Echeverria, R. M. **Avaliação de impactos ambientais nos tributários do Lago Paranoá, Brasília, DF.** 2007. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

Erickson, M.; *Analytical Chemistry of PCBs*, 2ª ed., Lewis Publishers: New York, 1997.

Feng, H.; Cochran, J. K.; Lwiza, H.; Brownawell, B. J.; Hirschberg, D. J.; *Mar. Environ. Res.* **1998**, 45, 69.

Ferrante, J. E. T.; Rancan, L.; Braga Netto, P.; Meio Físico. In: Fonseca, F. O. (Org.). **Olhares sobre o Lago Paranoá.** Brasília: SEMARH/GDF, 2001.

Fonseca, F. O.; *Olhares sobre o Lago Paranoá*, 1ª ed.; SEMARH/GDF: Brasília, 2001.

Frame, G. M.; *Fresenius J Anal. Chem.* **1997**, 357, 714.

Gedik, K.; Demircioglu, F.; Imamoglu, I.; *Chemosphere* **2010**, 81, 992.

Harkness, M. R.; McDermott, J. B.; Abramowicz, D. A.; Salvo, J. J.; Flanagan, W. P.; Stephens, M. L.; Mondello, F. J.; May, R. J.; Lobos, J. H.; Carroll, K. M.; Brennan, M. J.; Bracco, A. A.; Fish, K. M.; Warner, G. L.; Wilson, P. R.; Dietrich, D. K.; Lin, D. T.; Morgan, C. B.; Gately, W. L.; *Science* **1993**, 259, 503.

Hong, Q.; Wang, Y.; Luo, X.; Chen, S.; Chen, J.; Cai, M.; Caia, M.; Mai, B.; *Chemosphere* **2012**, 88, 1340.

Hutzinger, O.; Safe, S.; Zitko, V.; *The Chemistry of PCB's*, 1ª ed., CRC Press: Flórida, 1974.

IARC. Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs volumes 1 to 42. **Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**, Lyon, 1987. Suplemento. 7.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE)
<http://www.ibge.gov.br/estadosat/perfil.php?sigla=df>, acessada em dezembro de 2012.

Inmetro. **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**. DOQ-CGCRE-008. 2003. 35 p.

Jeremiason, J. D.; Eisenreich, S. J.; Baker, J. E.; Eadie, B. J.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 3249.

Josefsson, S.; Westbom, R.; Mathiasson, L.; Bjorklund, E.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, 560, 94.

Kalantzi, O. I.; Brown, F. R.; Caleffi, M.; Goth-Goldstein, R.; Petreas, M.; *Environment International* **2009**, 35, 113.

Karcher, S. C.; Small, M. J.; Vanbriesen, J. M.; *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 6760.

Kim, J.; Rhee, G. Y.; *Chemosphere* **2001**, 44, 1413.

Kowalski, C. H.; Costa, J. G.; Godoya, H. T.; Augusto, F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 502.

Lima, E. J. C.; Almeida, F. V.; Costa, N. R.; Souza, R. O.; Bifenilas policloradas em sedimentos do Lago Paranoá – DF. In: ENCONTRO NACIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2011, Florianópolis. **Anais da 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2011.

Longnecker, M. P.; Rogan, W. J.; Lucier, G.; *Annu. Rev. Public Health.* **1997**, 18, 211.

Lourencetti, C.; Navickiene, S.; Ribeiro, M. L.; Santiago-Silva, M.; *Chromatographia* **2004**, 59, 769.

Maia, P. D. **Estudo Geoquímico de metais em sedimentos do Lago Paranoá – DF**. 2003. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 2003.

- Martinez, A.; Norström, K.; Hornbuckle, C.; *Environment International* **2010**, 36, 849.
- Medeiros, J. M. M. **Visões de um paisagismo ecológico na orla do Lago Paranoá**. 2008. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo) – Faculdade de Arquitetura e Urbanismo, Universidade de Brasília, 2008.
- Menezes Júnior, A.; Sinoti, M. L.; Saraiva, R. C. F.; II – Histórico. In: Fonseca, F. O. (Org.). **Olhares sobre o Lago Paranoá**. Brasília: SEMARH/GDF, 2001.
- Menezes, P. H. B. J. **Avaliação do efeito das ações antrópicas no processo de escoamento superficial e assoreamento na bacia do Lago Paranoá**. 2010. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 2010.
- Mills III, S. A.; Thal, D. I.; Barney, J.; *Chemosphere* **2007**, 68, 1603.
- Ministério do Meio Ambiente (MMA)
<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-perigosos/gestao-e-eliminacao-do-pcb>, acessada em novembro de 2012.
- Mohr, S.; Schwanz, T. G.; Wagner, R.; Soldatelli, L.; Costabeber, I. H.; *Quim. Nova* **2011**, 34, 444.
- Montes, R.; Ramil, M.; Rodríguez, I.; Rubí, E.; Cela, R.; *J. Chromatogr., A* **2006**, 1124, 43.
- Montone, R. C.; Taniguchi, S.; Weber, R. R.; *Mar. Pollut. Bull.* **2001**, 42, 611.
- Muscalu, A. M.; Reiner, E. J.; Liss, S. N.; Chen, T.; Ladwig, G.; Morse, D.; *Anal Bioanal Chem.* **2011**, 401, 2403.
- Penteado, J. C. P.; Vaz, J. M.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 390.
- Pereira, L. P. **Avaliação econômica do uso do Lago Paranoá para atividades recreacionais**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.
- Pereira, M. C.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 934.
- Pereira, M. S.; Kuch, B.; *Chemosphere* **2005**, 60, 844.
- Quinete, N.; Lavandier, R.; Dias, P.; Taniguchi, S.; Montone, R.; Moreira, I.; *Mar. Pollut. Bull.* **2011**, 62, 440.
- Rachdawong, P.; Christensen, E. R.; Chi, S.; *Wat. Sci. Tech.* **1998**, 37, 199.
- Rallis, G. N.; Sakkas, V. A.; Boumba, V. A.; Vougiouklakis, T.; Albanis, T. A.; *J. Chromatogr., A* **2012**, 1227, 1.
- Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F.; Melo, L. F. Cl; *Quim. Nova* **2004**, 27, 771.
- Ribeiro, T. R. S.; Almeida, F. V.; **TPH em sedimentos do Lago Paranoá**. 2012. Relatório final (Programa de Iniciação Científica) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2012.

Rissato, S. R.; Galhiane, M. S.; Ximenes, V. F.; de Andrade, R. M. B.; Talamoni, J. L. B.; Libânio, M.; de Almeida, M. V.; Apon, B. M.; Cavalari, A. A.; *Chemosphere* **2006**, 65, 1949.

Santos, J. S.; Xavier, A. A. O.; Ries, E. F.; Costabeber, I.; Emanuelli, T.; *Chemosphere* **2006**, 65, 1544.

SÃO PAULO. Lei nº 12.288, de 22 de fevereiro de 2006. Dispõe sobre a eliminação controlada dos PCBs e dos seus resíduos, a descontaminação e da eliminação de transformadores, capacitores e demais equipamento elétricos que contenham PCBs, e dá providências correlatas. Disponível em: <<http://www.jusbrasil.com.br/legislacao/159669/lei-12288-06-sao-paulo-sp>>. Acesso em: 12 nov. 2012.

Schwanz, T. G.; Mohr, S.; Porte, L. M. F.; Zanatta, N.; Bonacorso, H. G.; Martins, M. A. P.; Costabeber, I. H.; *Quim. Nova* **2012**, 35, 553.

Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Fundamentos de Química Analítica*, 8ª ed.; Pioneira Thomson Learning: São Paulo, 2006.

Sporring, S.; Bøwadt, S.; Svensmark, B.; Bjorklund, E.; *J. Chromatogr., A* **2005**, 1090, 1.

Stockholm Convention

<http://chm.pops.int/Countries/StatusofRatifications/tabid/252/Default.aspx>, acessada em novembro de 2012.

Tan, J.; Loganath, A.; Chong, Y. S.; Obbard, J. P.; *Chemosphere* **2009**, 74, 428.

Tardivo, M.; Rezende, M. O. O.; *Revista Analytica* **2005**, 16, 50.

Valente, R. P. C. **Destinação final de transformadores elétricos contaminados com PCBs via tecnologia de descontaminação e reciclagem dos metais: um ganho ambiental, econômico e da saúde ocupacional.** 2007. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2007.

Van den Berg, M.; Albertus, L. B.; Bosveld, T. C.; Brunstrdm, B.; Cook, P.; Feely, M.; Giesy, J. P.; Hanberg, A.; Hasegawa, R.; Kennedy, S. W.; Kubiak, T.; Larsen, J. C.; van Leeuwen, F. X. R.; Liem, A. K. D.; Nolt, C.; Peterson, R. E.; Poellinger, L.; Safe, S.; Schrenk, D.; Tillitt, D.; Tysklind, M.; Younes, M.; Warn, F.; Zacharewsk, T.; *Environmental Health Perspectives* **1998**, 106, 775.

Xia, C.; Lam, J. C. W.; Wu, X.; Xie, Z.; Lam, P. K. S.; *Chemosphere* **2012**, 89, 944.

Wielgomas, B.; Czarnowski, W.; Jansen, E. H. J. M.; *Chemosphere* **2012**, 89, 975.

Yang, H.; Zhuo, S.; Xue, B.; Zhang, C.; Liu, W.; *Environ. Pollut.* **2012**, 169, 20.

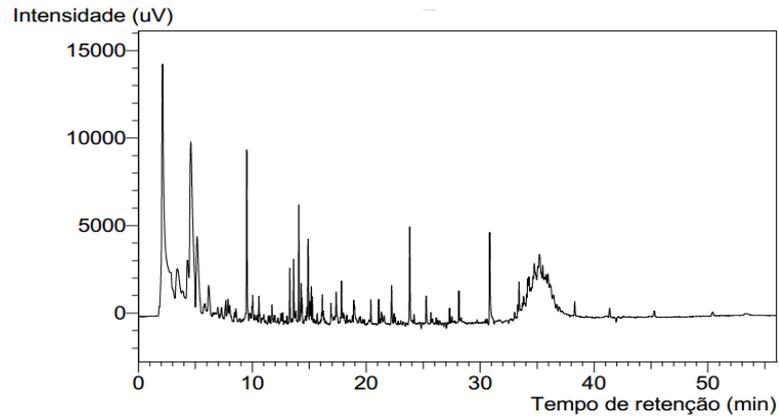
Yusà, V.; Pardo, O.; Pastor, A.; de la Guardia, M.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, 557, 304.

