

ARQUIVO TÉCNICO

8300
OL4a(RCET)
009405

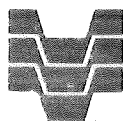


08435



009405

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL



CETESB

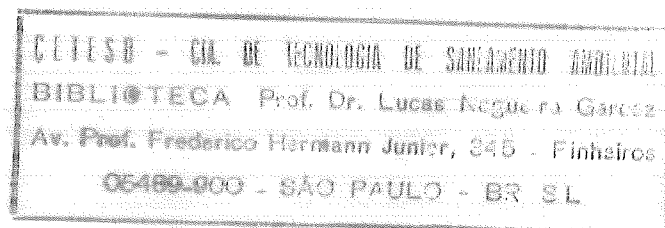
COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

DIRETORIA DE ENGENHARIA AMBIENTAL

DEPARTAMENTO DE QUALIDADE AMBIENTAL

DIVISÃO DE QUALIDADE DO AR

SETOR DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DO AR



**AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
PROVENIENTES DA QUEIMA DE PALHA DE CANA-
DE-AÇÚCAR EM ARARAQUARA E COMPARAÇÃO
COM MEDIÇÕES EFETUADAS EM SÃO PAULO E
EM CUBATÃO**

RESULTADOS PARCIAIS

NOVEMBRO/96

CLASS	
AUTO	
TOMBO	9405

8300
DL4a(RCET)
009405

CETESB

FICHA TÉCNICA BIBLIOGRÁFICA

DOCUMENTO

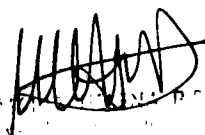
Tipo	DATA	ORIGEM	Nº PÁGINA/VOL	Nº MAPAS
RELATÓRIO	04.12.96	EQQA	53	01

TÍTULO DO DOCUMENTO

Avaliação de Compostos Orgânicos Provenientes da Queima de Palha de Cana-de-Açúcar em Araraquara e Comparação com Medições efetuadas em São Paulo e em Cubatão. Resultados Parciais

AUTOR RESPONSÁVEL

ASSINATURA / CARIMBO / DATA



AUTORES, ENTIDADES OU UNIDADES A QUE PERTENCEM

Maria Cristina N. Oliveira

DOCUMENTO AUTORIZADO POR

ASSINATURA / CARIMBO / DATA

Quim. CLAUDIO DARWIN ALONSO
Gerente de Qualidade Ambiental
Reg. 011335-6 - CRQ 04103322

DOCUMENTO REVISADO

ASSINATURA / CARIMBO / DATA

Quim. JESSE ROMANO
Gerente de Qualidade do Ar
Reg. 011335-3 - CRQ 0010458

CLASSIFICAÇÃO DE SEGURANÇA

☐ EXTERNA ☐ INTERNA
☐ RESERVADA

PALAVRAS CHAVES

QUEIMADAS - CANA-DE-AÇÚCAR - DIOXINAS - FURANOS - PCBs - PAHs

CÓDIGO E TÍTULO DO PROJETO

Avaliação da Qualidade do ar resultante da queima de folha de cana-de-açúcar.

DISTRIBUIÇÃO INTERNA

ÁREAS / Nº DE CÓPIAS

EQQA - P - DTISI - CIBA

USO DA BIBLIOTECA

CLASSIFICAÇÃO DE ASSUNTO	Nº DOCUMENTO	VISTO / CARIMBO / DATA

A prática de queimar palha de cana-de-açúcar, para facilitar a operação de corte manual dos colmos, acarreta problemas de poluição do ar em razão da grande emissão de fumaça e fuligem que, dependendo das condições atmosféricas, atingem os centros urbanos, trazendo transtornos às populações das cidades das regiões canavieiras.

Com o objetivo de levantar dados para uma melhor análise dos problemas gerados por esse tipo de poluição, a CETESB iniciou na cidade de Araraquara um estudo conjunto com a Universidade de Tübingen, Alemanha, visando identificar possíveis fontes de dibenzodioxinas policloradas (PCDDs), dibenzofuranos policlorados (PCDFs), bifenilas policloradas (PCBs), e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), envolvendo análises de diferentes matrizes ambientais: ar, deposição, solo, folhas e cinzas. para efeito de comparação, também foram coletadas amostras em Cubatão e na Grande São Paulo, regiões em que não ocorrem queimadas de palha de cana-de-açúcar.

