

**Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”  
Instituto de Química – Unesp**

**RESÍDUOS DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E BIFENILAS  
POLICLORADAS EM COMPOSTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS  
URBANOS: METODOLOGIA E APLICAÇÃO**

**Carolina Lourencetti**

Dissertação de mestrado apresentada ao  
Instituto de Química – Araraquara para  
obtenção do título de Mestre em Química

**Profa. Dra. Mary Rosa R. de Marchi  
Orientadora**

**Profa. Dra. Maria Lúcia Ribeiro  
Co-orientadora**

**Araraquara - SP**

**Janeiro 2004**

## **Comissão Examinadora**

Profa. Dra. Mary Rosa Rodrigues de Marchi (Orientadora)

IQ/UNESP – Araraquara

Profa. Dra. Eny Maria Vieira

IQ/USP – São Carlos

Dra. Luciana Polese

IQ/UNESP - Araraquara

## **DADOS CURRICULARES**

**Carolina Lourencetti**

### **1. Dados Pessoais**

Nascimento: 22/02/1979

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Araraquara – SP

Estado civil: solteira

Filiação: Luiz Paulo Lourencetti

Neuza Silva Lourencetti

Documento de Identidade: 30.366.610-9

Cadastro de Pessoa Física: 278.341.298-56

Endereço: Rua Amábile Fatore, 275. Araraquara – SP

### **2. Formação Acadêmica**

Mestre em Química

Programa de Pós-Graduação em Química, concluído em 30/01/2004, no Instituto de Química de Araraquara – Unesp.

Bacharel em Química

Curso de Química, concluído em 14/12/2001, no Instituto de Química de Araraquara – Unesp.

### **3. Trabalho científico submetido para publicação**

**Lourencetti, C.;** Navickiene, S.; Ribeiro, M. L.; Santiago-Silva, M. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls residues in municipal solid waste compost by gas chromatography with electron-capture detection. *Chromatographia*.

À minha mãe.

Nada que for escrito aqui poderás ler,

por isso meu eterno amor e gratidão

serão sempre transmitidos pelos meus pensamentos.

“...no processo de aprendizagem só aprende realmente aquele que se apropria do aprendido, transformando-o em apreendido, podendo por isso mesmo re-inventá-lo; aquele que é capaz de aplicar o aprendido-apreendido a situações existenciais concretas...”

Paulo Freire

## AGRADECIMENTOS

À Mary pela orientação, amizade, atenção e principalmente confiança. Agradeço também por ter colocado uma pessoa muito especial na minha vida, a Bilu.

À minha também considerada orientadora, Bilu. Obrigada pela orientação, carinho, pelos muitos conselhos pessoais e profissionais e por me incentivar a ser mais confiante em mim mesma.

Aos colegas do grupo de resíduos sólidos e contaminantes orgânicos pelas sugestões durante as apresentações, pela amizade e pelas divertidas horas durante as viagens e festinhas.

À Elaine, Luciana, Natilene, Ozelito e Sandro pela amizade e por terem ajudado no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Sandro por ter sido muito atencioso na correção do meu primeiro artigo.

À Mara e Marly pela amizade e pelos deliciosos bolos que me deixaram um pouco mais gordinha.

Aos responsáveis pelas usinas de compostagem de Araras, Araraquara e Vila Leopoldina pela atenção durante a visita e aos funcionários que auxiliaram na coleta das amostras do composto.

À minha irmã por todo o seu amor e pelo socorro nas horas de pane do computador.

A todos os funcionários, professores e colegas do IQ que de qualquer forma colaboraram para a elaboração deste trabalho, obrigada.

À Fapesp pelo apoio financeiro.

## ÍNDICE

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	iv
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	vi
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	vii
<b>Resumo</b> .....	viii
<b>Abstract</b> .....	x
<b>1.Introdução</b> .....	1
1.1 Composto de resíduos sólidos urbanos.....	1
1.2 Poluentes Orgânicos Persistentes.....	4
1.2.1 Pesticidas organoclorados.....	6
1.2.2 Bifenilas Policloradas.....	10
1.3 Validação de métodos analíticos.....	14
<b>2.Revisão bibliográfica</b> .....	18
<b>3.Justificativa e objetivos do trabalho</b> .....	23
<b>4.Materiais e métodos</b> .....	24
4.1 Materiais.....	24
4.1.1 Reagentes, solvente e padrões dos contaminantes orgânicos.....	24
4.1.2 Vidraria e equipamentos.....	26
4.2 Métodos.....	27
4.2.1 Condições cromatográficas.....	27
4.2.2 Limpeza da vidraria.....	28
4.2.3 Purificação da lã de vidro.....	28
4.2.4 Tratamento da alumina.....	28

4.2.5 Ativação do cobre.....	29
4.2.6 Obtenção e armazenamento das amostras do composto.....	29
4.2.7 Determinação da matéria orgânica do composto.....	29
4.2.8 Preparação das soluções dos padrões.....	30
4.2.9 Determinação da linearidade de resposta do detector (ECD).....	30
4.2.10 Determinação do limite de detecção e quantificação do equipamento (ECD).....	31
4.2.11 Método Proposto: Determinação de resíduos de pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas em composto de resíduos sólidos urbanos.....	31
4.2.12 Avaliação do método proposto.....	32
4.2.12.1 Fortificação das amostras.....	33
4.2.12.2 Estudo de recuperação.....	33
4.2.13 Identificação dos contaminantes estudados: GC-MS.....	33
4.2.14 Análise cromatográfica.....	34
<b>5. Resultados e discussão.....</b>	<b>36</b>
5.1 Limpeza da vidraria.....	36
5.2 Matéria orgânica do composto.....	36
5.3 Condições cromatográficas.....	37
5.4 Linearidade da resposta do detector (ECD).....	40
5.5 Obtenção das curvas analíticas (ECD).....	42
5.6 Limite de detecção e quantificação do GC-ECD.....	43
5.7 Testes preliminares para análise dos contaminantes orgânicos estudados .....	44
5.8 Método Proposto: Determinação de resíduos de pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas em composto de resíduos sólidos urbanos.....	47
5.9 Avaliação do método proposto (estudo de recuperação).....	48

5.10 Limite de detecção e quantificação do método proposto.....	54
5.11 Comparação entre o método proposto e os descritos na literatura para a determinação de resíduos de pesticidas e bifenilas policloradas em composto de resíduos sólidos urbanos.....	57
5.12 Aplicação do método proposto para a determinação de resíduos dos contaminantes estudados em amostras de composto de resíduos sólidos urbanos.....	59
<b>6. Considerações finais.....</b>	<b>64</b>
<b>7. Referências bibliográficas.....</b>	<b>65</b>
<b>8. Anexos.....</b>	<b>72</b>
8.1 Anexo I – Gráficos de linearidade de resposta do detector (ECD).....	73
8.2 Anexo II – Curvas analíticas para os contaminantes estudados (ECD).....	75
8.3 Anexo III – Esquemas das usinas de compostagem de Araras, Araraquara e Vila Leopoldina-SP.....	77
8.4 Anexo IV – Espectro de massas dos padrões (pesticidas e PCBs).....	83
8.5 Anexo V – Espectros de massas dos contaminantes identificados na amostra do composto de Araraquara.....	91
8.6 Anexo VI – Espectros de massas dos contaminantes identificados na amostra do composto de Araras.....	94

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura molecular das bifenilas policloradas (PCBs) sendo $x+y \leq 10$ .....	11
<b>Figura 2.</b> Fórmulas estruturais dos pesticidas estudados.....	25
<b>Figura 3.</b> Fórmulas estruturais dos congêneres das bifenilas policloradas estudados.....	25
<b>Figura 4.</b> Balão modificado (100mL).....	32
<b>Figura 5.</b> Cromatograma (GC-ECD, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) referente à limpeza da vidraria.....	36
<b>Figura 6.</b> Cromatograma (GC-ECD, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) dos pesticidas, PCBs (10ng/mL cada): $\alpha$ -HCH (1), $\beta$ -HCH (2), $\gamma$ -HCH (3), PCB 28 (4), PCB 52 (5), aldrin (6), dieldrin (7), p,p'-DDE (8), endrin (9), PCB 118 (10), p,p'-DDD (11), o,p'-DDT (12), PCB 153 (13), p,p'-DDT (14), PCB 138 (15) e PCB 180 (16).....	38
<b>Figura 7.</b> Cromatogramas (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): <b>(A)</b> mistura dos pesticidas (10mg/L), <b>(B)</b> misturas dos PCBs (10 mg/L) e <b>(C)</b> mistura dos pesticidas e PCBs (5mg/L).....	40
<b>Figura 8.</b> Cromatograma (GC-ECD, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) obtido após extração por dispersão em fase sólida.....	45
<b>Figura 9.</b> Cromatograma (GC-ECD, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da amostra controle após extração em fase sólida (alumina e celite).....	46
<b>Figura 10.</b> Cromatograma (GC-ECD, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) do branco do método proposto.....	47

- Figura 11.** Cromatograma (GC-ECD, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da amostra controle após aplicação do método proposto.....48
- Figura 12.** Cromatograma (GC-ECD, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da amostra fortificada com pesticidas organoclorados (0,05mg/kg) após aplicação do método proposto. Identificação dos padrões adicionado na amostra:  $\alpha$ -HCH (1),  $\beta$ -HCH (1),  $\gamma$ -HCH (3), aldrin (6), dieldrin (7), p,p'-DDE (8), endrin (9), p,p'-DDD (11), o,p'-DDT (12), p,p'-DDT (14) .....50
- Figura 13.** Cromatograma (GC-ECD, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da amostra fortificada com PCBs (0,05mg/kg) após aplicação do método proposto. Identificação dos padrões adicionado na amostra: PCB 28 (4), PCB 52 (5), PCB 118 (10), PCB 153 (13), PCB 138 (15), PCB 180 (16).....51
- Figura 14.** Cromatograma (GC-ECD, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): **(A)** amostra controle do composto; **(B)** solução mista dos padrões (10 ng/mL) [ $\alpha$ -HCH (1),  $\beta$ -HCH (2),  $\gamma$ -HCH (3), PCB 28 (4), PCB 52 (5), aldrin (6), dieldrin (7), p,p'-DDE (8), endrin (9), PCB 118 (10), p,p'-DDD (11), o,p'-DDT (12), PCB 153 (13), p,p'-DDT (14), PCB 138 (15) e PCB 180 (16)]; **(C)** amostra do composto a (0,05mg/kg).....52
- Figura 15.** Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): **(A)** mistura dos padrões (5mg/L) [ $\alpha$ -HCH (1),  $\beta$ -HCH (2),  $\gamma$ -HCH (3), PCB 28 (4), PCB 52 (5), aldrin (6), dieldrin (7), p,p'-DDE (8), endrin (9), PCB 118 (10), p,p'-DDD (11), o,p'-DDT (12), PCB 153 (13), p,p'-DDT (14), PCB 138 (15) e PCB 180 (16)]; **(B)** amostra do composto de Araraquara - íon extraído (conforme item 5.12); **(C)** amostra do composto de Araraquara (scan).....62
- Figura 16.** Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): **(A)** mistura dos padrões (5mg/L) [ $\alpha$ -HCH (1),  $\beta$ -HCH (2),  $\gamma$ -HCH (3), PCB 28 (4), PCB 52 (5), aldrin (6), dieldrin (7), p,p'-DDE (8), endrin (9), PCB 118 (10), p,p'-DDD (11), o,p'-DDT (12), PCB 153 (13), p,p'-DDT (14), PCB 138 (15) e PCB 180 (16)]; **(B)** amostra do composto de Araras - íon extraído (conforme item 5.12) ; **(C)** amostra do composto de Araras (scan).....63

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Matéria orgânica das amostras dos compostos analisadas.....	37
<b>Tabela 2.</b> Tempos de retenção e desvio padrão dos contaminantes orgânicos estudados.....	38
<b>Tabela 3.</b> Faixa de trabalho (GC-ECD) para os contaminantes estudados.....	41
<b>Tabela 4.</b> Equações da curvas analíticas e coeficientes de correlação dos contaminantes estudados utilizando o método do padrão externo (GC-ECD).....	42
<b>Tabela 5.</b> Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do equipamento (GC/ECD) para os contaminantes estudados.....	44
<b>Tabela 6.</b> Eficiência da recuperação dos pesticidas estudados.....	50
<b>Tabela 7.</b> Eficiência da recuperação dos congêneres dos PCBs.....	51
<b>Tabela 8.</b> Eficiência da recuperação dos pesticidas organoclorados e dos PCBs.....	53
<b>Tabela 9.</b> Limites de detecção do método proposto para os dezesseis contaminantes estudados.....	56
<b>Tabela 10.</b> Comparação entre métodos descritos na literatura com o método proposto para a determinação de contaminantes orgânicos em composto de RSU.....	58
<b>Tabela 11.</b> Tempos de retenção e principais fragmentos dos espectros de massas dos contaminantes estudados.....	61

**LISTA DE ABREVIATURAS**

<b>ANVISA</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b>C/N</b>	Relação carbono/nitrogênio
<b>ECD</b>	Detector de captura de elétrons
<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency
<b>GC</b>	Cromatografia gasosa
<b>HPAs</b>	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
<b>HPLC</b>	Cromatografia líquida de alta eficiência
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>LD</b>	Limite de detecção
<b>LQ</b>	Limite de quantificação
<b>MA</b>	Ministério da Agricultura
<b>MAE</b>	Extração com microondas
<b>MMA</b>	Ministério do Meio Ambiente
<b>MS</b>	Espectrometria de massas
<b>OC</b>	Organoclorados
<b>PCBs</b>	Bifenilas policloradas
<b>PCDDs/Fs</b>	Dibenzodioxinas-p-policloradas/dibenzofuranos policlorados
<b>PI</b>	Padrão interno
<b>POPs</b>	Poluentes orgânicos persistentes
<b>RSU</b>	Resíduos sólidos urbanos
<b>SFE</b>	Extração com fluido super crítico
<b>SPE</b>	Extração em fase sólida
<b>SPME</b>	Micro-extração em fase sólida
<b>SubWE</b>	Extração com água subcrítica
<b>TCB</b>	Tetrafenilas policloradas
<b>TEQ</b>	Equivalente de toxicidade
<b>UNEP</b>	United Nations Environmental Programme
<b>UV</b>	Ultra-violeta

## RESUMO

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) têm se tornado um problema relevante, principalmente na última década, devido a grande quantidade gerada e as limitações de área para sua disposição. Além da reciclagem de materiais como papel, plástico e vidro, a compostagem, processo de degradação e humificação da matéria orgânica, é uma forma de tratamento desses resíduos e tem como objetivo a reutilização da fração orgânica através do seu produto final o composto.

O uso do composto para fins agrícolas tem sido considerado promissor por pesquisas recentes. Pelo fato do composto ser lançado ao ambiente é fundamental a avaliação da sua qualidade, o que envolve investigação de alguns parâmetros já bem estabelecidos, tais como: pH, umidade, matéria orgânica, nitrogênio total e relação C/N. Entretanto, a presença de contaminantes orgânicos persistentes, como pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas, tem sido pouco estudada nesta matriz.

Tendo em vista as considerações acima descritas, este trabalho teve como objetivos desenvolver e validar um método analítico simples e eficiente para a determinação simultânea de resíduos de dez pesticidas organoclorados ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE, aldrin, endrin, dieldrin) e seis congêneres das bifenilas policloradas (PCB 28, 52, 118, 138, 153 e 180) no composto de RSU e avaliar a presença desses contaminantes em amostras de composto de algumas usinas de compostagem do Estado de São Paulo.

O procedimento em pequena escala proposto baseia-se na extração e purificação de 1,0g da matriz em uma única etapa, empregando extração em fase sólida com alumina (2g) e celite (1g) e eluição com n-hexano:diclorometano (7:3). Após concentração do eluato, enxofre foi eliminado com cobre em pó ativado. A análise foi realizada por GC-ECD empregando o método do padrão externo para quantificação.

Valores de recuperação entre 74-121% com coeficientes de variação menores do que 20% foram obtidos para todos os contaminantes analisados. Estes dados demonstram a eficiência do método quanto à exatidão e a precisão para os níveis de fortificação estudados (0,025 e 0,05mg/kg). Este método também apresenta vantagens no que se refere ao número de etapas experimentais em relação aos trabalhos descritos na literatura para esta e outras matrizes.

O método proposto foi utilizado para avaliar a presença dos contaminantes em três amostras de composto e uma de pré-composto provenientes de três usinas de compostagem do Estado de São Paulo que utilizam os sistemas Sanecom e Dano de compostagem. O teor de matéria orgânica das amostras variou entre 16 e 72%. As amostras foram analisadas em triplicata, nas quais não foram detectados resíduos dos contaminantes estudados nas condições experimentais estabelecidas pelo método.

Uma modificação adicional, na última etapa de concentração do método proposto, permitiu análise qualitativa dos contaminantes estudados nas amostras de composto por GC-MS. Na amostra de composto proveniente da usina de Araraquara foram identificados os PCBs nº 118, 138 e 153 e na amostra proveniente da usina de Araras foram identificados os pesticidas  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDT e p,p'-DDT e os PCBs nº 28, 118, 138, 153 e 180.

Este estudo contribuiu com um método simples e eficiente para a determinação de dezesseis contaminantes orgânicos em composto de resíduos sólidos urbanos, podendo ser empregado em trabalhos de monitoramento que avaliem a qualidade do composto com parâmetros estabelecidos pela legislação brasileira e internacional.

## ABSTRACT

Municipal solid waste has been a significant problem, mainly in the last decade, due to the large amount produced and the limited places for it to be deposited. Besides the recycling of materials such as paper, plastic, and glass, the composting, process of degradation and humification of organic matter, is a way to treat those wastes and its purpose is to reutilize the organic fraction through the final product, the compost.

Recent research has deemed the use of compost in agriculture as being promising. Considering the fact that compost is strewn upon the environment, its quality evaluation is fundamental, which involves investigation of some parameters already established, such as: pH, moisture, organic matter, total nitrogen and C/N ratio. However, in this matrix, the presence of persistent organic pollutants such as organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls have been studied little.

Taking into consideration the parameters described above, the aims of this study were to develop and validate a simple and efficient method for the simultaneous determination of ten organochlorine pesticides ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE, aldrin, endrin, and dieldrin) and six congeners PCBs (PCB 28, 52, 118, 138, 153, and 180) in municipal solid waste compost and evaluate the presence of these contaminants in compost samples from some São Paulo State composting plants.

The proposed small-scale method combines extraction and clean-up of matrix (1g) in a single step involving solid phase extraction with alumina (2g) and celite (1g) and hexane:dichloromethane (7:3). After eluate concentration, sulphur is removed with active copper. The analysis is performed by GC-ECD using external standard mode for quantitation.

Average recovery from 74-121% with variation coefficients lower than 20% were obtained for all compounds. These data demonstrate the efficiency of the method in relationship to the accuracy and precision for the fortification levels studied (0.025 and 0.05mg/kg). This method also presents advantages as to the number of experimental steps in comparison to methods given in literature for this and other matrices.

The proposed method was used to evaluate the contaminants present in three compost samples and one pre-compost sample from three composting plants which use the Sanecom and Dano composting system. The content of the organic-matter sample ranged from 16 to 72%. The samples were analyzed in triplicate in which contaminant residues were not detected under experimental conditions established by the proposed method.

An additional modification, in the last concentration step of the proposed method, allows qualitative contaminant analysis in compost samples by GC-MS. In the sample from Araraquara, PCBs n° 118, 138, and 153 were identified and in the sample from Araras, pesticides  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDT, and p,p'-DDT and the PCBs n° 28, 118, 138, 153, and 180 were identified.

This study contributes with a simple and efficient method for the determination of sixteen organic contaminants in municipal solid waste. This method can be employed in monitoring studies to estimate compost quality against parameters established by Brazilian and international legislation.

## **1. Introdução**

### **1.1 Composto de resíduos sólidos urbanos**

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) têm se tornado problema relevante, principalmente na última década, devido a grande quantidade gerada e as limitações de área para sua disposição. Além da reciclagem de metais, vidros, plásticos e papéis, a compostagem, processo de estabilização e humificação da matéria orgânica, é uma forma de tratamento desses resíduos e tem como objetivo a reutilização da fração orgânica através do seu produto final, o composto.

O composto de RSU é a denominação genérica dada ao fertilizante orgânico resultante do processo de compostagem (GROSSI, 1989). A composição química do composto varia de acordo com a região geográfica, variação sazonal e principalmente devido aos processos de pré-tratamento e compostagem dos RSU (HE; HE; LOSIER; MCGROWING, 1992, 1995, 2001, 2001).

Há diferentes formas de construção e operação de uma usina de compostagem. Cada sistema é composto da combinação de diversas operações. A seguir são descritos dois sistemas de compostagem (SANECOM e DANO) utilizados no Brasil.

#### **Sistema SANECOM**

O sistema Sanecom é um sistema brasileiro simples (GROSSI, 1993). O ponto de maior destaque deste sistema é a catação manual que é realizada quase sempre por uma esteira longa de cerca de 20 metros com várias pessoas dispostas nas laterais. Nesta etapa são retirados os materiais potencialmente recicláveis (plástico, metal, vidro e papelão). O material restante é peneirado (malha 5 ou 10 cm) e, em seguida, disposto para a decomposição em leiras (sistema estático). A usina de Araras possui um eletroímã no final da esteira de catação. O revolvimento é ocasional e o material é considerado compostado após 120 dias, em média.

Em Araras as leiras são revolvidas 1 vez por semana durante o início do processo sendo alterada para 1 vez a cada 15 dias no decorrer do processo. Uma peneiração no final da maturação é prevista para obtenção de um composto fino (malha 1 ou 5 cm).

### Sistema DANO

O sistema Dano foi desenvolvido na Itália e é considerado como sistema acelerado (dinâmico) para compostagem. Este sistema é composto de fosso de recepção, pequena esteira de catação, eletroímã, peneira (22 cm), unidade Dano, peneira (22 mm) e esteira balística. A esteira de catação é normalmente projetada somente para os componentes maiores (sacos plásticos grandes, entre outros).

A unidade Dano é a parte mais importante do sistema denominado de biodigestores, que é um cilindro metálico oco rotativo, medindo de 25 a 30 metros de comprimento e 3,5 metros de diâmetro com introdução forçada de ar. O cilindro, contendo internamente o lixo, gira constantemente fazendo com que o lixo seja triturado, acelerando assim a decomposição nesta fase que pode durar de 1 até 8 dias. A usina da Vila Leopoldina mantém o material no biodigestor entre 15 e 18 horas. A esteira balística separa as substâncias com capacidade de rolar e algumas mais pesadas do chamado composto cru. O sistema dinâmico não exclui o uso do sistema estático se o objetivo é produzir composto maduro.

Os esquemas de usinas de compostagem que utilizam os sistemas Sanecom e Dano de compostagem estão apresentados no Anexo III.

O processo de compostagem apresenta algumas vantagens sobre os aterros sanitários e incineradores como baixo custo operacional, menor poluição ambiental e o benéfico uso do produto final. Entretanto, há algumas incertezas sobre o risco potencial à saúde humana devido à presença de organismos patogênicos, traços de metais pesados e contaminantes orgânicos presentes no composto de RSU (HE; McGROWIN; ZINATI, 1995, 2001, 2001). Entre os contaminantes orgânicos estão os HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos),

PCDDs/Fs (dibenzodioxinas-p-policloradas/dibenzofuranos policlorados), PCBs (bifenilas policloradas) e pesticidas organoclorados que são conhecidos como poluentes orgânicos persistentes (POPs) (GROSSI; JONES; McGROWIN, 1998, 1999, 2001). Devido a sua considerável estabilidade térmica, alguns POPs resistem ao processo de compostagem e podem permanecer no produto final. Lazzari (1999) relata que o processo de compostagem, cerca de 3 a 4 meses, é um período muito curto para que ocorra uma perda significativa de PCBs a partir da degradação microbiológica.

O uso do composto para fins agrícolas tem sido considerado promissor por pesquisas recentes (CRAVO; ALVES, 1998, 1999). O composto quando adicionado ao solo melhora a aeração do mesmo e eleva a sua capacidade de retenção de água. Além de fornecer nutrientes para o solo, mesmo que em concentrações não elevadas, seu uso resulta no aumento da população de microrganismos proporcionando maior atividade biológica. No entanto, repetidas aplicações ao solo de um composto contendo poluentes podem resultar em acúmulo dos mesmos no ambiente e ocasionar a contaminação de humanos e animais por meio da cadeia alimentar ou por contato direto com o solo contaminado (HE, 1992).

Há estudos relatando a interação entre pesticidas organoclorados e a matéria orgânica do solo. Em geral esta interação leva a uma maior persistência e dispersão dos contaminantes, o que é extremamente preocupante do ponto de vista ambiental (MATHUR; LANDGRAF; GEVAO, 1978, 1998, 2000). Segundo Loffredo (1999) a matéria orgânica do solo, especialmente as frações de ácido húmico e fúlvico, são conhecidas por ter maior atividade do solo para adsorção de pesticidas, incluindo os não polares como os PCBs e pesticidas organoclorados. Devido à natureza complexa e heterogênea da matéria orgânica do solo, é difícil elucidar o mecanismo pelo qual os pesticidas são incorporados na fração húmica (GEVAO, 2000). O composto, por sua vez, contém mais de 50% de matéria orgânica, muitas

vezes humificada ou semi-humificada, o que pode contribuir mais ainda para os efeitos observados no solo sem adição do composto.

A qualidade tem sido considerada como o principal fator afetando a aceitabilidade e o valor econômico do composto (HE; McGROWIN, 1992, 2001). No Brasil o composto orgânico é enquadrado na lei como fertilizante orgânico ou mais especificamente como fertilizante composto. O Decreto-Lei nº 86.995, de 18/02/82, a Portaria MA 84, de 29/03/82 e a Portaria nº 1, da Secretaria de Fiscalização Agropecuária do Ministério da Agricultura, de 04/03/83 estabelecem parâmetros de controle para fertilizantes e corretivos. Os parâmetros estabelecidos são pH (mínimo de 6,0), umidade (máximo de 40%), matéria orgânica (mínimo de 40%), nitrogênio total (mínimo de 1%) e relação C/N (máximo de 18/1) (D'ALMEIDA, 2000).

Folliet-Hoyte (1996), ao apresentar as características do composto de resíduos sólidos municipais do Canadá, relata a necessidade de compilação, revisão e avaliação de pesquisas sobre a presença de contaminantes orgânicos no composto. Enfatiza que não há ainda suporte científico para a inclusão de valores limites destes contaminantes no composto, entretanto essa posição poderá ser modificada com o resultado de pesquisas científicas.

A compostagem da matéria orgânica proveniente dos RSU seria incentivada com o aumento do consumo do composto. Esse processo, acompanhado de mecanismos de coleta seletiva e reciclagem, diminuiria a quantidade de material destinado aos aterros sanitários. Isso auxiliaria a equacionar pelo menos uma parte deste grave problema ambiental que é a destinação final dos resíduos sólidos urbanos.

## **1.2 Poluentes Orgânicos Persistentes**

Os Poluentes Orgânicos Persistentes, POPs, são substâncias químicas extraordinariamente tóxicas e persistentes no ambiente. POPs são ubíquos e sua presença no

composto é devido ao material de partida (resíduos sólidos) e ao transporte através da atmosfera (LAZZARI; LEE, 1999, 2003).

Os POPs apresentam longo tempo de meia-vida em solo, sedimento, ar e biota. Na prática um POP pode ter tempo de meia vida de anos ou décadas em solo/sedimento e vários dias na atmosfera. POPs são tipicamente hidrofóbicos e lipofílicos. Em sistemas aquáticos e solos, eles particionam fortemente na matéria orgânica, evitando a fase aquosa e a solução do solo. Eles também particionam nos lipídeos em organismos. Muitos POPs são reconhecidos ou suspeitos de serem carcinogênicos (JONES, 1999).

Alguns poluentes orgânicos são ou foram usados em regiões tropicais e temperadas. Por serem ligeiramente voláteis ou semivoláteis são transportados pelos ventos na forma gasosa até encontrarem temperaturas mais baixas. Quando isto ocorre são condensados diretamente na superfície do solo ou nas partículas presentes em aerossóis, que serão depositados posteriormente através da neve ou chuva. Para explicar este fenômeno, que está transformando principalmente as regiões polares em lixeiras químicas, os cientistas descobriram um processo que estão chamando de “destilação global” (BRASIL PNUMA, 2002).

Em 22 de maio de 2001, em Estocolmo, foi realizada a Convenção sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, assinada em seguida por 105 países e pela União Européia. Ela entrará em vigor após a sua ratificação pelos Congressos/Parlamentos de 50 países (o Canadá e as Ilhas Fiji foram os dois primeiros a ratificá-la). O objetivo da Convenção é proteger a saúde humana e o meio ambiente dos efeitos deste perigoso grupo de produtos químicos. Ela proporcionará meios para eliminar a produção e o uso, incentivando a redução e, quando possível, a eliminação da liberação desses contaminantes para o ambiente. A Convenção cobre atualmente 12 produtos químicos, ou seus grupos (DDT, aldrin, clordano, dieldrin, dioxinas, endrin, furanos, heptacloro, hexaclorobenzeno, mirex, bifenilas policloradas (PCBs)

e toxafeno), mas estabeleceu um processo, que inclui critérios científicos, para a definição de novos POPs. Foi aprovado também um mecanismo financeiro para ajudar os países em desenvolvimento a tomarem as ações necessárias para implementarem as ações prescritas no Convênio. A produção intencional dos POPs será restringida, sendo seus rejeitos e estoques manipulados e tratados de forma ambientalmente correta (BRASIL PNUMA, 2002).

Entre os artigos do Convênio de Estocolmo (UNEP, 2003) um refere-se à investigação, desenvolvimento e vigilância dos POPs, incluindo os seguintes aspectos:

- fontes e liberação no ambiente;
- presença, nível e tendências nas pessoas e no ambiente;
- transporte, destino final e transformação no ambiente;
- efeitos na saúde humana e no ambiente;
- efeitos sócio-econômicos e culturais;
- redução e ou eliminação de sua liberação e
- metodologias para monitoramento das fontes geradoras.

No Brasil, a Convenção de Estocolmo foi assinada em maio de 2001 e encontra-se em tramitação institucional com vistas à ratificação pelo governo brasileiro (MMA, 2003).

### **1.2.1 Pesticidas organoclorados**

Agrotóxicos, defensivos agrícolas, praguicidas, pesticidas e até biocidas são denominações dadas a substâncias químicas, naturais ou sintéticas, destinadas a matar, controlar ou combater de algum modo as pragas que atacam, lesam ou transmitem enfermidades às plantas, aos animais e ao homem. Os pesticidas organoclorados são os produtos sintéticos que mais persistem no ambiente, sendo o aldrin, dieldrin, endosulfan, endrin, canfeclor, clordano, DDT, heptacloro, HCH (lindano), mirex, DDD, metoxicloro e HCB (hexaclorobenzeno) os principais compostos dessa classe. Os pesticidas organoclorados

são absorvidos por via oral, respiratória e dérmica. Seu mecanismo de ação não é inteiramente conhecido, sabendo-se que atinge o sistema nervoso, tanto o periférico como o central (ZAMBRONE, 1986).

Com o objetivo de resguardar o ambiente da ação desses pesticidas, comprovadamente de alta persistência e/ou periculosidade, o Ministério da Agricultura do Brasil aprovou em 2 de setembro de 1985 a Portaria nº 329 que proíbe a comercialização, o uso e a distribuição de pesticidas organoclorados destinados à agropecuária, sendo exceção o uso dos órgãos públicos competentes em campanhas de saúde pública, uso emergencial na agricultura, uso de cupinídeos para o emprego em florestamento e reflorestamento e em iscas formicidas (ANVISA, 2003a).

Em 08 de janeiro de 1998, o Ministério da Saúde, Sistema Nacional de Vigilância Sanitária, aprovou a portaria n.º 11 que exclui produtos organoclorados (aldrin, DDT, endrin e outros) da relação das substâncias com ação tóxica que podem ter seu uso autorizado em atividades agropecuárias e produtos sanitários (MMA,2003).

O diretor - presidente da Agência Nacional de Vigilância Sanitária determinou em 16 de dezembro de 2002 (Resolução – RDC nº 347) a publicação da “Relação de monografias dos ingredientes ativos de agrotóxicos e preservantes de madeira”. Nessa relação, o lindano (produto majoritário  $\gamma$ -HCH) tem seu uso aprovado para o tratamento de madeiras destinadas para dormentes, postes, cruzetas, mourões para cercas rurais, esteios e vigas (ANVISA, 2003b).

A seguir estão relacionadas algumas das sub-classes de pesticidas organoclorados e algumas das suas características toxicológicas.

## Ciclodienos

Alguns dos pesticidas da classe dos ciclodienos, aldrin, endrin, dieldrin, entre outros, são pesticidas organoclorados considerados altamente tóxicos ao homem. Aldrin, dieldrin e endrin foram produzidos em 1950 e comercializados em larga escala por todo o mundo até a década de 70. Após esse período a produção dos ciclodienos foi reduzida devido a severas restrições impostas por diversos países. Esses inseticidas foram utilizados na agricultura e em campanhas de saúde pública no combate a mosca tse-tse. O dieldrin ainda é utilizado por alguns países (ALDRIN; ENDRIN, 1989, 1991).

Aldrin é a principal fonte de dieldrin no ambiente (acima de 97%). Endrin, aldrin e dieldrin são rapidamente absorvidos pelo solo, especialmente em solos contendo alto conteúdo de matéria orgânica. Como consequência à alta absorção, há baixa penetração no solo e contaminação de águas subterrâneas. O uso do aldrin e dieldrin na agricultura resulta em resíduos no solo, principalmente de dieldrin, que pode persistir por anos. O tempo de vida estimado para aldrin e dieldrin no solo varia de 4 a 7 anos e para o aldrin cerca de 12 anos (ALDRIN; ENDRIN, 1989, 1991).

A exposição ocupacional prolongada a aldrin e endrin produz excitação do sistema nervoso animal e humano (FRIAS, 2001).

## Difenil alifáticos

O dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) foi sintetizado pela primeira vez por Othmar Zeidler, em 1874, mas somente em 1939 Paul Müller descobriu suas propriedades inseticidas. Devido à importância de sua descoberta e a posterior aplicação no combate a mosquitos transmissores de doenças, Paul Müller recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1948. O DDT foi o primeiro inseticida sintético organoclorado. No Brasil, o DDT foi muito utilizado nas

campanhas de saúde pública, como inseticida doméstico e no combate à lagarta da soja (aplicação por avião) (ZAMBRONE, 1986).

A exposição humana a p,p'-DDT ou a seu principal metabólito persistente, dicloro-difenil-dicloroetileno (DDE) é responsável pelo aumento no risco de câncer de mama em mulheres (FRÍAS, 2001).

Segundo You (1996) o DDT pode ser transformado por uma grande variedade de microorganismos em ambos ambientes, aeróbio e anaeróbio. O DDT é reduzido a dicloro-difenil-dicloroetano (DDD) ao perder um átomo de cloro e é oxidado a DDE ao perder um átomo de cloro e um de hidrogênio.

#### Hexaclorociclohexanos

Os hexaclorociclohexanos (HCHs) constituem um grupo majoritário dos compostos organoclorados que foram largamente utilizados como inseticidas (OTERO, 1997).

De acordo com as regras da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), a designação hexacloro de benzeno é incorreta. No entanto, ela ainda é utilizada especialmente com a abreviação BHC (ALPHA; LINDANO, 1991, 1991).

Os isômeros  $\alpha$ - e  $\beta$ -HCH são basicamente sub-produtos (ou impurezas) presentes no produto comercializado com o nome lindano que contém mais de 99% do isômero  $\gamma$ -HCH (isômero com propriedades inseticidas). O  $\beta$ -HCH é o mais persistente. Sua persistência em solos é determinada por fatores ambientais, assim como a ação de microorganismos, conteúdo de matéria orgânica e água no solo (ALPHA; LINDANO, 1991, 1991).