Zabelina, O. N.; Saloutin, V. I.; Chupakhin, O. N.; *J. Anal. Chem.* **2010**, 65, 1098.

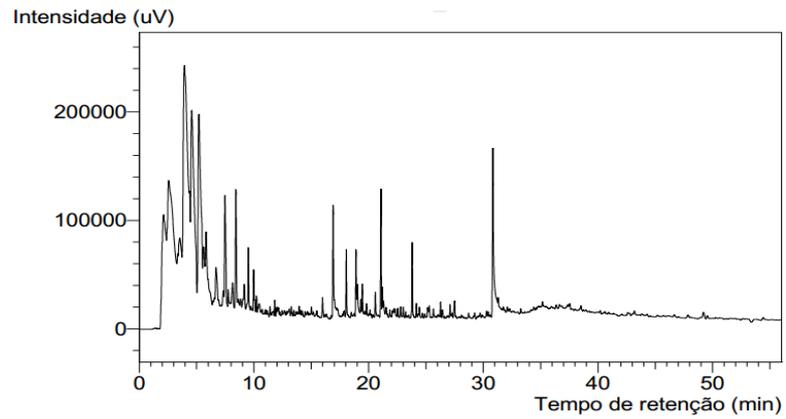
Zanaroli, G.; Balloi, A.; Negronia, A.; Borruso, L.; Daffonchiob, D.; Fava, F.; *J. Hazard. Mater.* **2012**, 209, 449.

APÊNDICES**APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO AROCLORO TOTAL**