OBSERVAÇÕES

USO DA BIBLIOTECA

LOCAL

EDITORA

IDIOMA

PORTUGUÊS

☐

INGLÊS

☐

ESPAÑHOL

☐

FRANÇÊS

☐

ALEMÃO

☐

ITALIANO

☐☐

SÉRIE

ÍNDICE

1. Introdução	4
2. Objetivos	4
3. Informações técnicas	4
3.1. Dibenzodioxinas policloradas (PCDDs) e dibenzofuranos policlorados (PCDFs)	4
3.2. Bifenilas policloradas (PCBs)	6
3.3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs)	8
4. Parte experimental	8
4.1. Coleta de amostras	8
4.1.1. Amostras de ar	8
4.1.2. Amostras de solo e folhas	9
4.1.3. Amostras de cinzas	10
4.1.4. Amostras de deposição	10
4.1.4.1. Araraquara	10
4.1.4.2. São Paulo	11
4.1.4.3. Cubatão	11
4.2. Tratamento das amostras	11
4.2.1. Extração	11
4.2.2. "Clean-up"	11
4.2.2.1. Preparação dos adsorventes	12
4.2.2.2. Separação cromatográfica	12
4.2.2.2.1. PCDD/F e PCB	12
4.2.2.2.2. PAH	13
4.3. Análises	13
4.3.1. Dioxinas e furanos	13
4.3.2. PCBs	14
4.3.3. PAHs	14
5. Resultados e Discussão	14
5.1. Dioxinas e furanos	14
5.1.1. Toxicidade de misturas de dioxinas e furanos	14
5.1.2. Identificação de fontes	17
5.1.3. Ar das queimadas	19
5.1.4. Cinzas	22
5.1.5. Atmosfera urbana	23
5.1.6. Deposição	25
5.1.7. Solo e folhas	28
5.2. PCBs	30
5.2.1. Toxicidade de PCBs	30
5.2.2. Fontes de PCBs	30
5.2.3. Ar das queimadas	31
5.2.4. Atmosfera urbana	32
5.2.5. Deposição	33
5.2.6. Solo e folhas	34
5.3. PAHs	35
5.3.1. Presença na atmosfera	35
5.3.2. Toxicidade de PAHs	35
5.3.3. Ar das queimadas	36
5.3.4. Cinzas	38
5.3.5. Atmosfera urbana	38
5.3.6. Deposição	41
5.3.7. Solo e folhas	43
6. Conclusão	46
6.1. Dioxinas e furanos	46
6.1.1. Ar	46
6.1.2. Deposição	47
6.1.3. Solo e folhas	47
6.2. PCBs	48
6.2.1. Ar	48
6.2.2. Deposição	48
6.2.3. Solo e folhas	48

6.3. PAHs	49
6.3.1. Ar	49
6.3.2. Deposição	49
6.3.3. Solo e folhas	50
7. Recomendações	50
7.1. Ar	50
7.2. Deposição	50
7.3. Cinzas	50
8. Referências bibliográficas	50
9. Equipe de trabalho	51

1. INTRODUÇÃO

O Estado de São Paulo concentra a maior produção de cana-de-açúcar do país, com área plantada de aproximadamente 2.500.000 hectares, que representam cerca de 50% da área plantada no Brasil. Antes do corte da cana-de-açúcar, a queima é realizada como processo auxiliar da despalha, para facilitar a operação de corte manual dos colmos.

A prática de queimar palha de cana-de-açúcar acarreta problemas de poluição do ar em razão da grande emissão de fumaça e fuligem, que dependendo das condições atmosféricas atingem os centros urbanos, trazendo sérios transtornos à população das cidades das regiões canavieiras.

Com o objetivo de levantar dados para uma melhor análise dos problemas gerados por esse tipo de poluição, a CETESB iniciou na cidade de Araraquara um estudo conjunto com a Universidade de Tübingen, Alemanha.

Técnicos da CETESB e do Instituto de Química Orgânica da Universidade de Tübingen realizaram coletas de amostras em vários pontos, no campo e na cidade. Além disso, também foram coletadas amostras na região da Grande São Paulo e em Cubatão.

2. OBJETIVOS

Este estudo tem por objetivo identificar possíveis fontes de dibenzodioxinas policloradas (PCDD), dibenzofuranos policlorados (PCDF), bifenilas policloradas (PCB) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), envolvendo análises de diferentes matrizes ambientais: ar, deposição, solo, folhas e cinzas. Os resultados destas análises poderão orientar ações de controle de poluição do ar nas regiões afetadas pelos problemas decorrentes da queima de palha de cana.

Além disso, também foram analisadas amostras de ar, deposição, solo e folhas coletadas na Grande São Paulo e em Cubatão, regiões em que não ocorrem queimadas de palha de cana-de-açúcar.

3. INFORMAÇÕES TÉCNICAS

A seguir são apresentadas, de forma resumida, informações relativas às propriedades, estrutura molecular, fontes de emissão e toxicidade dos compostos anteriormente mencionados.

3.1. Dibenzodioxinas policloradas (PCDDs) e dibenzofuranos policlorados (PCDFs)

Sob a denominação de dioxinas são reunidas na literatura duas classes de compostos, as dibenzodioxinas policloradas (PCDDs) e os dibenzofuranos policlorados (PCDFs), somando 210 moléculas diferentes⁽¹⁾.

Dioxinas e furanos são éteres aromáticos, tricíclicos e aproximadamente planares, com propriedades químicas, físicas e biológicas semelhantes. A figura 1 mostra as fórmulas estruturais genéricas, bem como a numeração sistematizada dos átomos de carbono.