No Brasil o HCH foi utilizado em larga escala na erradicação da malária e da doença de Chagas, no combate à broca de café, na cultura de algodão e como formicida (ZAMBRONE, 1986). Alterações nos rins e fígados de animais submetidos a experimentos

com lindano foram observadas por Frías (2001). Esse mesmo autor relata a existência de casos de anemia com associação a exposição a lindano.

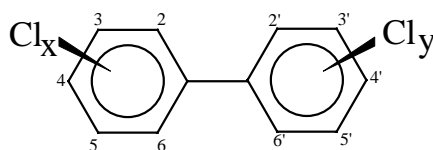
Embora os HCHs não façam parte da lista dos POPs, eles podem aparecer no composto de RSU como conseqüência do uso inadequado de pessoas em suas residências, ao eliminarem formigas e pragas de seus jardins.

### **1.2.2 Bifenilas Policloradas**

Bifenilas policloradas (PCBs) é o nome genérico dado à classe de compostos organoclorados (Figura 1) resultante da reação do grupo bifenila com o cloro anidro na presença de catalisador. As moléculas dos PCBs podem apresentar diversas substituições possíveis dependendo da quantidade de átomos de cloro. Esta varia de 1 a 10, podendo ser obtidas até 209 estruturas diferentes, denominadas congêneres (PENTEADO, 2001). Embora possam ser formados 209 congêneres diferentes, somente cerca de 130 foram utilizados em produtos comerciais. PCBs individuais têm sido sintetizados e utilizados em investigações toxicológicas e casos de contaminação ambiental (POLYCHLORINATED, 1992).

Os PCBs foram sintetizados inicialmente por volta de 1800 na Alemanha, porém sua produção em escala industrial foi iniciada a partir de 1922 (PENTEADO, 2001).

A nomenclatura dos PCBs proposta por Ballschimiter (1980) (adotada pela IUPAC) considera a posição relativa dos átomos de cloro na estrutura bifenila (Figura 1), sendo a posição 1 reservada para a ligação entre os anéis. A partir desta, no anel da esquerda, as posições são numeradas em ordem crescente no sentido anti-horário. No anel da direita, as posições são numeradas da mesma forma, mas em sentido horário, adicionando-se um índice para diferenciar do outro anel.



**Figura 1.** Estrutura molecular das bifenilas policloradas (PCBs) sendo  $x+y \leq 10$ .

Devido ao grande número de congêneres possíveis, as formulações de produtos contendo PCBs que foram comercializadas constituem misturas com quantidade variável de átomos de cloro. No caso das misturas denominadas Aroclor a identificação é feita por 4 dígitos. Os dois primeiros representam a estrutura central: 12 para bifenilas policloradas (PCBs), 54 para tetrafenilas policloradas (TCBs) e 44 ou 25 para misturas de PCBs com TCBs, contendo, respectivamente, 60% ou 75% de PCBs. Os dois últimos dígitos representam a quantidade de cloro existente na mistura. Desta forma a mistura denominada por Aroclor 1221 contém bifenilas policloradas (12) com 21% de cloro em massa (PENTEADO, 2001).

Seu pico de produção ocorreu em 1970 com 50.000 toneladas, onde a maior parte foi consumida pela indústria eletro-eletrônica. No Brasil a comercialização de mistura dos PCBs foi realizada com nome “Ascarel<sup>®</sup>” (PENTEADO, 2001).

A grande disseminação de produtos contendo PCBs deve-se principalmente a suas propriedades físico-químicas. Dentre elas destacam-se: alta constante dielétrica e elevada estabilidade térmica. Estas propriedades possibilitaram o emprego de misturas técnicas contendo PCBs em diversos setores industriais como transformadores elétricos, bombas de vácuo, resinas plastificantes, adesivos, plastificantes para borracha, aditivos antichama, lubrificantes, papel carbono, entre outros usos (PENTEADO, 2001).

Apenas em 1966 os PCBs foram reconhecidos como contaminantes ambientais. Durante a determinação de resíduos de pesticidas organoclorados, detectou-se altas

concentrações de substâncias desconhecidas, que posteriormente foram identificadas como PCBs.

Por causa da grande estabilidade química e a ampla disseminação de produtos contendo PCBs, principalmente na primeira metade do século XIX, tornou-se possível encontrá-los em altas concentrações em diferentes matrizes devido à sua descarga direta ou indireta no ambiente ocasionada por atividades antrópicas. Compartimentos contaminados tais como solos ou sedimentos atuam como reservatório destes compostos, possibilitando a contaminação da biota. Algumas espécies vegetais, embora possuindo baixos valores de biomagnificação e por não apresentarem metabolização dos congêneres de PCBs, podem absorvê-los refletindo desta forma o grau de contaminação do ambiente (CULLEN, 1996).

O potencial genotóxico para alguns congêneres de PCBs depende de sua conformação espacial. Esta conformação é classificada em planar ou coplanar, sendo definida pelo número e posição dos átomos de cloro na molécula dos PCBs. A conformação planar apresenta átomos de cloro na posição orto (2,2') na molécula do PCB, enquanto que na conformação coplanar não existem átomos de cloro nesta posição. A conformação coplanar é considerada a mais tóxica possuindo ação semelhante a da tetraclorodibenzodioxina (TCDD), que é considerada como padrão de referência toxicológica (PENTEADO, 2001).

A degradação de PCBs no ambiente depende do grau de cloração das bifenilas. Em geral, a persistência dos congêneres aumenta com o aumento do grau de cloração (POLYCHLORINATED, 1992).

Penteado (2001) cita em sua revisão uma portaria que estabelece a proibição da fabricação, comercialização e uso de PCBs em todo o território brasileiro. Entretanto permite que os equipamentos já instalados continuem em funcionamento até a sua substituição integral ou a troca do fluido dielétrico por produtos isentos de PCBs. Esta portaria também proíbe o descarte de PCBs ou produtos contaminados em curso d'água, exposição de

equipamentos contendo PCBs a intempéries, além de regulamentar o local de instalação dos equipamentos que contenham PCBs e ainda estejam funcionando.

Iwata (1994) aponta a utilização de equipamentos antigos que contenham PCBs como possíveis fontes de contaminação ambiental.

As mais importantes e prováveis rotas de contaminação de PCBs ao ambiente são:

- acidente ou perda no manuseio de PCBs e/ou fluídos contendo PCBs;
- vaporização de componentes contaminados com PCBs;
- vazamentos em transformadores, capacitores ou trocadores de calor;
- vazamento de fluídos hidráulicos contendo PCBs;
- armazenamento irregular de resíduos contendo PCBs ou resíduo contaminado;
- fumaça decorrente da incineração de produtos contendo PCBs;
- efluentes industriais e/ou esgotos despejados nos rios e lagos.

Grossi (1993) refere-se à poeira como uma grande fonte de poluentes orgânicos para o composto de RSU, principalmente para os PCDDs/Fs (dibenzodioxinas-policloradas/dibenzofuranos policloradas), PCBs e HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos).

Penteadó (2001) relata diversos acidentes com PCBs ocorridos no mundo, sendo que no Brasil um se destaca. Em 1996, uma subestação de metrô (Estado do Rio de Janeiro) foi invadida e depredada por moradores do local, o que ocasionou o vazamento de 400 litros de Ascarel provenientes de dois transformadores. Neste evento foram intoxicados cerca de nove moradores, sendo que se suspeita da morte de uma criança que apresentou manchas avermelhadas por todo o corpo dois dias após o vazamento do Ascarel.

Até o final dos anos 80, a quantificação dos PCBs era realizada pela comparação de alguns picos de misturas sintéticas utilizadas como padrão (por exemplo, Aroclor) com picos da amostra. A partir desse período, congêneres dos PCBs selecionados são determinados

separadamente. Embora a determinação de simples congêneres tem sido implementada no final dos anos 80, há alguns casos em que a determinação de PCB total (comparado com misturas sintéticas) ainda é realizada em paralelo com a determinação de congêneres individuais para uma possível comparação dos resultados com os obtidos em monitoramentos realizados em anos anteriores (FROMBERG, 1999).

É importante considerar que a validação de métodos analíticos constitui uma etapa extremamente relevante do desenvolvimento do método. A investigação deve sempre incluir a validação do método desenvolvido e não somente a sua otimização, principalmente quando envolve sua aplicação em determinado tipo de matriz e não apenas estudos com soluções padrão (Brito, 2002).

### **1.3 Validação de métodos analíticos**

A validação de um método analítico demonstra a sua performance antes de sua aplicação rotineira (ZOOMER, 1999).

Os parâmetros utilizados para a validação são selecionados a partir dos objetivos do método analítico proposto.

Diversos critérios para se realizar a validação de um método são discutidos na literatura (TEXT; VALIDATION; FRANCOITTE; GONZÁLEZ; McDOWALL; ZOOMEN; BRITO; ANVISA, 1994, 1996, 1996, 1999, 1999, 1999, 2001, 2003c). Os principais critérios são definidos a seguir:

- Especificidade/Seletividade: seletividade é a capacidade do método detectar o analito de interesse na presença de outros componentes da matriz. Especificidade é a habilidade de separação do analito de outro componente da amostra. A completa discriminação de um analito não é sempre possível, sendo nestes casos realizada uma combinação de dois ou mais procedimentos para alcançar o nível de discriminação desejado.

- Linearidade: é a capacidade de um método gerar resultados proporcionais à concentração do analito dentro de uma faixa analítica específica.

- Intervalo de trabalho: é a faixa do maior ao menor valor de concentração que possa ser determinado com precisão e exatidão usando a linearidade do método.

- Sensibilidade: é a capacidade de um método distinguir, com determinado nível de confiança, duas concentrações próximas. A sensibilidade é definida como o coeficiente angular da curva analítica.

- Exatidão: é a concordância entre o valor real do analito na amostra e o estimado pelo processo analítico.

- Precisão: é o parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas em uma mesma amostra. A precisão de um procedimento analítico é usualmente expressada como o desvio padrão ou coeficiente de variação de uma série de medidas. Precisão pode ser considerada em três níveis: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade.

Repetibilidade: expressa a precisão das mesmas condições de operação sob um pequeno espaço de tempo. Repetibilidade é também conhecida como precisão intra-ensaios.

Precisão intermediária: expressa as variações num mesmo laboratório, diferentes dias, diferentes analistas, diferentes equipamentos, entre outros.

Reprodutividade: expressa a precisão entre laboratórios, estudos colaborativos usualmente aplicados para padronização de metodologias.

- Limite de detecção: é a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas.

- Limite de quantificação: é a menor concentração do analito, em uma amostra que pode ser quantificada com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais estabelecidas.

- Robustez: é a medida da capacidade do método em permanecer inalterado sob pequenas, mas estudadas variações nos parâmetros do método e prover uma indicação da sua dependência durante o uso normal.

Entre os critérios descritos anteriormente, a exatidão e a precisão são os principais critérios considerados para o propósito da validação de um método analítico. Quatro procedimentos têm sido utilizados para o estudo da exatidão e precisão de um método, sendo baseados em:

- uso de material de referência certificado;
- comparação do método proposto com o de referência;
- uso de ensaios de recuperação na matriz;
- estudos colaborativos.

Os materiais de referência certificados, quando disponíveis, são os materiais de controle preferidos, pois eles são reconhecidos diretamente por padrões ou unidades internacionais. O procedimento consiste em analisar um número suficiente de materiais de referência e comparar os resultados com os valores certificados. Entretanto, existem limitações como seu elevado custo, pequenas quantidades que podem ser adquiridas e estreita faixa de cobertura de matrizes e analitos.

A eficiência de um método recém desenvolvido pode ser avaliada pela comparação de resultados obtidos por ele com os fornecidos por um método que se conhece a exatidão e a precisão, mas nem sempre se encontra um método de referência preexistente.

O uso de estudos colaborativos para controle metodológico de desvios ou tendências nos erros sistemáticos é um tópico muito importante. Este estudo implica na aceitação de um considerável número de laboratórios em empenhar-se no desenvolvimento do método, o que nem sempre é possível.

Estudos de recuperação utilizam amostras fortificadas com os analitos de interesse, sendo a adição executada na faixa apropriada do analito.

Alguns analitos quando incorporados naturalmente na matriz são quimicamente ligados aos constituintes da mesma, sendo assim, a simples adição na matriz não refletirá o que acontece na prática. É recomendável que o analito seja adicionado na matriz e então deixado em contato por algumas horas antes da aplicação do método analítico. Isso permite que a interação analito-matriz ocorra o mais naturalmente possível.

A concentração do analito adicionada em uma amostra controle corresponde ao nível de fortificação.

## 2. Revisão bibliográfica

O objetivo desta revisão bibliográfica é apresentar algumas das principais técnicas para análise de resíduos de pesticidas organoclorados e PCBs em composto de RSU, sendo demonstrado também alguns casos de monitoramento ambiental.

Os pesticidas organoclorados e PCBs por apresentarem elevada persistência, alta lipofilicidade e fácil dispersão no ambiente, podem contaminar água, ar, biota e solo.

Para a quantificação de resíduos destes contaminantes são necessárias algumas etapas importantes como a coleta e a amostragem do material, extração, clean-up e a determinação que é comumente realizada por cromatografia gasosa (GC) com detector de captura de elétrons (ECD) ou acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS). Neste último caso, GC-MS, é muito utilizado para a confirmação dos analitos, entretanto é menos sensível do que o ECD, principalmente quando é utilizado o modo de ionização por impacto eletrônico.

A tomada da amostra, ou amostragem, é a primeira etapa no estabelecimento de um método analítico. O objetivo é isolar uma pequena quantidade de amostra que seja representativa de uma vasta população, isto é, que contenha as características básicas aplicáveis a todas as outras espécies daquela população. É necessária extrema cautela nesta etapa do método, pois a escolha de uma amostra inadequada ou contaminada irá introduzir erros os quais irão acumular-se ao longo da análise (LANÇAS, 1993).

A técnica mais utilizada para extração de pesticidas organoclorados e PCBs de solo e sedimento é a que utiliza Soxhlet. Embora esse procedimento promova uma extração exaustiva dos analitos da matriz, apresenta algumas desvantagens como o elevado tempo gasto na extração (24 horas em alguns procedimentos), grande consumo de solvente (cerca de 250mL) o que resulta em uma longa etapa de pré-concentração e a perda de compostos semivoláteis. Esse procedimento também utiliza grande volume de água no condensador.

Procedimentos de extração utilizando agitação, ultra-som, energia de microondas, extração com fluido supercrítico (SFE) e micro-extração em fase sólida (SPME) têm sido aplicados, sendo que cada técnica apresenta suas vantagens e desvantagens.

A extração com solvente por ultra-som promove maior eficiência no contato entre a matriz e o solvente extrator, resultando em alguns casos maior recuperação dos analitos (CASTRO, 2001).

Grossi (1998) avaliou o nível de dioxina, furanos, bifenilas policloradas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em compostos de diferentes graus de maturação provenientes de 21 resíduos sólidos municipais de dez Estados brasileiros, sendo amostras provenientes de usinas de quatro cidades de São Paulo, três cidades do Rio de Janeiro, duas usinas de Brasília e uma cidade dos Estados de Minas Gerais, Rio Grande do Sul, Espírito Santo, Alagoas, Paraíba, Rio Grande do Norte e Amazonas. O método utilizado envolveu a extração por Soxhlet de 50 a 100g da amostra (< 0,5mm), com 100mL de tolueno por 24 horas; concentração do extrato a 5mL; *clean-up* em coluna mista (SiO<sub>2</sub>/ SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AgNO<sub>3</sub>), sendo n-hexano o eluente; seguido de outro *clean-up* em coluna Bio-Beads S-X<sub>3</sub> (eluente: n-hexano:diclorometano 98:2) e determinação por GC-ECD. O estudo mostrou que a concentração desses contaminantes nos compostos brasileiros está abaixo do nível definido pela Alemanha, sendo a concentração obtida para a soma dos seis PCBs estudados, três vezes menor do que o valor estipulado. Os valores limites para esses poluentes no composto (legislação alemã - Land of Baden-Württemberg, 1992) são: 0,2mg/kg para a soma dos PCBs 28, 52, 101, 138, 153, 180 e 0,033mg/kg para cada congênere individual, 17ng I-TEQ/kg para PCDD/F e 1000µg/kg para a soma de 16 HPA – EPA (Environmental Protection Agency).

Utilizando extração por ultra-som, Lazzari (1999) avaliou a concentração de 16 congêneres de PCBs e 22 HPAs durante o processo de compostagem em Padova, Itália. O

composto (2g) foi submetido à extração três vezes com 30mL da mistura n-hexano:diclorometano, 4:1 (v:v) por 2 horas. O extrato após ser concentrado a 1-1,5mL foi submetido a um procedimento de *clean-up* empregando uma multi-coluna de separação (sílica gel, alumina neutra e florissil). A eluição foi realizada com 30mL de n-hexano (alcanos), 70mL (PCBs e alguns pesticidas organoclorados) e 75mL de n-hexano:diclorometano, 3:2 (v:v) (HPAs e outros pesticidas organoclorados). Para a eliminação de enxofre foi utilizado mercúrio metálico. A quantificação dos compostos estudados foi realizada por GC-ECD e GC-MS. Durante o processo de compostagem foi verificado que a degradação de PCBs não é significativa, sendo que ocorre concentração desses contaminantes devido à diminuição do conteúdo do material inicial a ser compostado.

Energia de microondas e GC-ECD foram utilizadas em um procedimento desenvolvido por Losier (2001) para determinar 5 congêneres de PCBs (PCB nº 21,24,26,49,153) e 5 pesticidas organoclorados (p,p'-DDD, p,p'-DDE, p,p'-DDT, endrin e mirex). O método foi desenvolvido utilizando amostras de compostos produzidos a partir de 5 classes de resíduos sólidos do Canadá, entre eles os resíduos sólidos urbanos. A amostra (5g) e a mistura de solvente (hexano:acetona, 1:1) foram submetidos à extração por 1 min a 600 W de potência e 0 W por 2 minutos (tempo de espera). Os dois passos foram repetidos por mais 5 vezes para atingir 15 minutos de extração. O *clean-up* do extrato foi efetuado com florissil e eluição com a mistura éter etílico:éter dietílico, 85:15 (v:v). Valores de recuperação e desvio padrão variaram entre 91-105% e 4-8% respectivamente.

O uso da extração por fluido supercrítico (SFE) para a determinação de contaminantes organoclorados em diversas matrizes é uma boa alternativa. Embora ofereça a possibilidade de eliminação das etapas de concentração e de purificação dos extratos obtidos, a otimização das condições de operação é ainda considerada um passo crítico no desenvolvimento do método de extração por SFE para análises de rotina e amostras reais (SANTOS, 1998).

McGowin (2001) utilizou extração estática com água subcrítica (água quente sob pressão suficiente para mantê-la no estado líquido) e extração em fase sólida (SPE) para analisar 16 HPAs e 6 pesticidas (ametrina, atrazina, propazina, carbaril, clorpirifos e trifluralina) em três amostras de compostos de RSU de Dayton, OH (USA). A amostra de composto (0,5g) foi colocada em uma célula extratora contendo 1,5mL de água. A extração foi realizada por 20 minutos a 110°C para os pesticidas e 150°C para HPAs. Após *clean-up* (cartucho C18, eluição com acetonitrila) e concentração do extrato, os analitos foram determinados por GC-MS e HPLC-UV. Nas amostras de composto analisadas não foi identificada a presença dos pesticidas estudados.

Um outro procedimento de extração é a micro-extração em fase sólida (SPME) que requer muitas etapas até a otimização final. A otimização requer seleção da fibra, avaliação do efeito da temperatura, do tempo de adsorção, do efeito matriz, da adição de diferentes solventes entre outros fatores. Algumas referências são encontradas estudando solo. Muitas das aplicações são baseadas na preparação de uma mistura em solo com água destilada e subsequente imersão da fibra polimérica nessa mistura. Uma etapa importante para o desenvolvimento do método é o efeito negativo da matriz do solo sobre a eficiência da extração e sobre a resolução cromatográfica (BELTRAN, 2000). Embora as aplicações sejam baseadas na imersão direta da fibra na amostra extratora, alguns autores têm desenvolvido procedimentos com SPME que permitam a determinação quantitativa de pesticidas em amostras de solo por técnica headspace (HS), não ocorrendo contato da fibra com a amostra (DOONG, 2001). Não há trabalhos que determinam pesticidas organoclorados em amostras de composto por SPME.

Embora as extrações utilizando microondas, fluido supercrítico e micro-extração em fase sólida apresentem vantagens como o baixo tempo de análise e a redução do volume de

solvente utilizado nas técnicas convencionais como agitação e Soxhlet, elas apresentam limitações quanto ao custo dos equipamentos.

Apesar do uso de pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas ter sido restringido há um período considerável de tempo em muitos países, os resíduos continuam tendo um significativo impacto em vários ecossistemas (KIM, 2001). Por isso, amostras de diferentes matrizes, assim como água, solo, sedimento, ar, materiais vegetais e fluidos biológicos têm sido analisadas com a finalidade de se obter informações qualitativas e quantitativas quanto à presença desses contaminantes (DOONG, 2001).

### **3. Justificativa e objetivos do trabalho**

Considerando o número reduzido de trabalhos que analisam poluentes orgânicos em composto de RSU e a necessidade de novos parâmetros que avaliem a sua qualidade, este trabalho tem como objetivos principais:

- desenvolver um procedimento simples e rápido para a determinação de resíduos de pesticidas organoclorados e PCBs nesta matriz e,
- aplicar este método a algumas amostras de composto provenientes de diferentes usinas de compostagem do Estado de São Paulo.

## 4. Materiais e métodos

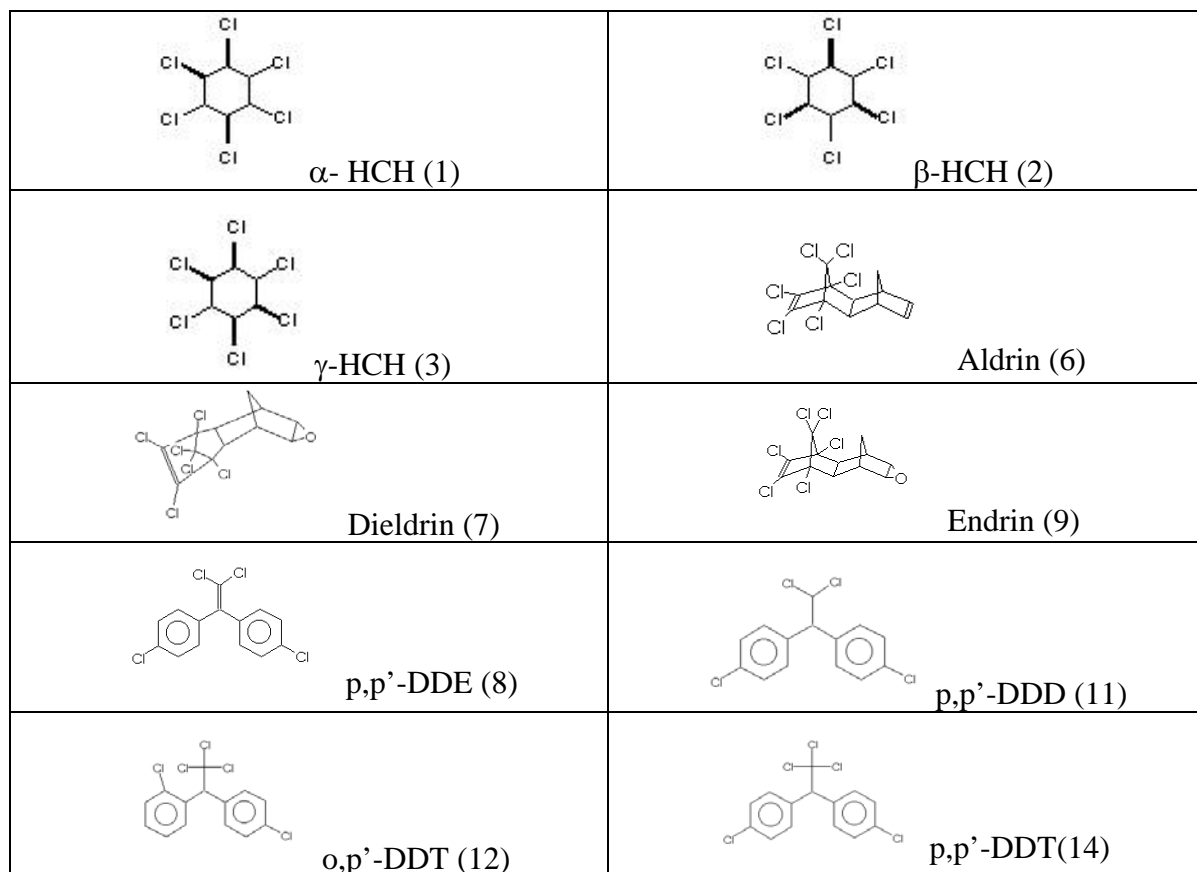
### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Reagentes, solventes e padrões dos contaminantes orgânicos

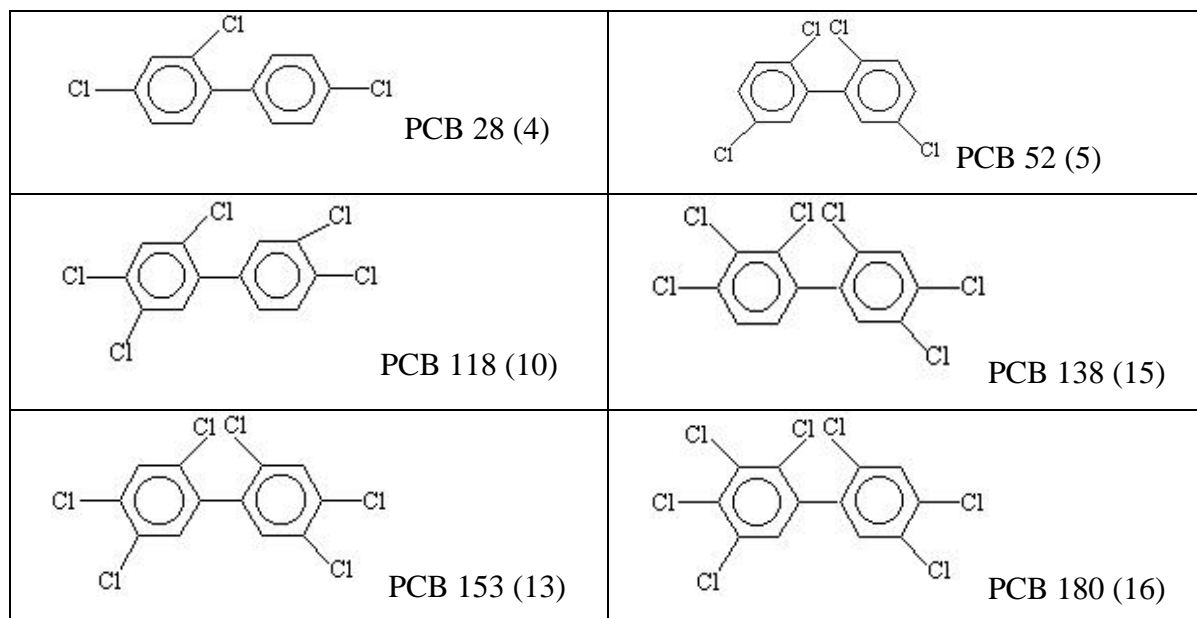
As soluções dos padrões de organoclorados utilizadas foram adquiridas do laboratório Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Alemanha).

A mistura de padrões das bifenilas policloradas (PCB Mix 3 - L20030300CY - 10µg/mL de cada componente em cicloexano) continha os congêneres n.º 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180 e a mistura dos pesticidas organoclorados (Pesticide Mix 14 - 10µg/mL de cada componente em cicloexano - L18001400CY) os pesticidas:  $\alpha$ ,  $\beta$ -, e  $\gamma$ -HCH, aldrin, dieldrin, endrin, heptacloro, heptacloro epóxido,  $\alpha$ -,  $\beta$ -endosulfan, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE, metoxicloro e hexaclorobenzeno.

Dez pesticidas presentes na mistura dos padrões foram estudados. As fórmulas estruturais dos contaminantes de interesse estão apresentadas nas Figuras 2 e 3.



**Figura 2.** Fórmulas estruturais dos pesticidas estudados.



**Figura 3.** Fórmulas estruturais dos congêneres das bifenilas policloradas estudados.

Os solventes utilizados foram: n-hexano (grau resíduo, Mallinckrodt), diclorometano (nanograde, Mallinckrodt) e isooctano (nanograde, Mallinckrodt). Os reagentes químicos utilizados foram: ácido clorídrico (Mallinckrodt), alumina neutra (70-230 mesh ASTM, Merck), sulfato de sódio anidro (grau analítico, Merck), celite (p.a., Reagen) e cobre em pó (p.a., Vetec).

#### 4.1.2 Vidraria e equipamentos

Vidraria comum de laboratório foi utilizada, além de coluna de vidro (350mm de comprimento e 10mm de diâmetro interno) com reservatório na extremidade superior e torneira de teflon, e um balão modificado (capacidade de 100mL) com dois estágios na extremidade inferior, calibrados para 5,0 e 1,0mL respectivamente.

Os equipamentos utilizados foram:

- Cromatógrafo a gás Varian, modelo 3300, equipado com detector de captura de elétrons (ECD), coluna capilar de sílica fundida ZB-5 (Zebron), 30 metros de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno, 0,25 $\mu$ m de espessura do filme recoberta com fase (5% fenil polisiloxano), injetor *split/splitless* (modelo 1078) e integrador Varian, modelo 4290;
- Equipamento Varian saturn 2000 GC/MS/MS, cromatógrafo a gás modelo CP 3800, equipado com espectrômetro de massas íon trap, amostrador automático Varian modelo CP 8200, coluna capilar de sílica fundida CP-Sil 8CB low bleed (MS Chrompack/Varian), 30 metros de comprimento, 0,25 $\mu$ m de espessura do filme (5% fenil polisiloxano), injetor *split/splitless*;
- Evaporador rotatório Büchi, modelo R-114;
- Ultra-som Branson, modelo 3210;
- Mesa agitadora de garras Thermolyne, modelo Maxi-MixIII – Type 65800.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Condições cromatográficas

As melhores condições operacionais otimizadas foram:

#### GC-ECD

- coluna capilar de sílica fundida ZB-5;
- temperatura do injetor: 240°C;
- temperatura do detector: 320°;
- temperatura da coluna: 140° por 1 minuto – 2°C/min até 235°C, 10°C/min até 290°C por 5 minutos;
- volume de injeção: 1µL;
- modo de injeção: *splitless*
- vazão do gás de arraste (detector + coluna): 37,4mL/min
- pressão do gás de arraste (Nitrogênio) na coluna: 18psi

#### GC-MS

- Ion-trap
- Ionização por impacto eletrônico (70 eV)
- voltagem da eletro multiplicadora: 1800V
- temperatura do trap: 180°C;
- temperatura do manifold: 50°C
- temperatura da linha de transferência: 200°C
- corrente de emissão: 15µA
- scan-time: 1s/scan
- scanned-mass range: 38-420 m/z
- coluna capilar de sílica fundida CP-Sil 8CB;
- temperatura do injetor: 250°C;

- temperatura da coluna: 100° – 10°C/min até 200°C por 8 min, 10°C/min até 260°C por 1 minuto, 30°C/min até 300°C por 13,67 min;
- volume de injeção: 1µL;
- modo de injeção: *splitless* até 0,75 min, *split* de 5
- vazão do gás de arraste (Hélio): 1mL/min

#### **4.2.2 Limpeza da vidraria**

O material utilizado foi imerso em solução de Extran 20% (MA-01-alcálico, Merck) e após aproximadamente 24 horas foi enxaguado em água corrente. A secagem da vidraria e de outros materiais foi realizada em estufa à temperatura de aproximadamente 130°C, sendo o material volumétrico seco à temperatura ambiente.

#### **4.2.3 Purificação da lã de vidro**

A lã de vidro, utilizada como suporte para a alumina na coluna cromatográfica de adsorção, foi purificada utilizando extração por Soxhlet com n-hexano por 12 horas sendo o solvente trocado a cada 4 horas. Após secagem à temperatura ambiente, a lã de vidro foi armazenada em frasco de vidro âmbar.

#### **4.2.4 Tratamento da alumina**

Alumina neutra, utilizada como adsorvente, foi ativada em mufla a 600°C por 4 horas. Ao atingir 200°C a alumina foi colocada em um dessecador até que atingisse a temperatura ambiente, sendo em seguida desativada a 4,6% em peso com água deionizada. Após a desativação a alumina foi armazenada em frasco de vidro fechado e mantida em repouso por 24 horas em dessecador. Somente após esse período a alumina foi utilizada e manteve-se adequada para uso durante 4 dias (RIBEIRO, 1991).

#### 4.2.5 Ativação do cobre

O cobre em pó, utilizado na eliminação de compostos de enxofre presentes no extrato da amostra, foi ativado em ultra-som com HCl concentrado, por um período de 30 minutos, sendo o ácido trocado a cada 10 minutos. Lavagens sucessivas foram realizadas com água deionizada até pH neutro. Após lavagem com acetona, o cobre foi mantido em n-hexano até a sua utilização. O cobre foi utilizado até 2 dias desde a sua ativação (VÉLEZ, 1999).

#### 4.2.6 Obtenção e armazenamento das amostras do composto

As amostras dos compostos utilizadas neste trabalho foram coletadas em três usinas de compostagem do Estado de São Paulo: Vila Leopoldina-SP (sistema Dano), Araras e Araraquara (Sistema Sanecom).

As amostras dos compostos, já maturados (Araras, Araraquara e Vila Leopoldina), e pré-composto (Vila Leopoldina) foram coletas (~5kg) prontas para comercialização. Para que o mesmo atingisse a temperatura ambiente, manteve-se o composto espalhado em uma bandeja, revestida com papel alumínio. As amostras secas, aproximadamente 3kg, foram peneiradas (malha 2mm), homogeneizadas e submetidas a quarteamento até atingir cerca de 200g. As amostras foram mantidas em frascos de vidro com tampa de rosca, vedadas com *parafilm*, em freezer (-18°C) até o seu preparo para análise.

#### 4.2.7 Determinação da matéria orgânica do composto

O teor de matéria orgânica das amostras de composto de RSU foi determinado por calcinação. O método baseia-se na destruição da matéria orgânica por ignição em mufla, sendo calculado como a diferença de peso antes e depois da queima. A amostra seca, pesada em cadinho de porcelana (tarado), foi calcinada em mufla a 550°C por 4 horas. A amostra foi

colocada em um dessecador até que atingisse a temperatura ambiente, sendo os resíduos pesados em seguida (KIEHL, 1985). O procedimento foi realizado em triplicata.

O cálculo do teor de matéria orgânica foi realizado da seguinte maneira:

$$\text{Teor de matéria orgânica} = 100 \cdot \frac{(C_c - C_v)}{(C_t - C_v)}$$

Onde:  $C_v$  – peso da cápsula vazia

$C_t$  – peso da cápsula com amostra seca

$C_c$  – peso da cápsula após calcinação

#### 4.2.8 Preparação das soluções dos padrões

As soluções dos padrões (pesticidas e PCBs) foram preparadas em isooctano. Soluções de concentração intermediárias (10, 50, 100, 250 e 1000ng/mL) foram preparadas por diluição das soluções estoque (10mg/L). A partir das soluções intermediárias foram preparadas soluções de padrões mistas contendo os pesticidas ( $\alpha$ -,  $\beta$ - e  $\gamma$ -HCH, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE, aldrin, endrin, dieldrin e outros pesticidas que não foram selecionados para este estudo, mas que estavam presentes na solução adquirida), bifenilas policloradas (PCBs n.º 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180).

As soluções intermediárias foram utilizadas na fortificação das amostras do composto e as soluções de padrões mistas (contendo todos os contaminantes estudados) foram utilizadas nas análises cromatográficas.

As soluções dos padrões foram vedadas com *parafilm* e mantidas em freezer (-18°C).