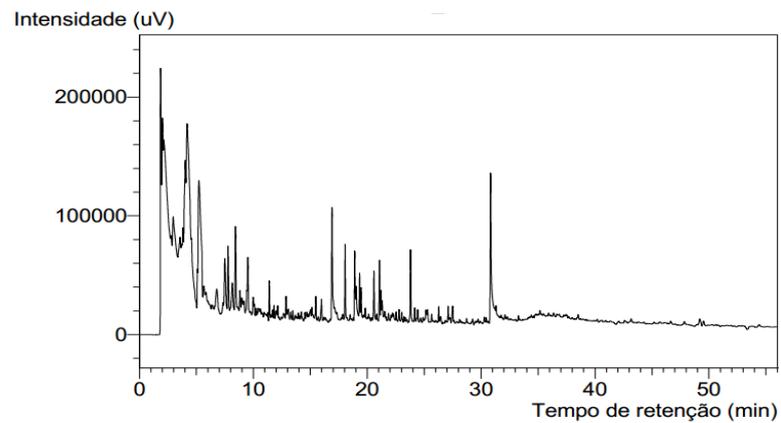
Amostra c12



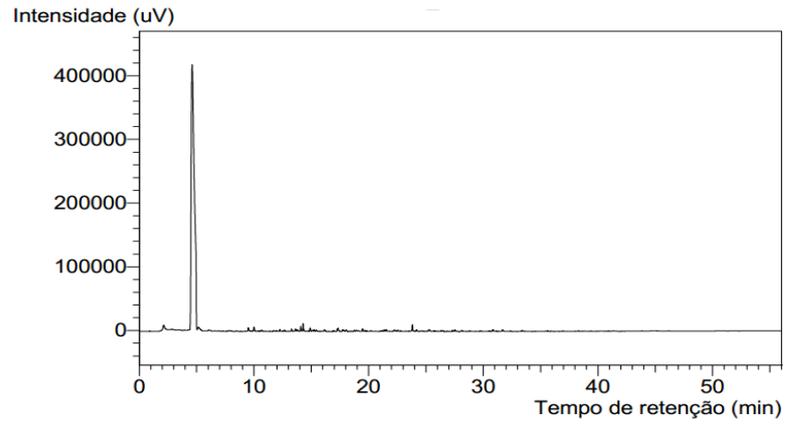
Amostra c22_A



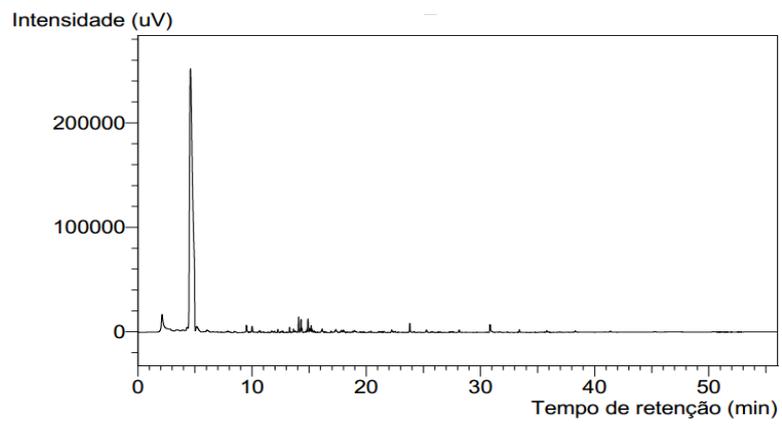
Amostra c22_B



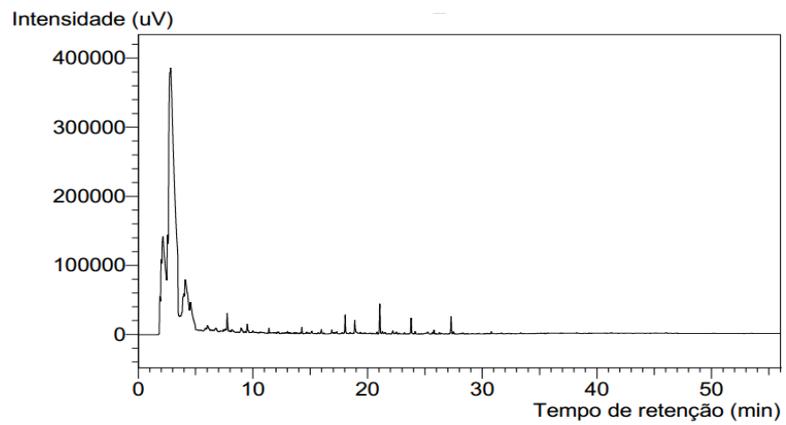
Amostra d11



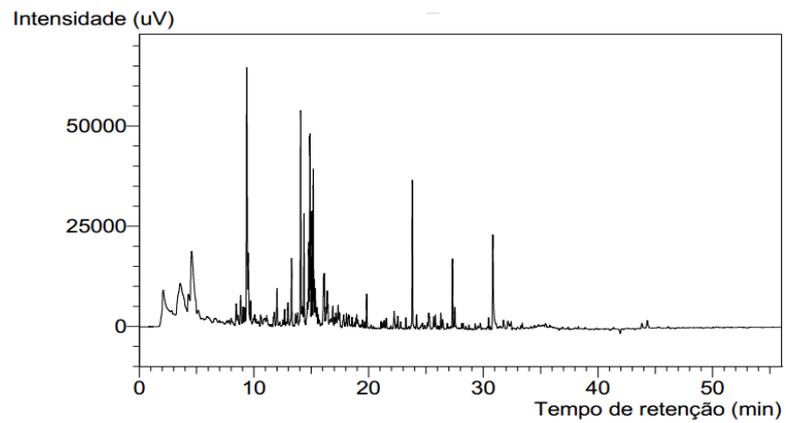
Amostra d12



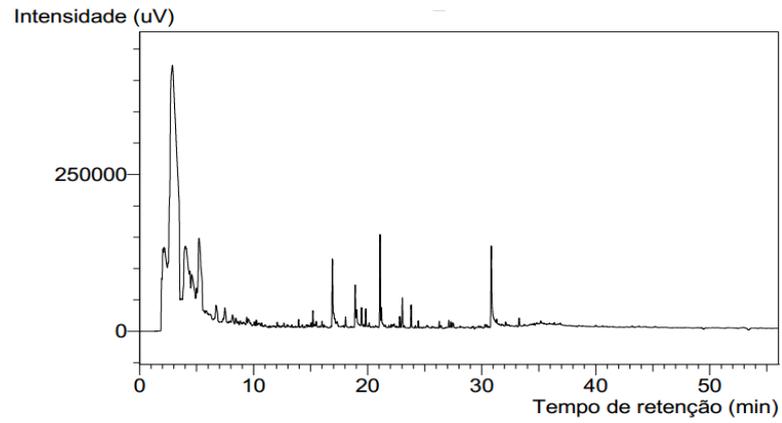
Amostra d22_B



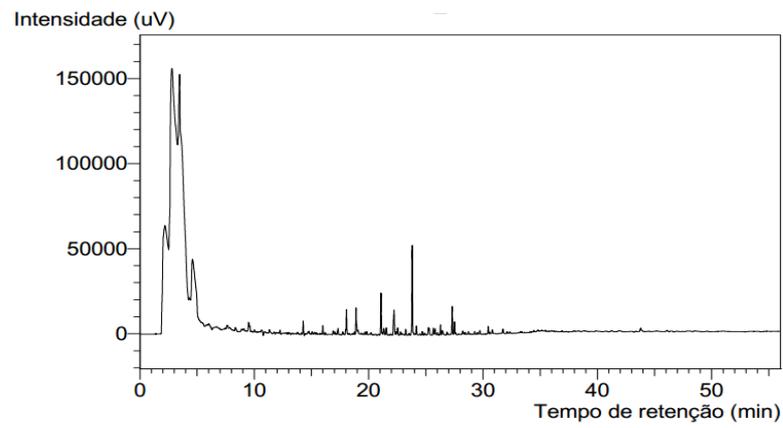
Amostra e21



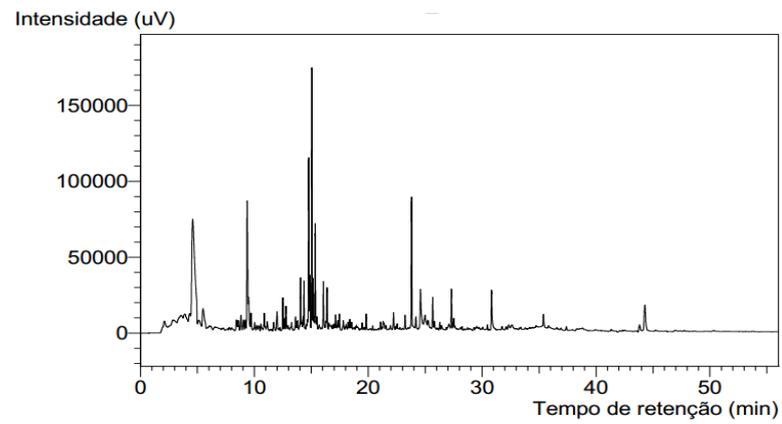
Amostra e21_A



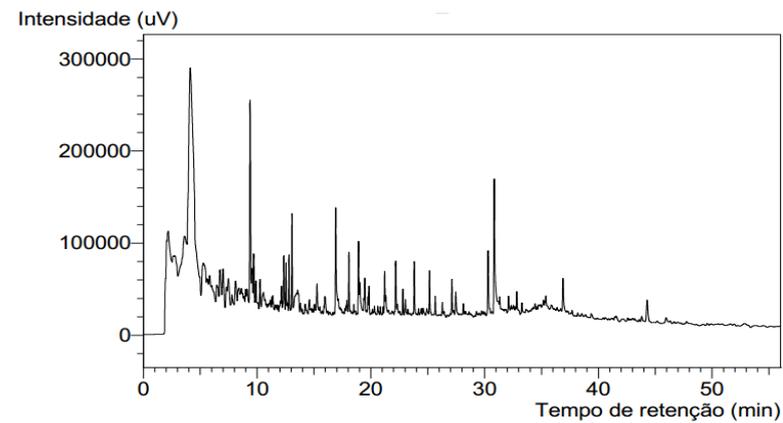
Amostra e21_B



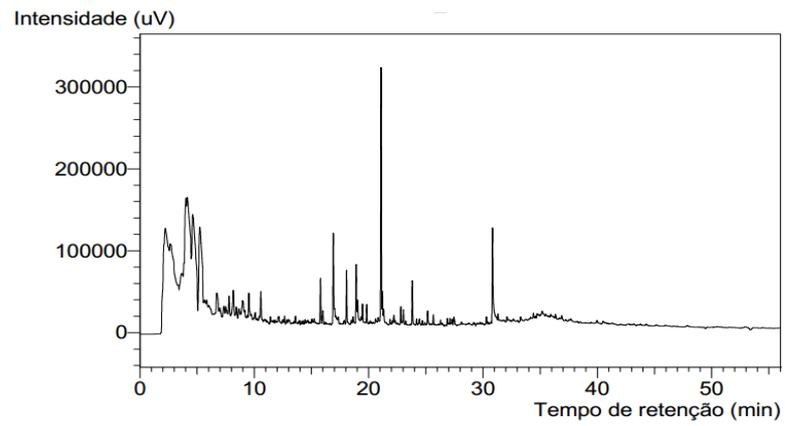
Amostra e22



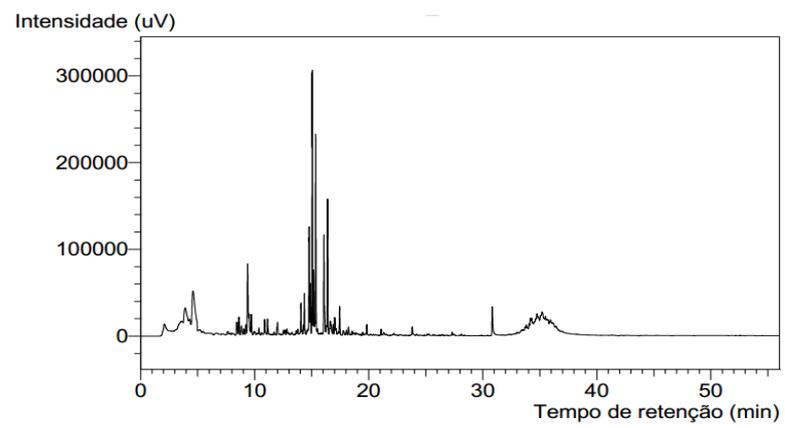