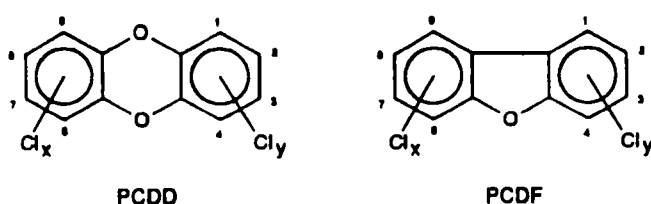


Figura 1: fórmulas estruturais de PCDD e PCDF.

As moléculas podem ter de 1 a 8 átomos de cloro. Assim, para as moléculas com 1 a 7 átomos de cloro são possíveis determinados isômeros de posição.

De acordo com proposta da EPA (Bellin J. S., Barnes D. G. *apud* 1), ficou estabelecida a seguinte terminologia:

Congêneres: denominação de uma dada molécula pertencente a uma classe de moléculas. Ou seja, neste caso, qualquer molécula com 1 a 8 átomos de cloro, pertencente à classe das dibenzodioxinas policloradas ou dos dibenzofuranos policlorados corresponde a um congênere. Assim, para PCDD há 75 e para PCDF há 135 congêneres.

Homólogo: são moléculas com o mesmo número de átomos de cloro e pertencentes à mesma classe de moléculas. Há 8 grupos de homólogos de PCDD e 8 de PCDF. A denominação do grupo de homólogos é feita de acordo com o grau de halogenação e com a classe do composto. Uma abreviação usual do grupo de homólogos, por exemplo da hexacloro dibenzodioxina, é HexaCDD ou HxCDD ou H6CDD ou H₆CDD ou Cl₆CDD ou Cl₆CDD.

Isômeros: são moléculas dentro do mesmo grupo homólogo, com diferentes localizações dos átomos de cloro (por exemplo, para os HxCDD há 10 isômeros).

Tabela 1: número de congêneres e de isômeros de PCDD/PCDF.

Nº de átomos de cloro	Isômeros PCDD	Isômeros PCDF
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
Congêneres	75	135

Dentre os isômeros, os de maior importância ambiental e toxicológica são os compostos contendo 4 átomos de cloro (tetracloro dibenzodioxinas). Têm alto ponto de fusão apresentando-se associados a partículas, em matrizes ambientais⁽¹⁾.

As dioxinas podem ser formadas em processos químicos de produção, neste caso estando em questão praticamente todas as reações de cloroquímicos, podendo ser encontradas tanto nos produtos quanto nos efluentes de produção. As principais fontes, contudo, a partir das quais as dioxinas podem ocorrer no meio ambiente são os processos de combustão pois, deste jeito, os poluentes são lançados diretamente na atmosfera e transportados à distância, em geral ligados a partículas de poeira fina⁽¹⁾.

São exemplos de fontes de PCDDs/Fs⁽¹⁾:

Fontes industriais:

Processos e produtos de indústria química (PCB, PCP...)

Produção de papel e celulose

Processos metalúrgicos

Processos térmicos:

Fontes estáticas:

Incineração de lixo doméstico

Incineração de lixo especial

Incineração de lixo hospitalar

Incinerac o de lodo

Procedimentos térmicos de recuperação de metais

Fontes difusas:

Gás de escapamento de veículos

Combustível caseiro (óleo, carvão, madeira)

Fumaça de cigarro

Erupção vulcânica

Acidentes:

Incêndios de casas, armazéns, florestas, etc.

Fontes secundárias:

Aterros, lodo de esgoto, regiões contaminadas.

Nos últimos vinte anos, vários estudos foram feitos para elucidar os efeitos tóxicos das dioxinas. Embora os dados obtidos não tenham esclarecido todas as questões, os mesmos mostraram que a 2,3,7,8-TCDD pode produzir uma variedade de efeitos tóxicos, incluindo câncer e efeitos reprodutivos em animais de laboratório submetidos a doses bem baixas ⁽²⁾.

3.2. Bifenilas policloradas (PCBs)

As bifenilas policloradas são formadas por dois anéis benzênicos que se ligam através de uma ponte de carbono, podendo ter de 1 a 10 átomos de cloro. A figura 2 mostra a fórmula estrutural genérica das bifenilas policloradas.

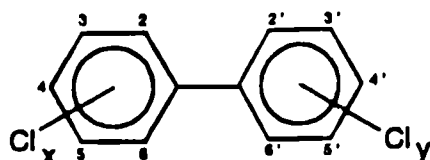


Figura 2: fórmula genérica estrutural dos PCBs.

No total há 209 congêneres, porém nas amostras ambientais são analisados 194 congêneres, a partir dos triclorados até os decaclorados.

Tabela 2: número de congêneres e de isômeros de PCBs.

Nº de átomos de cloro	Nº de isômeros
1	3
2	12
3	24
4	42
5	46
6	42
7	24
8	12
9	3
10	1
Congêneres	209

Os PCBs podem ser formados em processos de combustão ou produzidos industrialmente.