#### 4.2.9 Determinação da linearidade de resposta do detector (ECD)

A região linear de resposta do detector foi determinada por injeções no GC-ECD, com condições operacionais já otimizadas. Soluções de padrões mistas (pesticidas e PCBs) com

concentrações entre 0,5 e 30ng/mL foram injetadas no mínimo duas vezes. Quando os resultados (tempo de retenção e resposta, expresso em área do pico cromatográfico) de uma solução diferiram mais de 10%, uma nova injeção foi realizada. Gráficos foram construídos para cada contaminante orgânico estudado, relacionando-se os valores de concentração das soluções no eixo das abcissas com a área do pico cromatográfico (sinal do ECD) dividida pela respectiva concentração daquela área, no eixo das ordenadas.

#### **4.2.10 Determinação do limite de detecção e quantificação do equipamento (GC-ECD)**

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do instrumento para cada contaminante estudado foram determinados seguindo método recomendado pela IUPAC (CURRIE, 1999),

$$LD = 3 \times Sd/b$$

$$LQ = 3 \times LD$$

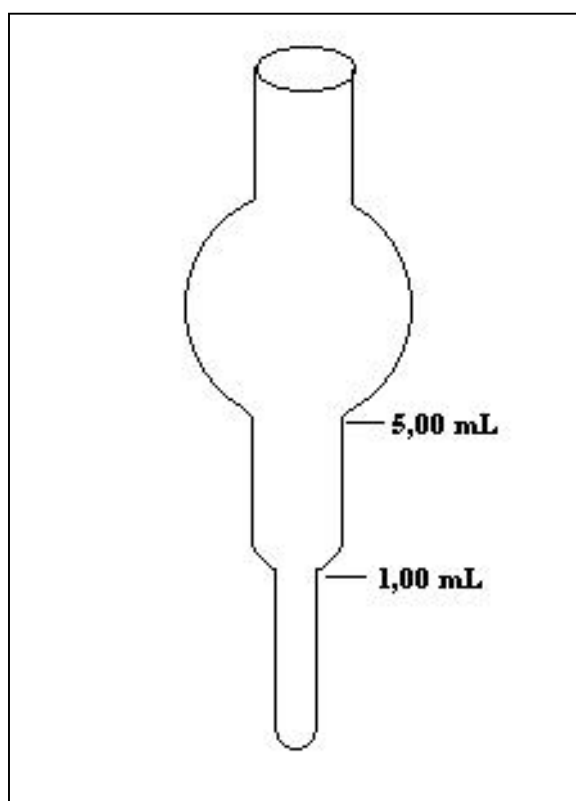
sendo “b” o coeficiente angular da curva analítica de cada analito estudado e “Sd” o desvio padrão da curva analítica.

#### **4.2.11 Método Proposto: Determinação de resíduos de pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas em composto de resíduos sólidos urbanos**

Uma coluna de vidro cromatográfica (350mm de comprimento e 10mm de diâmetro interno) foi empacotada com uma pequena quantidade de lã de vidro, n-hexano a uma altura de aproximadamente 30mm, 2,0g de alumina desativada a 4,6% e uma mistura de 1g de composto (amostra testemunha) e 1g de celite. A eluição foi realizada com 40mL da mistura de n-hexano:diclorometano (7:3) a 2mL/min. O eluato foi coletado em um balão de 100mL modificado (Figura 4) e concentrado a aproximadamente 5mL no rota-evaporador (25°C). Nesse balão adicionou-se aproximadamente 5mL de n-hexano, para garantir a total

eliminação do diclorometano. Uma nova concentração foi realizada a aproximadamente 1mL. O extrato foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 5,00mL de capacidade, sendo o volume completado com isooctano. Em 1mL desse extrato adicionou-se 2,5g de cobre em pó ativado mantendo por 15 horas à temperatura ambiente. Após esse período, o extrato foi filtrado em lã de vidro e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e mantido em freezer ( $-18^\circ\text{C}$ ).

O mesmo procedimento descrito acima foi realizado sem adicionar a amostra do composto, sendo este o branco do método.



**Figura 4.** Balão modificado utilizado (100mL)

#### 4.2.12 Avaliação do método Proposto

Em análise de resíduos de pesticidas a validação do método analítico proposto ocorre, usualmente, por meio de ensaios de recuperação, uma vez que esse procedimento gera todas as informações necessárias para a avaliação do procedimento analítico (AMARANTE JR, 2001). A exatidão é a concordância entre o valor real do analito na amostra e o estimado pelo

processo analítico e a precisão é o parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas em uma mesma amostra (BRITO, 2002).

#### **4.2.12.1 Fortificação das amostras**

A fortificação das amostras do composto (0,05mg/kg) foi realizada adicionando-se 1,00mL (gota a gota) da solução dos padrões (250ng/mL) a 5,00g do composto pesado em uma placa de Petri. O tempo de contato entre os padrões e a amostra foi de cinco e doze horas.

#### **4.2.12.2 Estudo de recuperação**

O estudo de recuperação foi realizado aplicando-se o método proposto (item 2.2.11) em amostras fortificadas (nível de fortificação igual a 0,05mg/kg, item 2.2.12.1) e não fortificadas (amostra controle).

Este estudo foi realizado para amostra do composto fortificada com pesticidas, em seguida com PCBs e posteriormente com pesticidas e PCBs juntos. Foram realizadas quatro análises para as amostras fortificadas. A exatidão e a precisão dos resultados foram determinadas utilizando valores da porcentagem de recuperação e do coeficiente de variação.

#### **4.2.13 Identificação dos contaminantes estudados: GC-MS**

Como o espectrômetro de massas (operando com ionização por impacto eletrônico) é menos sensível do que o detector de captura de elétrons, foi necessário uma alteração no método proposto para confirmar a presença dos contaminantes estudados nas amostras analisadas, obtendo assim uma análise qualitativa.

#### Método modificado

O procedimento proposto (item 4.2.12) foi realizado, alterando a última etapa de concentração. Após concentrar o volume do extrato até 1mL, o mesmo foi transferido quantitativamente para um frasco contendo cobre em pó ativado ao invés de ser diluído a 5mL como proposto. Após 15 horas, o extrato foi filtrado em lã de vidro e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e concentrado até securo sob fluxo brando de nitrogênio. O volume foi retomado com adição de 0,5mL de isooctano e analisado utilizando GC-MS.

Esse procedimento modificado foi realizado em duplicata para a determinação dos contaminantes estudados nas amostras de composto coletadas em três usinas de compostagem do Estado de São Paulo.

#### **4.2.14 Análise cromatográfica**

##### GC-ECD

Os contaminantes de interesse presentes nas soluções mistas dos pesticidas e PCBs e nas amostras (estudo de recuperação) foram identificados segundo os respectivos tempos de retenção. A identificação dos pesticidas na mistura foi realizada por injeções de solução de cada padrão individual dos pesticidas, disponíveis no laboratório de pesticidas do Departamento de Química Orgânica – Instituto de Química – Unesp – Araraquara. Esta identificação foi necessária tendo em vista que o certificado fornecido para a mistura dos padrões adquiridos utilizava GC-MS.

A identificação dos congêneres das bifenilas policloradas na mistura adquirida foi realizada comparando-se a ordem de eluição dos mesmos com o cromatograma da mistura encaminhado com o certificado.

A quantificação dos pesticidas e dos PCBs foi realizada empregando o método do padrão externo.

Curvas analíticas (área analito versus concentração analito) foram construídas separadamente para cada contaminante de interesse presente na mistura, respeitando a linearidade da resposta do detector.

As injeções dos extratos da amostra controle e da amostra fortificada foram intercaladas com injeções das soluções dos padrões e de solvente (isooctano).

## GC-MS

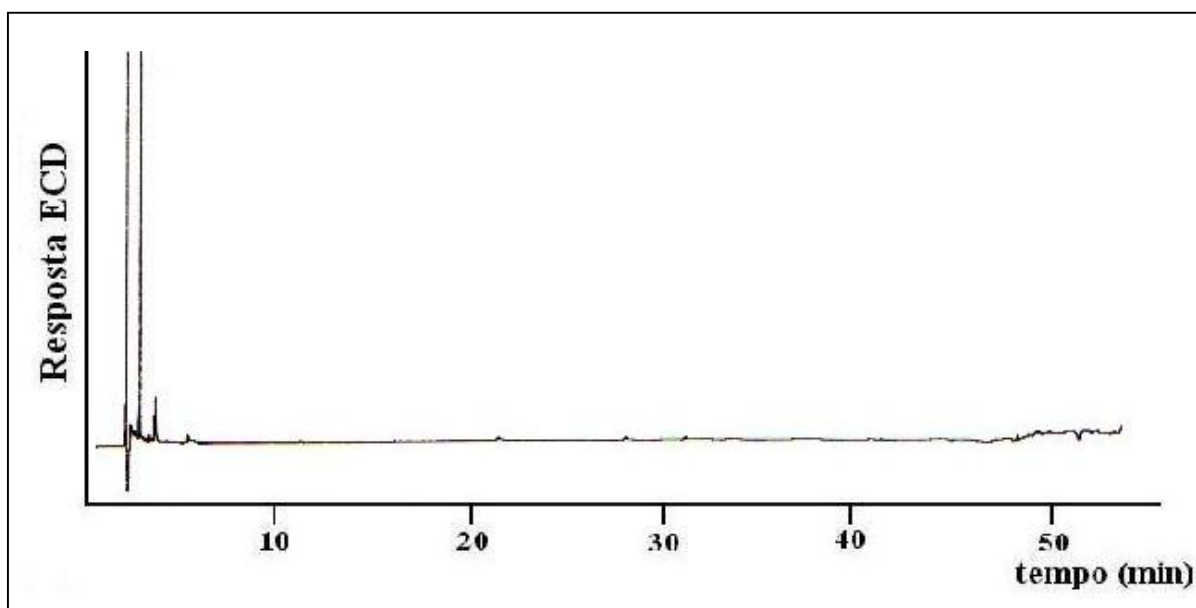
Os contaminantes de interesse estudados presentes nas amostras de composto de RSU analisadas foram identificados por comparação com os tempos de retenção e fragmentos ( $m/z$ ) específicos para cada analito com a mistura dos padrões. Os extratos das amostras analisadas foram injetados em duplicata.

## 5. Resultados e discussão

Todos os cromatogramas (GC-ECD) apresentados foram obtidos utilizando atenuação do integrador igual a 64.

### 5.1 Limpeza da vidraria

O cromatograma a seguir (Figura 5) mostra que o procedimento de lavagem da vidraria está adequado, uma vez que não apresenta picos interferentes nos mesmos tempos de retenção dos contaminantes.



**Figura 5.** Cromatograma (GC-ECD, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) referente à limpeza da vidraria.

### 5.2 Matéria orgânica do composto

A Tabela 1 apresenta os teores de matéria orgânica, obtidos por calcinação, das amostras analisadas.

**Tabela 1.** Teor de matéria orgânica das amostras dos compostos analisadas.

Usinas	Araras	Araraquara	Vila-Leopoldina	
	composto*	composto*	pré-composto*	composto*
<b>MO (%), (DP)</b>	30 (2)	16 (2)	63 (1)	72 (1)

\* média de 3 repetições; MO – matéria orgânica; DP – desvio padrão

É importante ressaltar que um bom nível de matéria orgânica para o composto deve ser no mínimo igual à metade do seu peso (KIEHL, 1998). Sendo assim, as amostras de composto provenientes das usinas de Araras e Araraquara apresentam baixo nível de matéria orgânica.

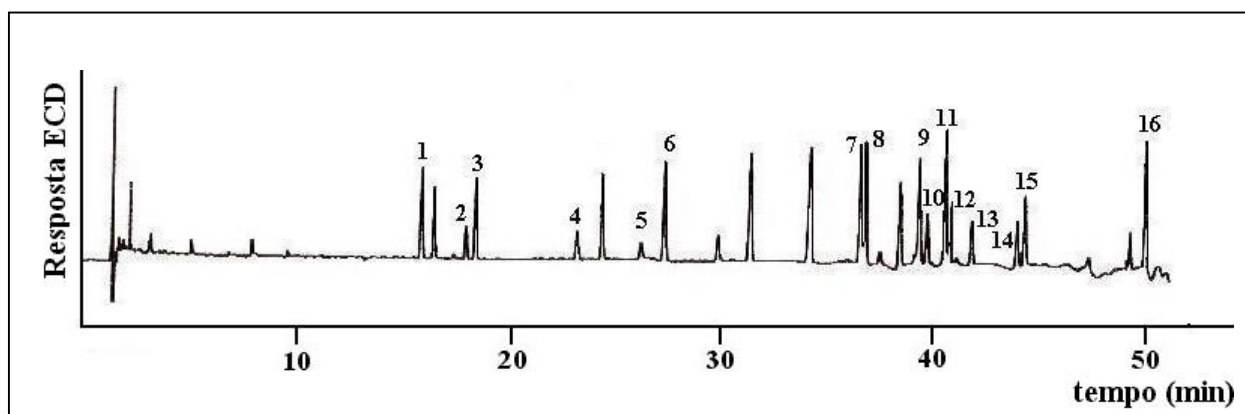
### 5.3 Condições cromatográficas

A otimização das condições cromatográficas de análise foi baseada em trabalhos da literatura que apresentam estudos com alguns dos contaminantes escolhidos para este estudo GC-ECD (JAYARAMAN; YOGUI, 2001, 2002) e GC-MS (BERSET; CASTRO; FRÍAS, 1999, 2001, 2001).

#### GC-ECD

Inicialmente as condições do GC-ECD foram otimizadas utilizando uma solução mista de padrões dos pesticidas organoclorados (20ng/mL). Após a obtenção de boa resolução cromatográfica para os pesticidas, uma solução mista dos padrões de pesticidas e PCBs, ambos 20ng/mL, foi injetada nas mesmas condições já otimizadas. Verificou-se a coeluição do pesticida  $\alpha$ -endosulfan e do PCB 101, mas a separação dos mesmos não foi possível.

A Figura 6 apresenta o cromatograma dos pesticidas e bifenilas policloradas obtido sob as condições descritas no item 4.2.1. Somente os picos dos contaminantes de interesse foram identificados.



**Figura 6.** Cromatograma (GC-ECD, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) dos pesticidas, PCBs (10ng/mL cada):  $\alpha$ -HCH (1),  $\beta$ -HCH (2),  $\gamma$ -HCH (3), PCB 28 (4), PCB 52 (5), aldrin (6), dieldrin (7), p,p'-DDE (8), endrin (9), PCB 118 (10), p,p'-DDD (11), o,p'-DDT (12), PCB 153 (13), p,p'-DDT (14), PCB 138 (15) e PCB 180 (16).

A Tabela 2 apresenta os tempos de retenção dos contaminantes estudados obtidos por GC-ECD. Os valores de tempos de retenção apresentados são médias de dez injeções da mistura contendo pesticidas e PCBs.

**Tabela 2.** Tempos de retenção e desvio padrão dos contaminantes orgânicos estudados.

Contaminantes			Contaminantes		
	$t_R$ (min)	DP		$t_R$ (min)	DP
$\alpha$ -HCH	16,34	0,04	Endrin	39,68	0,01
$\beta$ -HCH	18,43	0,02	PCB 118	40,06	0,01
$\gamma$ -HCH	18,88	0,01	p,p'-DDD	40,88	0,01
PCB 28	23,60	0,02	o,p'-DDT	41,13	0,02
PCB 52	26,63	0,01	PCB 153	42,16	0,02
Aldrin	27,71	0,01	p,p'-DDT	44,27	0,02
Dieldrin	36,88	0,01	PCB 138	44,62	0,02
P,p'-DDE	37,14	0,03	PCB 180	50,36	0,02

$t_R$ : tempo de retenção; DP: desvio padrão

Os valores de desvio padrão demonstram que os tempos de retenção foram repetitivos, expressando assim a precisão (repetibilidade) das injeções nas mesmas condições de operação sob um pequeno espaço de tempo.

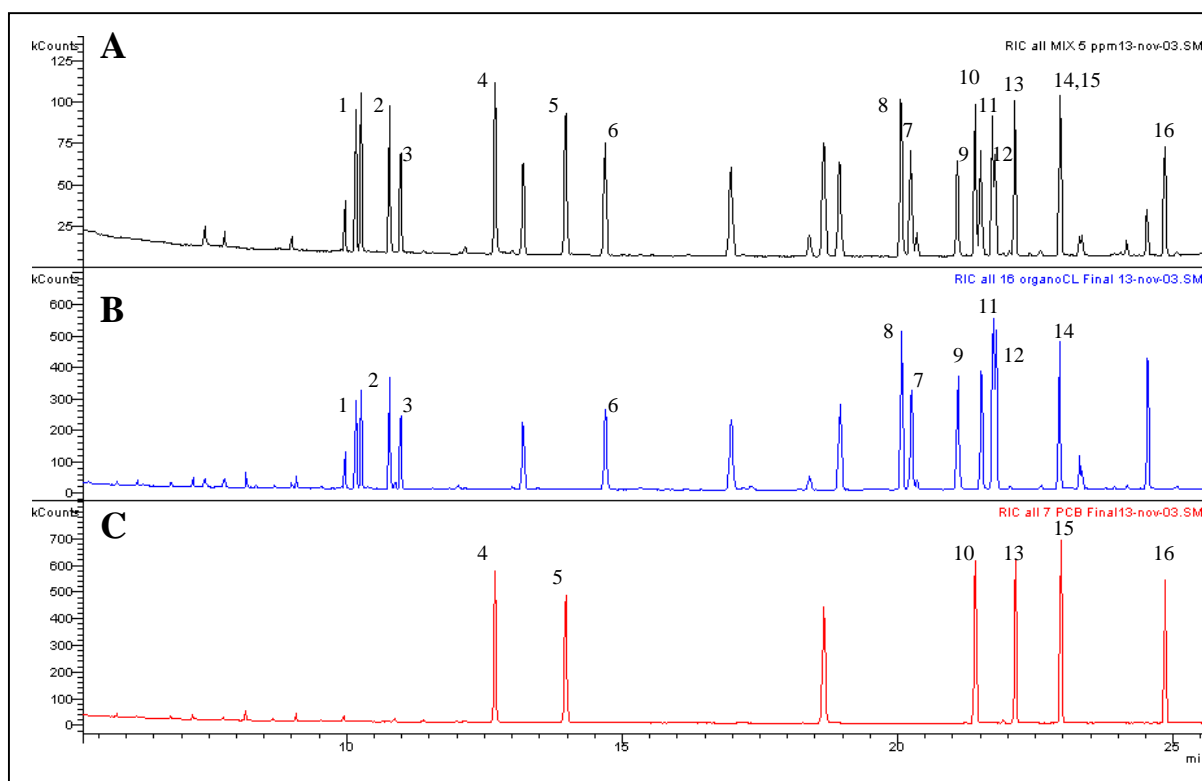
O modo de injeção utilizado desde o início do trabalho foi o *splitless*. Nesse modo, a válvula *split* permanece fechada durante o período de injeção, resultando maior sensibilidade do que no modo *split*, pois maior quantidade dos analitos entra na coluna. Entretanto se a amostra for constituída de muitas substâncias, algumas poderão permanecer ligadas na fase estacionária da coluna (FOWLIS, 1995).

O modo de injeção *splitless/split* resultou em menor resposta dos analitos que apresentam os maiores valores de tempo de retenção. A alteração do modo *splitless* para *splitless/split* não possibilitaria a determinação dos contaminantes no nível desejado, portanto manteve-se o modo de injeção *splitless*.

## GC-MS

As condições cromatográficas do GC-MS foram otimizadas utilizando as misturas dos pesticidas (10 mg/L) e PCBs (10 mg/L) em separado e juntos (5 mg/L).

A Figura 7 apresenta os cromatogramas (GC-MS) das misturas dos padrões dos pesticidas e PCBs.



**Figura 7.** Cromatogramas (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) (A) mistura dos padrões de pesticidas e PCBs (5mg/L) [ $\alpha$ -HCH (1),  $\beta$ -HCH (2),  $\gamma$ -HCH (3), PCB 28 (4), PCB 52 (5), aldrin (6), dieldrin (7), p,p'-DDE (8), endrin (9), PCB 118 (10), p,p'-DDD (11), o,p'-DDT (12), PCB 153 (13), p,p'-DDT (14), PCB 138 (15) e PCB 180 (16)]; (B) mistura dos padrões dos pesticidas (10 $\mu$ g/L); (C) mistura dos padrões dos PCBs (10 $\mu$ g/L).

Embora os contaminantes p,p'-DDT (14) e PCB-138 (15) tenham coeluído (Figura 7), os mesmos podem ser identificados utilizando-se os respectivos espectros de massas.

Os espectros de massas de todos os contaminantes estudados estão apresentados no Anexo IV.

#### 5.4 Linearidade da resposta do detector (ECD)

Linearidade é a região no sistema de detecção no qual o sinal do detector é diretamente proporcional à concentração.

Para determinar a região linear do detector para cada um dos contaminantes estudados, construiu-se gráficos de área/concentração em função da concentração, conforme descrito no item 4.2.9.

Em estudo prévio, observou-se que o detector de captura de elétrons apresentava mais de uma região linear para alguns contaminantes estudados na faixa de trabalho de 0,5 a 100ng/mL.

Concentrações dos contaminantes entre 0,5 e 30ng/mL foram injetadas para confirmar a linearidade nesta faixa de trabalho. As concentrações, cujos fatores de resposta (área/concentração) apresentaram coeficiente de variação  $((\text{desvio padrão}/\text{média}) \cdot 100)$  até 11%, foram consideradas como pertencentes à mesma região linear da resposta do detector.

As figuras apresentadas no Anexo I mostram os gráficos da linearidade de resposta do detector para os pesticidas e PCBs estudados na faixa de trabalho (0,5 a 30ng/mL). Os pontos dentro dos círculos apresentam fatores de resposta considerados constantes, sendo portanto pertencentes a mesma região linear de resposta do detector de captura de elétrons.

A Tabela 3 apresenta as faixas de trabalho do detector de captura de elétrons para cada analito estudado.

**Tabela 3.** Faixa de trabalho (GC-ECD) para os contaminantes estudados.

Contaminantes		Contaminantes	
	Faixa de trabalho (ng/mL)		Faixa de trabalho (ng/mL)
$\alpha$ -HCH	1 - 30	Endrin	1 – 30
$\beta$ -HCH	2,5 - 30	PCB 118	1 – 30
$\gamma$ -HCH	1 – 30	p,p'-DDD	2,5 – 30
PCB 28	2,5 – 30	o,p'-DDT	1 – 30
PCB 52	2,5 – 30	PCB 153	1 – 30
Aldrin	0,5 – 30	p,p'-DDT	1 – 30
Dieldrin	0,5 – 30	PCB 138	1 – 30
P,p'-DDE	0,5 – 30	PCB 180	0,5 – 30

### 5.5 Obtenção das curvas analíticas (ECD)

As curvas analíticas (GC-ECD) foram construídas nos intervalos de trabalho descritos na Tabela 3.

A Tabela 4 apresenta as equações das retas das curvas analíticas,  $y = bx + a$ , e seus respectivos coeficientes de correlação ( $R^2$ ), obtidos utilizando o método do padrão externo.

As curvas analíticas estão apresentadas no Anexo II.

**Tabela 4.** Equações das curvas analíticas e coeficientes de correlação dos contaminantes estudados utilizando o método do padrão externo (GC-ECD).

Contaminantes			Contaminantes		
	Equação da reta	$R^2$		Equação da reta	$R^2$
$\alpha$ -HCH	$Y = 6672,6x - 1404,7$	0,9994	Endrin	$y = 9422,8x + 510$	0,9995
$\beta$ -HCH	$Y = 2352,3x + 898,5$	0,9996	PCB 118	$y = 4037x + 909,3$	0,9991
$\gamma$ -HCH	$y = 6549x - 940$	0,9994	p,p'-DDD	$y = 10451x - 2155$	0,9995
PCB 28	$Y = 2262,6x - 1053,5$	0,9996	o,p'-DDT	$y = 4796,7x - 39,03$	0,9992
PCB 52	$Y = 1260,7x - 596,1$	0,9997	PCB 153	$y = 3353,6x + 3011,7$	0,9992
Aldrin	$Y = 9011,7x - 632,3$	0,9991	p,p'-DDT	$y = 4278,9x + 2159,3$	0,999
Dieldrin	$y = 10048x - 2550,7$	0,9998	PCB 138	$y = 5270,1x + 1957,9$	0,9996
p,p'-DDE	$y = 10124x - 3746,7$	0,9996	PCB 180	$y = 7379,9x + 1165,5$	0,9996

Bons coeficientes de correlação foram obtidos para todos os contaminantes estudados.

Inicialmente a quantificação dos pesticidas organoclorados e dos PCBs seria realizada utilizando o método do padrão interno.

A padronização interna independe de pequenas mudanças em variáveis experimentais como temperatura da coluna, fluxo do gás de arraste, uso de seringa para injeção, enquanto

que o método do padrão externo requer o conhecimento exato dos volumes injetados. Um padrão interno não pode coeluir com os componentes da amostra (LANÇAS, 1993).

A escolha dos padrões internos (PI) PCB 209 e PCB 103 foi baseada na literatura (SCHUIZ; HAWTHORNE; WOLSKA, 1989, 1998, 2002). Esses congêneres foram pouco utilizados nas misturas comerciais contendo PCBs. Entretanto esses padrões internos (PCB 103 e 209) não foram utilizados, pois durante os estudos de recuperação utilizando o método proposto, observou-se que as suas áreas foram maior do que 20% quando comparada com o valor obtido injetando a solução contendo somente os padrões, o que sugere coeluição de algum componente presente na amostra.

### **5.6 Limite de detecção e quantificação do GC-ECD**

Limite de detecção é a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas. Limite de quantificação é a menor concentração do analito, em uma amostra que pode ser quantificado com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adotadas, dentro de um limite de confiança pré-determinado (em geral 95%) (CURRIE, 1999).

O procedimento para a determinação do limite de detecção ( $LD = (3 \times Sd)/b$ ) e do limite de quantificação ( $LQ = 3 \times LD$ ) foi descrito no item 4.2.10.

A Tabela 5 apresenta o limite de detecção e de quantificação do equipamento (GC-ECD) para os contaminantes estudados utilizando os dados das curvas analíticas obtidas pelo método do padrão externo.

**Tabela 5.** Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do equipamento (GC/ECD) para os contaminantes estudados.

Contaminantes			Contaminantes		
	LD (ng)	LQ (ng)		LD (ng)	LQ (ng)
$\alpha$ -HCH	1,16	3,47	Endrin	1,07	3,21
$\beta$ -HCH	0,99	2,97	PCB 118	1,49	4,48
$\gamma$ -HCH	1,25	3,75	p,p'-DDD	1,11	3,34
PCB 28	1,21	3,62	o,p'-DDT	1,36	4,09
PCB 52	0,93	2,78	PCB 153	1,39	4,17
Aldrin	1,45	4,34	p,p'-DDT	1,56	4,68
Dieldrin	0,62	1,86	PCB 138	0,97	2,92
P,p'-DDE	0,96	2,88	PCB 180	0,91	2,72

Os valores dos limites de detecção e quantificação do equipamento para os contaminantes estudados são úteis também para a escolha dos níveis de fortificação empregados nos estudos de recuperação.

### 5.7 Testes preliminares para análise dos contaminantes orgânicos estudados

Como apresentado na revisão bibliográfica (item 2), há um número reduzido de metodologias para a determinação de pesticidas organoclorados e PCBs em composto de RSU. Para iniciar este trabalho, um estudo sobre o comportamento da amostra foi realizado utilizando dispersão em fase sólida.

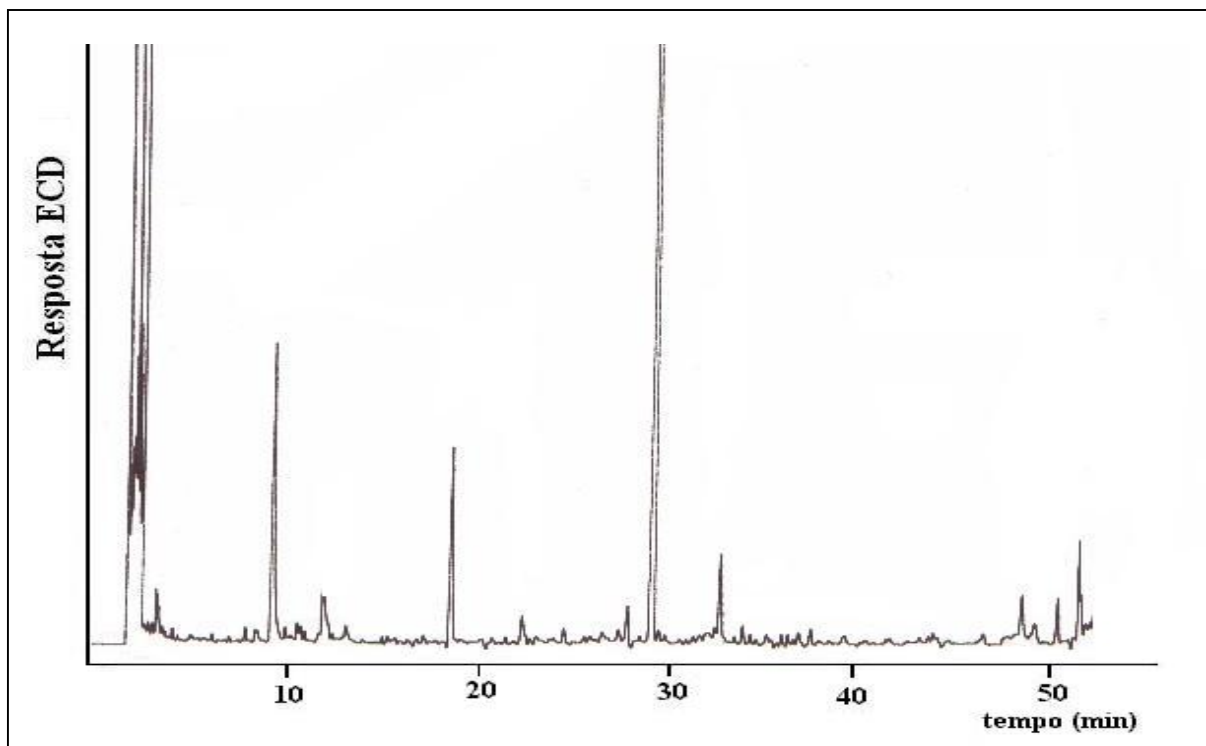
Os testes preliminares foram realizados em duplicata com a amostra coletada na usina de compostagem de Araraquara, considerada nesta etapa do trabalho, amostra controle.

Em uma primeira tentativa adicionou-se em um erlenmeyer 1,0g de celite, 2,0g de alumina 4,6% desativada, 1,0g do composto e 40 mL da mistura n-hexano:diclorometano (7:3)

e procedeu-se à extração por 30 min em mesa agitadora. A mistura foi filtrada em lã de vidro e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro. O extrato foi coletado em um balão modificado de 100mL (Figura 4) e concentrado a aproximadamente 5mL no rota-evaporador (25°C). Para garantir a eliminação do diclorometano, foi adicionado aproximadamente 5mL de n-hexano. Uma nova concentração foi realizada a aproximadamente 1mL. O extrato foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 5,00mL, sendo o volume completado com isooctano.

Essa primeira tentativa resultou em um cromatograma com muitos interferentes, picos com tempos de retenção muito próximos ou similares aos dos contaminantes de interesse.

A Figura 8 apresenta o cromatograma obtido a partir da extração por dispersão em fase sólida.

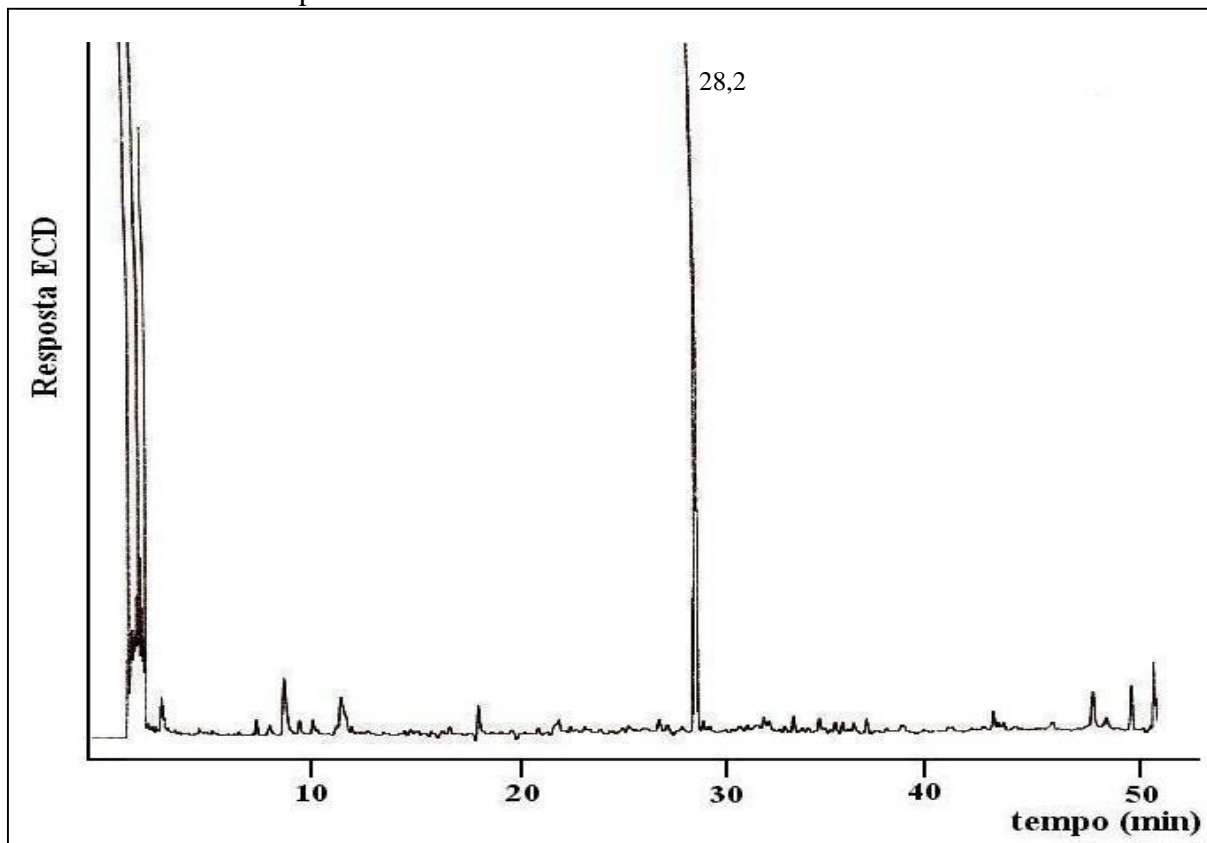


**Figura 8.** Cromatograma (GC-ECD, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) obtido após extração por dispersão em fase sólida.

Em uma segunda etapa o estabelecimento dos procedimentos de extração e purificação foi baseado em um método desenvolvido por Polese (1996) para a determinação de pesticidas organoclorados em solo. Nesta tentativa, a amostra foi submetida à extração e purificação do seu extrato utilizando alumina e celite.

O uso da coluna cromatográfica (Figura 9) resultou em um cromatograma mais adequado comparado ao obtido utilizando a extração por dispersão em fase sólida (Figura 8). A alumina e/ou celite utilizada na coluna podem ter retido com maior eficiência os interferentes presentes na matriz.

A Figura 9 apresenta o cromatograma obtido após a extração da amostra controle utilizando a coluna empacotada com alumina e celite.