Amostra e22_A



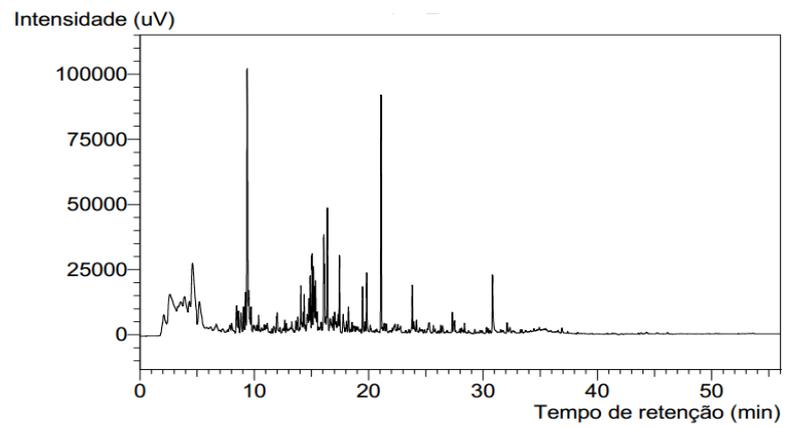
Amostra e22_B



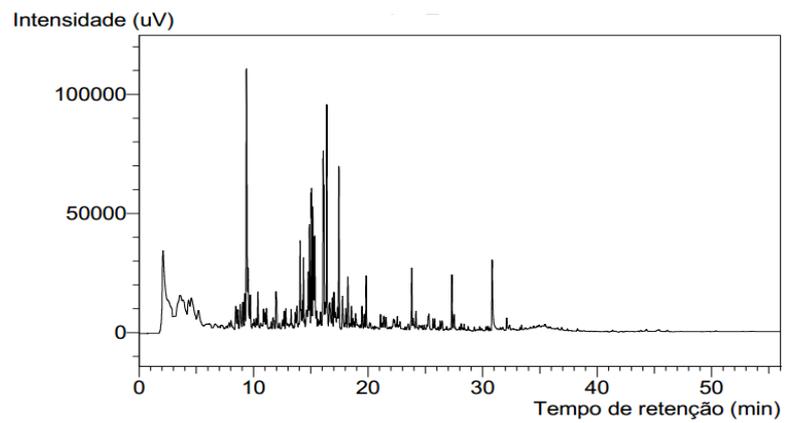
Amostra e31



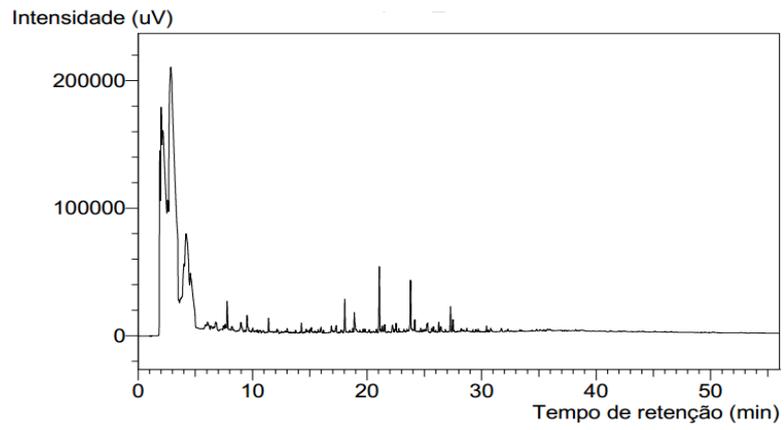
Amostra p11



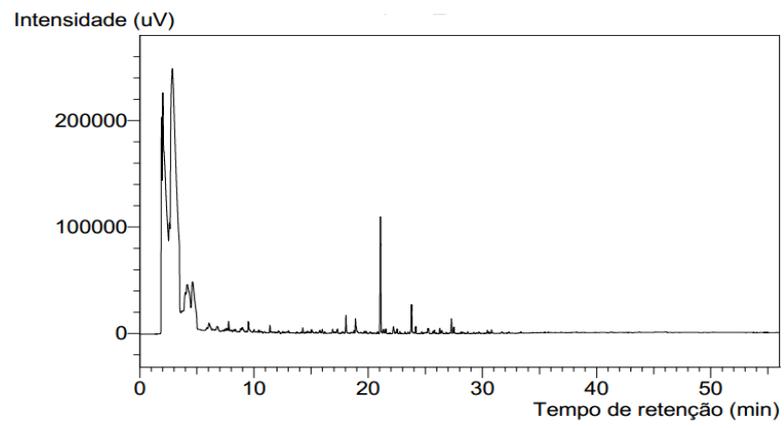
Amostra p12



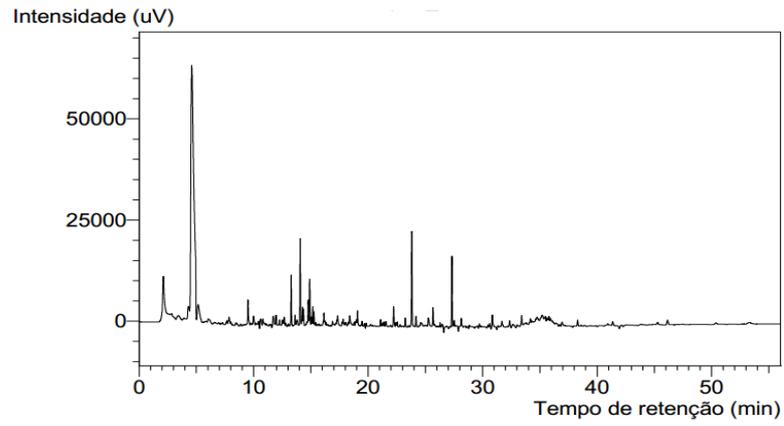
Amostra p22_A



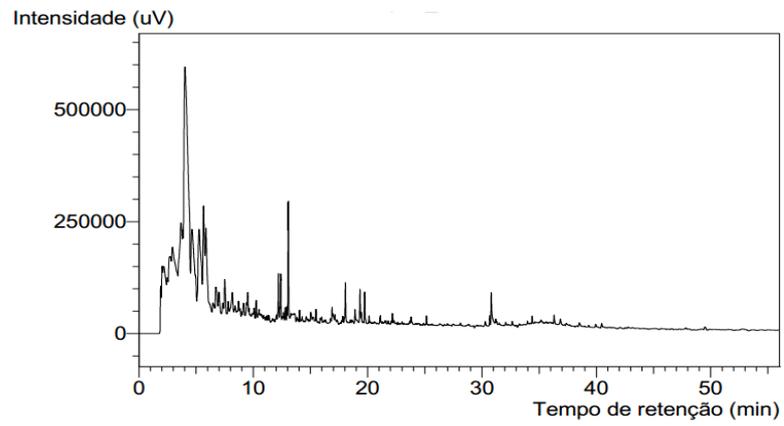
Amostra p22_B



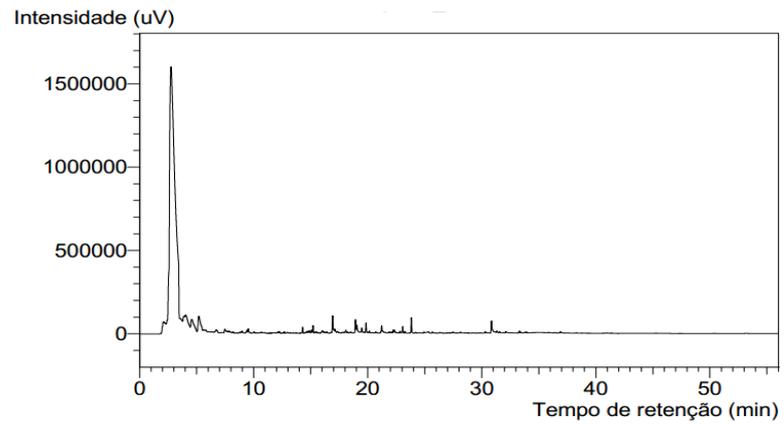
Amostra p31



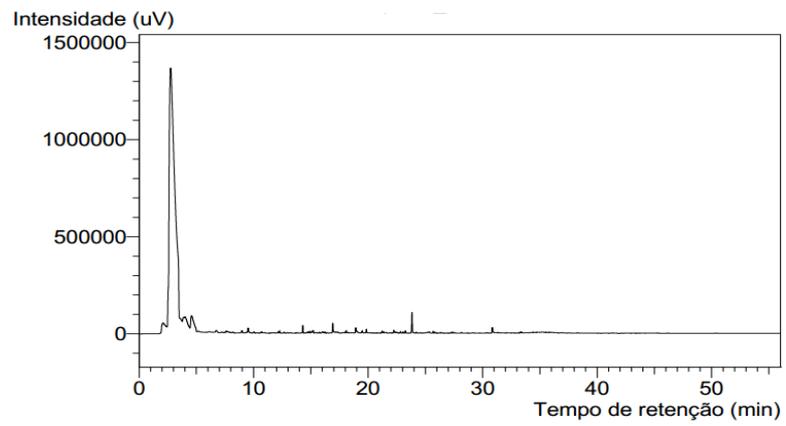
Amostra p32



Amostra p42_A

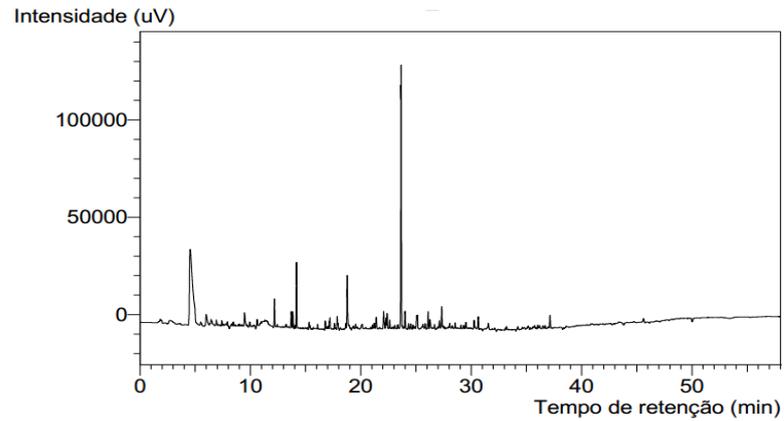


Amostra p42_B

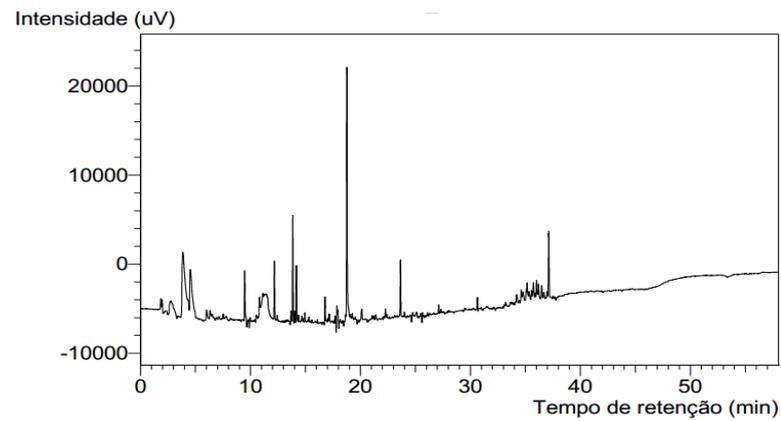