Industrialmente, não é produzido nenhum congênere isoladamente, apenas misturas com teor médio de cloro são disponíveis comercialmente. Na forma pura, os PCBs, à temperatura ambiente, são substâncias cristalinas. As misturas vendidas comercialmente, ao contrário, são líquidos incolores ou resinosos, cujas densidade e viscosidade aumentam significativamente com o número de átomos de cloro. De acordo com as suas aplicações, e de um ponto de vista ambiental, o produto sintético pode ser dividido em três categorias⁽³⁾:

- sistemas fechados controlados: os PCBs usados como dielétricos em transformadores e grandes capacitores têm um tempo de vida igual ao do equipamento e, com um projeto adequado, não ocorrem vazamentos permitindo, posteriormente, a sua recuperação.

- sistemas fechados não controlados: os PCBs são também usados em trocadores de calor e em sistemas hidráulicos, os quais, embora tecnicamente fechados, permitem vazamentos. A necessidade de reposição freqüente de pequenas quantidades torna a recuperação impraticável.

- usos dissipativos: os PCBs têm sido empregados na formulação de óleos lubrificantes, em pesticidas, adesivos, seladoras e plásticos. Nestas aplicações os PCBs estão em contato direto com o ambiente e não há meios de recuperá-los.

As concentrações de PCBs no ar se situam na faixa de 50 ng/m^3 a menos de 1 ng/m^3 ⁽³⁾. Estes compostos são bem absorvidos por mamíferos através do trato gastrointestinal, dos pulmões e da pele. A ingestão diária de PCBs nos países mais industrializados está na faixa de 5 a $100 \mu\text{g}$ ⁽³⁾.

Pela sua estrutura e pelo modo de ação toxicológica, os PCBs são muito semelhantes aos PCDDs/Fs. Eles se ligam no corpo ao mesmo receptor e em seres humanos podem causar cloroacne, alteração da pigmentação da pele e unhas, distúrbios gastrointestinais, hipertrofia do fígado e ulceração da mucosa gástrica, dentre outros efeitos. Além disso, são considerados potencialmente carcinogênicos⁽¹⁾.

3.3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs)

Vários compostos com 3 a 6 anéis aromáticos são considerados carcinogênicos e/ou mutagênicos. Num sentido mais amplo, são reunidos na literatura, sob a denominação de PAHs, os poliaromáticos não substituídos, bem como os nitro- e metil- substituídos, e ainda os heterocíclicos como, por exemplo, quinolina. Para as considerações a seguir, a denominação PAHs será apenas para os poliaromáticos não substituídos ou metil-substituídos⁽⁴⁾. A essa classe de compostos pertencem inúmeras moléculas orgânicas, porém apenas 15 dos 16 PAHs estabelecidos como prioritários pela EPA (National Bureau of Standards - Certificate of Analysis Standard *apud* 5), de acordo com um critério de carcinogenicidade e/ou abundância, foram objeto deste estudo.

Os PAHs se formam a partir da queima incompleta de substâncias orgânicas (em praticamente todo processo de combustão). Como quase todo processo de queima ocorre em presença de pouco oxigênio, toda queima de material orgânico passa a ser importante como fonte de PAHs no ambiente. O espectro dos PAHs que se formam é muito superior aos 15 componentes medidos neste estudo. Assim, na fumaça do cigarro foram encontrados 280 e no escapamento de veículos 146⁽¹⁾ hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Coleta das amostras

4.1.1. Amostras de ar

As amostragens de ar foram realizadas utilizando-se bomba de sucção com capacidade nominal de $100 \text{ m}^3/\text{h}$. As amostras foram coletadas em espuma de poliuretano. Uma vez que dioxinas, furanos, hidrocarbonetos poliaromáticos e bifenilas policloradas são encontrados em níveis de traços de concentração, todo o material em contato com as amostras foi previamente purificado através de extração com toluol para evitar interferências nas análises.

As amostras de ar foram coletadas nos locais citados na tabela 3.

Tabela 3: locais de coleta de amostras de ar

Cidade	Locais de amostragem	
Araraquara	Pátio da Agência da CETESB	Campos de queimada de cana-de-açúcar
São Paulo	Estádio Municipal de Beisebol	Parque do Ibirapuera
Cubatão	Vila Parisi	Vale dos Pilões

As amostras foram coletadas na região de Araraquara, ao lado dos campos de queimada de cana, o mais próximo possível da pluma de fumaça. Também foram coletadas amostras da atmosfera urbana em Araraquara (no pátio da agência da CETESB, à rua Itália, 1673), em São Paulo (no pátio do Estádio Municipal de Beisebol, próximo ao Incinerador Municipal, à Av. Presidente Castelo Branco, 5446, Bom Retiro, no dia 10 de outubro de 1996 das 9 às 17 horas e no Parque do Ibirapuera, no dia 11 de outubro de 1996, no mesmo período) e em Cubatão (em Vila Parisi, no dia 28 de novembro de 1996, das 10 às 18 horas, e no Parque Estadual da Serra do Mar-Vale dos Pilões, no dia 8 de dezembro de 1996, das 9h30 às 17h30).