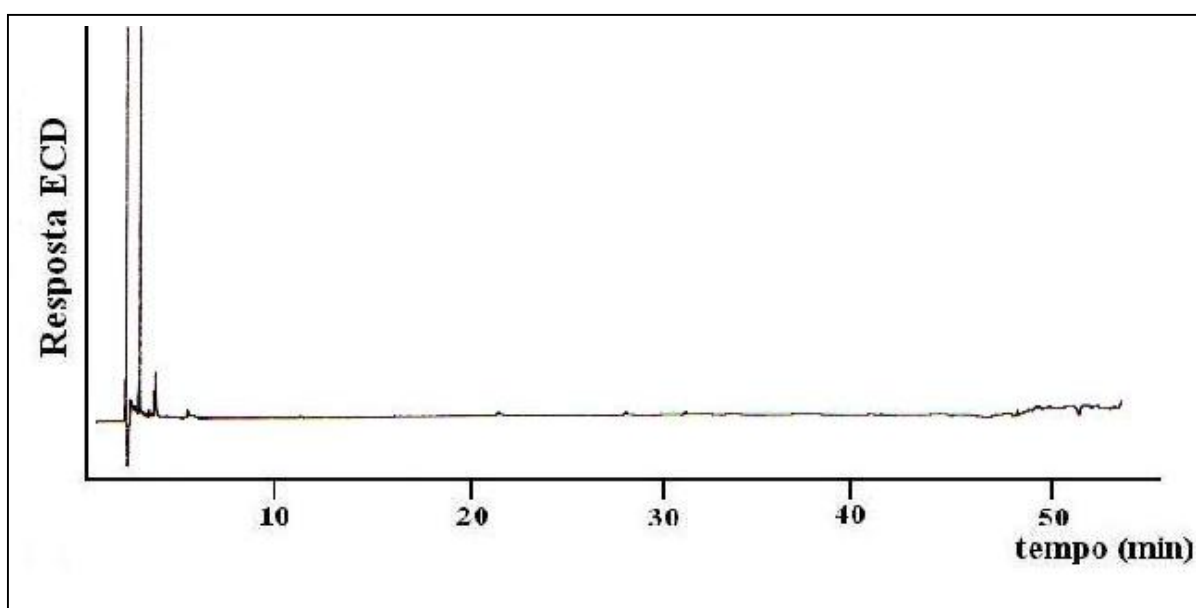
**Figura 9.** Cromatograma (GC-ECD, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da amostra controle após extração em fase sólida (alumina e celite).

O composto por ser uma matriz rica em matéria orgânica (item 5.2) pode apresentar grande quantidade de compostos de enxofre. Diversos autores utilizam cobre para a eliminação de enxofre ou compostos organossulfurados em análises que envolvem sedimento e determinação de organoclorados (NHAN; MA; STRACHAN, 1999, 2001, 2001). Ao utilizar cobre, previamente ativado, ocorre a precipitação de sulfeto de cobre sobre a superfície do mesmo.

O pico com tempo de retenção 28,20min (Figura 9) foi eliminado utilizando cobre. A otimização das condições para eliminação do enxofre envolveu variação de tempo, temperatura, cobre ativado e não ativado, fios de cobre e cobre em pó, além da quantidade de cobre. O que resultou em melhor otimização foi o uso do cobre em pó ativado, mantendo em contato com o extrato por 15 horas à temperatura ambiente (Figura 11).

### **5.8 Método Proposto: Determinação de resíduos de pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas em composto de resíduos sólidos urbanos**

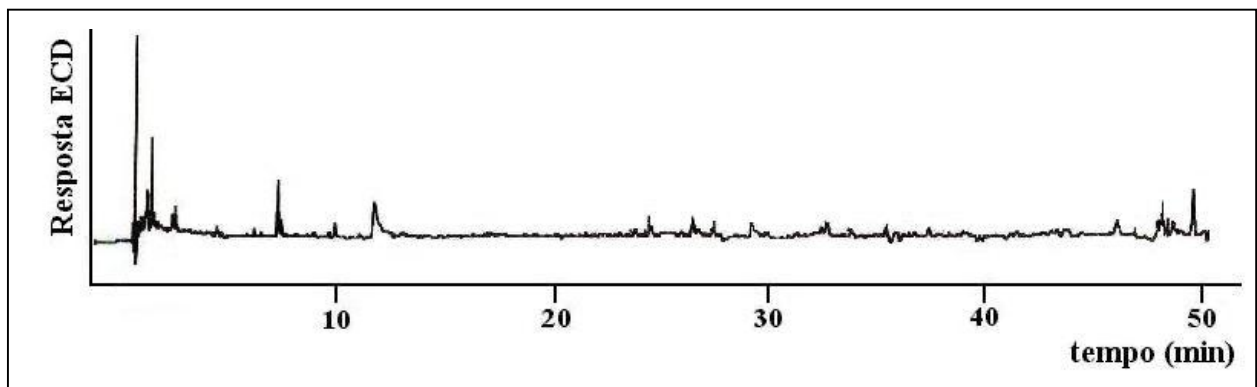
O branco do método proposto (Figura 10) demonstra que os reagentes e solventes utilizados estão isentos de interferentes.



**Figura 10.** Cromatograma (GC-ECD, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) do branco do método proposto.

A Figura 11 apresenta o cromatograma da amostra controle obtido após a aplicação do método proposto (item 4.2.11). Este cromatograma, comparado com o obtido utilizando a extração por dispersão em fase sólida, foi o melhor, ou seja, o que apresentou menor número de picos interferentes.

Os valores de área obtidos para os tempos de retenção similares aos dos contaminantes estudados foram descontados no estudo de recuperação.



**Figura 11.** Cromatograma (GC-ECD, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da amostra controle após aplicação do método proposto.

### 5.9 Avaliação do método proposto (estudo de recuperação)

Com o objetivo de avaliar a eficiência do método proposto realizou-se estudos de recuperação em separado para os pesticidas organoclorados e para os PCBs. Somente após esses experimentos, a amostra do composto foi fortificada com a mistura desses dois grupos e o estudo de recuperação foi efetuado.

Em seu trabalho sobre avaliação da exatidão e precisão de métodos de análise de resíduos de pesticidas mediante ensaios de recuperação, Brito (2002) cita valores de recuperação considerados adequados conforme a concentração do analito presente na amostra. Intervalo de recuperação entre 60-115% é considerado adequado quando a concentração do analito na amostra é maior ou igual a 0,01mg/kg.

Alguns trabalhos apresentam referências quanto aos procedimentos de análise de resíduos de pesticidas em amostras ambientais (sedimento – Yogui, 2002 e de alimentos (água

de coco – Brito, 2001 e tomate – Conceição, 2002)). O método utilizado é considerado eficiente quando a recuperação do analito encontra-se na faixa de 70-120% e é considerado preciso quando o coeficiente de variação, entre as amostras replicatas, não ultrapassa 20 % (THIER, 1987).

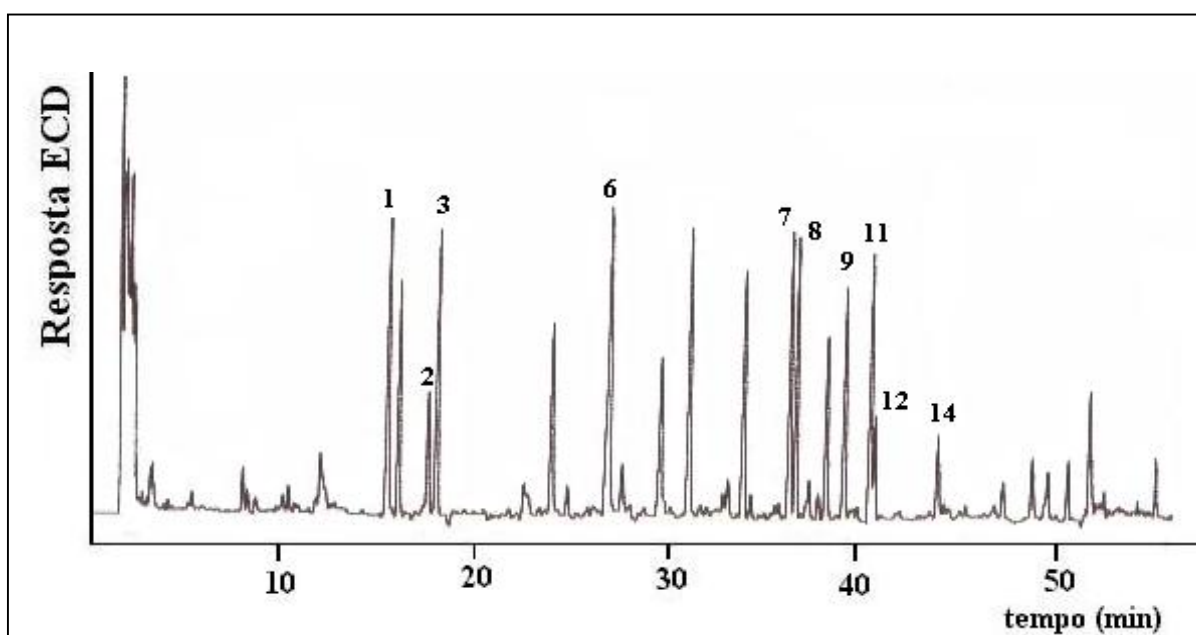
Valores de recuperação maiores do que 120% sugerem que a análise está sendo influenciada pelo chamado efeito matriz, fenômeno comumente encontrado em análises de algumas classes de pesticidas utilizando cromatografia gasosa ou líquida. Sítios ativos do sistema cromatográfico, principalmente no tubo insersor da amostra, são bloqueados pela adsorção da amostra. Desta maneira, os pesticidas não são adsorvidos pelos sítios ativos e, conseqüentemente, chegam na sua totalidade no detector. Como a quantificação da amostra é feita contra uma curva analítica, preparada em solventes orgânicos, alguns pesticidas se ligam aos sítios ativos do sistema, e uma quantidade menor chega ao detector. Desta maneira, amostras fortificadas nos mesmos níveis de uma curva analítica possuem áreas maiores do que de soluções padrões, levando a recuperações acima de 100% (HAYSLOVÁ, 1998).

Uma das possibilidades para compensar o efeito matriz é preparar as soluções dos padrões das curvas analíticas utilizando o próprio extrato da matriz.

Os tempos (5 e 12 horas) de permanência de contato entre os contaminantes e a amostra não interferiram nos estudos de recuperação, assim utilizou-se o tempo de 5 horas nas fortificações das amostras. Essa variação demonstra a robustez do método, pois não houve interferências nos resultados obtidos.

#### Recuperação dos Pesticidas Organoclorados

A Figura 12 apresenta o cromatograma da amostra de composto de resíduos sólidos urbanos fortificada com solução mista dos pesticidas organoclorados (0,05mg/kg).



**Figura 12.** Cromatograma (GC-ECD, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da amostra fortificada com pesticidas organoclorados (0,05mg/kg) após aplicação do método proposto. Identificação dos padrões adicionados na amostra:  $\alpha$ -HCH (1),  $\beta$ -HCH (1),  $\gamma$ -HCH (3), aldrin (6), dieldrin (7), p,p'-DDE (8), endrin (9), p,p'-DDD (11), o,p'-DDT (12), p,p'-DDT (14).

A Tabela 6 apresenta as porcentagens de recuperação, desvio padrão e coeficiente de variação para os pesticidas organoclorados.

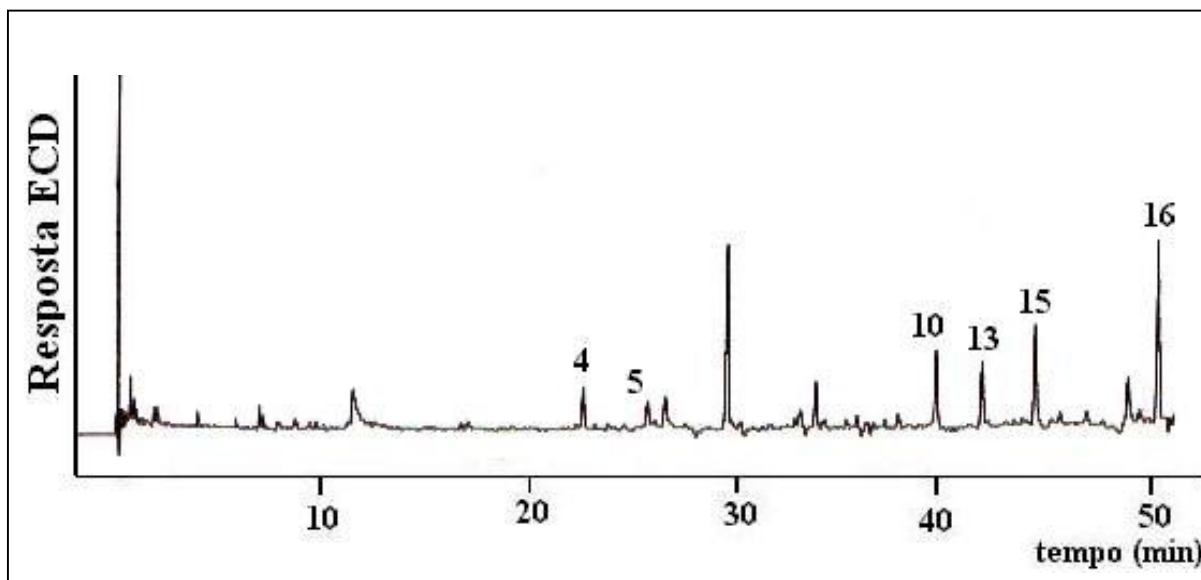
**Tabela 6.** Eficiência da recuperação dos pesticidas estudados.

Pesticidas			Pesticidas		
	R* (%)	CV (%)		R* (%)	CV (%)
$\alpha$ - HCH	103 (98-110)	6	p,p'-DDE	98 (94-109)	8
$\beta$ - HCH	102 (100-105)	3	endrin	98 (94-104)	5
$\gamma$ - HCH	93 (84-96)	8	p,p'-DDD	113 (98-126)	12
aldrin	97 (97-98)	0,6	o,p'-DDT	94 (91-96)	3
dieldrin	90 (85-100)	10	p,p'-DDT	79 (74-79)	3

\* média de 4 repetições; R–recuperação; CV–coeficiente de variação.

## Recuperação dos PCBs

A Figura 13 apresenta o cromatograma da amostra de composto de resíduos sólidos urbanos fortificada com solução mista dos congêneres das bifenilas policloradas (0,05mg/kg).



**Figura 13.** Cromatograma (GC-ECD, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da amostra fortificada com PCBs (0,05mg/kg) após aplicação do método proposto. Identificação dos padrões adicionados na amostra: PCB 28 (4), PCB 52 (5), PCB 118 (10), PCB 153 (13), PCB 138 (15), PCB 180 (16).

A Tabela 7 apresenta as porcentagens de recuperação, desvio padrão e coeficiente de variação para os congêneres dos PCBs.

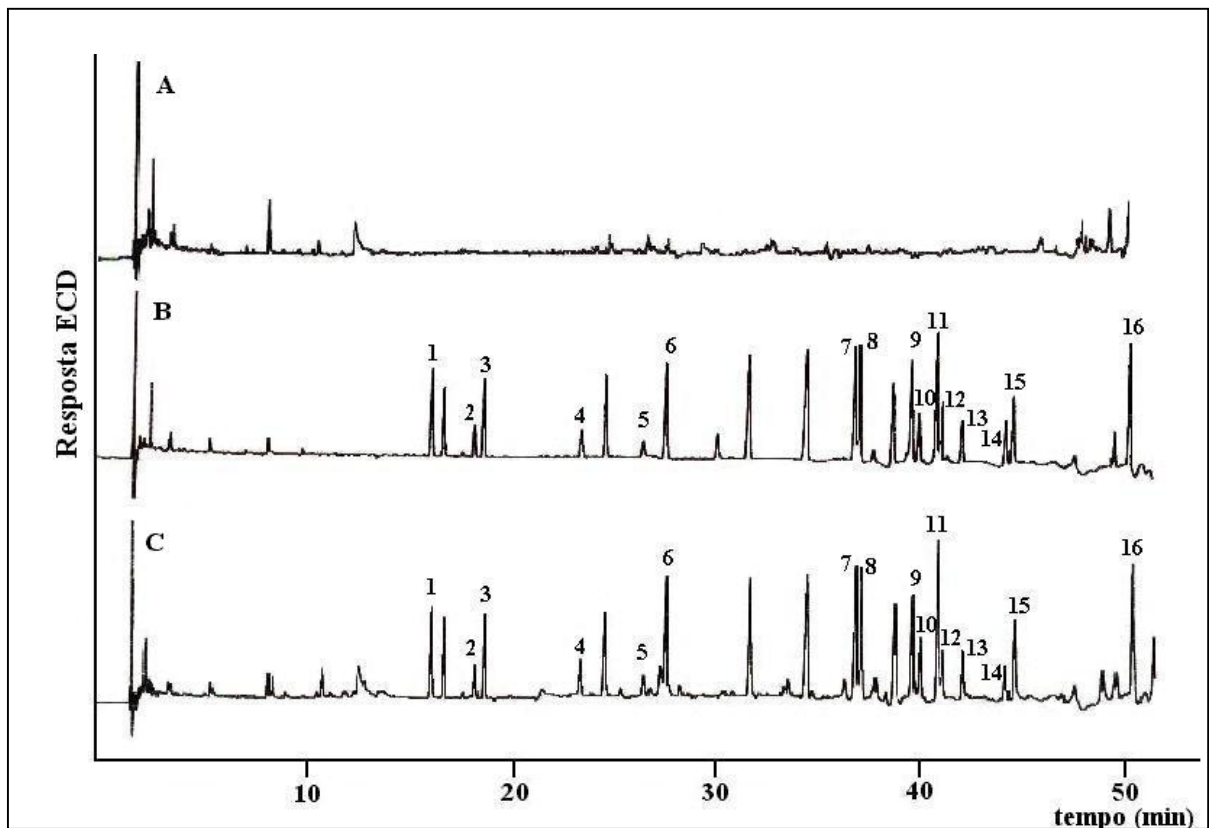
**Tabela 7.** Eficiência da recuperação dos congêneres dos PCBs.

PCBs			PCBs		
	R* (%)	CV (%)		R* (%)	CV (%)
PCB 28	108 (101-118)	7	PCB 153	97 (86-105)	8
PCB 52	102 (87-116)	10	PCB 138	103 (101-106)	2
PCB 118	104 (98-111)	5	PCB 180	100 (88-111)	10

\*média de 4 repetições; R–recuperação; CV–coeficiente de variação.

## Recuperação dos pesticidas organoclorados e PCBs

A Figura 14 apresenta o cromatograma da amostra de composto de resíduos sólidos urbanos fortificada com solução mista dos congêneres das bifenilas policloradas e pesticidas (0,05mg/kg).



**Figura 14.** Cromatograma (GC-ECD, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): (A) amostra controle do composto; (B) solução mista dos padrões (10 ng/mL) [ $\alpha$ -HCH (1),  $\beta$ -HCH (2),  $\gamma$ -HCH (3), PCB 28 (4), PCB 52 (5), aldrin (6), dieldrin (7), p,p'-DDE (8), endrin (9), PCB 118 (10), p,p'-DDD (11), o,p'-DDT (12), PCB 153 (13), p,p'-DDT (14), PCB 138 (15) e PCB 180 (16)]; (C) amostra do composto fortificada a 0,05mg/kg.

O estudo de recuperação (níveis de fortificação 0,025 e 0,05mg/kg) de todos os contaminantes estudados foi realizado com o objetivo de avaliar a eficiência de extração do método proposto. Valores de recuperação (n=4) entre 70 e 121% com coeficientes de variação de 1 a 18% estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Eficiência da recuperação dos pesticidas organoclorados e dos PCBs.

Contaminantes	0,05 mg/kg		0,025 mg/kg	
	R, %	R*, % (CV, %)	R, %	R*, % (CV, %)
$\alpha$ - HCH	81-85	84 (2)	96-107	102 (5)
$\beta$ - HCH	85-97	91 (5)	86-115	100 (13)
$\gamma$ - HCH	78-85	82 (4)	78-85	102 (8)
PCB 28	97-101	82 (4)	101-121	110 (7)
PCB 52	82-93	85 (6)	93-110	101 (8)
aldrin	88-91	89 (1)	93-110	101 (7)
dieldrin	92-103	97 (5)	86-116	100 (13)
p,p'-DDE	89-94	91 (2)	83-99	92 (8)
endrin	96-116	104 (8)	84-108	98 (13)
PCB 118	86-98	92 (5)	88-114	98 (12)
p,p'-DDD	90-103	99 (6)	89-119	101 (12)
o,p'-DDT	95-97	96 (1)	83-106	94 (13)
PCB 153	84-103	94 (9)	83-101	93 (9)
p,p'-DDT	70-78	75 (5)	87-117	100 (13)
PCB 138	103-112	107 (4)	77-111	95 (18)
PCB 180	100-106	103 (3)	78-99	88 (12)

\*médias de 4 repetições; R–recuperação; CV–coeficiente de variação;  $t_R$ –tempo de retenção.

Os resultados das Tabelas 6, 7 e 8 demonstram a eficiência do método proposto para a determinação de pesticidas organoclorados e PCBs quanto à exatidão (% recuperação) e à precisão (coeficiente de variação) para os níveis de fortificação estudados (0,025 e

0,05mg/kg) em um curto espaço de tempo (repetibilidade) e em diferentes dias (precisão intermediária).

O nível de fortificação igual a 0,025mg/kg foi escolhido por ser o menor nível que os contaminantes estudados apresentam resposta dentro do limite de quantificação do equipamento. Este valor está abaixo do valor estipulado (0,033mg/Kg) pela legislação alemã e canadense para a presença de seis congêneres dos PCBs (PCBs nº 28,52,101,138,153 e 180) no composto de RSU (FOLLIET-HOYTE; GROSSI, 1996, 1998).

É importante ressaltar a simplicidade, economia de solvente e número reduzido de etapas experimentais do método proposto.

Considerando os resultados apresentados na Tabela 8 pode-se concluir que o método proposto é considerado exato e preciso para a determinação dos dezesseis contaminantes estudados em composto de resíduos sólidos urbanos entre os níveis de fortificação 0,025 e 0,05 mg/kg.

A variação no tempo de incubação da amostra fortificada com os pesticidas e PCBs não alterou os resultados dos estudos de recuperação.

O cromatograma representado pela Figura 14 demonstra a seletividade e a especificidade do método proposto, podendo ser observada a identidade dos picos dos contaminantes estudados.

### **5.10 Limite de detecção e quantificação do método proposto**

O limite de detecção (LD) é caracterizado pelo menor valor da concentração do analito na amostra para o qual um determinado método analítico produz um sinal, cujo valor difere com 95% de probabilidade daquele da amostra testemunha.

Uma substância é considerada detectada quando o valor da concentração encontrado na matriz é maior do que o LD.

O limite de quantificação (LQ) é definido em análise de resíduos de pesticidas como o menor valor de concentração do analito na amostra estudada, que satisfaça três condições:, segundo Thier (1987):

- (i) o LQ deve ser maior ou igual ao LD,
- (ii) a porcentagem de recuperação para o LQ deve ser igual ou maior do que 70%
- (iii) o coeficiente de variação do LQ deve ser igual ou menor do que 20%.

Brito (2001) enfatiza a importância do LD ser determinado em termos do desvio padrão de medidas da amostra controle. Esse procedimento reproduz as mesmas condições que o analito estará sujeito durante a análise.

Segundo Thier (1987), teoricamente, nenhum sinal deveria ser obtido para a amostra controle. Entretanto, sinais de “resíduos aparentes” podem ocorrer e são chamados sinais do branco. Eles podem ser devido a algumas causas que podem simular a presença dos resíduos como por exemplo:

- co-extrativos não removidos;
- impurezas de solventes ou reagentes ou
- ruídos do instrumento.

O LD pode ser estimado a partir dos resultados de um estudo de recuperação, utilizando a equação apresentada a seguir:

$$LD = \frac{2 \times t_{f,95} \times \sigma_{com}}{S} \quad \sigma_{com} = \sqrt{\frac{(m-1)\sigma_A^2 + (n-1)\sigma_B^2}{m+n-2}}$$

sendo:

$\sigma_A$  - desvio padrão estimado a partir do estudo de recuperação com o menor nível de fortificação.

$\sigma_B$  - desvio padrão obtido com a aplicação do método à amostra controle.

m - número de repetições da aplicação do método à amostra com menor nível de fortificação.

n - número de repetições da aplicação do método à amostra controle.

f - número de graus de liberdade, estimado por  $m + n - 2$ .

S - sensibilidade do método analítico, estimado pela média das concentrações obtidas no estudo de recuperação e pelo menor nível de fortificação.

A Tabela 9 apresenta os valores de limite de detecção do método proposto para a determinação de dezesseis contaminantes orgânicos, seguindo modelo estatístico recomendado por Thier (1987). O limite de detecção foi calculado a partir dos resultados obtidos com o menor nível de fortificação estudado (0,025mg/kg).

**Tabela 9.** Limites de detecção do método proposto para os dezesseis contaminantes estudados.

<b>Contaminantes</b>	<b>LD (mg/kg)</b>	<b>Contaminantes</b>	<b>LD (mg/kg)</b>
$\alpha$ - HCH	0,003	endrin	0,01
$\beta$ - HCH	0,009	PCB 118	0,01
$\gamma$ - HCH	0,006	p,p'-DDD	0,009
PCB 28	0,007	o,p'-DDT	0,01
PCB 52	0,008	PCB 153	0,007
aldrin	0,006	p,p'-DDT	0,009
dieldrin	0,009	PCB 138	0,01
p,p'-DDE	0,007	PCB 180	0,01

O limite de quantificação do método proposto, para os dezesseis contaminantes, é 0,025mg/kg (menor nível de fortificação estudado). Os resultados obtidos no estudo de recuperação com este nível concordaram com as três condições estipuladas por Thier (1987). O LQ foi maior do que o LD para todos os contaminantes estudados, as porcentagens de recuperação variaram entre 70-120% e os coeficientes de variação foram menores do que 20%.

### **5.11 Comparação entre o método proposto e os descritos na literatura para a determinação de resíduos de pesticidas e PCBs em composto de resíduos sólidos urbanos**

O método proposto foi comparado com métodos descritos na literatura que envolvem a mesma matriz e os contaminantes estudados. Os parâmetros comparados estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Comparação entre métodos descritos na literatura com o método proposto para a determinação de contaminantes orgânicos em composto de RSU.

Contaminantes	Amostra (g)	Procedimento Analítico			Recuperação (CV, %)	LD, LQ ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	Referência
		Extração	Clean-up	Técnica Analítica			
OCP, PCB	1	(composto + 1g celite) e 2g alumina, 40mL hexano:DCM (7:3)	2.5g Cu (15horas)	GC-ECD	77-121 (1-18)	3-10, 25	Método Proposto
PCB, HPA	2	30mL hexano:DCM (4:1), 3x2 horas (sonicação)	1mL Hg	GC-ECD / GC-MS	64-90 (s)	s	Lazzari (1999)
PCB, HPA	50-100	300mL tolueno (24 horas) (Soxhlet)	Coluna mista <sup>a</sup> , coluna Bio-Beads S-X3, coluna <sup>b</sup> , coluna pequena <sup>c</sup> , coluna <sup>b</sup>	GC-MS	s	0.001 <sup>#</sup>	Grossi (1998)
HPA, pesticida*	0.5	1.5mL H <sub>2</sub> O (20min, 110°C), (SubWE**)	cartucho SPE (C-18)	GC-MS / HPLC-UV	74-90 (3-12)	s	McGrowin (2001)
OCP, PCB	5	30mL hexano:acetona (1:1) (5min a 600W, 10min tempo espero), (MAE***)	3.5g Florisil	GC-ECD	94-112 (2-8)	s	Losier (2001)

CV: coeficiente de variação

s: não descrito

<sup>a</sup> Coluna mista (SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AgNO<sub>3</sub>)<sup>b</sup> Coluna Alumina B Super I<sup>c</sup> Pequena coluna (SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

\* Multi-resíduo de pesticidas: ametrina, atrazina, carbaril, chlorpirifos, trifluralina

\*\* Extração com água sub-crítica

\*\*\* Extração por energia de microondas

<sup>#</sup> LD

O método proposto apresenta vantagens por ser de fácil operação e redução do tratamento da amostra. O uso de cobre em pó apresenta menos toxicidade ao ambiente e ao analista comparado com o mercúrio metálico utilizado em um dos trabalhos da literatura. Alguns métodos envolvem extensivos e trabalhosos procedimentos de clean-up ou requerem técnicas de extrações especiais quando as técnicas de extração com água subcrítica (SubWE) e com microondas (MAE) são utilizadas. Além disso, há trabalhos que não apresentam importantes parâmetros analíticos como os limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão que são necessários para a validação de um método analítico (FRANCOTE; CAUSON; BRITO, 1996, 1997, 2002). Finalmente, o método proposto apresenta boa precisão e exatidão concordando com trabalhos da literatura que apresentam parâmetros para a validação de métodos analíticos (AMARANTE JR; BRITO; CONCEIÇÃO; ANVISA, 2001, 2002, 2002, 2003c).

### **5.12 Aplicação do método proposto para a determinação de resíduos dos contaminantes estudados em amostras de composto de resíduos sólidos urbanos**

O método proposto, após ser desenvolvido e validado, foi utilizado para avaliar a qualidade de amostras de composto e pré-composto de RSU provenientes de três usinas de compostagem do Estado de São Paulo quanto à presença dos contaminantes estudados.

As amostras de composto pronto para a comercialização foram obtidas nas usinas de compostagem de Araras e Araraquara. Na usina da Vila Leopoldina-SP é produzido somente pré-composto cuja fase de degradação é considerada como encerrada. Esse pré-composto é vendido a agricultores que realizam o processo de maturação nas suas propriedades. Uma amostra de um composto-teste foi coletada também na usina da Vila Leopoldina. O composto-teste é obtido a partir da maturação (de 3 a 4 semanas) do pré-composto peneirado (malha 7mm). As amostras provenientes das usinas de Araras e Vila Leopoldina foram

coletadas nos meses de outubro e novembro de 2003. Como a usina de compostagem de Araraquara interrompeu suas atividades em 2002, a amostra analisada foi a mesma utilizada para o desenvolvimento do método proposto.

As análises para a determinação dos contaminantes estudados (GC-ECD) foram realizadas em triplicata, nas quais não foram detectados resíduos dos pesticidas estudados, dentro dos limites estabelecidos ( $<LQ$  e  $<LD$  do método).

Como as amostras apresentavam picos nos tempos de retenção dos compostos estudados, mesmo com valores de área menores do que o  $LQ$  e  $LD$  do método, aplicou-se o método modificado (item 4.2.13) nas amostras coletadas.

A análise qualitativa (método modificado) foi realizada em duplicata. A confirmação da identidade dos resíduos dos contaminantes estudados foi realizada por GC-MS. Os cromatogramas do íon extraído foram obtidos a partir dos fragmentos ( $m/z$ ) 181, 235, 246, 258, 263, 290, 292, 326, 360 e 394. Como pode ser observado na Tabela 11, pelo menos um fragmento característico de cada contaminante estudado foi utilizado para a obtenção do cromatograma do íon extraído.

Os tempos de retenção e os principais fragmentos ( $m/z$ ) do espectro de massas dos contaminantes estudados estão apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11.** Tempos de retenção e principais fragmentos dos espectros de massas dos contaminantes estudados.

Contaminante			Contaminante		
	$t_R$ (min)	Íons (m/z)		$t_R$ (min)	Íons (m/z)
$\alpha$ - HCH	10,16	<u>181</u> , 183, 219	Endrin	21,08	<u>81</u> , 245, 263
$\beta$ - HCH	10,77	<u>181</u> , 183, 219	PCB 118	21,40	256, <u>326</u>
$\gamma$ - HCH	10,97	<u>181</u> , 183, 219	P,p'-DDD	21,71	165, 199, <u>235</u>
PCB 28	12,69	186, 256, <u>258</u>	O,p'-DDT	21,77	165, <u>235</u>
PCB 52	13,98	220, 255, <u>292</u>	PCB 153	22,13	290, <u>360</u>
Aldrin	14,70	66, <u>263</u> , 293	P,p'-DDT	22,95	165, <u>235</u>
p,p'-DDE	20,05	<u>246</u> , 318	PCB 138	22,95	290, 325, <u>360</u>
Dieldrin	20,23	<u>79</u> , 243, 263	PCB 180	24,85	324, 352, <u>394</u>

m/z – fragmento mais intenso

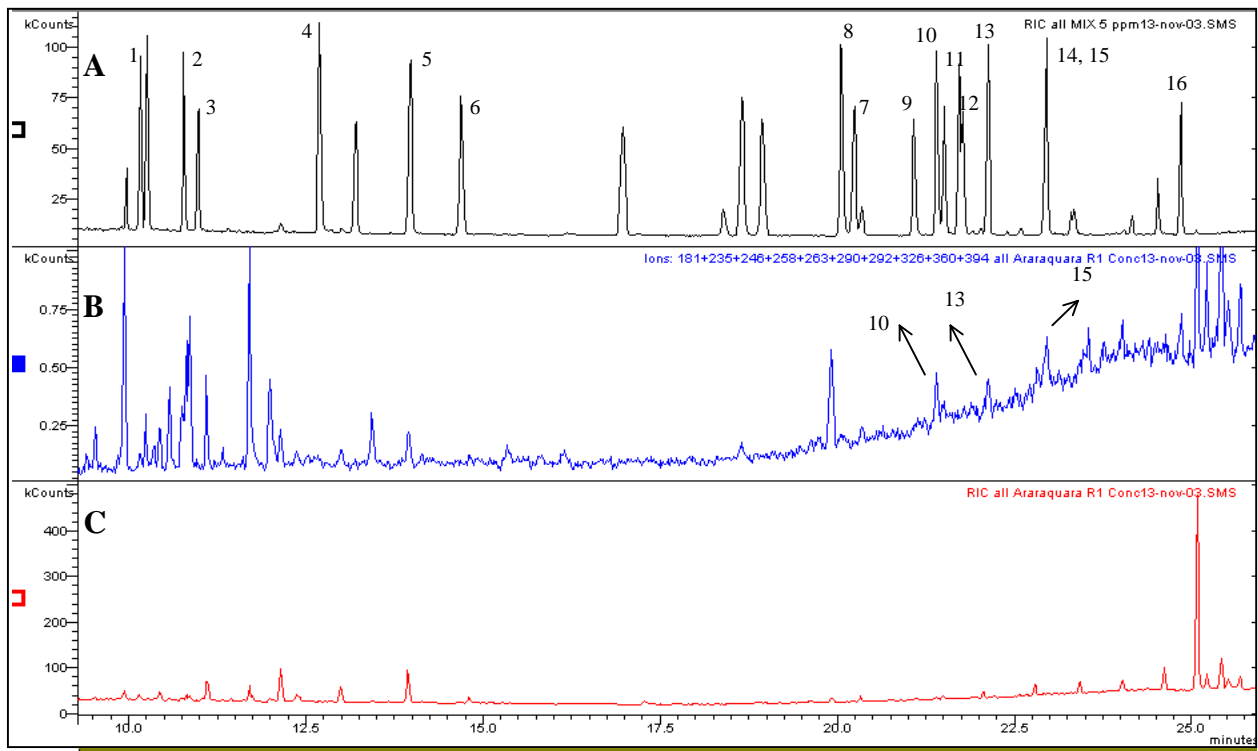
Os fragmentos dos espectros selecionados concordam com os valores relatados por outros autores (PAPADOPOULOU-MOURKIDOU; BERSET, 1997, 1999).

Nas amostras coletadas na usina da Vila Leopoldina-SP não foram identificados nenhum dos contaminantes estudados utilizando o método modificado e detecção por GC-MS. O processo utilizado nesta usina, sistema Dano, ocorre principalmente dentro de um biodigestor fechado, podendo não receber o depósito desses contaminantes pela poeira, como relatado por Grossi (1993). Embora o processo de maturação do composto-teste ocorra em local aberto, o tempo (cerca de 3 semanas) é considerado baixo para que ocorra deposição significativa desses contaminantes orgânicos.

A amostra de Araraquara apresenta grande probabilidade de conter os congêneres das bifenilas policloradas PCBs nº 118, 153 e 180, pois o cromatograma do íon extraído para esta

amostra apresentou picos cujos tempos de retenção são aproximadamente os mesmos dos padrões e os fragmentogramas são parecidos.