APÊNDICE B – CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS PELO MÉTODO CONGÊNERES ESPECÍFICOS

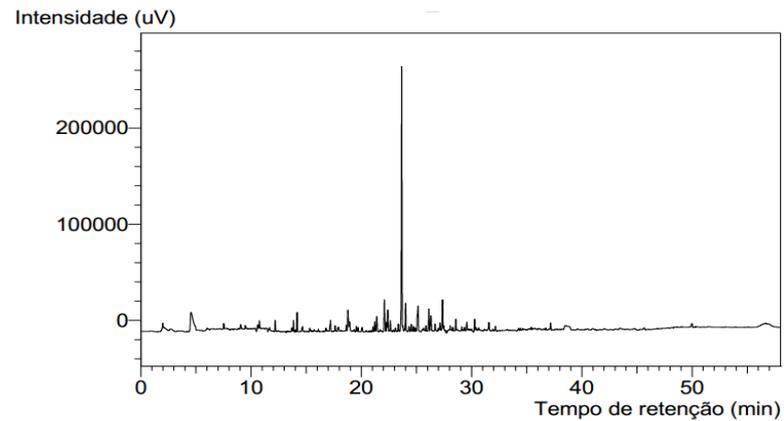
Amostra c11



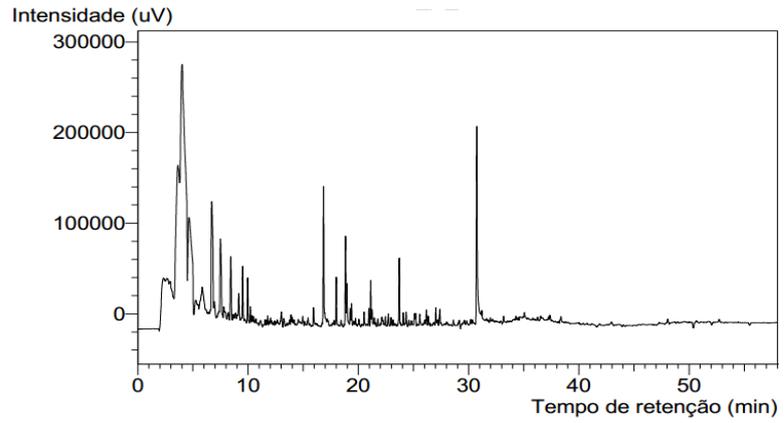
Amostra c12



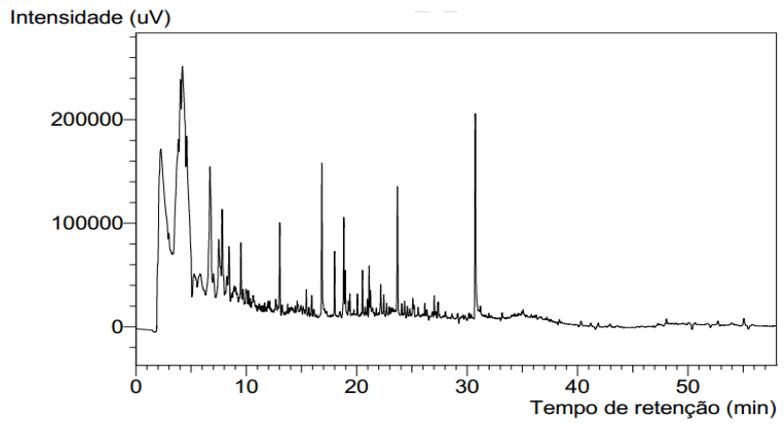
Amostra c21



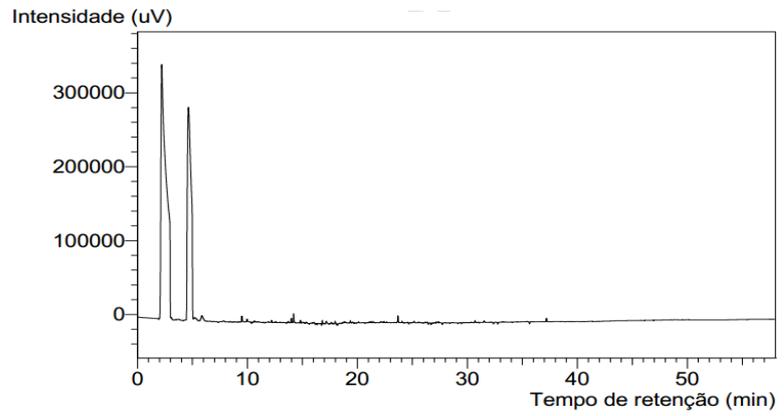
Amostra c22_A



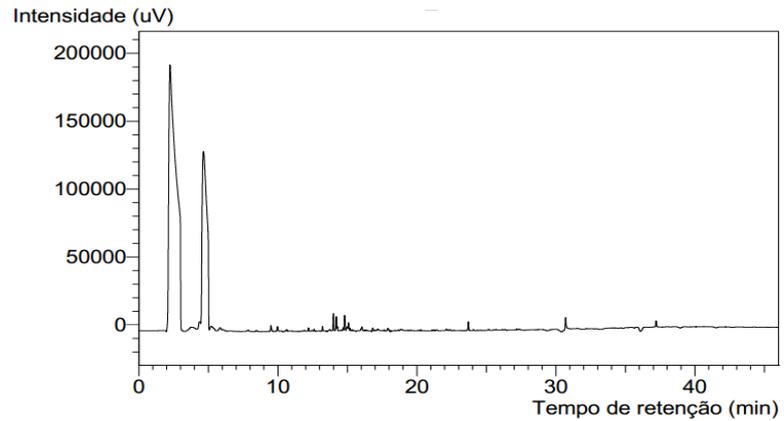
Amostra c22_B



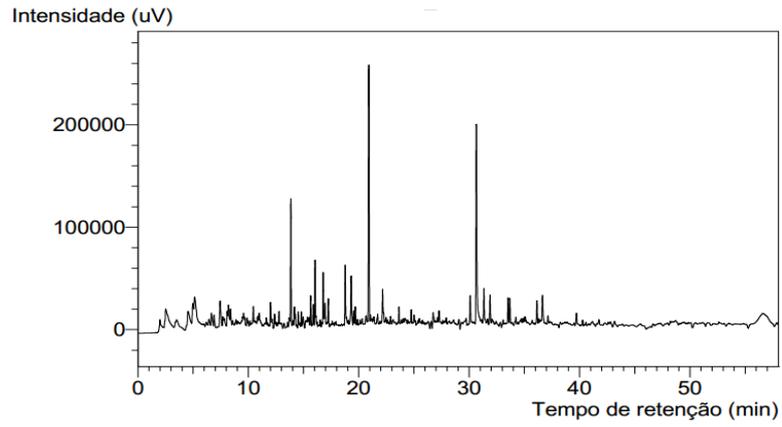
Amostra d11



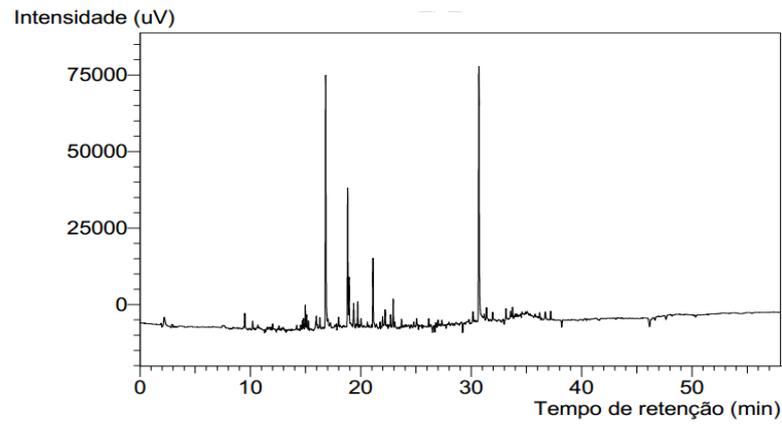
Amostra d12



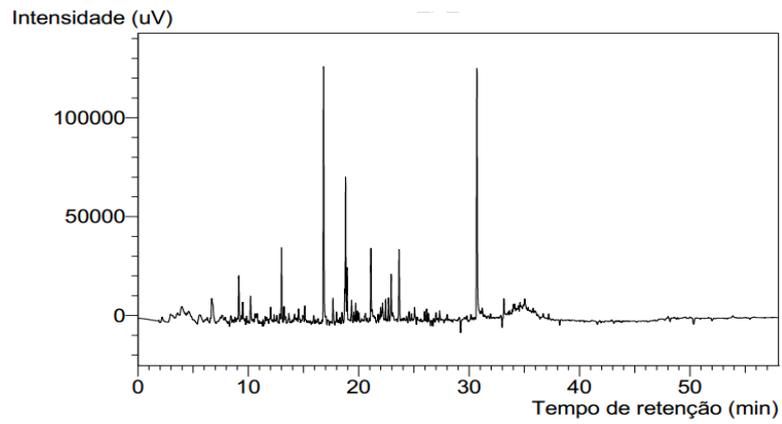
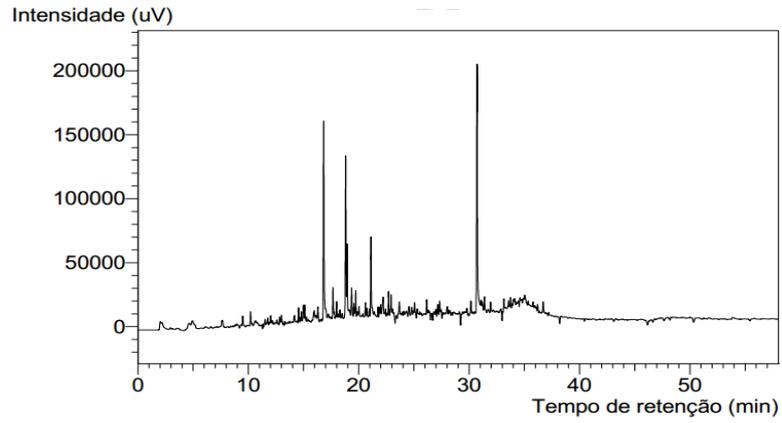
Amostra d21