Uma representação do sistema utilizado para as amostragens de ar é apresentada na figura 3.

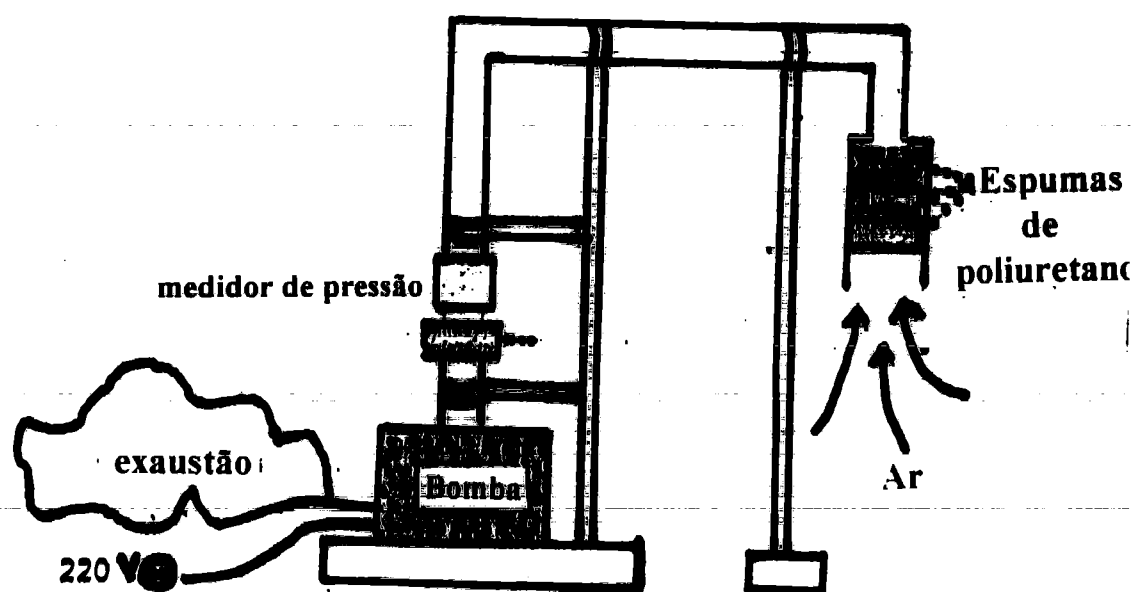


Figura 3: unidade de amostragem de ar.

4.1.2. Amostras de solo e folhas

Em concordância com o objetivo deste estudo, de investigar diferentes matrizes ambientais, e buscando gerar uma base de dados que permita avaliar a acumulação destes poluentes, foram coletadas amostras de solo e folhas em matas nas proximidades de Araraquara, São Paulo e Cubatão. Além disso, também foram coletadas amostras de solo perto de usinas e indústrias, possíveis fontes destes poluentes. Os locais de amostragem estão relacionados no anexo 1.

4.1.3. Amostras de cinzas

Em Araraquara foram coletadas amostras de cinzas nos campos de cana-de-açúcar imediatamente após as queimadas, e também as cinzas provenientes da queima do bagaço de cana-de-açúcar, na usina Santa Cruz.

4.1.4. Amostras de deposição

Os poluentes orgânicos no material sedimentado foram coletados em funis de plástico com espumas de poliuretano pré-extraídas. Para coleta dos depósitos secos e úmidos utilizaram-se béqueres de plástico, dispostos conforme esquema apresentado na figura 4.