A Figura 15 apresenta o cromatograma (GC-MS) da amostra de Araraquara após aplicação do método proposto modificado.



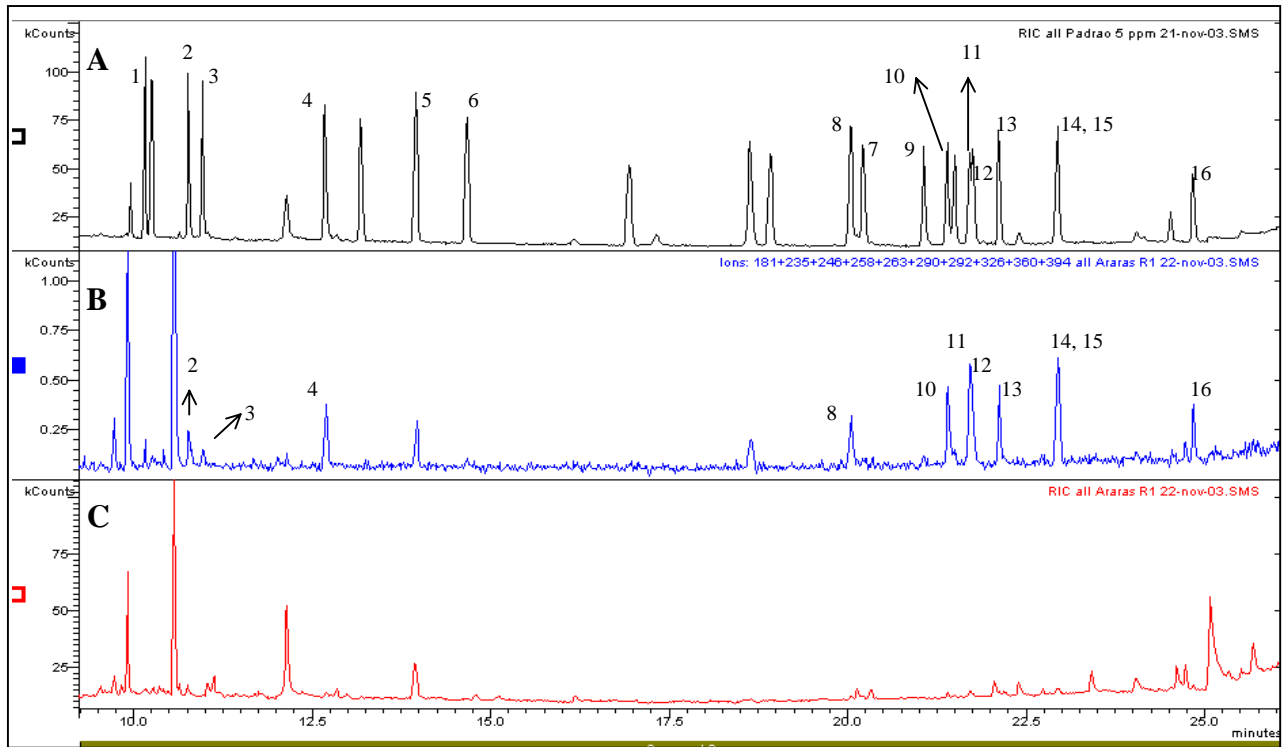
**Figura 15.** Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): **(A)** mistura dos padrões (5mg/L) [ $\alpha$ -HCH (1),  $\beta$ -HCH (2),  $\gamma$ -HCH (3), PCB 28 (4), PCB 52 (5), aldrin (6), dieldrin (7), p,p'-DDE (8), endrin (9), PCB 118 (10), p,p'-DDD (11), o,p'-DDT (12), PCB 153 (13), p,p'-DDT (14), PCB 138 (15) e PCB 180 (16)]; **(B)** amostra do composto de Araraquara - íon extraído (conforme item 5.12); **(C)** amostra do composto de Araraquara (scan).

No Anexo V estão apresentados os fragmentogramas dos contaminantes identificados na amostra de Araraquara comparado com os fragmentogramas dos respectivos padrões.

Devido à semelhança nos tempos de retenção dos picos dos padrões com os encontrados na amostra, pode-se considerar que os pesticidas  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, p,p'-DDE, p,p'-DDD, op'-DDT e p,p'-DDT e os congêneres dos PCBs nº 28, 118, 138, 153 e 180 apresentam grande probabilidade de estarem presentes na amostra do composto de Araras.

A usina de Araras recebe e armazena embalagens de pesticidas utilizados pelos agricultores da região. Esse local é coberto por telha e cercado por telas. Embora o uso desses pesticidas identificados nesta amostra seja proibido, eles ainda podem estar sendo utilizados.

A Figura 16 apresenta o cromatograma (GC-MS) da amostra de Araras após aplicação do método proposto modificado.



**Figura 16.** Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): (A) mistura dos padrões (5mg/L) [ $\alpha$ -HCH (1),  $\beta$ -HCH (2),  $\gamma$ -HCH (3), PCB 28 (4), PCB 52 (5), aldrin (6), dieldrin (7), p,p'-DDE (8), endrin (9), PCB 118 (10), p,p'-DDD (11), o,p'-DDT (12), PCB 153 (13), p,p'-DDT (14), PCB 138 (15) e PCB 180 (16)]; (B) amostra do composto de Araras - íon extraído (conforme item 5.12); (C) amostra do composto de Araras (scan).

No Anexo VI estão apresentados os fragmentogramas dos contaminantes identificados na amostra de Araras comparado com os fragmentogramas dos respectivos padrões.

## 6. Considerações finais

Este estudo resultou em método simples e eficiente para a determinação de dez pesticidas organoclorados ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE, aldrin, endrin e dieldrin) e seis congêneres dos PCBs (PCB 28, 52, 118, 138, 153 e 180) em amostra de composto de RSU. O procedimento proposto requer pequena quantidade de amostra e baixo consumo de solvente, em comparação com métodos descritos na literatura para esta matriz, sendo determinado também os seguintes critérios de validação: exatidão, precisão (repetibilidade e precisão intermediária), linearidade, intervalo de trabalho, limite de detecção e quantificação e seletividade. O valor de limite de quantificação do método (0,025mg/kg para todos os contaminantes estudados) foi menor do que o limite máximo de resíduos estabelecido pela legislação alemã e canadense para PCBs em composto de RSU.

A aplicação do método às amostras coletadas nas três usinas de compostagem do Estado de São Paulo possibilitou a identificação (análise qualitativa) de alguns contaminantes que se forem adicionados em excesso ao solo, através do composto, podem causar danos à saúde do trabalhador pelo contato direto ou pela cadeia alimentar, caso ocorra absorção dos mesmos pela plantas.

Considerando que a legislação brasileira não avalia a qualidade do composto quanto à presença de metais pesados e compostos orgânicos tóxicos e a possibilidade da presença de contaminantes no composto, o método desenvolvido e validado pode ser utilizado em estudos de monitoramento para avaliar a qualidade do composto quanto à presença dos contaminantes estudados e contribuir para o estabelecimento de limite máximo de resíduos.

## 7. Referências bibliográficas

ALDRIN and dieldrin health and safety guide. Geneva: World Health Organization, 1989. (Health and Safety Guide, n. 21).

ALPHA- and beta-hexachlorocyclohexanes (alpha- and beta-HCHs) health and safety guide. Geneva: World Health Organization, 1991. (Health and safety guide, n. 53).

AMARANTE JR., O. P.; CALDAS, E. P. A.; BRITO, N. M.; SANTOS, T. C. R.; VALE, M. L. B. F. Validação de métodos analíticos: uma breve revisão. **Caderno de Pesquisa**, São Luís, v. 12, p. 12, n. 1/2, p. 116-131, 2001.

ANVISA (Agencia Nacional de Vigilância Sanitária) - Portaria n.º 329, de 2 de setembro de 1985. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/329\\_85.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/329_85.htm)>. Acesso em: 09 jan. 2003a.

ANVISA (Agencia Nacional de Vigilância Sanitária) Resolução – RDC n.º 347, de 16 de dezembro de 2002. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2002/347\\_02rdc.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2002/347_02rdc.htm)>. Acesso em: 29 jan. 2003b.

ANVISA (Agencia Nacional de Vigilância Sanitária) Resolução – RE n.º 899, de 29 de maio de 2003. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899\\_03re.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm)>. Acesso em: 23 nov. 2003c.

BALLSCHMITER, K.; ZELL, M. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. Composition of technical Aroclor and Clophen-PCB mixtures. **Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 302, p. 20, 1980.

BELTRAN, J.; LÓPEZ, F. J.; HERNÁNDEZ, F. Solid-phase microextraction in pesticide residue analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 885, p. 389-404, 2000.

BERSET, J. D.; HOLZER, R. Quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sewage sludge using supercritical fluid extraction and mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 852, p. 545-558, 1999.

BRASIL PNUMA (Comitê Brasileiro do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente). Poluentes orgânicos persistentes: a intoxicação química do planeta. Disponível em: <[http://www.brasilpnuma.org.br/pordentro/artigos\\_003.htm](http://www.brasilpnuma.org.br/pordentro/artigos_003.htm)>. Acesso em: 25 nov. 2002.

BRITO, N. M. Avaliação da exatidão e da precisão de métodos de análise de pesticidas mediante ensaios de recuperação. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 155-168, jan./dez. 2002.

BRITO, N. M. **Resíduos de pesticidas organoclorados (OC) e organofosforados (OF) em matriz de coco**: metodologia e aplicação. 2001. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

CASTRO, J.; SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; TADEO, J. L. Multiresidue analysis of insecticides in soil by gas chromatography with electron-capture detection and confirmation by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 918, p. 371-380, 2001.

CAUSON, R. Validation of chromatographic methods in biomedical analysis Viewpoint and discussion. **Journal of Chromatography B**, v. 689, p. 175-180, 1997.

CONCEIÇÃO, M. H. **Resíduos de pesticidas em tomates**: metodologia analítica e avaliação da exposição humana. 2002. 139 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2002.

CRAVO, M. S.; MURAKOTA, T.; GINÉ, M. F. Caracterização química de compostos de lixo urbano de algumas usinas brasileiras. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, p. 547-553, 1998.

CULLEN, A. C.; VORHRRS, D. J.; ALTSHUL, L. M. Influence of Harbor Contamination on the level and composition of polychlorinated biphenyls in produce in Greater New Bedford, Massachusetts. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 1581, 1996.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, v. 391, p. 105-126, 1999.

D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. **Lixo municipal**: manual de gerenciamento integrado. São Paulo: IPT/Cempre, 2000. p. 370.

DOONG, R. A.; LIAO, P. L. Determination of organochlorine pesticides and their metabolites in soil samples using headspace solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 918, p. 177-188, 2001.

ENDRIN health and safety guide. Geneva: World Health Organization, 1991. (Health and Safety Guide, n. 60).

FOLLIET-HOYTE, N. Canadian National Compost Standards. In: BERTOLDI, M. (Ed). **The science of composting**. London: Blackie Academic & Professional, 1996. v. 1, cap. A2, p. 247-254.

FOWLIS, I. A. Injection systems for high resolution gas chromatography. In:\_\_\_\_\_. **Gas chromatography: analytical chemistry by open learning**. Chichester: ACOL, 1995. cap. 5, p. 109-135.

FRANCOTTE, E.; DAVATZ, A.; RICHERT, P. Development and validation of chiral high-performance liquid chromatographic methods for the quantitation of valsartan and of the tosylate of valinebenzyl ester. **Journal of Chromatography B**, v. 686, p. 77-83, 1996.

FRÍAS, M. M.; FRENICH, A. G.; VIDAL, J. L. M.; SÁNCHEZ, M. M.; OLEA, F.; OLEA, N. Analyses of lindane, vinclozolin, aldrin, p,p'-DDE, o,p'-DDT e p,p'-DDT in human serum using gas chromatography with electron capture detection and tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, v. 760, p. 1-15, 2001.

FROMBERG, A.; CLEEMANN, M.; CARLSEN, L. Review on Persistent Organic Pollutants in the Environment of Greenland and Faroe Islands. **Chemosphere**, v. 38, n. 13, p. 3075-3093, 1999.

GEVAO, B.; SEMPLE, K. T.; JONES, K. C. Bound pesticide residue in soil: a review. **Environmental Pollution**, v. 180, p. 3-14, 2000.

GONZÁLEZ, A. G.; HERRADOR, M. A.; ASUERO, A. G. Intra-laboratory testing of method accuracy from recovery assays. **Talanta**, v. 48, p. 729-736, 1999.

GROSSI, M. G. L. **Avaliação do nível de concentração de alguns metais pesados em resíduos ou produtos resultantes da disposição ou tratamento de resíduo sólido municipal**. 1989. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

GROSSI, M. G. L. **Avaliação da qualidade dos produtos obtidos de usinas de compostagem brasileiras de lixo doméstico através de determinação de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas**. 1993. 222 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

GROSSI, G.; LICHTIG, J.; KRAUß, P. PCDD/F, PCB and PAH content of brazilian compost. **Chemosphere**, v. 37, n. 9-12, p. 2153-2160, 1998.

Hajslová, J.; Holadová, K.; Kocourek, V.; Poustka, J.; Godula, M.; Cuhra, P.; Kempný, M. Matriz-induced effects: a critical point in the gas chromatographic analysis of pesticide residues. **Journal of Chromatography A**, v. 800, p. 283-295, 1998.

Hawthorne, S. B.; Grabanski, C. B.; Hageman, K. J.; Miller, D. J. Simple method for estimating polychlorinated biphenyl concentrations on soils and sediments using subcritical water extraction coupled with solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 814, p. 151-160, 1998.

He, X. T.; Traina, S. J.; Logan, T. J. Chemical properties of municipal solid waste composts. **Journal of Environmental Quality**, v. 21, p. 318-329, 1992.

He, X. T.; Logan, T. J.; Traina, S. J. Physical and chemical characteristics of selected U. S. municipal solid waste composts. **Journal of Environmental Quality**, v. 24, p. 543-552, 1995.

Jayaraman, S.; Pruell, R. J.; McKinney, R. Extraction of organic contaminants from marine sediments and tissues using microwave energy. **Chemosphere**, v. 44, p. 181-191, 2001.

Jones, K. C.; Voogt, P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. **Environmental Pollution**, v. 100, p. 209-221, 1999.

Karasek, F. W.; Clement, R. E. **Basic gas chromatography - mass spectrometry: principles and techniques**. Amsterdam: Elsevier, 1988. 201 p.

Kiehl, E. J. **Manual de compostagem: maturação e qualidade do composto**. Piracicaba: [s. n.], 1998. 171 p.

Kim, J. H.; Smith, A. Distribution of organochlorine pesticides in soils from South Korea. **Chemosphere**, v. 43, p. 137-140, 2001.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Acta, 1993. 254 p.

LANDGRAF, M. D.; SILVA, S. C.; REZENDE, M. O. O. Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost. **Analytica Chimica Acta**, v. 368, n. 1-2, p. 155-164, 1998.

LAZZARI, L.; SPERNI, L.; SALIZZATO, M.; PAVONI, B. Gas chromatographic determination of organic micropollutants in samples of sewage sludge and compost: behavior of PCB and PAH during composting. **Chemosphere**, v. 38, n. 8, p. 1925-1935, 1999.

LEE, W. Y.; IANNUCCI-BERGER, W.; EITZER, B. D.; WHITE, J. C.; MATTINA, M. I. Persistent organic pollutants in the environment: chlordane residue in compost. **Journal of Environment Quality**, v. 32, p. 224-231, 2003.

LINDANO (gamma-HCH) health and safety guide. Geneva: World Health Organization, 1991. (Health and safety guide, n. 54).

LOFFREDO, E.; D'ORAZIO, V.; BRUNETTI, G.; SENESI, N. Adsorption of chlordane onto humic acids from soils and pig slurry. **Organic Geochemistry**, v. 30, p. 443-451, 1999.

LOSIER, J.; GIRARD, L. Microwave-assisted extraction method for organochlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls from compost. **Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 80, n. 1, p. 1-11, 2001.

MATHUR, S. P.; MORLEY, H. V. Incorporation of methoxychlor  $^{14}\text{C}$  in model humic acids prepared from hydroquinone. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 20, p. 268-274, 1978.

McDOWALL, R. D. The role of laboratory information management systems (LIMS) in analytical method validation. **Analytica Chimica Acta**, v. 391, p. 149-158, 1999.

McGOWIN, A. E.; ADOM, K. K.; OBUBUAFO, A. K. Screening of compost for PAHs and pesticides using static subcritical water extraction. **Chemosphere**, v. 45, p. 857-864, 2001.

MMA (Ministério do Meio Ambiente). XXIV Reunião Ordinária do Subgrupo de Trabalho nº 6 Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/sqa/mercosul/docmerc/atas/ata402/questi.html>>. Acesso em: 15 jan. 2003.

OTERO, R.; SANTIAGO-SILVA, M.; GRIMALT, J. O. Hexachlorocyclohexanes in human blood serum. **Journal of Chromatography A**, v. 778, p. 87-94, 1997.

PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E.; PATSIAS, J.; KOTOPOULOU, A. Determination of pesticides in soils by gas chromatography-ion trap mass spectrometry. **Journal Association Official Analytical Chemists**, v. 80, n. 2, p. 447-454, 1997.

PENTEADO, J. C.; VAZ, J. M. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 390-398, 2001.

POLESE, L.; MINELLI, E. V.; JARDIM, E. F. G.; RIBEIRO, M. L. Small-scale method for the determination of selected organochlorine pesticides in soil. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 354, p. 474-476, 1996.

POLYCHLORINATED biphenyls (PCBs) and polychlorinated terphenyls (PCTs) health and safety guide. Geneva: World Health Organization, 1992. (Health and safety guide, n. 68).

RIBEIRO, M. L.; POLESE, L.; DRAETTA, M. S.; MINELLI, E. V.; DEL'ACQUA, A. Mixed column application in pesticide residue analysis. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 2, p. 102-104, 1991.

SANTOS, F. J.; JÁUREGUI, O.; PINTO, F. J.; GALCERAN, M. T. Experimental design approach for the optimization of supercritical fluid extraction of chlorophenols from polluted soils. **Journal of Chromatography A**, v. 823, p. 249-258, 1998.

SCHULZ, D. E.; PETRICK, G.; DUINKER, J. C. Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial aroclor and alophen mixtures by multidimensional gas chromatography – electron capture detection. **Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 7, p. 852-859, 1989.

TEXT on validation of analytical procedures: ICH harmonised tripartite guideline. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION OF TECHNICAL REQUERIMENTS FOR REGISTRATION OF PHARMACEUTICALS FOR HUMN USE. 1994. 5 p.

THIER, H. P.; ZEUMER, H. **Manual of pesticide residue analysis**. New York: Verlag Chemie, 1987. 433 p.

UNEP (United Nations Environmental Programme). Persistent Organic Pollutants. Disponível em: <<http://www.pops.int/>>. Acesso em: 21 jan. 2003.

VALIDATION of analytical procedures: methodology: ICH harmonised tripartite guideline. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION OF TECHNICAL REQUERIMENTS FOR REGISTRATION OF FHARMACEUTICALS FOR HUMN USE, 1996. 8 p.

VÉLEZ, C. M. **Estudio de la dinámica de compuestos organoclorados y aromáticos policíclicos en un lago de alta montaña escandinavo**. 1999. Trabajo de investigación (Máster experimental en Química Analítica) - Departamento de Química Ambiental II QAB-CSIC, Facultad de Química, Universidad de Barcelona, Barcelona, 1999.

WOLSKA, L. Miniaturised analytical procedure of determining polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bottom sediments. **Journal of Chromatography A**, v. 959, p. 173-180, 2002.

YOGUI, G. T. **Ocorrência de compostos organoclorados (pesticidas e PCBs) em mamíferos marinhos da costa de São Paulo (Brasil) e da Ilha Rei George (Antártica)**. 2002. 139 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Oceanografia Química e Geológica) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

ZAMBRONE, F. A. D.; SANTIAGO, J. P. C.; ALVES, A.; NAIDIN, L. C.; MENEZES, F. A. F.; KUCINSKI, B.; LARA, W. Defensivos agrícolas ou agrotóxicos? **Ciência Hoje**, v. 4, n. 22, p. 42-64, 1986.

ZINATI, G. M.; LI, Y.; BRYAN, H. H. Accumulation and fractionation of copper, iron, manganese, and zinc in calcareous soils amended with composts. **Journal of Environment Science and Health Part B**, v. 36, n. 2, p. 229-243, 2001.

ZOONEN, P. van; HOOGERBRUGGE, R.; GORT, S. M.; WIEL, H. J. Van; KLOOSTER, H, A. van't. Some practical examples of method validation in the analytical laboratory. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, n. 9-10, p. 584-593, 1999.

## **8. Anexos**

**8.1 Anexo I** – Gráficos de linearidade de resposta do detector (ECD)

**8.2 Anexo II** – Curvas analíticas para os contaminantes estudados (ECD)

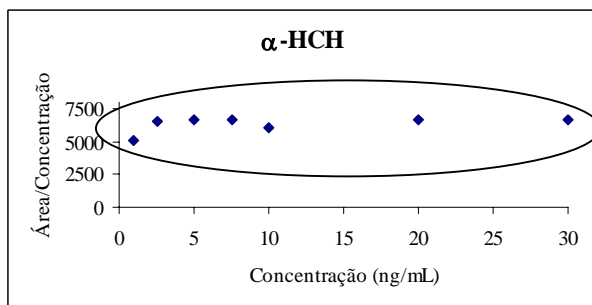
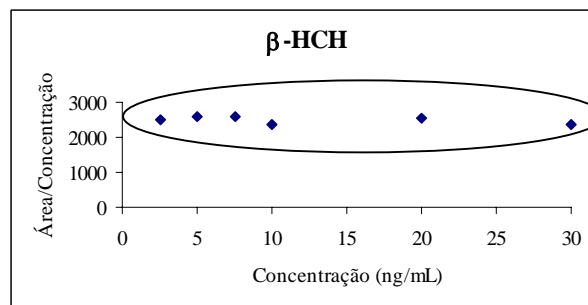
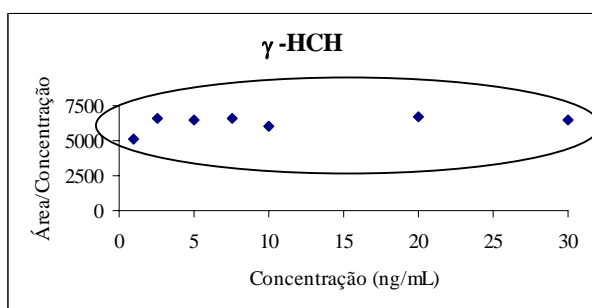
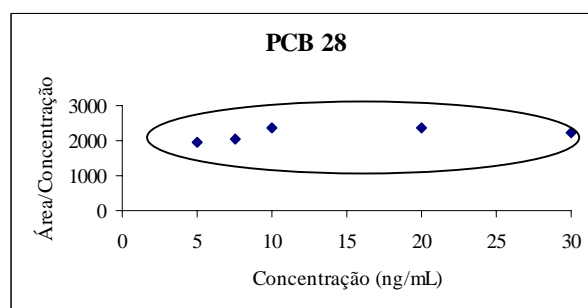
**8.3 Anexo III** – Esquemas das usinas de compostagem de Araras, Araraquara e Vila Leopoldina-SP

**8.4 Anexo IV** – Espectro de massas dos padrões (pesticidas e PCBs)

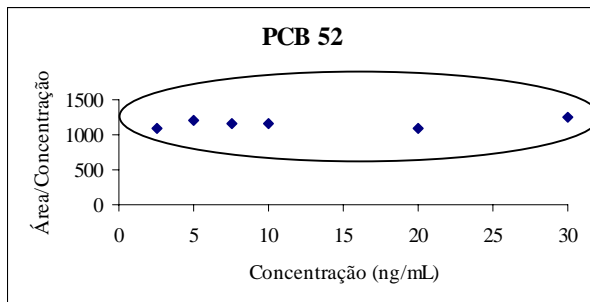
**8.5 Anexo V** – Espectros de massas dos contaminantes identificados na amostra do composto de Araraquara

**8.6 Anexo VI** – Espectros de massas dos contaminantes identificados na amostra do composto de Araras

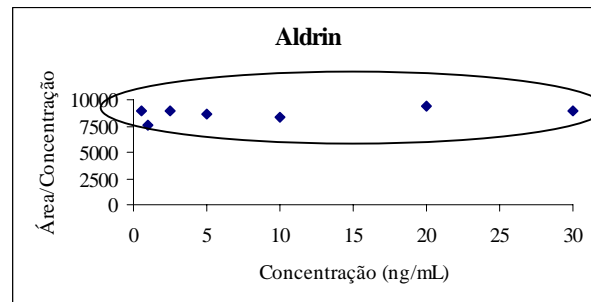
### 8.1 Anexo I – Gráficos de linearidade de resposta do detector para os contaminantes estudados.

Linearidade do ECD para o  $\alpha$ -HCHLinearidade do ECD para o  $\beta$ -HCHLinearidade do ECD para o  $\gamma$ -HCH

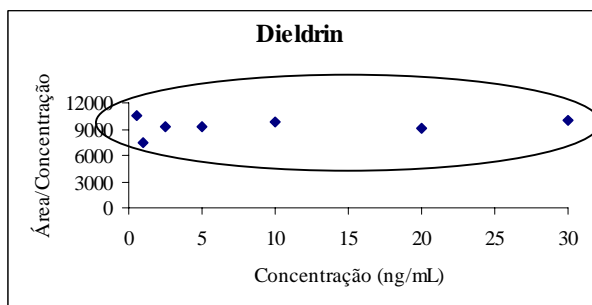
Linearidade do ECD para o PCB 28



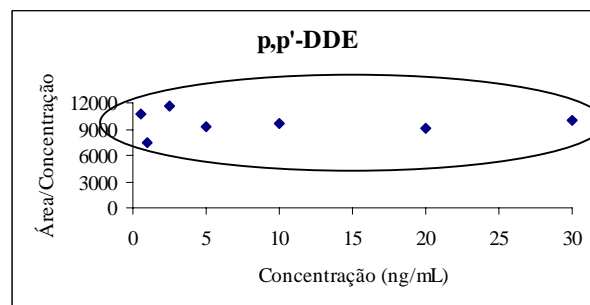
Linearidade do ECD para o PCB 52



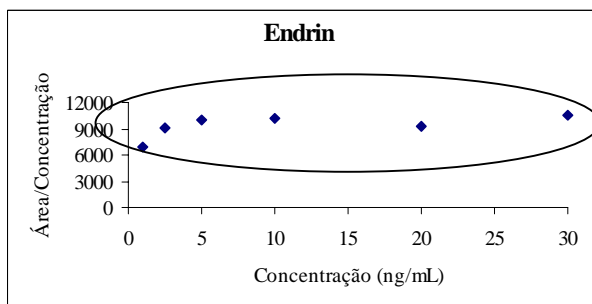
Linearidade do ECD para o aldrin



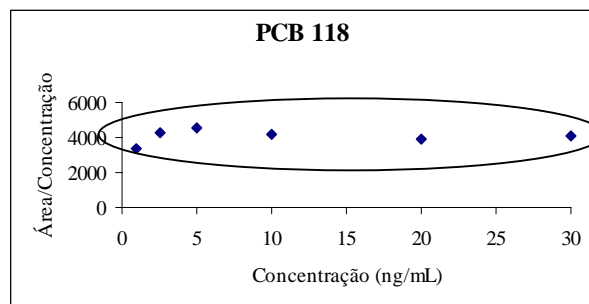
Linearidade do ECD para o dieldrin



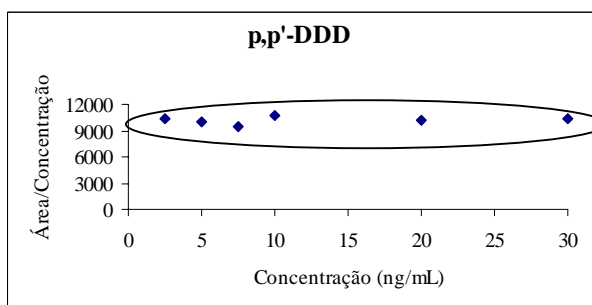
Linearidade do ECD para o p,p'-DDE



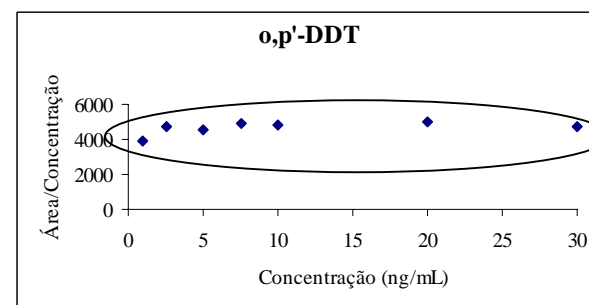
Linearidade do ECD para o endrin



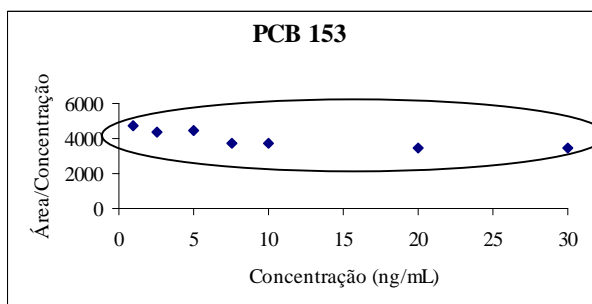
Linearidade do ECD para o PCB 118



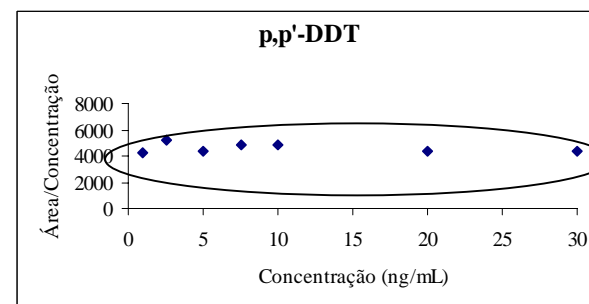
Linearidade do ECD para o p,p'-DDD



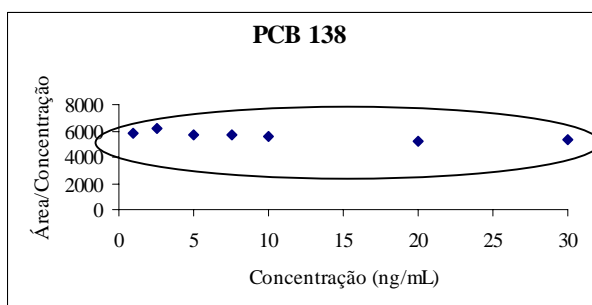
Linearidade do ECD para o o,p'-DDT



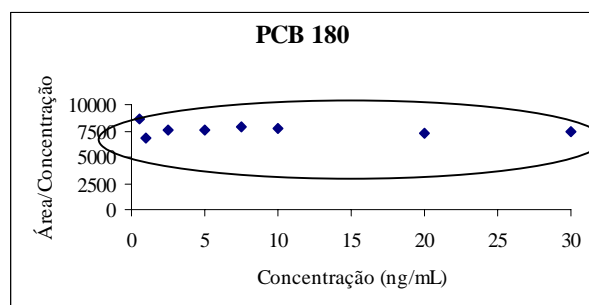
Linearidade do ECD para o PCB 153



Linearidade do ECD para o p,p'-DDT

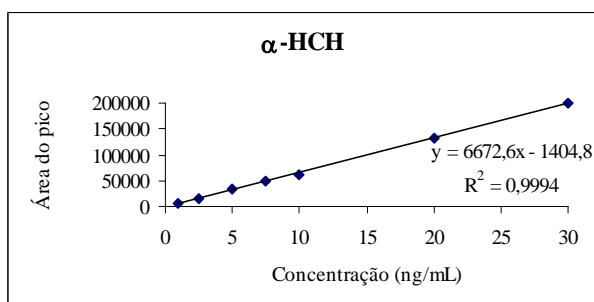


Linearidade do ECD para o PCB 138

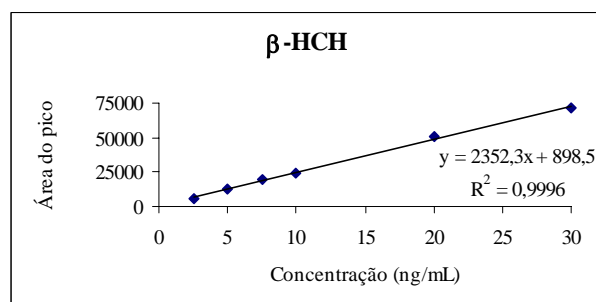


Linearidade do ECD para o PCB 180

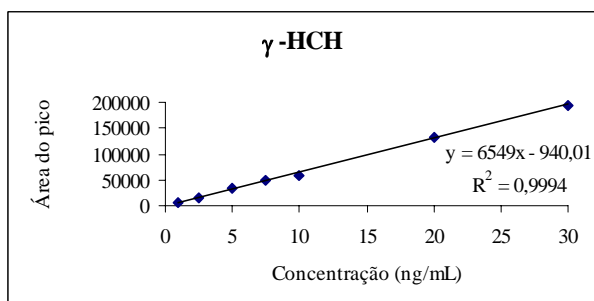
## 8.2 Anexo II – Curvas analíticas para os contaminantes estudados.