Amostra d21_A

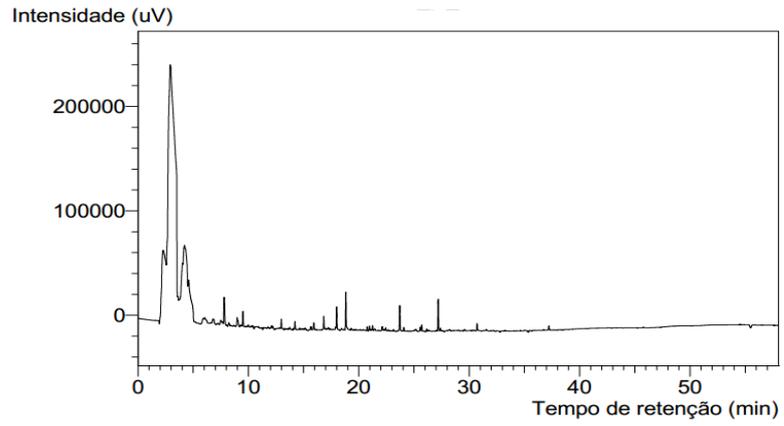


Amostra d21_B

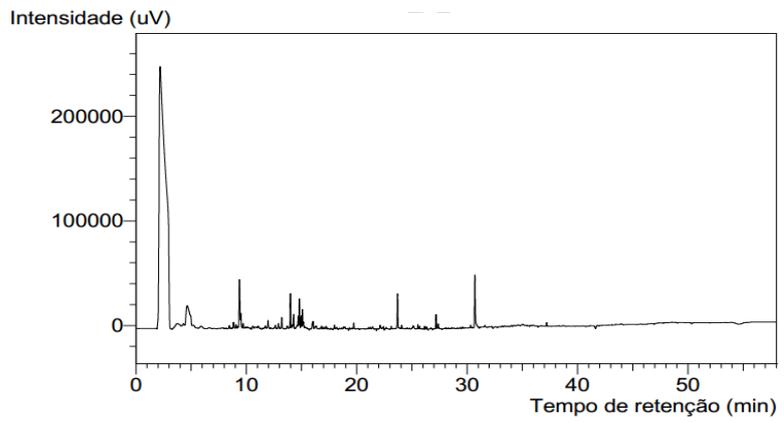


Amostra d22_A

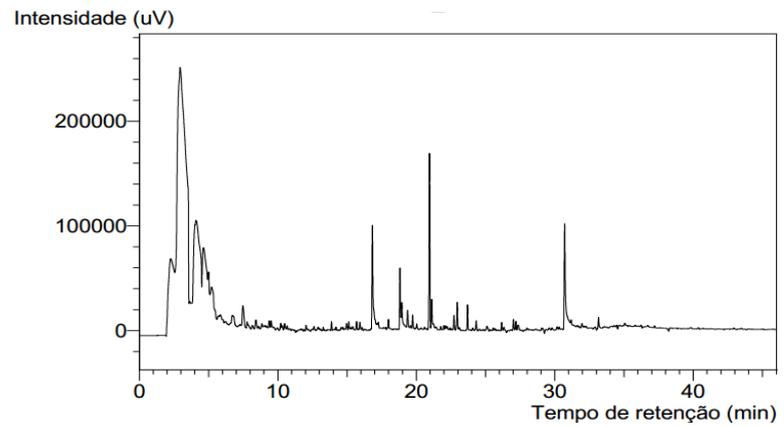
Amostra d22_B



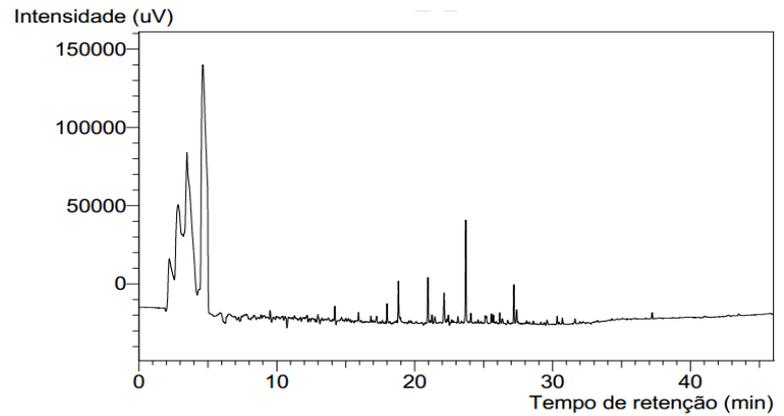
Amostra e21



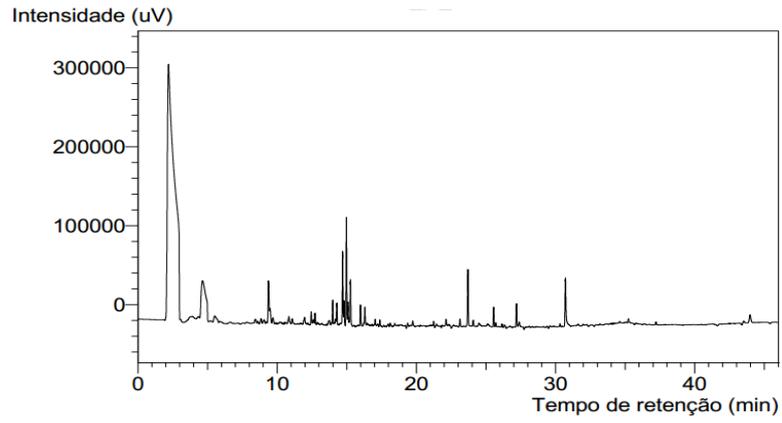
Amostra e21_A



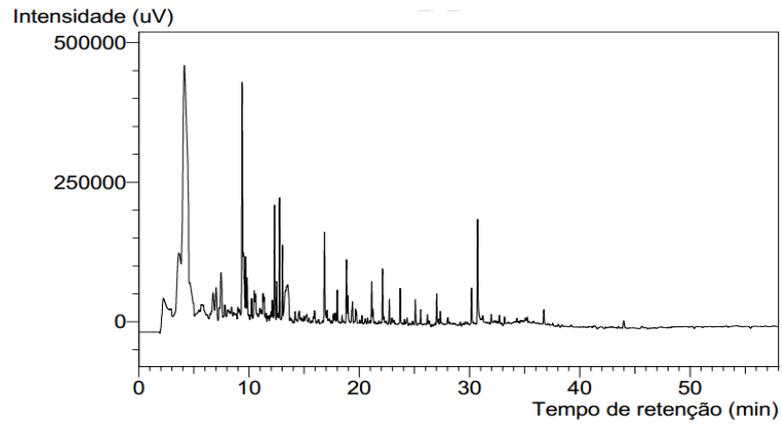
Amostra e21_B



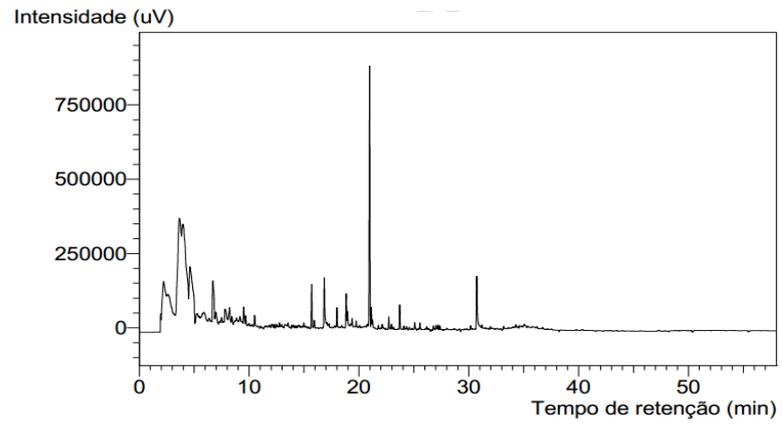
Amostra e22



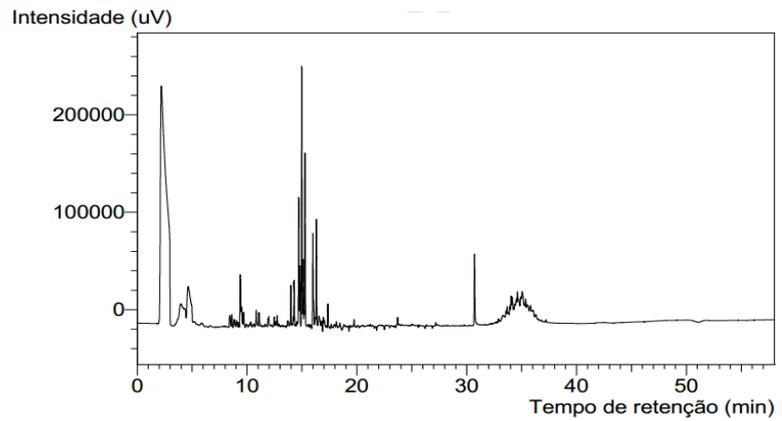
Amostra e22_A



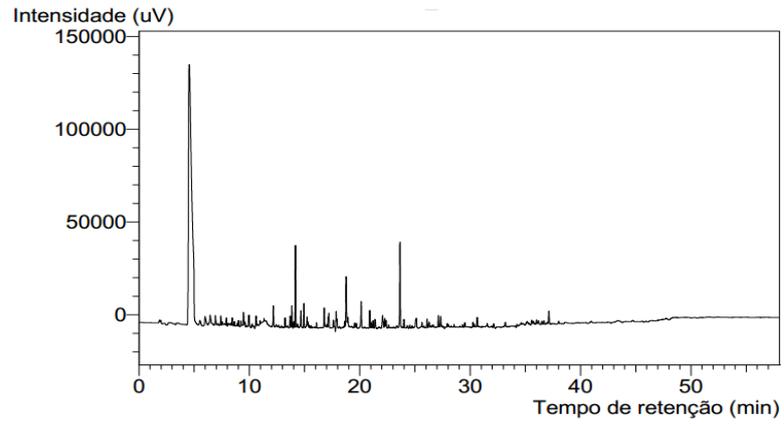
Amostra e22_B



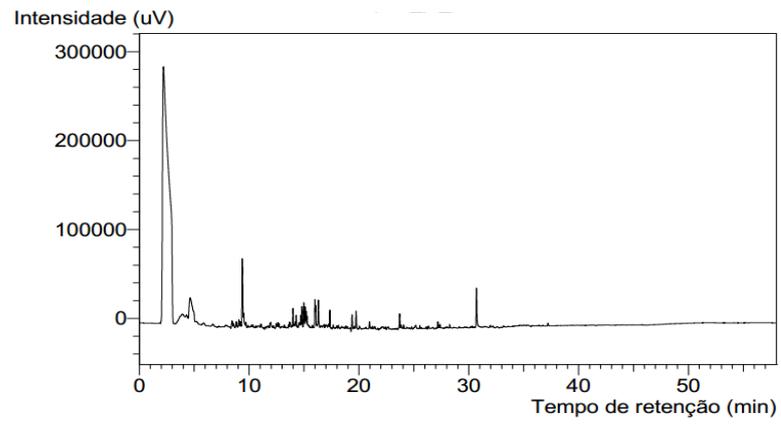
Amostra e31



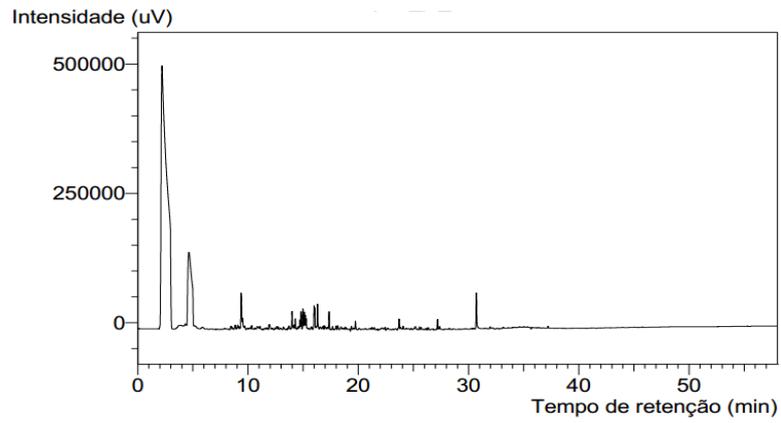
Amostra e32



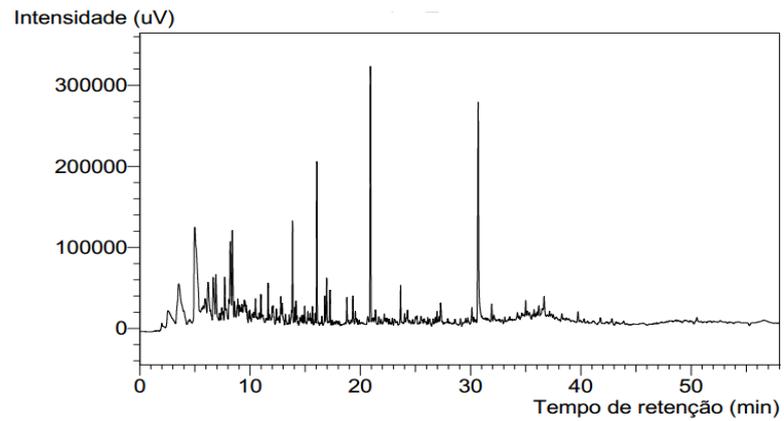
Amostra p11



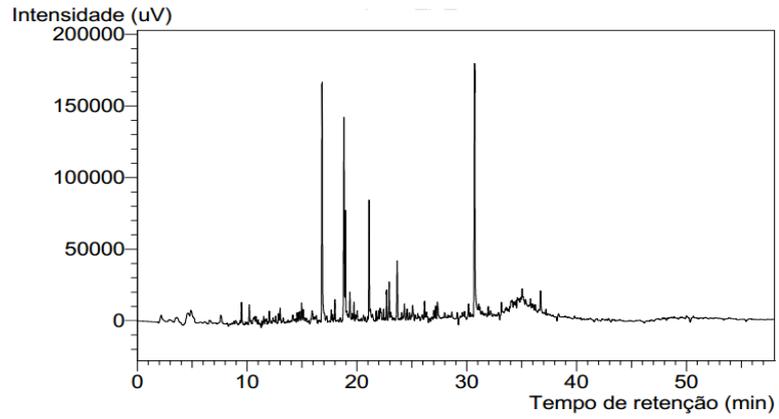
Amostra p12



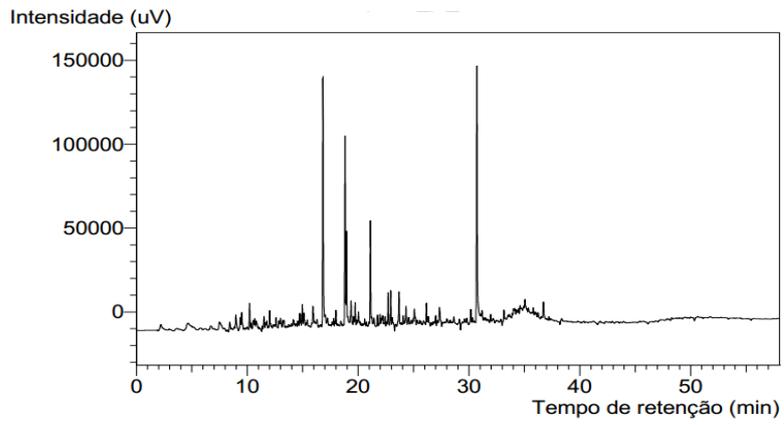
Amostra p21



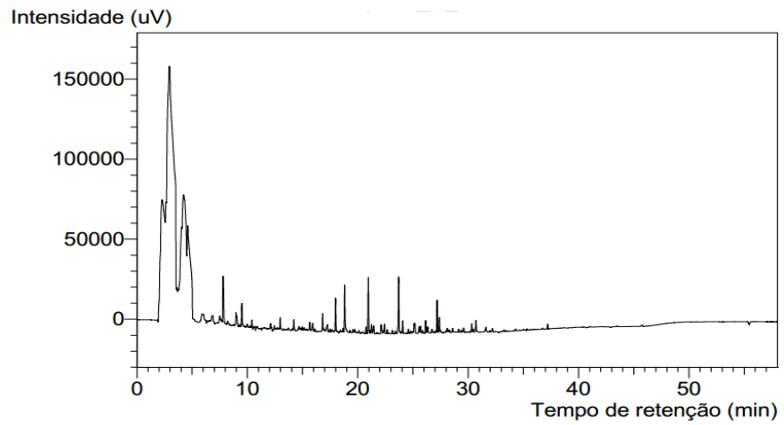
Amostra p21_A



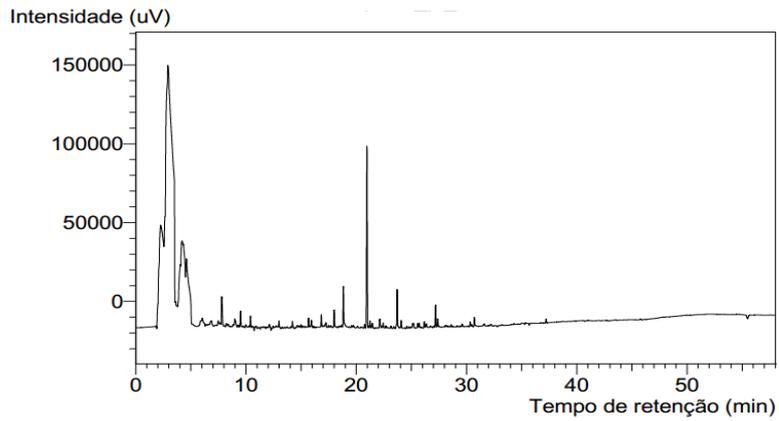
Amostra p21_B



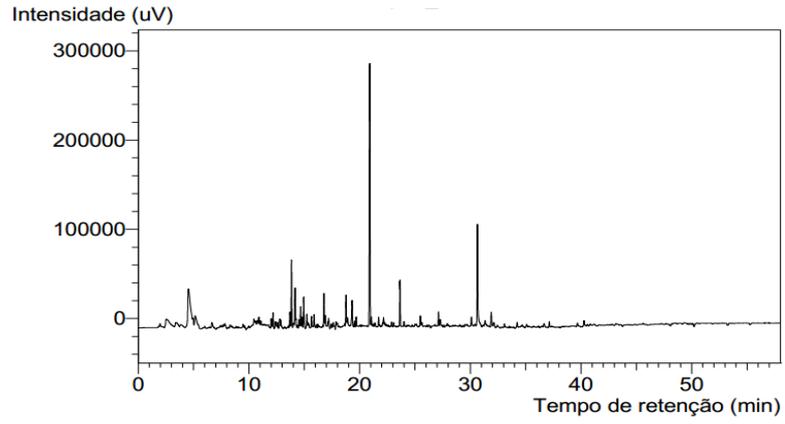
Amostra p22_A



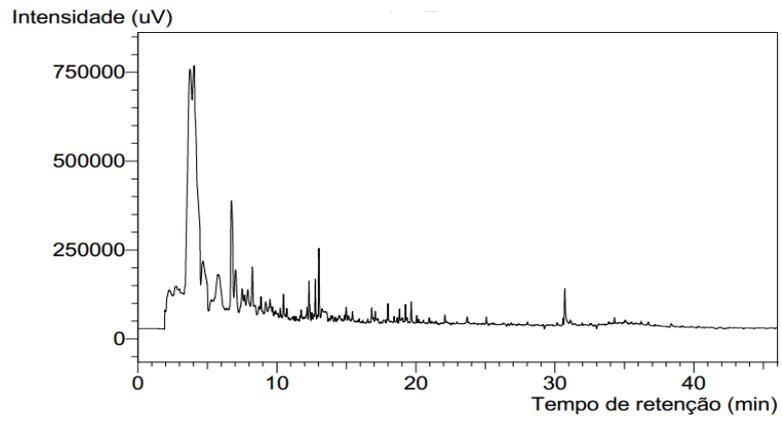
Amostra p22_B



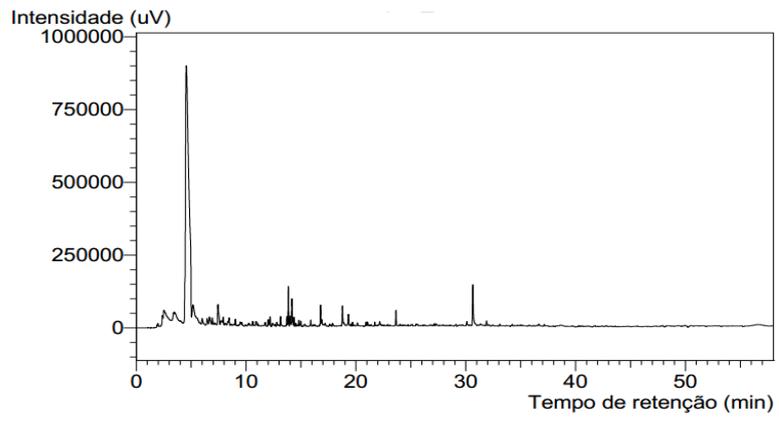
Amostra p31



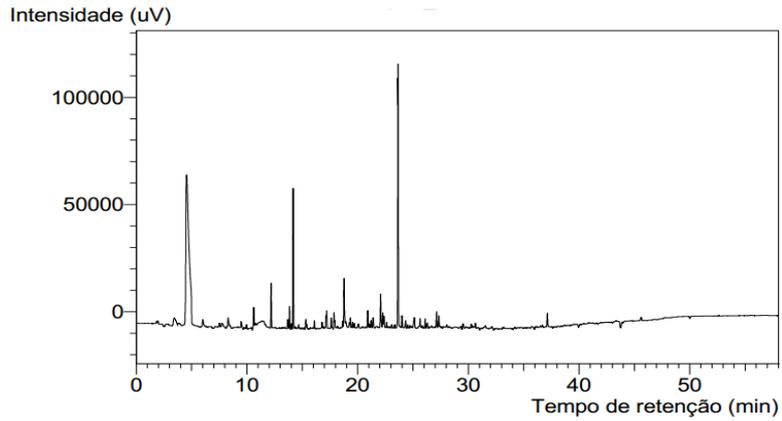
Amostra p32



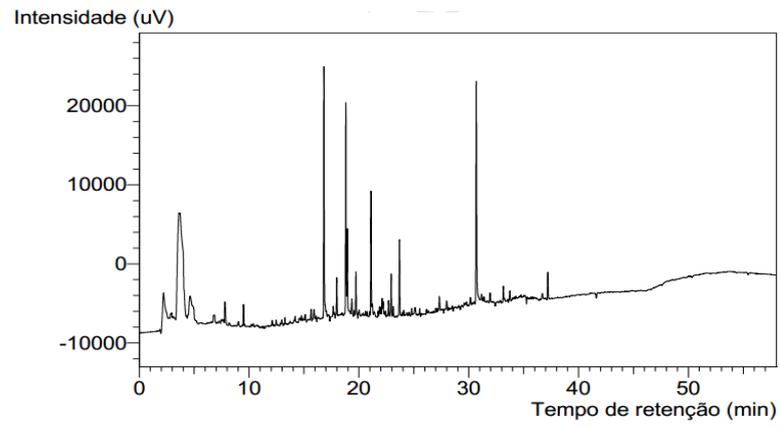
Amostra p41



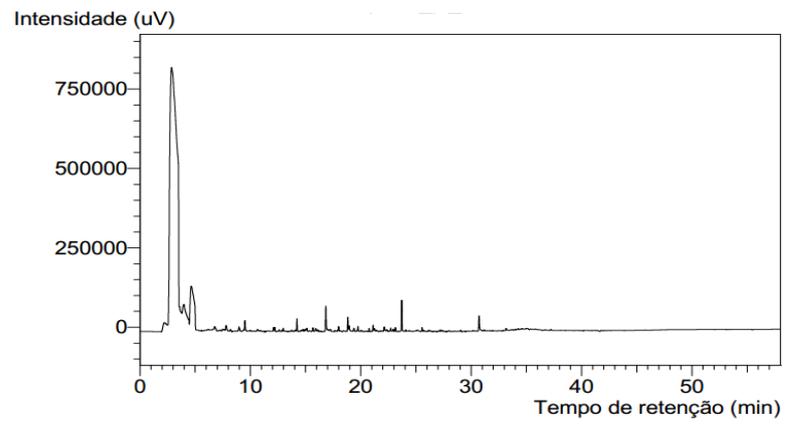
Amostra p42



Amostra p42_A



Amostra p42_B



ANEXO A – CONSUMO BRASILEIRO (TONELADAS) ENTRE 1946 E 1984 DOS CONGÊNERES DE PCB 5, 8, 18, 28, 31, 52, 70, 90, 101 E 110. ADAPTADO DE BREIVIK ET AL., 2002

Ano	PCB5	PCB8	PCB18	PCB28	PCB31	PCB52	PCB70	PCB90	PCB101	PCB105	PCB110	Total
1946	2,49E-03	9,73E-02	1,26E-01	9,20E-02	9,20E-02	6,60E-02	7,68E-02	2,34E-03	5,78E-02	3,11E-02	5,44E-02	6,99E-01
1947	4,97E-03	1,95E-01	2,53E-01	1,84E-01	1,84E-01	1,32E-01	1,54E-01	4,67E-03	1,16E-01	6,22E-02	1,09E-01	1,40E+00