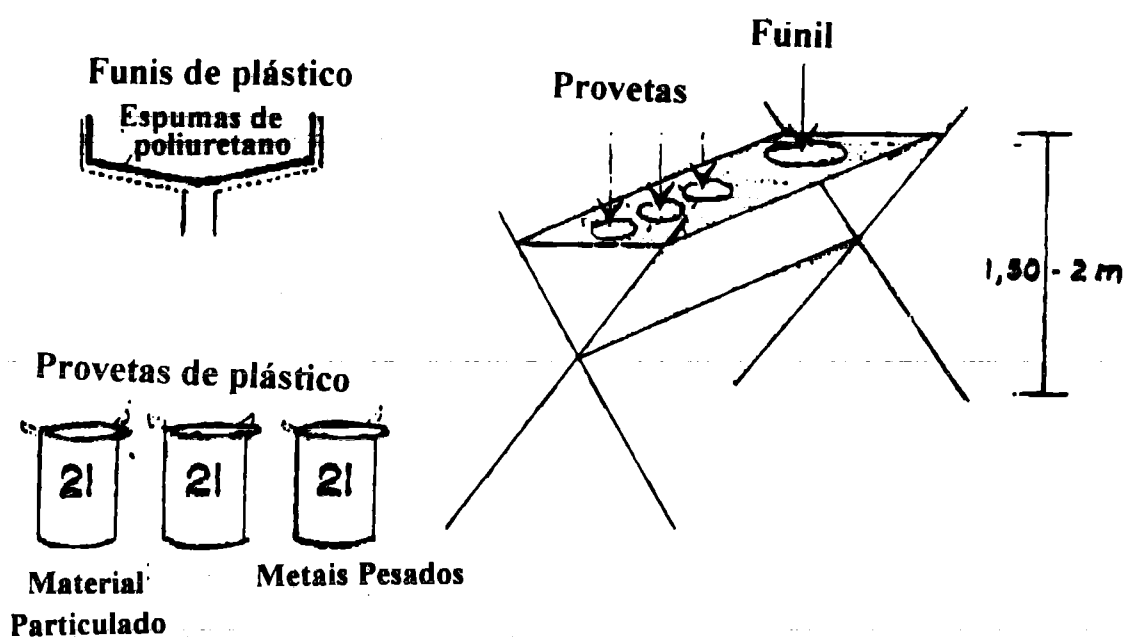


Figura 4: sistema de amostragem de deposição.

Os sistemas de amostragem de deposição foram colocados a uma altura superior a 1,5 m com relação ao solo, em locais selecionados de acordo com a localização das possíveis fontes de poluição, conforme relação a seguir e mapa nº 1, anexo.

4.1.4.1. Araraquara

Região urbana:

- Depo 1: CETESB, centro de Araraquara
- Depo 2: Campus da Universidade de São Paulo, a oeste
- Depo 3: área residencial a leste
- Depo 4: estação de tratamento de água, nas proximidades de um terminal de ônibus
- Depo 5: aeroporto, perímetro urbano, ao sul.

Região rural:

- Depo 6: chácara, cerca de 5 km a oeste de Araraquara
- Depo 7: chácara, cerca de 5 km a noroeste
- Depo 8: Fazenda Contendas, cerca de 10 km ao norte

Depo 9: Usina Santa Cruz, a aproximadamente 500 m da chaminé, cerca de 10 km a leste

Depo 10: Represa Anhumas, cerca de 2 km ao sul da Usina Santa Cruz

Depo 11: Fazenda Joana, cerca de 20 km ao sul, nas proximidades da auto-estrada

Depo 12: Fazenda Itaquara, cerca de 10 km a sudoeste.

4.1.4.2. São Paulo

As amostras de deposição foram coletadas nas estações de medição da rede telemétrica em Cerqueira César, Parque D. Pedro, Ibirapuera e Capuava (Região Metropolitana de São Paulo)

4.1.4.3. Cubatão

As amostras de deposição foram coletadas no Vale dos Pilões (no Parque Estadual da Serra do Mar) e em dois locais próximos a indústrias, Vila Parisi e Vale do Mogi, e também na estação Centro da rede telemétrica, durante três meses, com períodos de exposição de um mês.

4.2. Tratamento das amostras

4.2.1. Extração

Para a extração, utilizaram-se cartuchos de celulose previamente tratados com toluol. Para cada série de amostras utilizou-se um cartucho vazio como branco. A extração das amostras para análise de PCDD/F, PCB e PAH foi feita em Soxhlet, usando toluol como solvente. As extrações foram feitas simultaneamente, por períodos de 24 horas (aproximadamente 20 ciclos). Dependendo das densidades dos materiais foram utilizados de 40 a 150g de amostra. No caso de análise de folhas, as amostras foram trituradas e as frações menores que 1µm foram separadas para análise. Também no caso de amostras de solo, analisaram-se as frações menores que 1µm. Sobre as amostras, nos cartuchos, adicionou-se sulfato de sódio anidro e para as análises de PCBs e PCDDs/Fs adicionaram-se quantidades determinadas de padrões isotopicamente marcados ($^{13}\text{C}_{12}$).

4.2.2. "Clean-up"

O objetivo do "clean-up" é a separação dos compostos de interesse de outros que possam interferir na análise. Além disso, para permitir a detecção ao nível de traços, a solução da amostra precisa sofrer uma pré-concentração. Com isso, é requerida uma grande eficiência do processo de "clean-up", pois em alguns casos as substâncias de interesse precisam ser totalmente separadas de matrizes muitas vezes mais concentradas (no caso de dioxinas em uma amostra de gordura, por exemplo, a matriz é cerca de 10^{12} vezes mais concentrada, ou seja, pg de dioxinas/g de amostra).

Para isolar dioxinas, furanos e PCBs dos extratos usam-se preponderantemente técnicas cromatográficas. Em geral, são usados diferentes processos cromatográficos em série, tendo sido utilizado, neste estudo, um sistema de tratamento das amostras que, com pequenas variações, foi aplicado a todas as matrizes pesquisadas.

Alguns dos procedimentos e materiais utilizados, bem como o teste de atividade da alumina, são descritos a seguir:

4.2.2.1. Preparação dos adsorventes

Sílica gel/ ácido sulfúrico: sílica gel e ácido sulfúrico concentrado foram misturados na proporção de 56:44 (em massa) em um balão de fundo redondo de 1000ml. A mistura foi agitada até que não apresentasse mais grumos. Esta mistura foi preparada com um dia de antecedência.