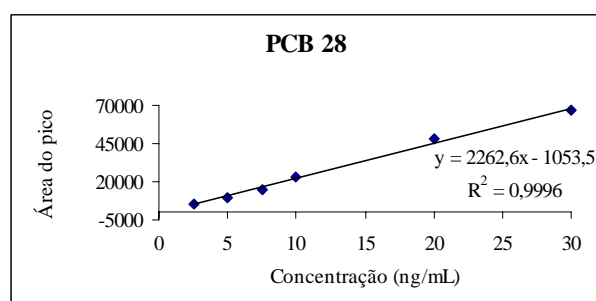
Curva analítica para o α-HCH



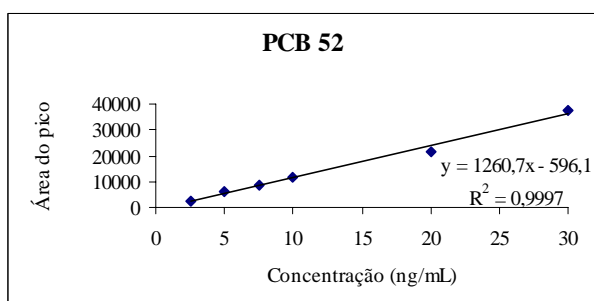
Curva analítica para o β-HCH



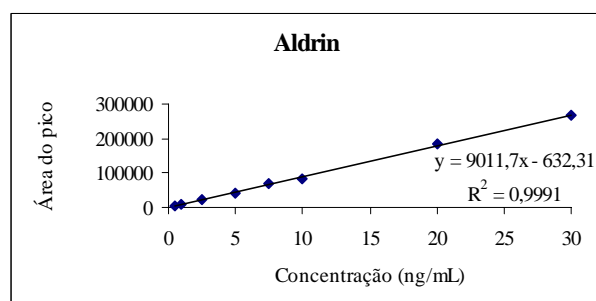
Curva analítica para o γ-HCH



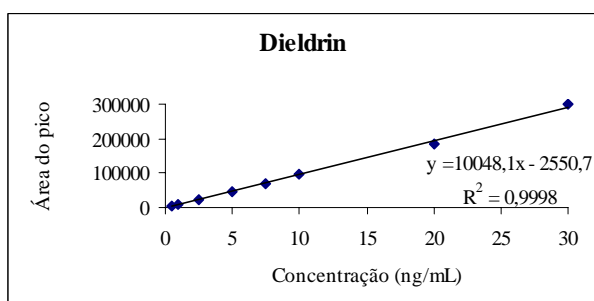
Curva analítica para o PCB 28



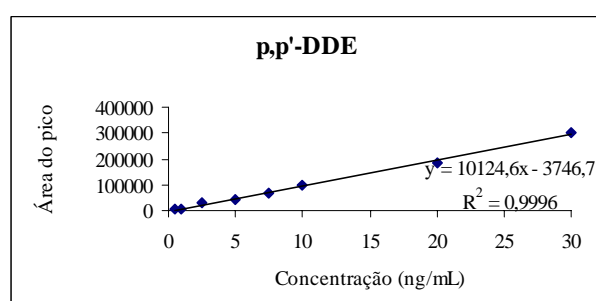
Curva analítica para o PCB 52



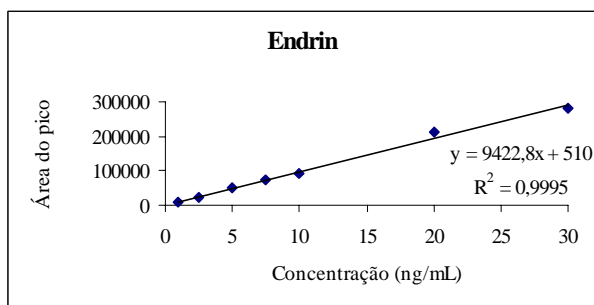
Curva analítica para o aldrin



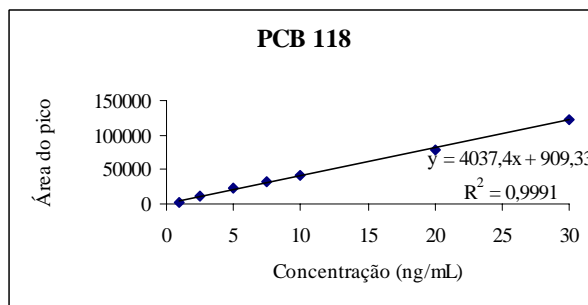
Curva analítica para o dieldrin



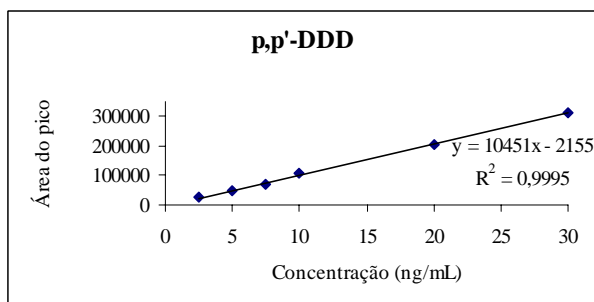
Curva analítica para o p,p'-DDE



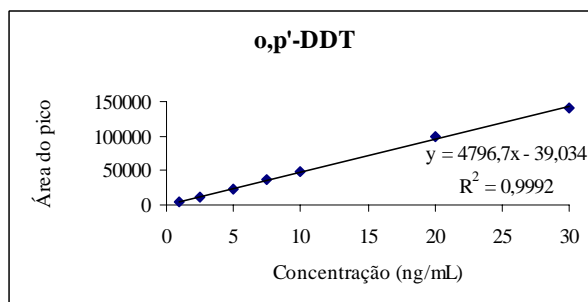
Curva analítica para o endrin



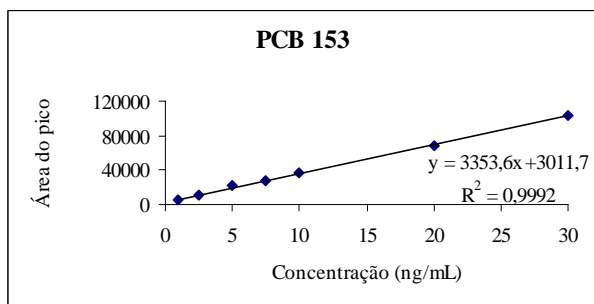
Curva analítica para o PCB 118



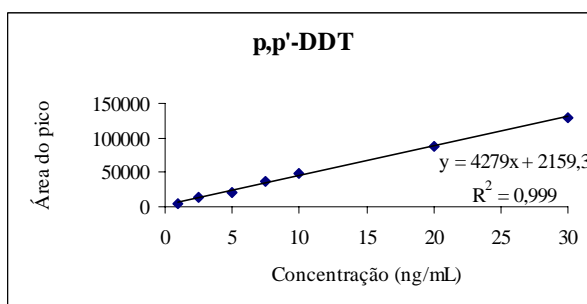
Curva analítica para o p,p'-DDD



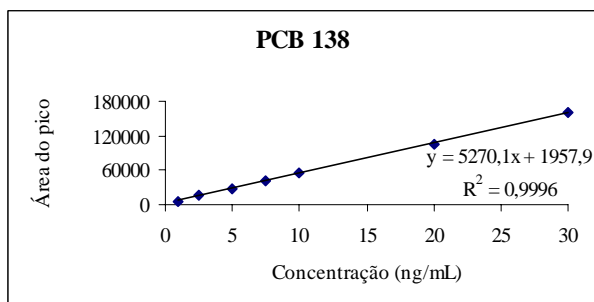
Curva analítica para o o,p'-DDT



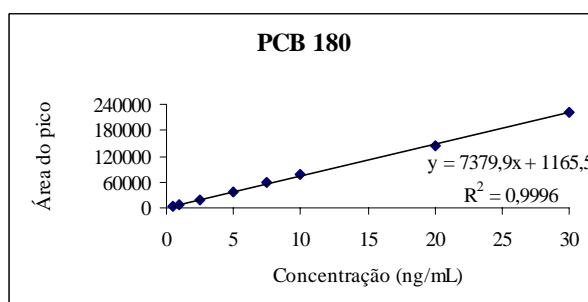
Curva analítica para o PCB 153



Curva analítica para o p,p'-DDT



Curva analítica para o PCB 138



Curva analítica para o PCB 180

### 8.3 Anexo III – Esquemas das usinas de compostagem de Araras, Araraquara e Vila Leopoldina-SP

#### - USINA DE COMPOSTAGEM DE ARARAS



Descarregamento do lixo na fossa



Abastecimento do lixo na esteira



Esteira de catação manual



Eletroímã e peneira (5 cm de malha)



Materiais separados para serem vendidos



Separação do rejeito e do material a ser compostado



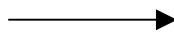
Aterro controlado



Leiras no pátio de compostagem (cerca de 120 dias)



Peneira (1cm) malha



Composto pronto para comercialização

### Depósito de embalagens de pesticidas



Fotos: Outubro 2003.

**- USINA DE COMPOSTAGEM DE ARARAQUARA (desativada desde 2002)**



Descarregamento do lixo na usina



Triagem do lixo



Rejeito – Aterro



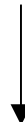
Materiais separados para serem vendidos



Material a ser compostado

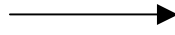


Compostagem (cerca de 120 dias)





Peneira (1cm de malha)



Composto pronto para  
comercialização

Fotos: 2000.

**- USINA DE COMPOSTAGEM DA VILA LEOPOLDINA – SP**



Pátio de armazenamento do lixo



Abastecimento da fossa



Esteira



Entrada do lixo no biodigestor



Biodigestor (cerca de 15 a 18 horas)

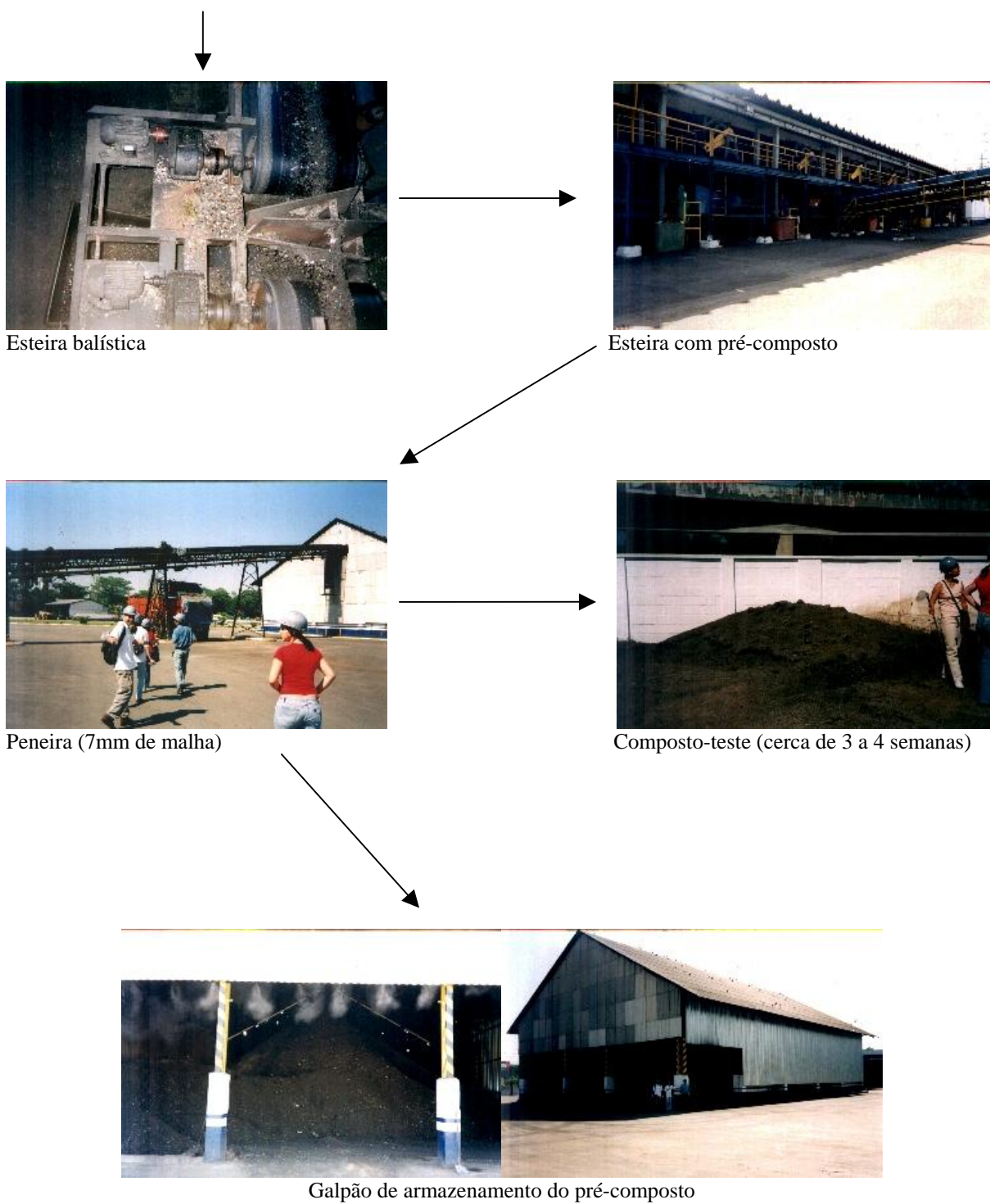


Saída do biodigestor



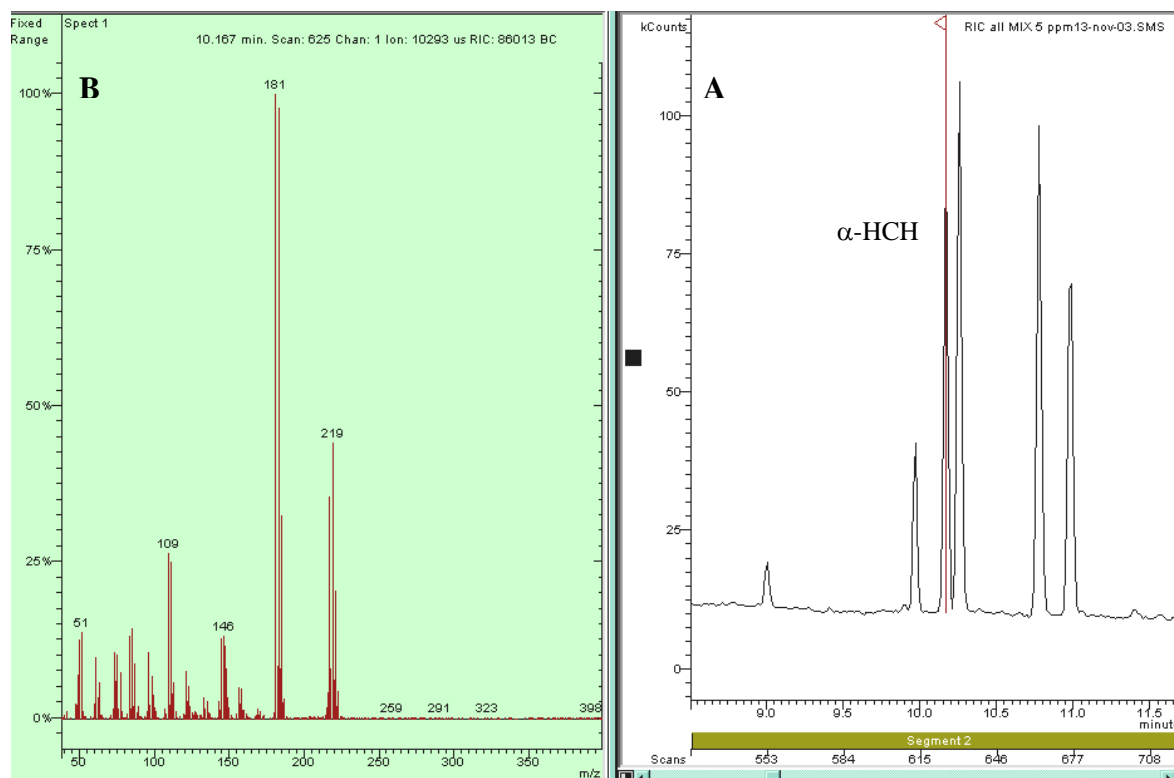
Peneira (22 mm de malha)



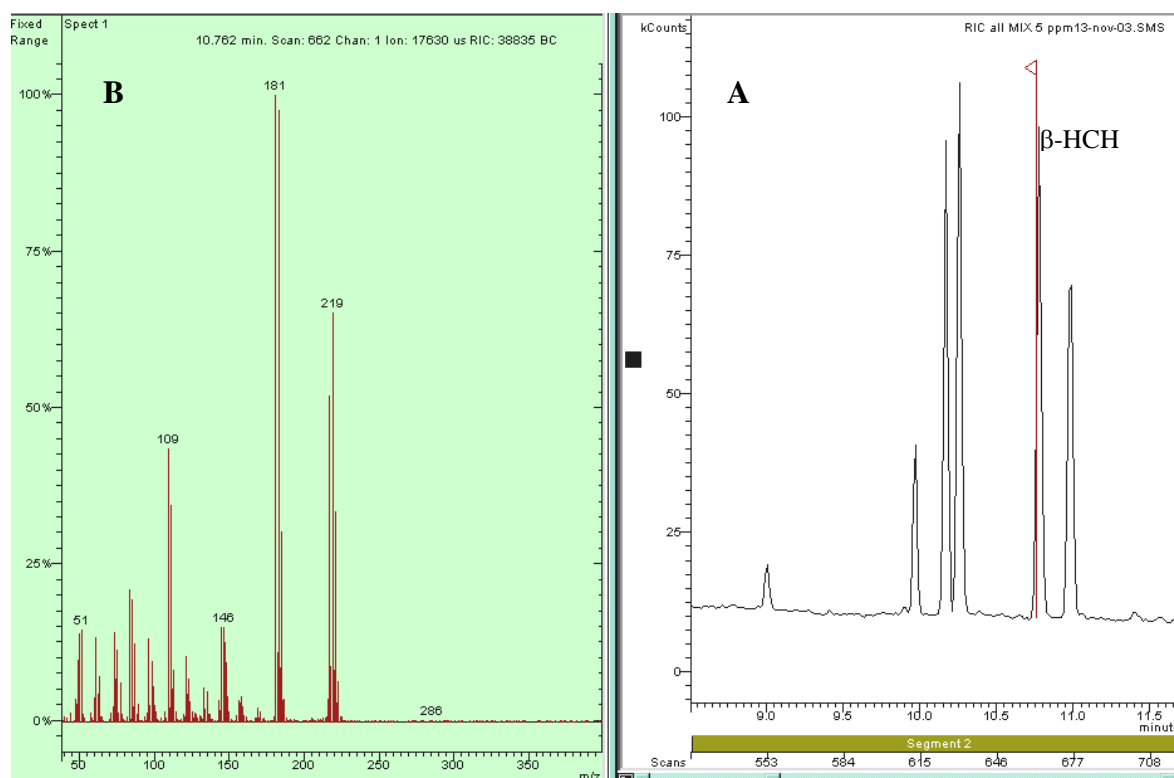


Fotos: Novembro 2003.

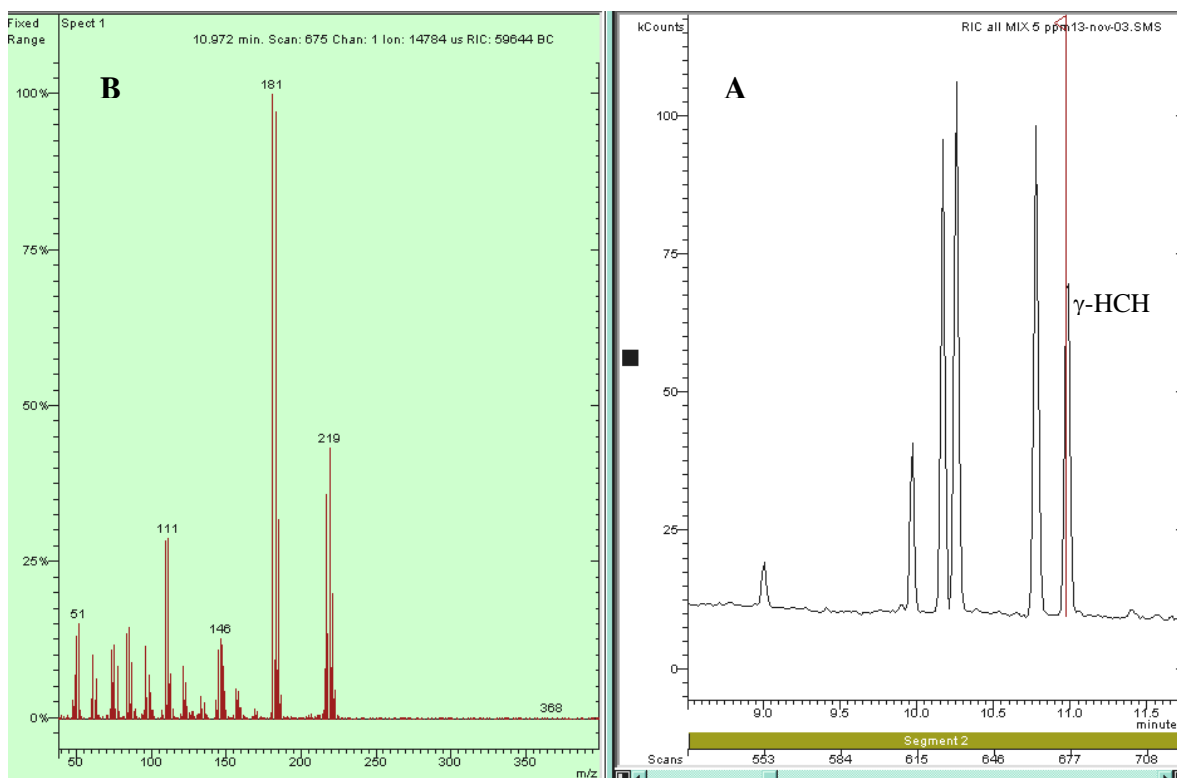
#### 8.4 Anexo IV – Espectro de massas dos padrões (pesticidas e PCBs).



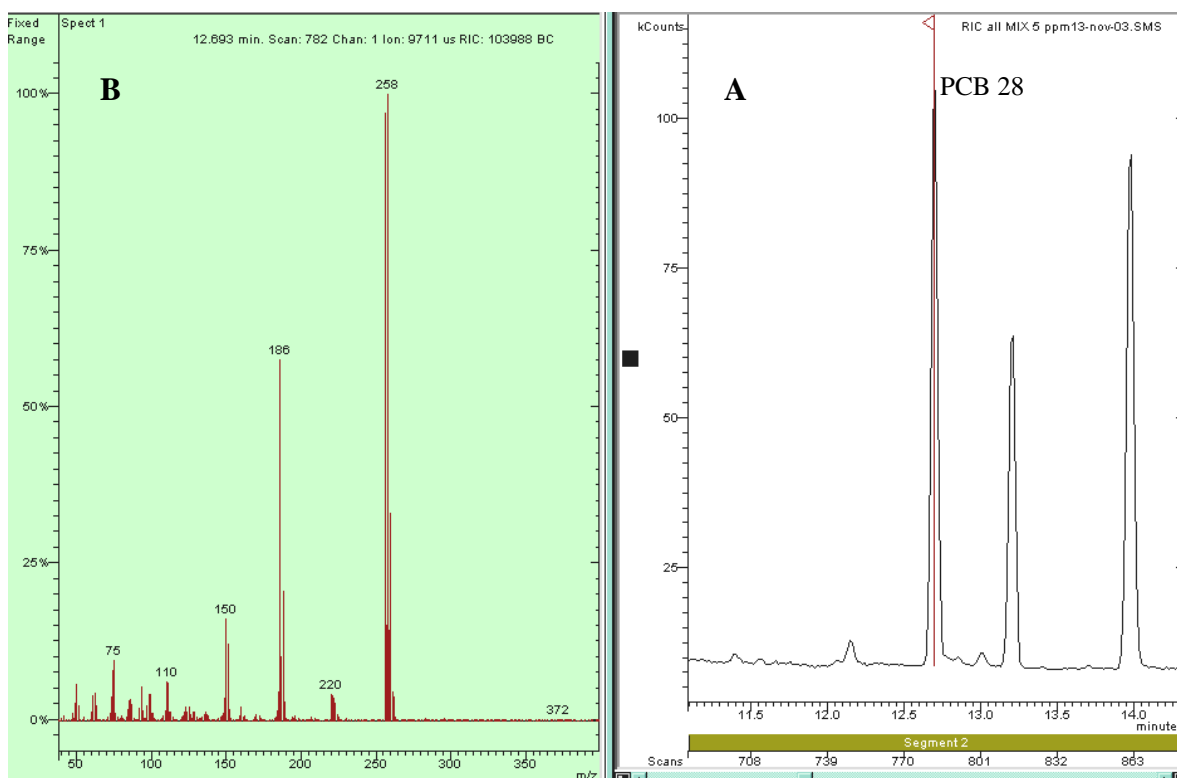
(A) Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da solução padrão e (B) espectro de massas do  $\alpha$ -HCH.



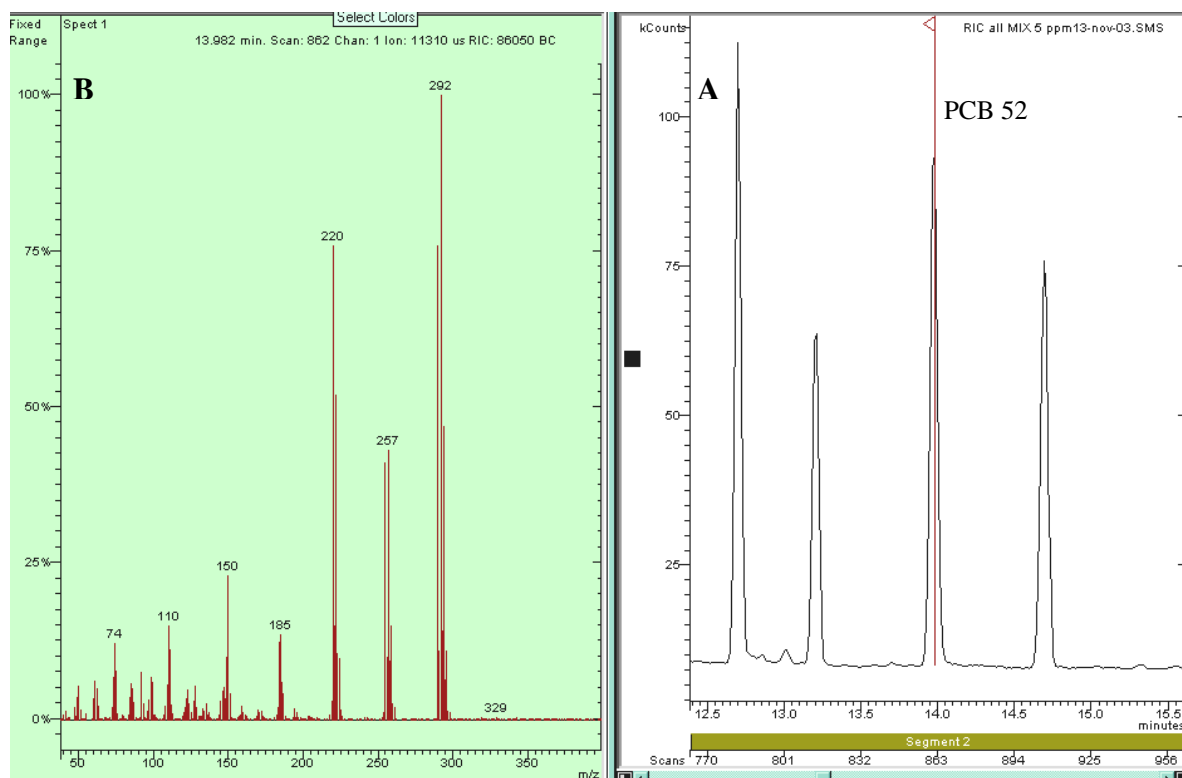
(A) Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da solução padrão e (B) espectro de massas do  $\beta$ -HCH.



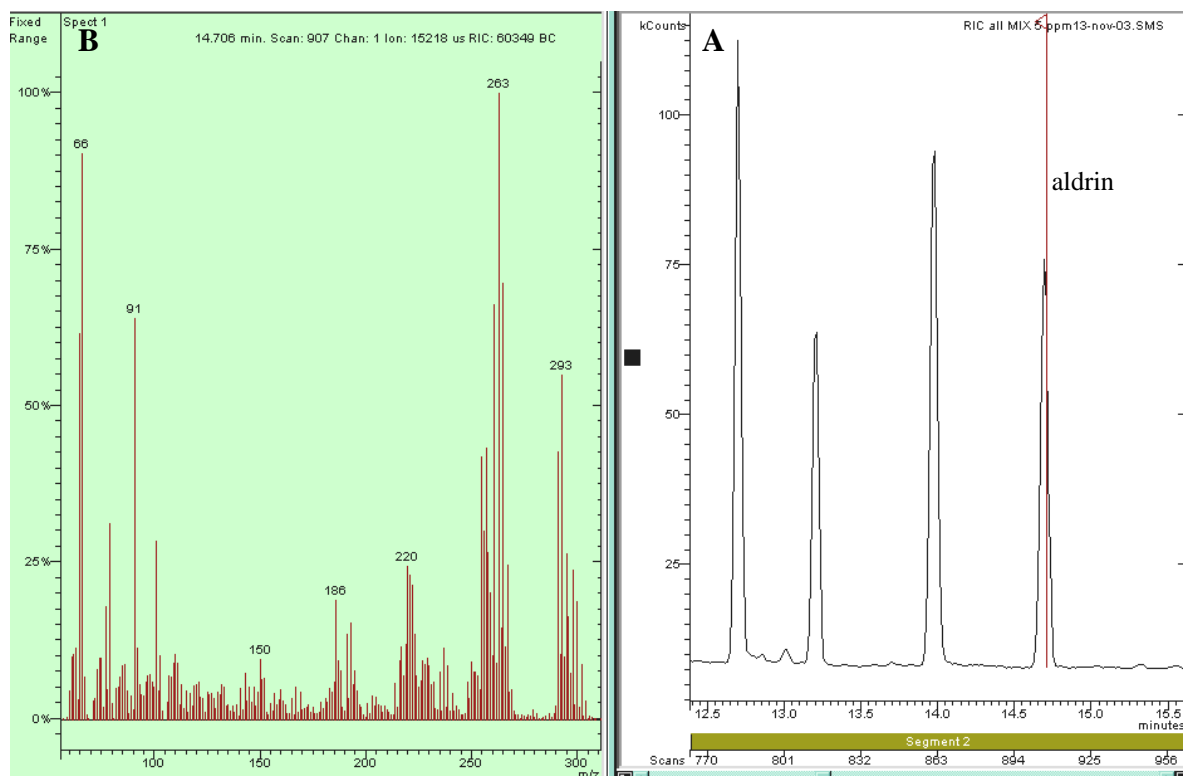
(A) Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da solução padrão e (B) espectro de massas do  $\gamma$ -HCH.



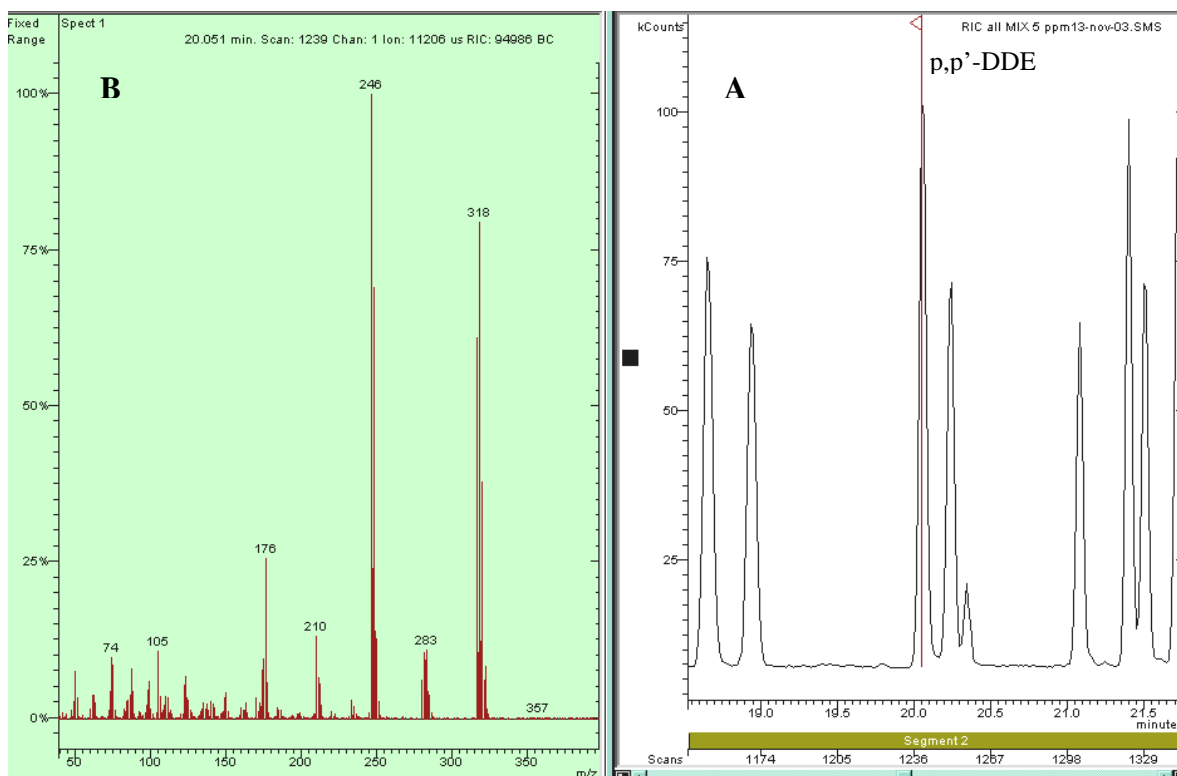
(A) Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da solução padrão e (B) espectro de massas do PCB 28.



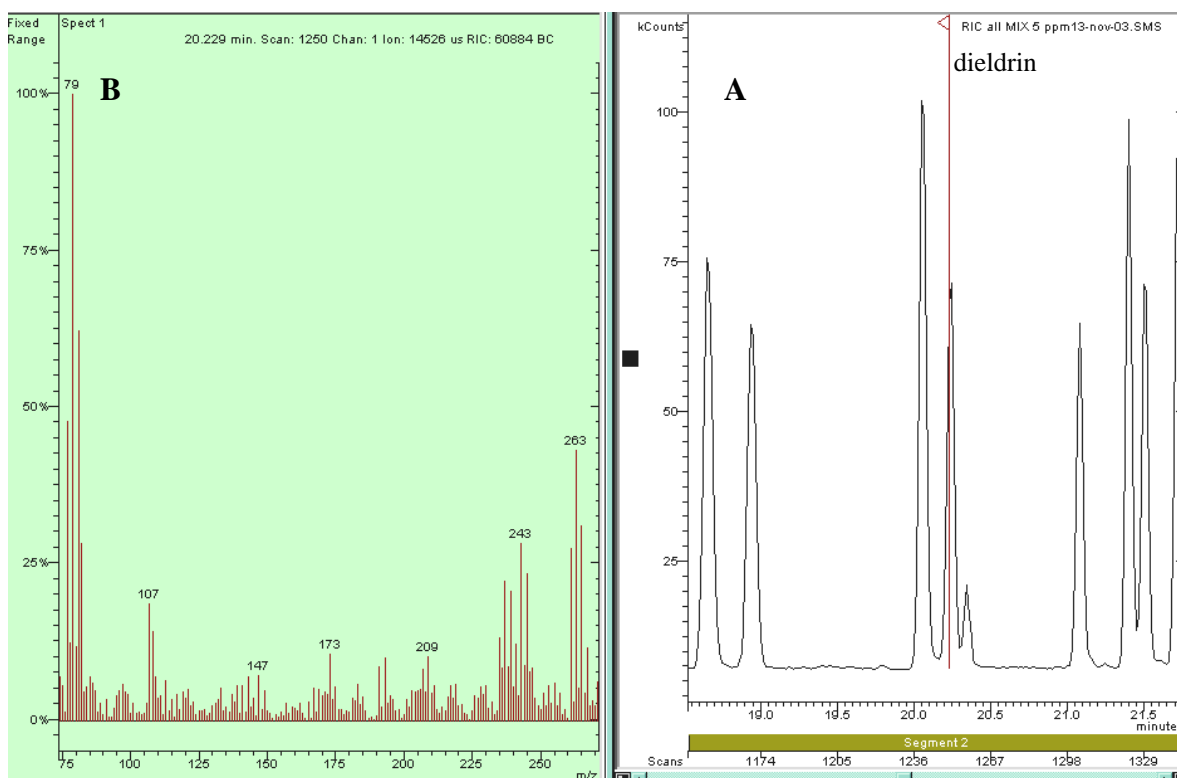
(A) Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da solução padrão e (B) espectro de massas do PCB 52.



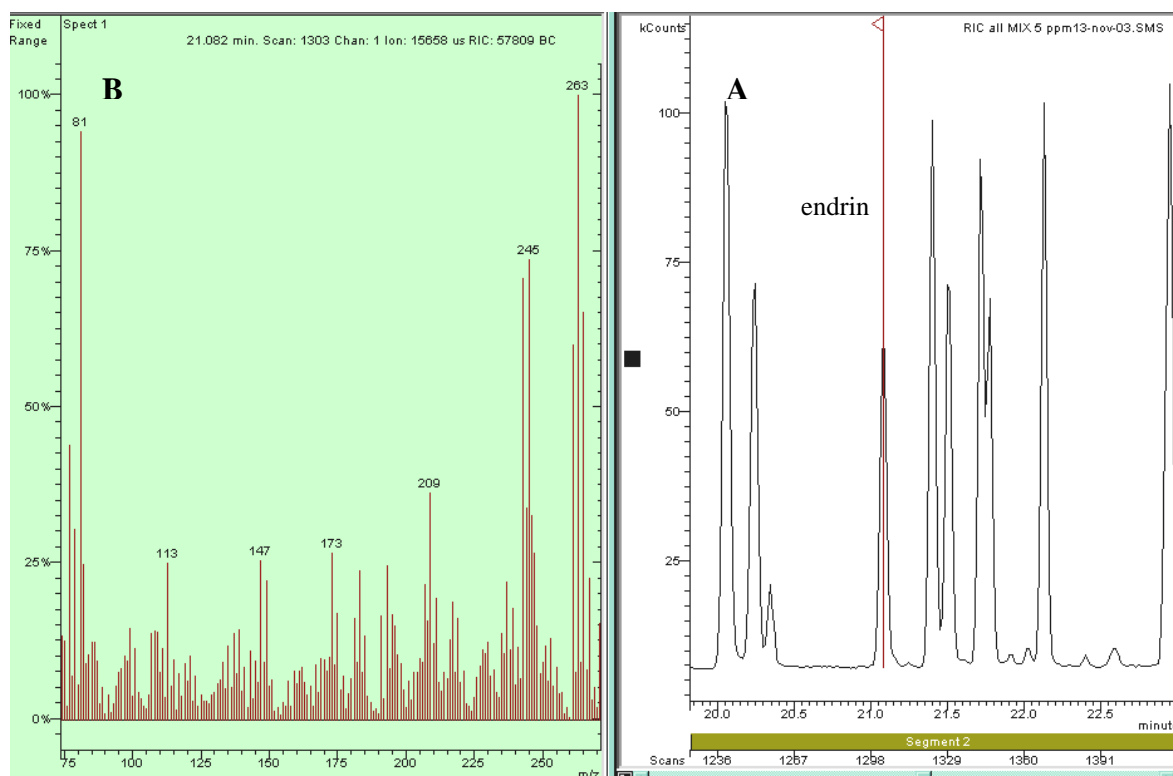
(A) Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da solução padrão e (B) espectro de massas do aldrin.