1948	7,46E-03	2,92E-01	3,79E-01	2,76E-01	2,76E-01	1,98E-01	2,30E-01	7,01E-03	1,73E-01	9,33E-02	1,63E-01	2,10E+00
1949	9,94E-03	3,89E-01	5,06E-01	3,68E-01	3,68E-01	2,64E-01	3,07E-01	9,35E-03	2,31E-01	1,24E-01	2,18E-01	2,79E+00
1950	1,24E-02	4,86E-01	6,32E-01	4,60E-01	4,60E-01	3,30E-01	3,84E-01	1,17E-02	2,89E-01	1,55E-01	2,72E-01	3,49E+00
1951	1,49E-02	5,84E-01	7,58E-01	5,52E-01	5,52E-01	3,96E-01	4,61E-01	1,40E-02	3,47E-01	1,87E-01	3,27E-01	4,19E+00
1952	1,74E-02	6,81E-01	8,85E-01	6,44E-01	6,44E-01	4,62E-01	5,37E-01	1,64E-02	4,05E-01	2,18E-01	3,81E-01	4,89E+00
1953	1,99E-02	7,78E-01	1,01E+00	7,36E-01	7,36E-01	5,28E-01	6,14E-01	1,87E-02	4,62E-01	2,49E-01	4,36E-01	5,59E+00
1954	2,24E-02	8,76E-01	1,14E+00	8,28E-01	8,28E-01	5,94E-01	6,91E-01	2,10E-02	5,20E-01	2,80E-01	4,90E-01	6,29E+00
1955	6,42E-02	2,74E+00	3,41E+00	2,58E+00	2,46E+00	1,90E+00	2,09E+00	1,04E-01	1,76E+00	8,32E-01	1,56E+00	1,95E+01
1956	7,13E-02	3,05E+00	3,79E+00	2,87E+00	2,74E+00	2,11E+00	2,33E+00	1,15E-01	1,95E+00	9,25E-01	1,74E+00	2,17E+01
1957	7,85E-02	3,35E+00	4,17E+00	3,15E+00	3,01E+00	2,32E+00	2,56E+00	1,26E-01	2,15E+00	1,02E+00	1,91E+00	2,38E+01
1958	6,53E-02	2,93E+00	3,67E+00	2,83E+00	2,70E+00	2,43E+00	3,05E+00	1,41E-01	2,77E+00	1,65E+00	2,71E+00	2,49E+01
1959	8,08E-02	3,43E+00	4,28E+00	3,28E+00	3,15E+00	2,74E+00	3,27E+00	1,50E-01	2,83E+00	1,61E+00	2,73E+00	2,75E+01
1960	1,63E-01	7,72E+00	9,10E+00	7,25E+00	6,54E+00	5,72E+00	6,10E+00	4,24E-01	5,69E+00	2,58E+00	4,97E+00	5,63E+01
1961	1,77E-01	8,37E+00	9,98E+00	7,95E+00	7,22E+00	6,38E+00	6,71E+00	4,55E-01	5,98E+00	2,75E+00	5,29E+00	6,13E+01
1962	2,01E-01	9,32E+00	1,11E+01	8,78E+00	8,00E+00	6,91E+00	7,31E+00	4,87E-01	6,47E+00	2,99E+00	5,72E+00	6,73E+01
1963	2,16E-01	9,99E+00	1,22E+01	9,59E+00	8,90E+00	7,91E+00	8,32E+00	5,12E-01	7,35E+00	3,38E+00	6,51E+00	7,48E+01