Óxido de alumínio/ nitrato de prata: adicionou-se a óxido de alumínio básico, em um balão de fundo redondo, 10% (em massa) de uma solução de nitrato de prata a 5%. Agitou-se a mistura até que não se observassem mais grumos. Esta mistura foi preparada com um dia de antecedência.

Teste de estabilidade da Alumina B Super I (ICN): uma coluna em forma de tulipa, de 14cm x 0,7cm, foi preenchida com 2,5g de Alumina B Super I. Adicionou-se, então, 0,5ml de uma solução de azobenzol a 0,4mg/ ml de benzol/hexano 1:4. A eluição foi feita com 10ml de benzol/hexano 1:4. A extensão alcançada pelo azobenzol (amarelo), a partir da superfície da coluna, foi inferior a 16mm +- 2mm tendo-se, assim, garantia de que a atividade da alumina estava adequada.

Antes da primeira etapa de "clean-up" o extrato foi reduzido a 5-15ml (dependendo da viscosidade) em rotavapor. Da solução concentrada retirou-se 1/10 para análise dos PAHs. O restante foi empregado na análise de PCDDs/Fs e PCBs.

4.2.2.2. Separação cromatográfica

4.2.2.2.1. PCDD/F e PCB

1ª etapa: coluna de várias camadas

Uma coluna de 30cm x 2,5cm com reservatório, e com a extremidade vedada com lã de vidro, foi preenchida, na seqüência, com 1g de Na_2SO_4 anidro, cerca de 100ml de heptano, 2g de sílica gel (ICN), 20g de sílica gel/ ácido sulfúrico 44%, 25g de Al_2O_3 com 10% de AgNO_3 a 5% e novamente com 1g de Na_2SO_4 anidro. Em seguida adicionaram-se mais 100ml de heptano, deixando-se o solvente fluir até que fosse atingida a superfície do enchimento e, só então, adicionou-se a solução da amostra, que foi eluída com 2 porções de 100ml de heptano.

2ª etapa: redução de volume

A solução que passou pela coluna foi evaporada em rotavapor a 70mbar e 45°C.

3ª etapa: separação da fração contendo dioxinas e furanos da fração com PCBs

Uma coluna tipo tulipa de 14cm x 0,7cm, vedada com lã de vidro, foi preenchida com aproximadamente 25ml de heptano adicionando-se, na seqüência, 1g de Na_2SO_4 anidro, 25g de alumina ativada (previamente testada) e mais uma camada de cerca de 1cm de espessura de Na_2SO_4 anidro. Esta coluna foi preparada rapidamente de modo a se evitar umidade. Deixou-se fluir o heptano adicionando-se, imediatamente, a solução da amostra. Esta primeira fração de heptano foi guardada pois se a alumina não estivesse suficientemente ativada esta fração poderia conter PCBs, requerendo novo tratamento. Após a adição da amostra foi feita a eluição com mais 15ml de pentano, trocando-se, a seguir, o frasco de recepção. Adicionaram-se, então, 30ml de solução de heptano:diclorometano na proporção de 98:2. Esta fração continha os PCBs. O frasco de recepção foi novamente substituído para coleta da porção contendo as dioxinas e os furanos, obtida após eluição com heptano:diclorometano 1:1.

4ª etapa: redução de volume

Os conteúdos dos frascos de recepção foram evaporados em rotavapor, a 70mbar e 45°C no caso da fração contendo PCBs, e no caso da fração contendo dioxinas e furanos inicialmente a 300mbar e 45°C, até que o diclorometano fosse evaporado, tendo-se continuado a 70mbar e 45°C. As soluções mais concentradas foram transferidas para frascos menores e seus volumes reduzidos sob um fluxo de nitrogênio. Para avaliar a razão de recuperação, adicionou-se padrão 2,3,7,8-TCDD com 6 átomos de carbono isotopicamente marcados. Estas soluções

foram então transferidas para frascos com restrição de volume (200µl), adequados para as análises por cromatografia. Para transferência da solução contendo as dioxinas usaram-se pequenas porções de toluol (menos que 200µl). O solvente foi evaporado em rotavapor especial, adicionando-se a seguir 20µl de toluol para análise.

Dependendo das amostras pesquisadas foram, em alguns casos, requeridos procedimentos adicionais para aumentar a eficiência da separação. Assim, no caso de uma das amostras de deposição, foi feito um tratamento antes da separação em coluna cromatográfica, consistindo em uma simples agitação da solução contendo a amostra com ácido sulfúrico. Em alguns casos a presença de interferentes foi detectada através da forma dos picos, na análise cromatográfica. Estas amostras foram submetidas a um "clean-up" adicional, em coluna de alumina ativada e de acordo com os procedimentos descritos na 4ª etapa.