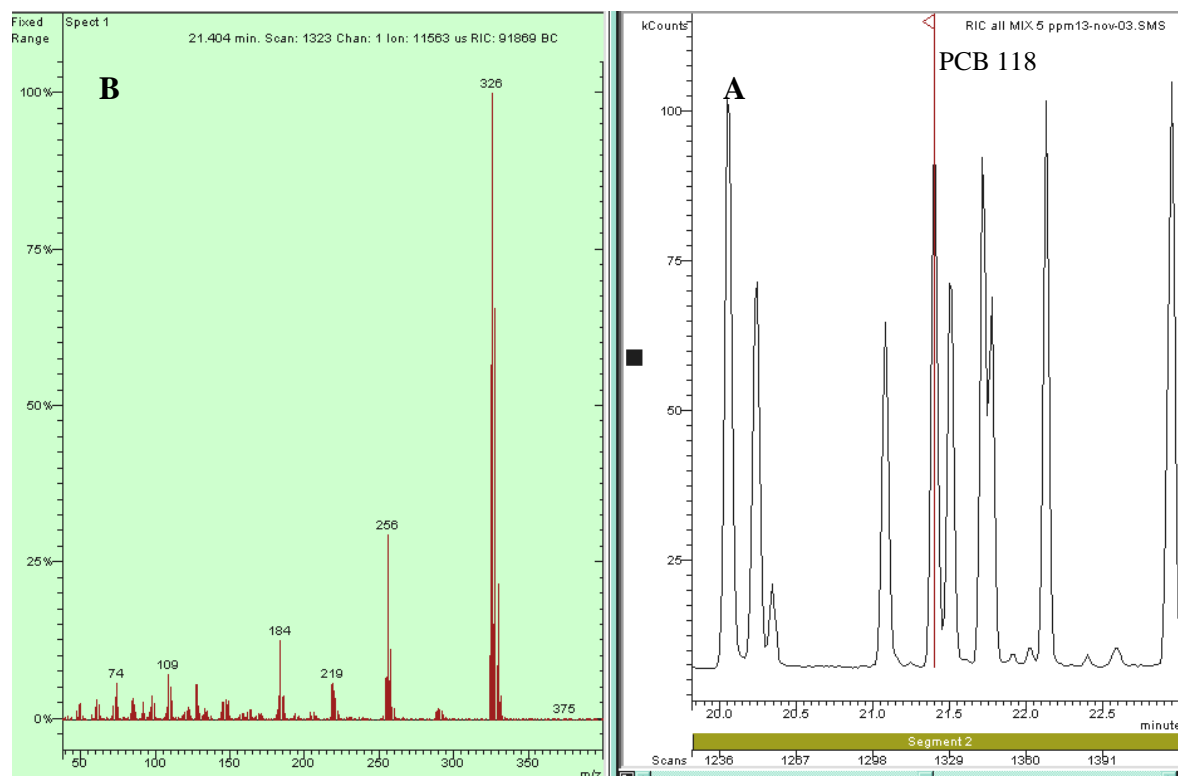
(A) Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da solução padrão e (B) espectro de massas do p,p'-DDE.



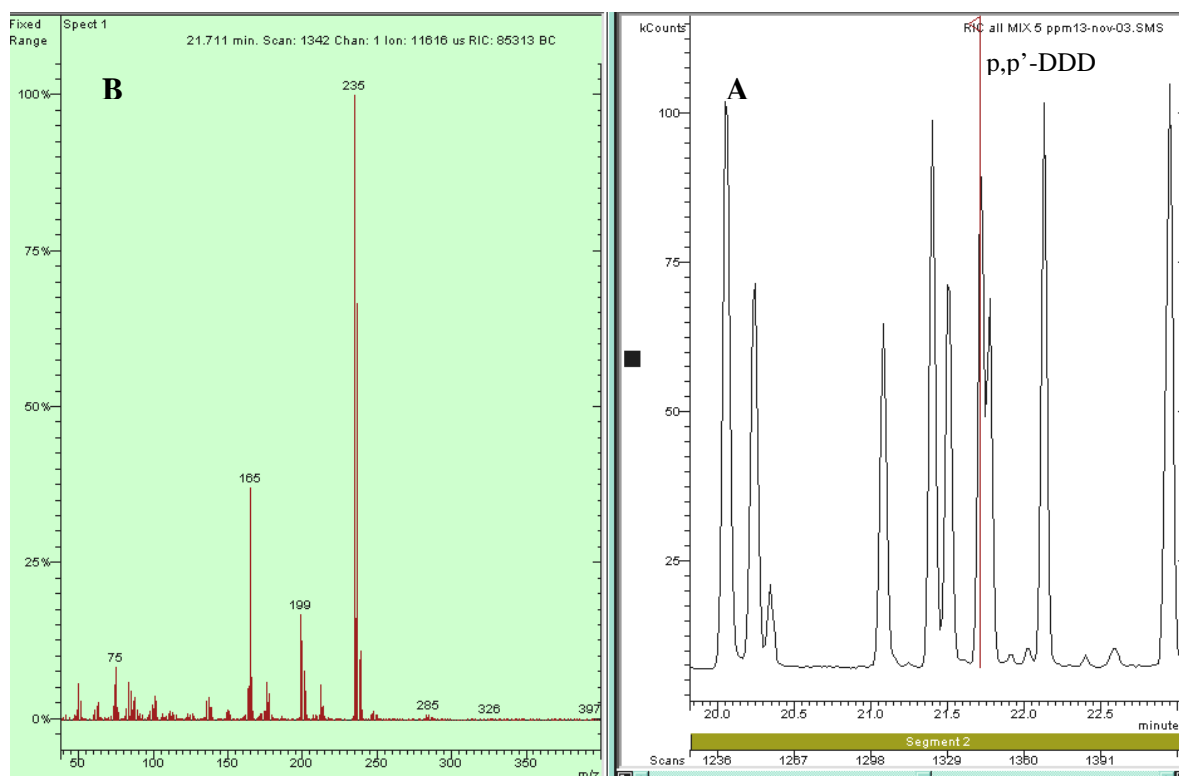
(A) Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da solução padrão e (B) espectro de massas do dieldrin.



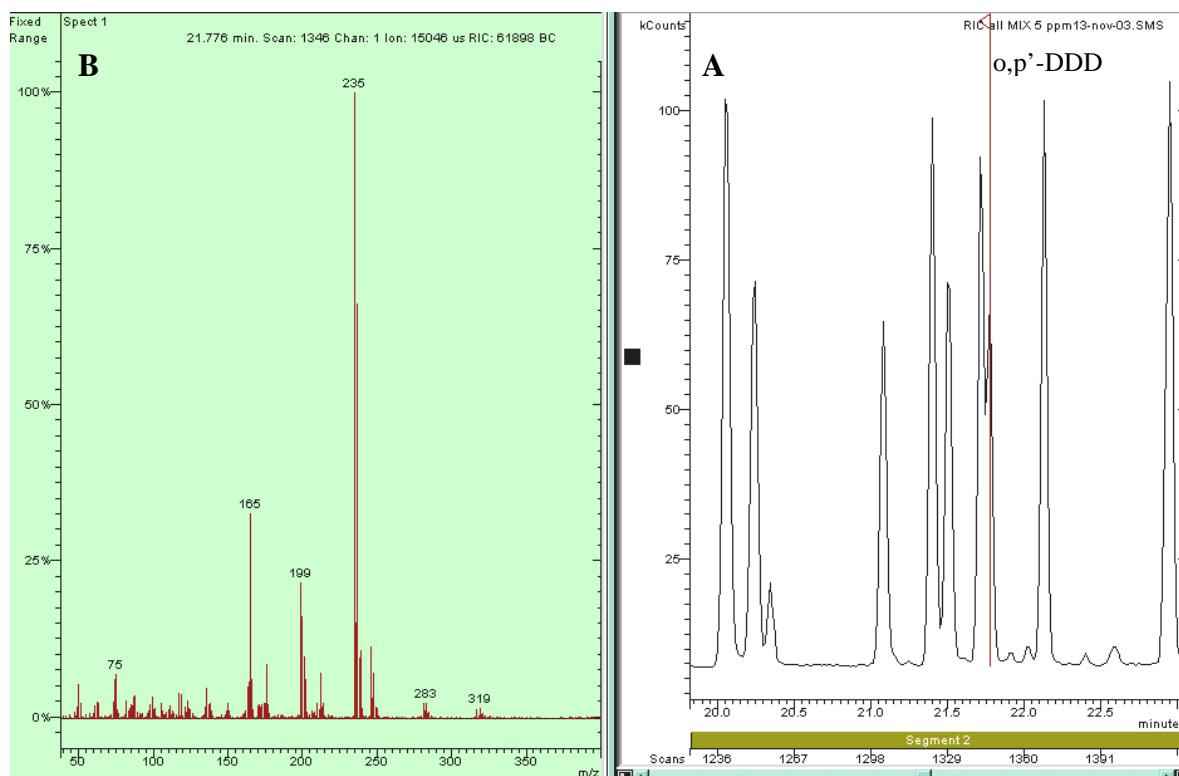
(A) Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da solução padrão e (B) espectro de massas do endrin.



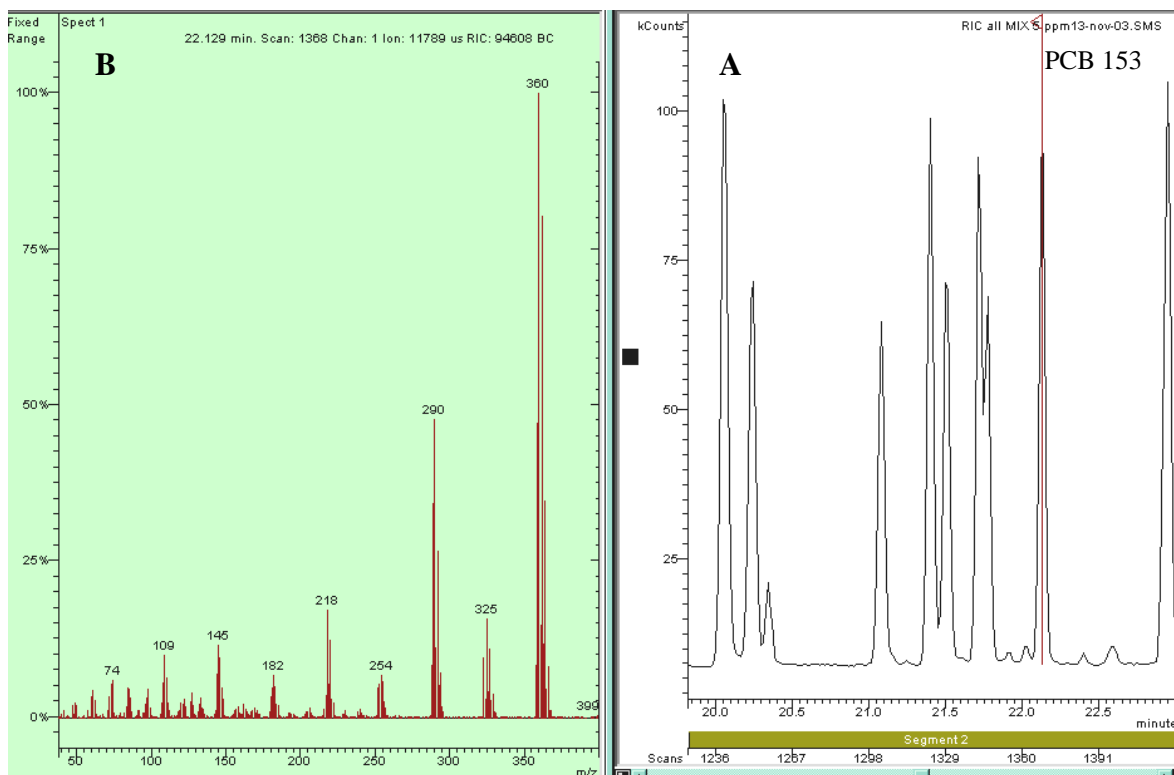
(A) Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da solução padrão e (B) espectro de massas do PCB 118.



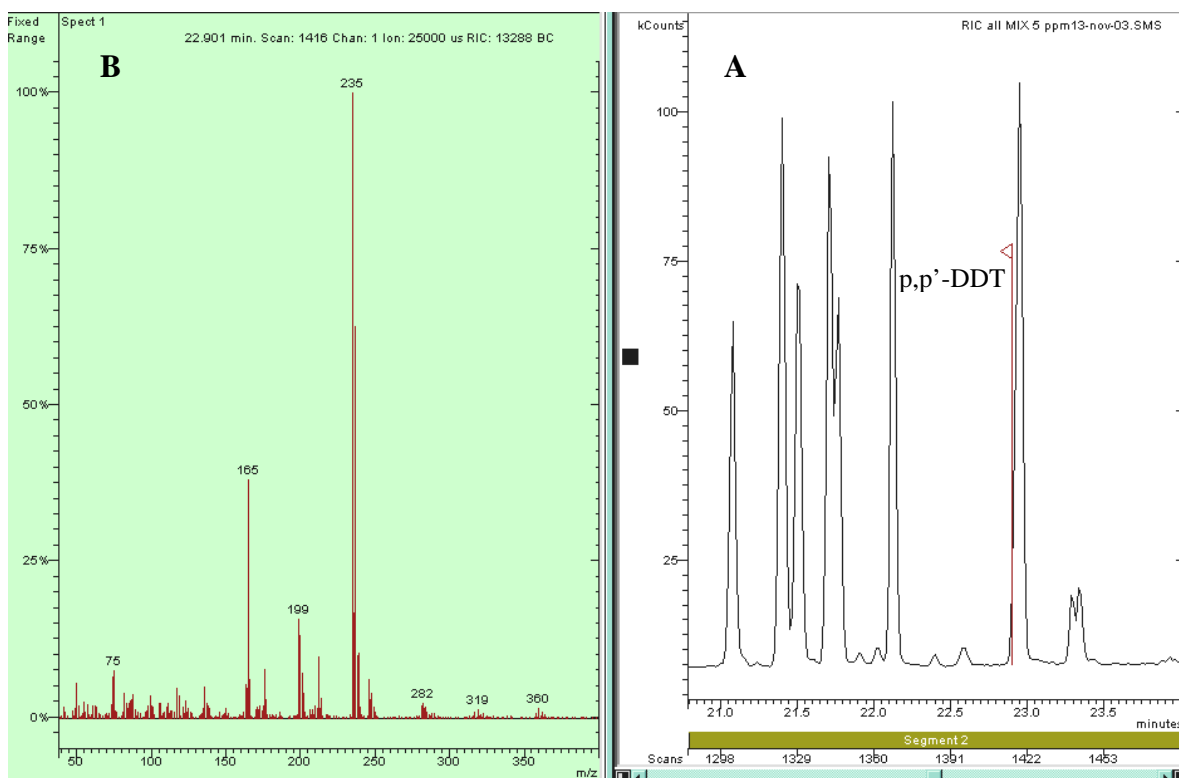
(A) Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da solução padrão e (B) espectro de massas do p,p'-DDD.



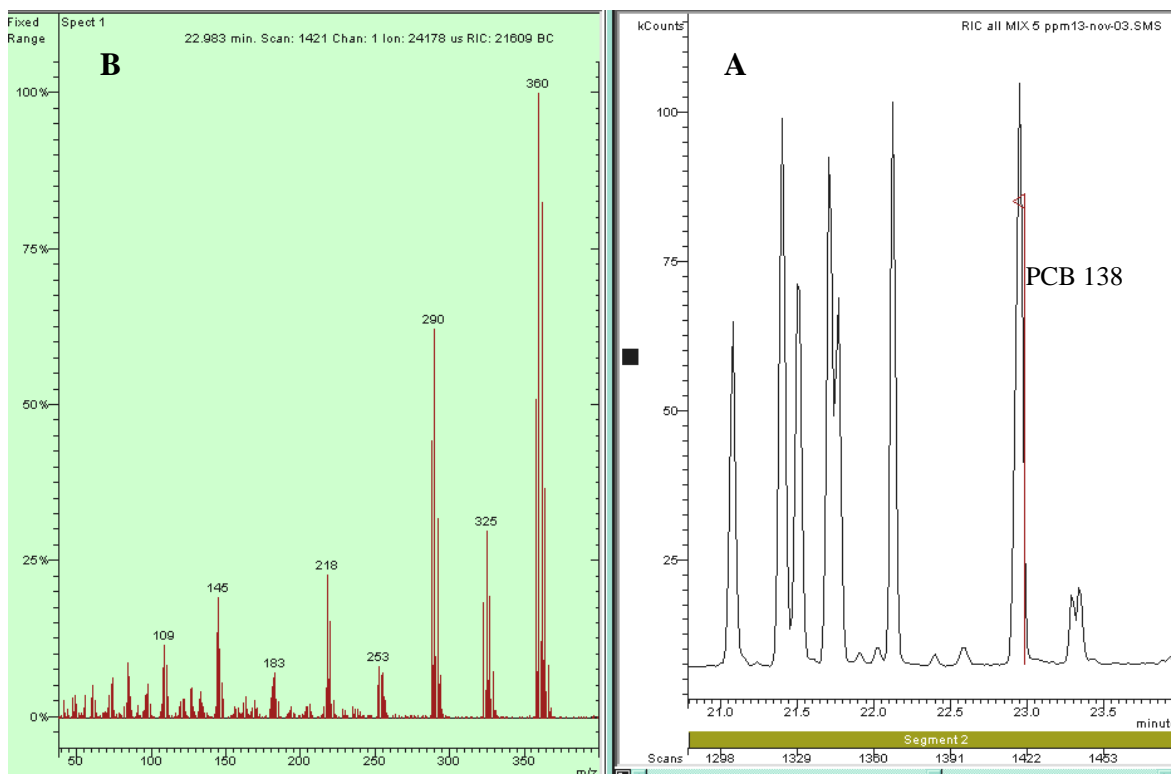
(A) Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da solução padrão e (B) espectro de massas do o,p'-DDT.



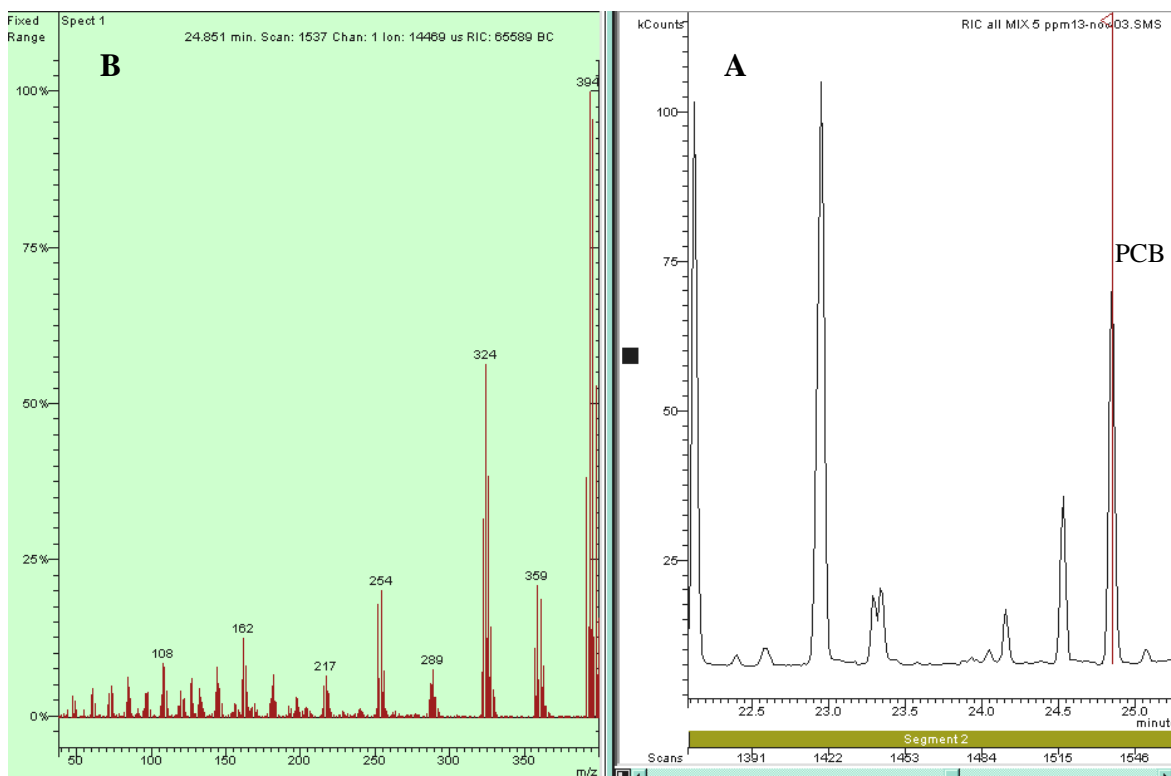
(A) Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da solução padrão e (B) espectro de massas do PCB 153.



(A) Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da solução padrão e (B) espectro de massas do p,p'-DDT.



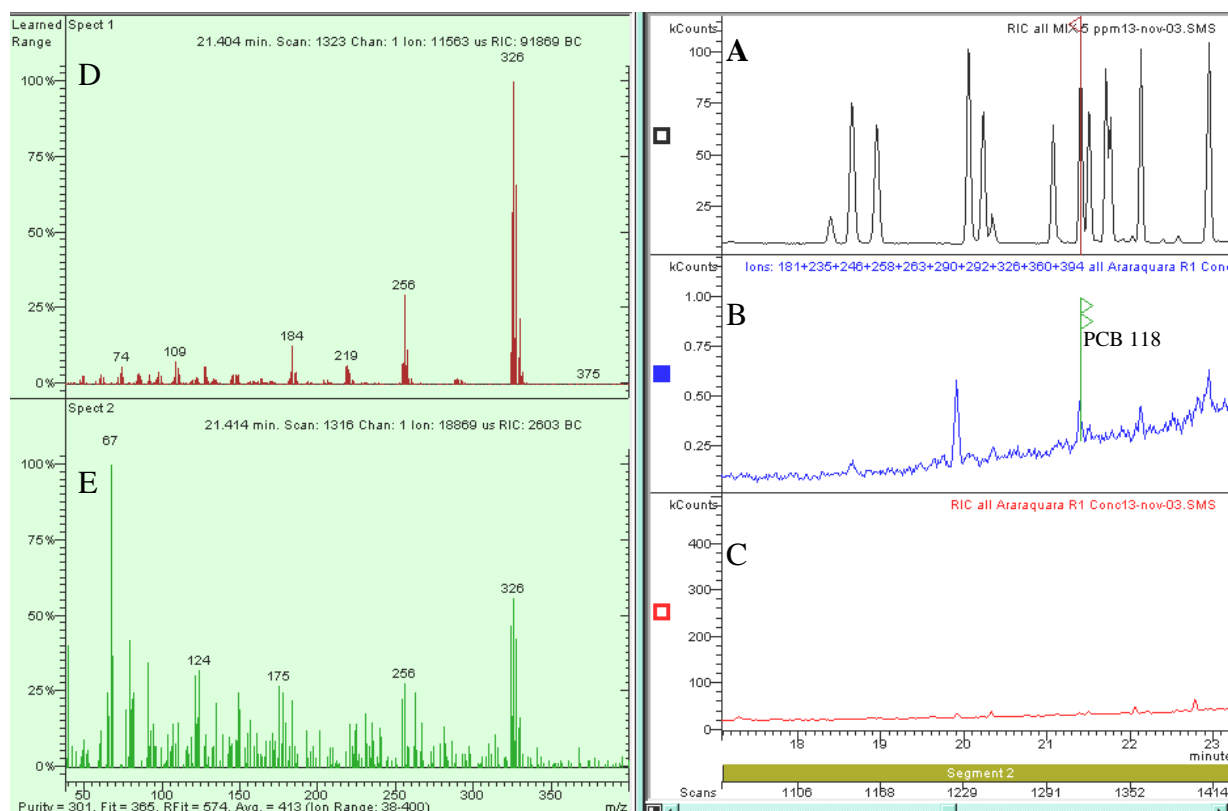
(A) Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da solução padrão e (B) espectro de massas do PCB 138.



(A) Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1) da solução padrão e (B) espectro de massas do PCB 180.

## 8.5 Anexo V – Espectros de massas dos contaminantes identificados na amostra do composto de Araraquara

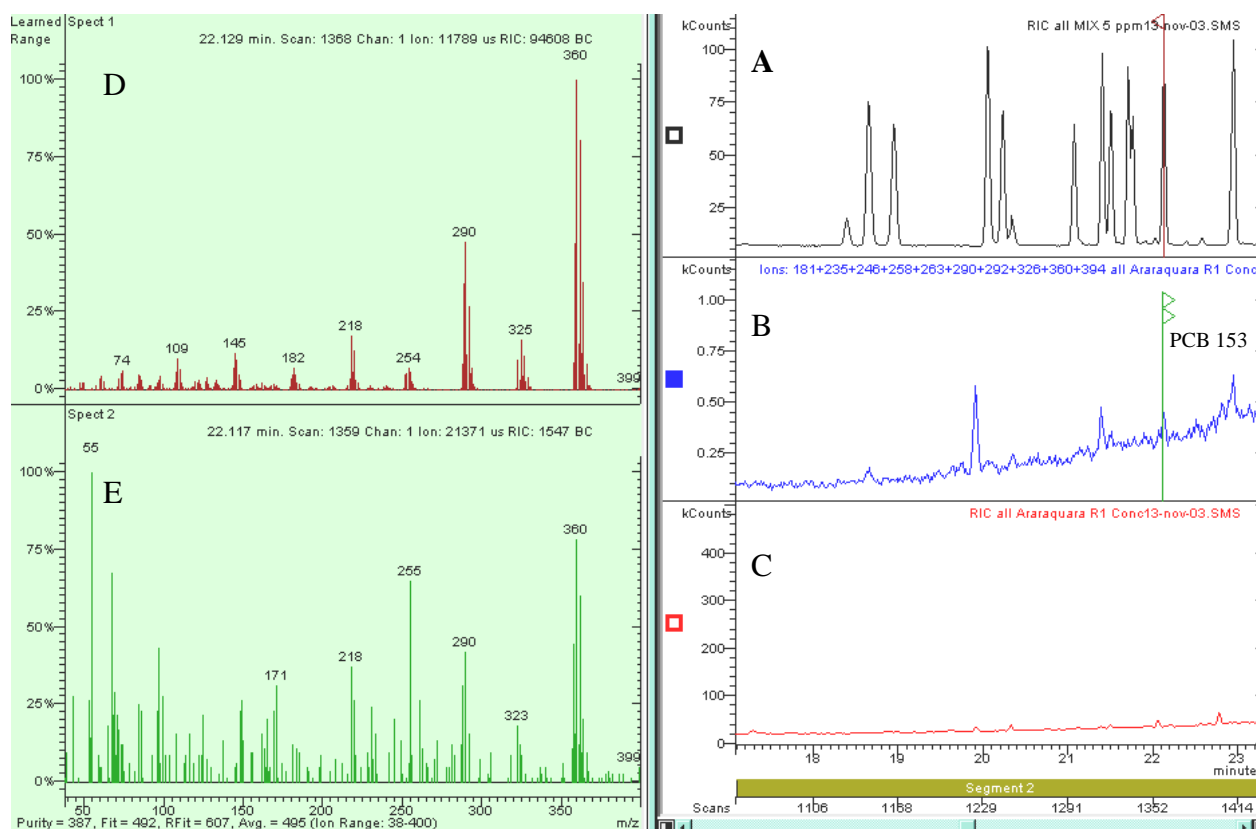
Identificação do PCB 118 na amostra do composto de Araraquara.



Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): **(A)** mistura dos padrões; **(B)** amostra do composto de Araraquara – íon extraído (conforme item 5.12); **(C)** amostra do composto de Araraquara (scan).

Espectro de massas: **(D)** PCB 118 (solução padrão–A); **(E)** PCB 118 (amostra, íon extraído–B).

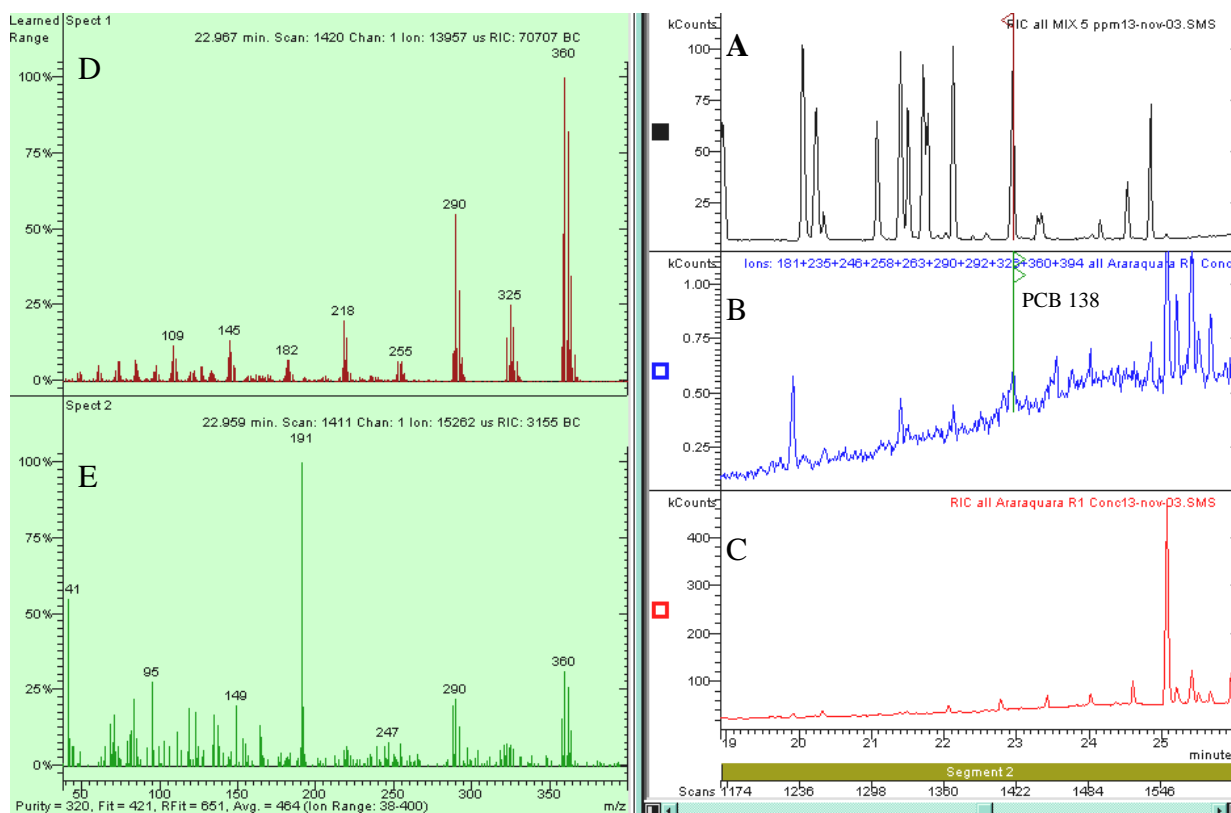
## Identificação do PCB 153 na amostra do composto de Araraquara.



Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): (A) mistura dos padrões; (B) amostra do composto de Araraquara – íon extraído (conforme item 5.12); (C) amostra do composto de Araraquara (scan).

Espectro de massas: (D) PCB 153 (solução padrão–A); (E) PCB 153 (amostra, íon extraído–B).

## Identificação do PCB 138 na amostra do composto de Araraquara.

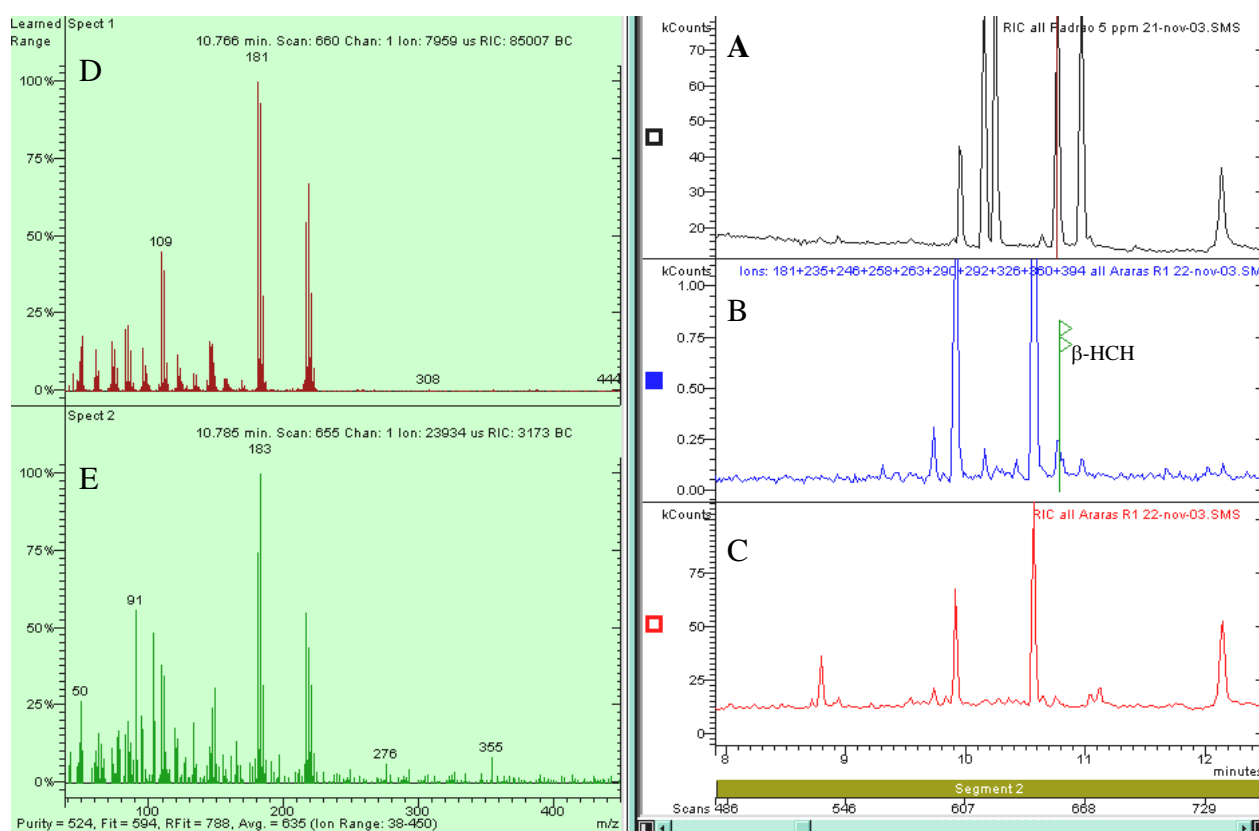


Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): **(A)** mistura dos padrões; **(B)** amostra do composto de Araraquara – íon extraído (conforme item 5.12); **(C)** amostra do composto de Araraquara (scan).