1964	2,62E-01	1,17E+01	1,44E+01	1,12E+01	1,05E+01	8,93E+00	9,39E+00	5,43E-01	7,93E+00	3,65E+00	7,03E+00	8,56E+01
1965	4,22E-01	1,87E+01	2,31E+01	1,78E+01	1,68E+01	1,37E+01	1,46E+01	8,11E-01	1,11E+01	5,57E+00	1,03E+01	1,33E+02
1966	5,16E-01	2,19E+01	2,70E+01	2,06E+01	1,95E+01	1,51E+01	1,58E+01	8,52E-01	1,13E+01	5,47E+00	1,04E+01	1,48E+02
1967	6,00E-01	2,50E+01	3,10E+01	2,35E+01	2,24E+01	1,69E+01	1,76E+01	8,94E-01	1,22E+01	5,87E+00	1,12E+01	1,67E+02
1968	6,56E-01	2,74E+01	3,42E+01	2,58E+01	2,48E+01	1,86E+01	2,02E+01	9,51E-01	1,36E+01	7,33E+00	1,31E+01	1,87E+02
1969	6,63E-01	2,76E+01	3,43E+01	2,60E+01	2,49E+01	1,90E+01	2,07E+01	9,97E-01	1,40E+01	7,70E+00	1,36E+01	1,89E+02
1970	8,14E-01	3,34E+01	4,03E+01	3,07E+01	2,90E+01	2,22E+01	2,47E+01	1,29E+00	1,77E+01	9,89E+00	1,72E+01	2,27E+02
1971	6,31E-01	2,81E+01	3,18E+01	2,56E+01	2,25E+01	1,80E+01	1,69E+01	1,45E+00	1,48E+01	6,23E+00	1,26E+01	1,79E+02
1972	6,59E-01	3,33E+01	4,29E+01	3,47E+01	3,10E+01	2,31E+01	1,20E+01	1,38E+00	1,32E+01	5,50E+00	1,10E+01	2,09E+02
1973	7,72E-01	3,71E+01	4,80E+01	3,81E+01	3,46E+01	2,49E+01	1,64E+01	1,37E+00	1,54E+01	8,89E+00	1,48E+01	2,40E+02
1974	9,08E-01	4,68E+01	5,80E+01	4,73E+01	4,15E+01	3,19E+01	2,05E+01	2,23E+00	2,15E+01	9,70E+00	1,85E+01	2,99E+02
1975	4,79E-01	2,39E+01	2,95E+01	2,38E+01	2,11E+01	1,76E+01	1,39E+01	1,61E+00	1,61E+01	7,61E+00	1,41E+01	1,70E+02
1976	6,74E-01	3,44E+01	4,22E+01	3,43E+01	3,01E+01	2,25E+01	1,84E+01	1,47E+00	1,65E+01	9,83E+00	1,60E+01	2,26E+02
1977	4,49E-01	2,79E+01	3,09E+01	2,70E+01	2,17E+01	2,20E+01	1,76E+01	1,59E+00	1,66E+01	8,11E+00	1,59E+01	1,90E+02
1978	5,31E-01	5,60E+01	4,89E+01	5,03E+01	3,21E+01	3,40E+01	2,75E+01	2,75E+00	2,38E+01	8,39E+00	2,00E+01	3,04E+02
1979	3,61E-01	3,81E+01	3,38E+01	3,49E+01	2,25E+01	2,44E+01	1,99E+01	2,02E+00	1,64E+01	5,92E+00	1,39E+01	2,12E+02
1980	5,10E-01	5,38E+01	4,82E+01	4,98E+01	3,22E+01	3,03E+01	2,54E+01	2,17E+00	1,63E+01	6,79E+00	1,42E+01	2,80E+02
1981	5,65E-01	5,93E+01	4,97E+01	5,04E+01	3,14E+01	1,58E+01	1,39E+01	0,00E+00	2,82E+00	2,77E+00	2,37E+00	2,29E+02
1982	5,13E-01	5,39E+01	4,52E+01	4,58E+01	2,85E+01	1,44E+01	1,27E+01	0,00E+00	2,57E+00	2,51E+00	2,16E+00	2,08E+02
1983	5,44E-01	5,72E+01	4,79E+01	4,85E+01	3,02E+01	1,52E+01	1,34E+01	0,00E+00	2,72E+00	2,66E+00	2,28E+00	2,21E+02
1984	2,44E-01	2,56E+01	2,15E+01	2,17E+01	1,35E+01	6,82E+00	6,02E+00	0,00E+00	1,22E+00	1,19E+00	1,02E+00	9,88E+01

ANEXO B – CONSUMO BRASILEIRO (TONELADAS) ENTRE 1946 E 1984 DOS CONGÊNERES DE PCB 118, 123, 132, 138, 149, 153, 158, 160, 180, 194 E 199. ADAPTADO DE BREIVIK ET AL., 2002

Ano	PCB118	PCB123	PCB132	PCB138	PCB149	PCB153	PCB158	PCB160	PCB180	PCB194	PCB199	Total
1946	6,59E-02	3,12E-03	2,50E-02	5,75E-02	6,20E-02	7,38E-02	9,19E-03	3,44E-04	5,50E-02	1,12E-02	1,19E-02	3,75E-01
1947	1,32E-01	6,23E-03	5,00E-02	1,15E-01	1,24E-01	1,48E-01	1,84E-02	6,89E-04	1,10E-01	2,25E-02	2,37E-02	7,50E-01
1948	1,98E-01	9,35E-03	7,50E-02	1,73E-01	1,86E-01	2,21E-01	2,76E-02	1,03E-03	1,65E-01	3,37E-02	3,56E-02	1,13E+00
1949	2,63E-01	1,25E-02	1,00E-01	2,30E-01	2,48E-01	2,95E-01	3,67E-02	1,38E-03	2,20E-01	4,50E-02	4,74E-02	1,50E+00
1950	3,29E-01	1,56E-02	1,25E-01	2,88E-01	3,10E-01	3,69E-01	4,59E-02	1,72E-03	2,75E-01	5,62E-02	5,93E-02	1,88E+00
1951	3,95E-01	1,87E-02	1,50E-01	3,45E-01	3,72E-01	4,43E-01	5,51E-02	2,07E-03	3,30E-01	6,75E-02	7,12E-02	2,25E+00
1952	4,61E-01	2,18E-02	1,75E-01	4,03E-01	4,34E-01	5,17E-01	6,43E-02	2,41E-03	3,85E-01	7,87E-02	8,30E-02	2,63E+00
1953	5,27E-01	2,49E-02	2,00E-01	4,60E-01	4,96E-01	5,90E-01	7,35E-02	2,75E-03	4,40E-01	9,00E-02	9,49E-02	3,00E+00
1954	5,93E-01	2,80E-02	2,25E-01	5,18E-01	5,58E-01	6,64E-01	8,27E-02	3,10E-03	4,95E-01	1,01E-01	1,07E-01	3,38E+00
1955	1,94E+00	1,19E-01	7,98E-01	1,72E+00	1,84E+00	2,22E+00	2,83E-01	1,44E-02	1,48E+00	3,13E-01	3,16E-01	1,10E+01
1956	2,15E+00	1,32E-01	8,85E-01	1,91E+00	2,04E+00	2,46E+00	3,14E-01	1,59E-02	1,64E+00	3,47E-01	3,51E-01	1,23E+01
1957	2,36E+00	1,44E-01	9,73E-01	2,10E+00	2,25E+00	2,71E+00	3,45E-01	1,74E-02	1,80E+00	3,82E-01	3,86E-01	1,35E+01
1958	3,64E+00	1,96E-01	1,19E+00	2,71E+00	2,61E+00	3,22E+00	4,51E-01	1,72E-02	2,00E+00	4,22E-01	4,29E-01	1,69E+01
1959	3,58E+00	1,98E-01	1,21E+00	2,71E+00	2,69E+00	3,30E+00	4,50E-01	1,91E-02	2,10E+00	4,52E-01	4,70E-01	1,72E+01
1960	6,46E+00	4,65E-01	2,61E+00	5,37E+00	5,51E+00	6,80E+00	9,14E-01	5,58E-02	3,85E+00	8,62E-01	8,38E-01	3,37E+01
1961	6,87E+00	4,98E-01	2,67E+00	5,45E+00	5,49E+00	6,82E+00	9,33E-01	6,04E-02	3,67E+00	8,35E-01	8,02E-01	3,41E+01
1962	7,43E+00	5,35E-01	2,89E+00	5,91E+00	5,97E+00	7,41E+00	1,01E+00	6,50E-02	4,05E+00	9,19E-01	8,90E-01	3,71E+01
1963	8,24E+00	5,69E-01	3,28E+00	6,81E+00	7,06E+00	8,66E+00	1,15E+00	6,78E-02	5,10E+00	1,14E+00	1,14E+00	4,32E+01
1964	8,83E+00	6,01E-01	3,50E+00	7,28E+00	7,59E+00	9,29E+00	1,22E+00	7,35E-02	5,55E+00	1,24E+00	1,24E+00	4,64E+01