Espectro de massas: **(D)** PCB 138 (solução padrão–A); **(E)** PCB 138 (amostra, íon extraído–B).

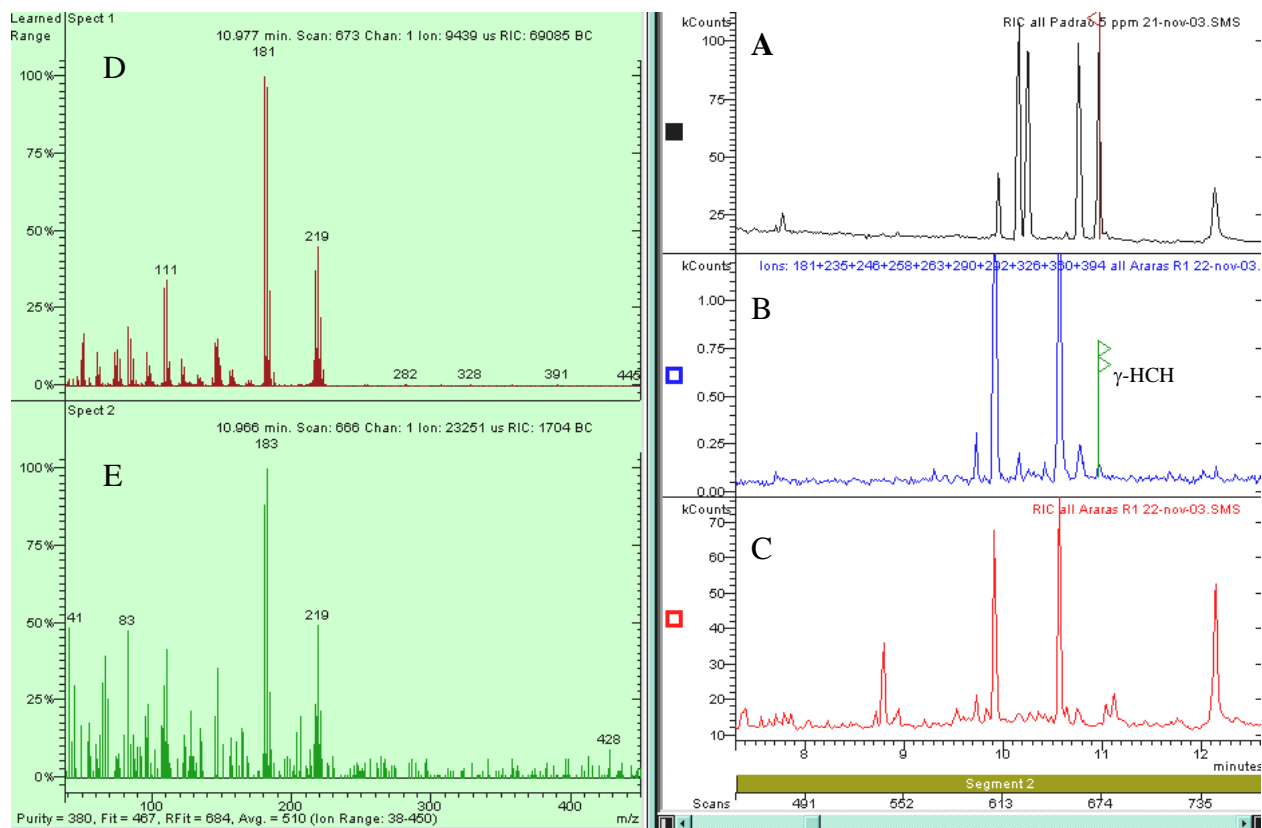
## 8.6 Anexo VI – Espectros de massas dos contaminantes identificados na amostra do composto de Araras

Identificação do  $\beta$ -HCH na amostra do composto de Araras.



Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): (A) mistura dos padrões; (B) amostra do composto de Araras – íon extraído (conforme item 5.12); (C) amostra do composto de Araras (scan).

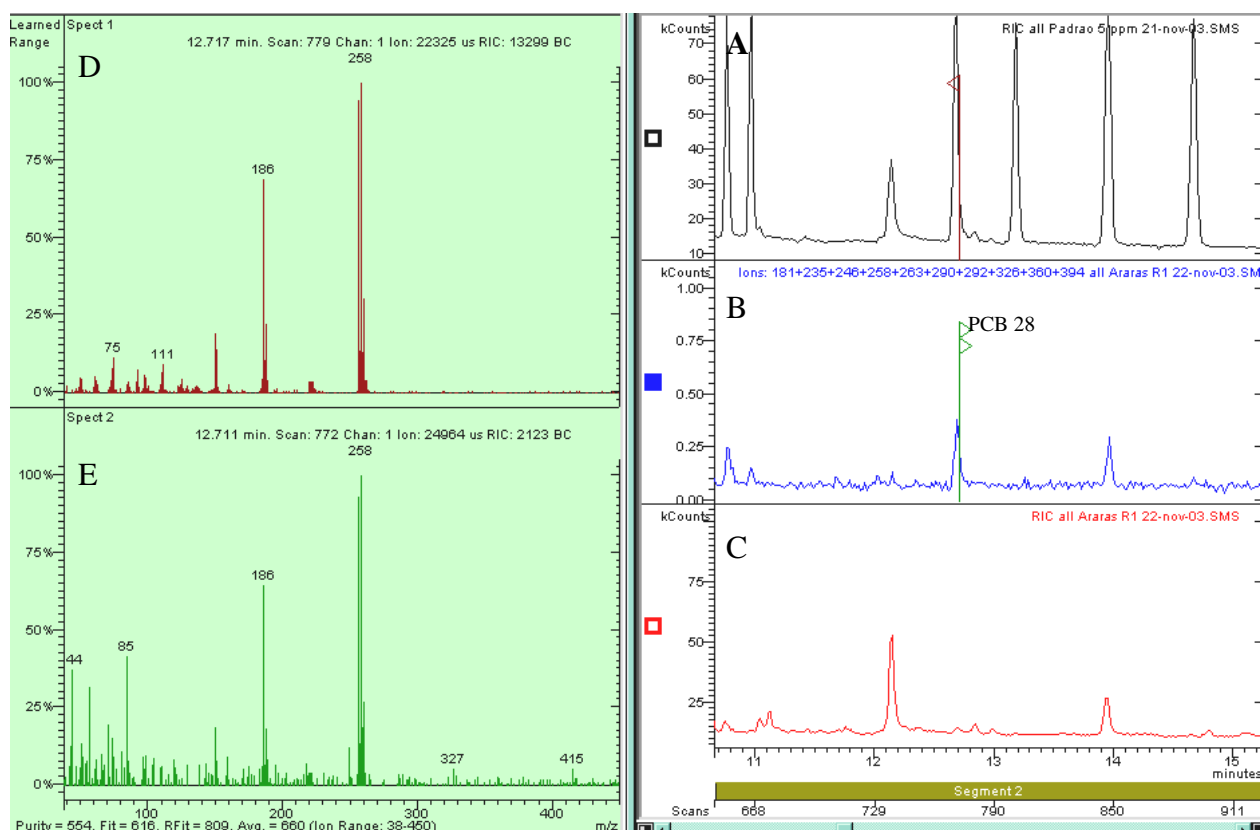
Espectro de massas: (D)  $\beta$ -HCH (solução padrão–A); (E)  $\beta$ -HCH (amostra, íon extraído–B).

Identificação do  $\gamma$ -HCH na amostra do composto de Araras.

Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): (A) mistura dos padrões; (B) amostra do composto de Araras – íon extraído (conforme item 5.12); (C) amostra do composto de Araras (scan).

Espectro de massas: (D)  $\gamma$ -HCH (solução padrão–A); (E)  $\gamma$ -HCH (amostra, íon extraído–B).

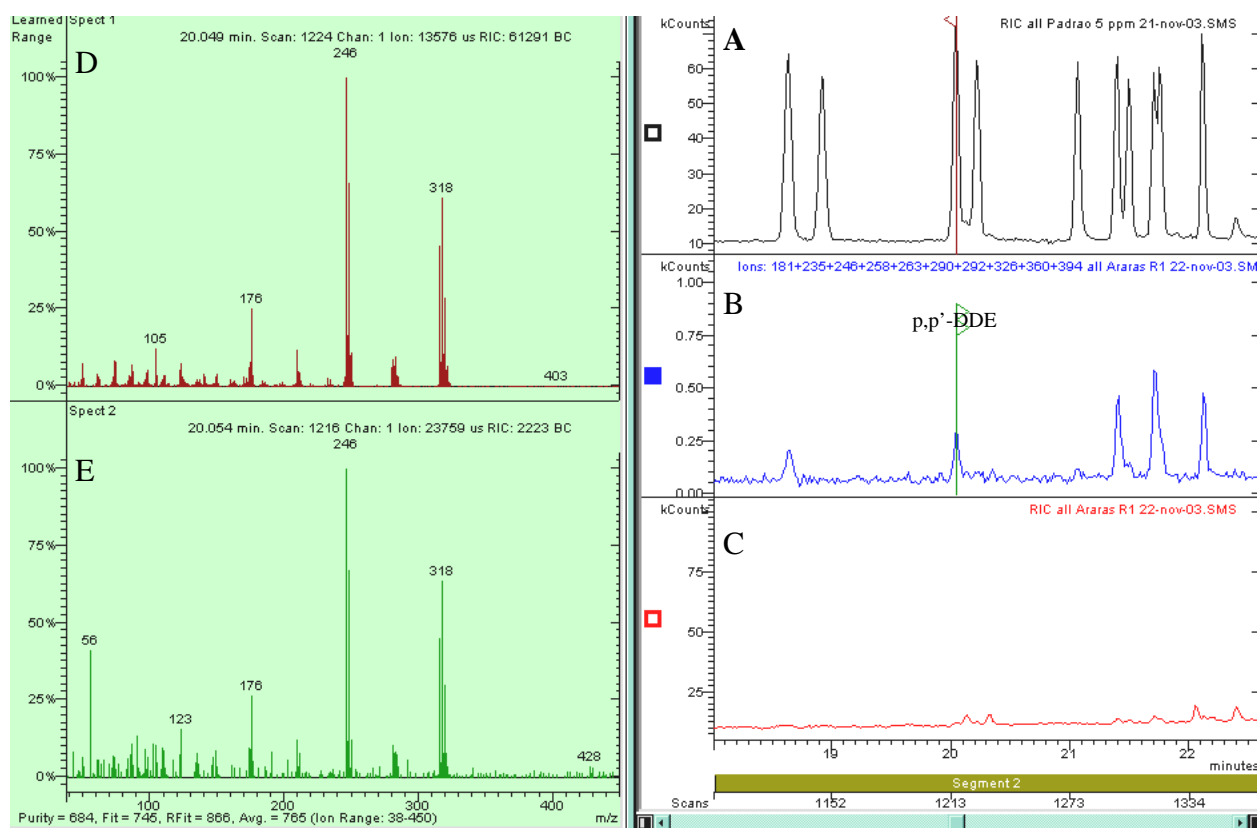
## Identificação do PCB 28 na amostra do composto de Araras.



Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): **(A)** mistura dos padrões; **(B)** amostra do composto de Araras – íon extraído (conforme item 5.12); **(C)** amostra do composto de Araras (scan).

Espectro de massas: **(D)** PCB 28 (solução padrão–A); **(E)** PCB 28 (amostra, íon extraído–B).

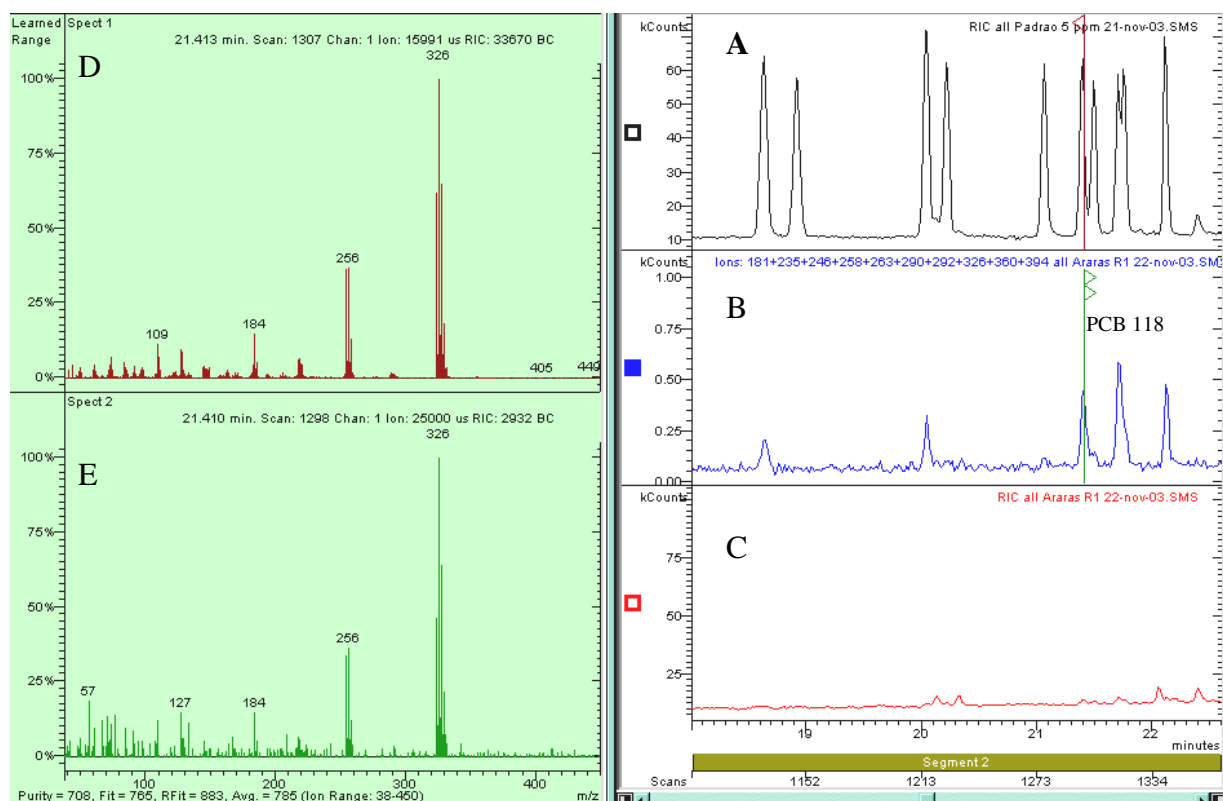
## Identificação do p,p'-DDE na amostra do composto de Araras.



Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): (A) mistura dos padrões; (B) amostra do composto de Araras – íon extraído (conforme item 5.12); (C) amostra do composto de Araras (scan).

Espectro de massas: (D) p,p'-DDE (solução padrão–A); (E) p,p'-DDE (amostra, íon extraído–B).

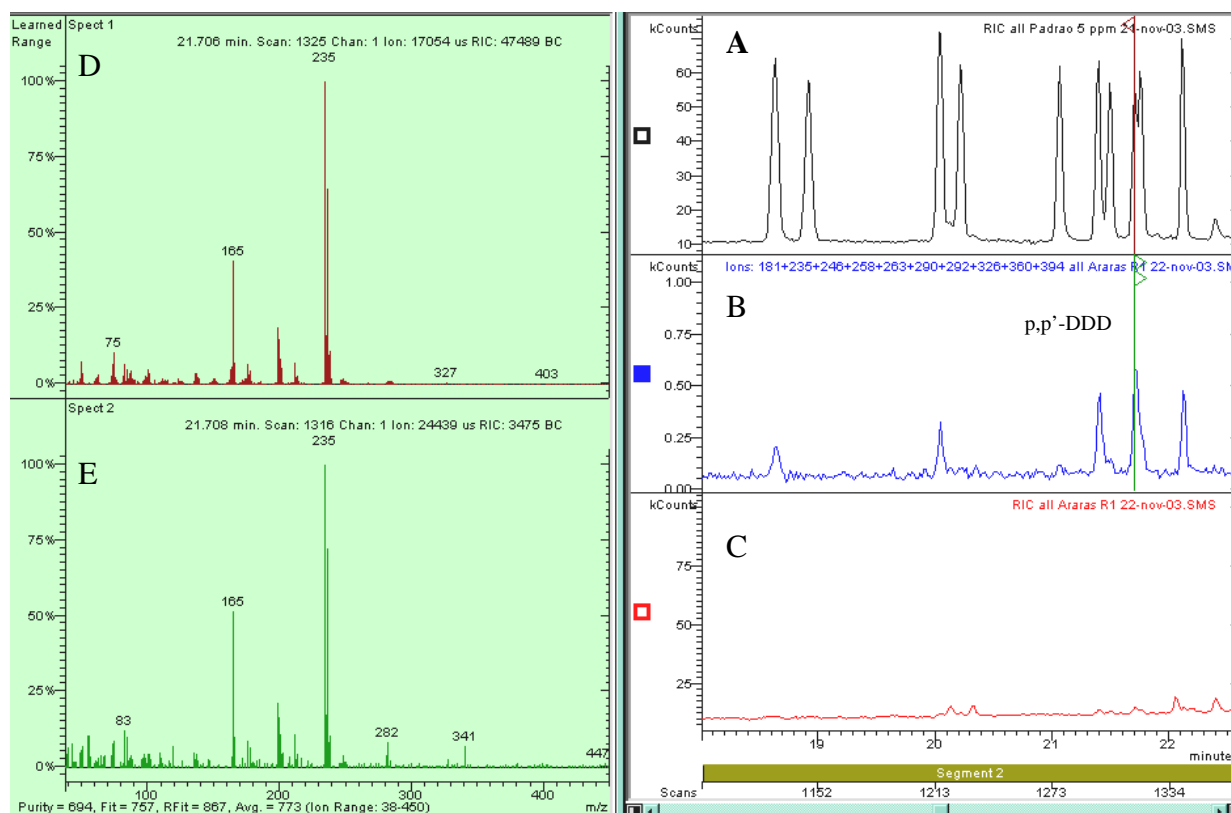
## Identificação do PCB 118 na amostra do composto de Araras.



Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): (A) mistura dos padrões; (B) amostra do composto de Araras – íon extraído (conforme item 5.12); (C) amostra do composto de Araras (scan).

Espectro de massas: (D) PCB 118 (solução padrão–A); (E) PCB 118 (amostra, íon extraído–B).

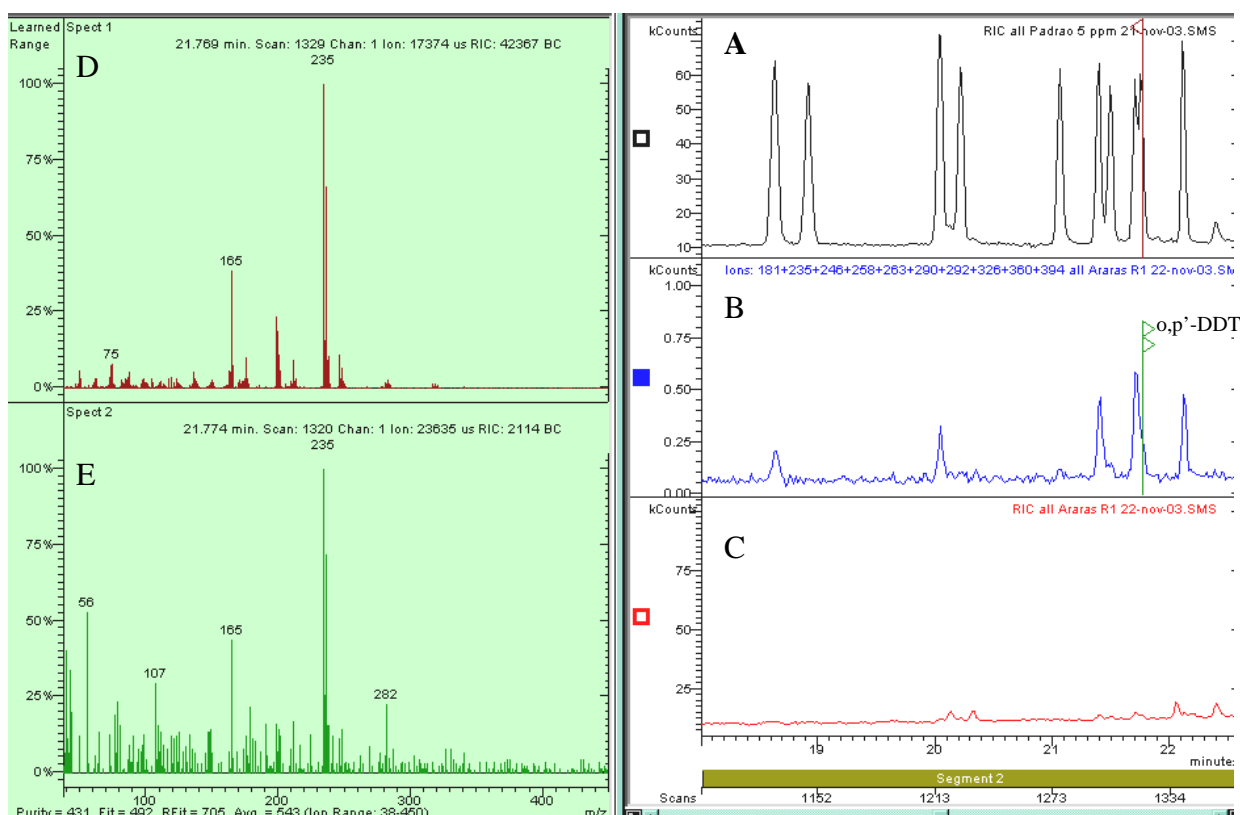
## Identificação do p,p'-DDD na amostra do composto de Araras.



Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): (A) mistura dos padrões; (B) amostra do composto de Araras – íon extraído (conforme item 5.12); (C) amostra do composto de Araras (scan).

Espectro de massas: (D) p,p'-DDD (solução padrão–A); (E) p,p'-DDD (amostra, íon extraído–B).

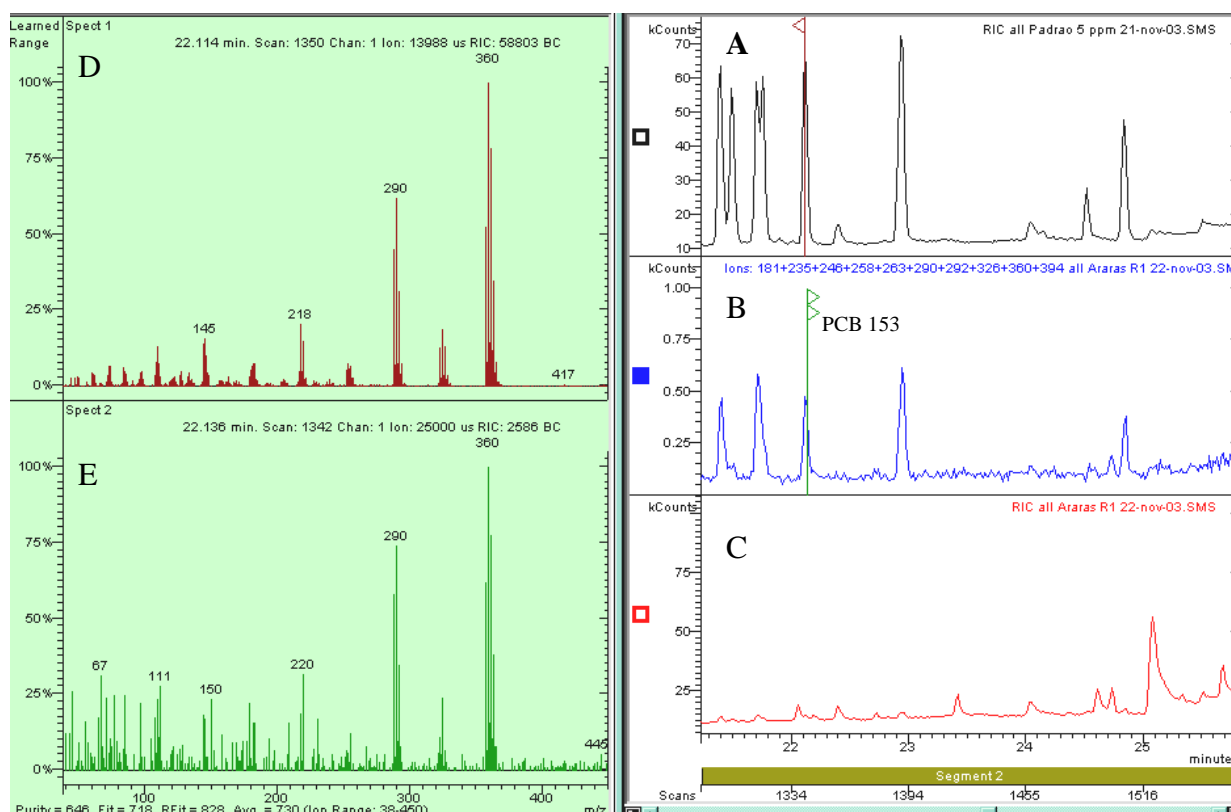
## Identificação do o,p'-DDD na amostra do composto de Araras.



Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): **(A)** mistura dos padrões; **(B)** amostra do composto de Araras – íon extraído (conforme item 5.12); **(C)** amostra do composto de Araras (scan).

Espectro de massas: **(D)** o,p'-DDD (solução padrão–A); **(E)** o,p'-DDD (amostra, íon extraído–B).

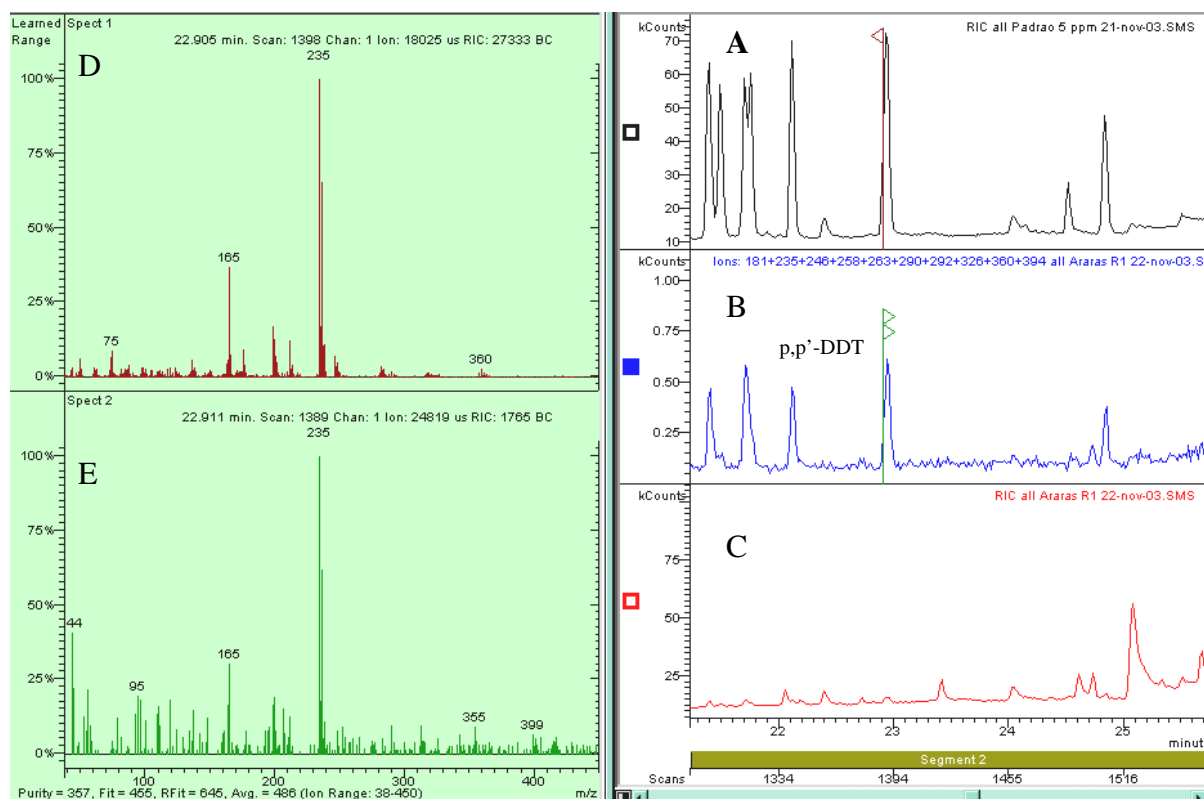
## Identificação do PCB 153 na amostra do composto de Araras.



Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): **(A)** mistura dos padrões; **(B)** amostra do composto de Araras – íon extraído (conforme item 5.12); **(C)** amostra do composto de Araras (scan).

Espectro de massas: **(D)** PCB 153 (solução padrão–A); **(E)** PCB 153 (amostra, íon extraído–B).

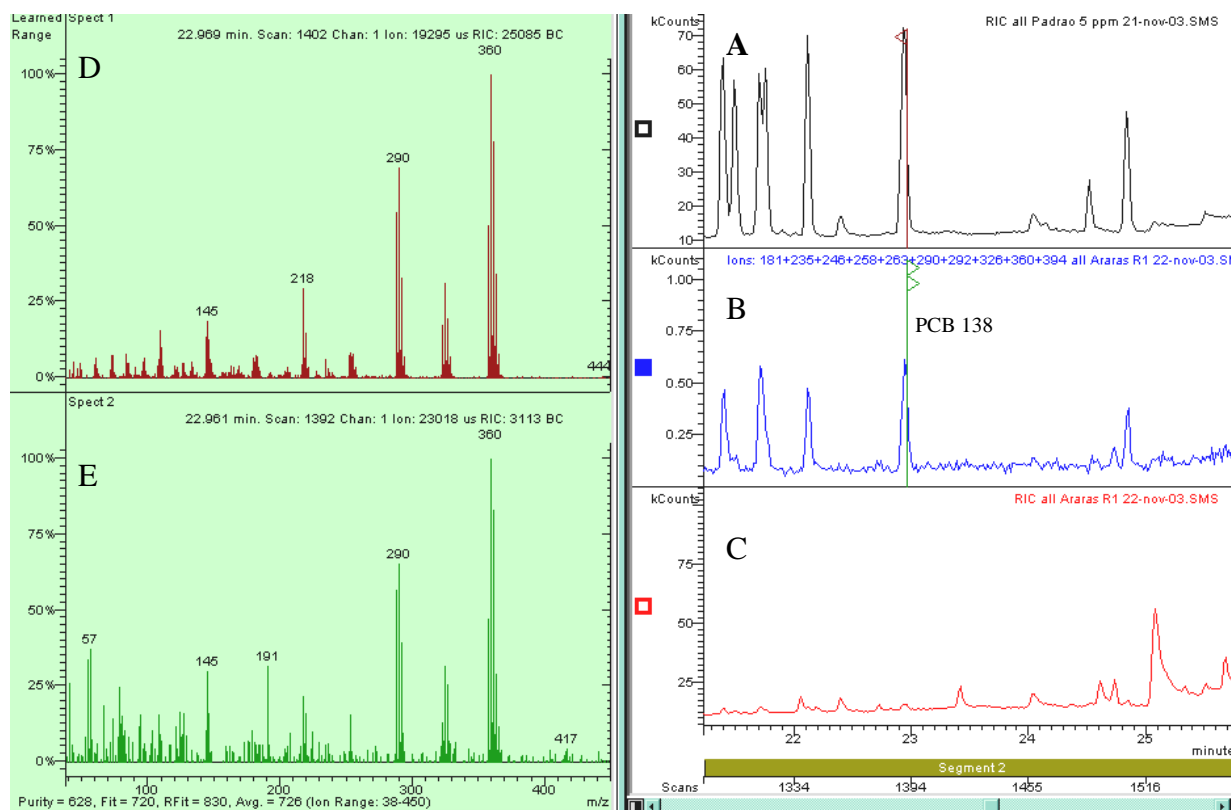
## Identificação do p,p'-DDT na amostra do composto de Araras.



Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): **(A)** mistura dos padrões; **(B)** amostra do composto de Araras – íon extraído (conforme item 5.12); **(C)** amostra do composto de Araras (scan).

Espectro de massas: **(D)** p,p'-DDT (solução padrão–A); **(E)** p,p'-DDT (amostra, íon extraído–B).

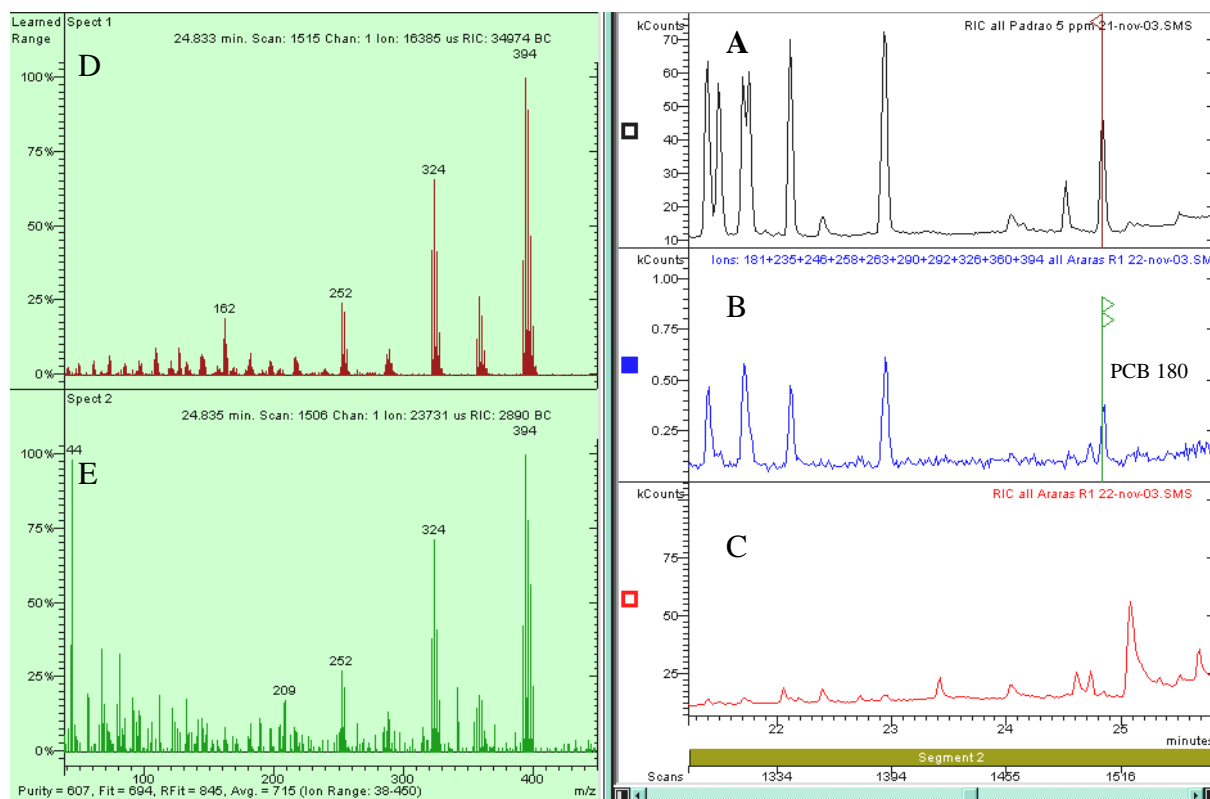
## Identificação do PCB 138 na amostra do composto de Araras.



Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): (A) mistura dos padrões; (B) amostra do composto de Araras – íon extraído (conforme item 5.12); (C) amostra do composto de Araras (scan).

Espectro de massas: (D) PCB 138 (solução padrão–A); (E) PCB 138 (amostra, íon extraído–B).

## Identificação do PCB 180 na amostra do composto de Araras.



Cromatograma (GC-MS, condições cromatográficas descritas no item 4.2.1): **(A)** mistura dos padrões; **(B)** amostra do composto de Araras – íon extraído (conforme item 5.12); **(C)** amostra do composto de Araras (scan).

Espectro de massas: **(D)** PCB 180 (solução padrão–A); **(E)** PCB 180 (amostra, íon extraído–B).