Para outras amostras, ainda, foi necessária mais uma etapa de cromatografia de gel-permeação, em coluna contendo Bio-Beads S-X3, cuja separação se baseia no tamanho das moléculas. A eluição foi feita com ciclohexano/acetato de etila 1:1, a fração recuperada contendo PCDD/F.

A sílica foi utilizada com o objetivo de reter componentes gordurosos. Para oxidar substâncias orgânicas adicionou-se ácido sulfúrico à sílica. Óxido de alumínio é um adsorvente inorgânico com uma superfície específica de 100 a 400m²/g. Para separar compostos de enxofre, adicionou-se nitrato de prata ao óxido de alumínio.

4.2.2.2. PAH

Para análise dos PAHs foi utilizada a fração inicialmente separada (1/10) após a extração em toluol e a redução de volume em rotavapor.

O volume desta fração foi ajustado para 2ml, separando-se 200µl desta solução para o "clean-up". A coluna foi preparada pela adição, em uma pipeta Pasteur, na sequência mencionada, de uma ponta de espátula de Na₂SO₄ anidro, 1g de Al₂O₃ desativado com 5% de água e mais uma camada de Na₂SO₄ anidro. A eluição foi feita com 4ml de hexano:diclorometano na proporção de 8:2. A solução foi então evaporada sob um fluxo de nitrogênio até cerca de 100µl e este volume foi elevado a 1ml com acetonitrila para análise por cromatografia líquida de alta eficiência.

4.3. Análises

4.3.1. Dioxinas e Furanos

A determinação destes compostos, que ocorrem em baixíssimas concentrações em matrizes ambientais, é feita por cromatografia a gás de alta resolução, com detecção por espectrometria de massa. A coluna de quartzo utilizada foi a DB-Dioxin (fase mista, especial para análise de dioxinas, composta por 44% metil-, 28% fenil-, 20% cianopropilsiloxan e 8% Carbowax 20M, disponível comercialmente) com diâmetro interno de 0,25mm e pequena espessura de filme, 0,1 a 0,25µm, permitindo um acoplamento direto com o espectrômetro de massa. Estas colunas apresentam uma boa separação para um tempo de retenção relativamente pequeno.

Para a quantificação de dioxinas e furanos, adicionaram-se padrões à amostra, antes da extração. Para cada grau de cloração adicionou-se pelo menos um isômero isotopicamente marcado (em geral 2,3,7,8-substituído) em quantidade conhecida. Os congêneres originalmente presentes puderam, assim, através da comparação da intensidade dos picos, ser quantitativamente determinados.

4.3.2. PCBs

A determinação destes contaminantes foi feita por cromatografia a gás de baixa resolução e detecção por espectrometria de massa. A coluna utilizada foi a DB 5ms (que possui uma fase apolar - 5% fenilmetilsilica - com elevada inércia e estabilidade) com 30m de comprimento e diâmetro de 0,25mm. As bifenilas policloradas foram também determinadas através da adição de padrão interno, cujo método apresenta como vantagem o fato de as perdas durante o "clean-up" serem automaticamente compensadas, em função do comportamento quimicamente idêntico do componente nativo e do padrão isotopicamente marcado adicionado. A razão de recuperação não interfere no resultado da análise, apenas o limite de detecção é prejudicado quando a razão de recuperação é baixa.

4.3.3. PAHs

A análise dos hidrocarbonetos poliaromáticos foi feita por cromatografia a líquido de alta eficiência (HPLC), empregando-se a técnica do gradiente de eluição (acetonitrila/água) e detecção por fluorescência com comprimento de onda programado para emissão e detecção. A coluna cromatográfica empregada foi a LiChrospher PAH C-18, fase reversa, especialmente modificada, com a qual se podem separar os PAHs seletivamente e com elevada resolução.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes da apresentação dos resultados, serão citadas algumas informações a respeito das propriedades toxicológicas dos compostos analisados.

5.1. DIOXINAS E FURANOS

5.1.1. Toxicidade de misturas de dioxinas e furanos

Das 210 moléculas possíveis de PCDD/F, 17 se distinguem especialmente do ponto de vista toxicológico. Estas moléculas são persistentes no organismo humano e de alguns animais, e com isso se acumulam na cadeia alimentar. A elevada toxicidade das 2,3,7,8-TCDD só é ultrapassada por algumas toxinas naturais⁽¹⁾, conforme pode ser observado na tabela 4.

Tabela 4: Toxicidade relativa de algumas substâncias.

Substância	Peso Molecular	Dose Letal (µg/kg peso corpo)
Botulismotoxina A	900000	0,00003
Tetanotoxina	150000	0,0001
2,3,7,8-TCDD	320	1
Aflatoxina B1	312	10
Curare	696	500
Estricnina	334	500
Nicotina	162	1000
NaCN	49	10000
Fenobarbital	232	100000

O conhecimento sobre os efeitos tóxicos de PCDD/F se baseiam em muitas experiências "in vivo" e "in vitro", bem como em observações em seres humanos expostos a estes compostos em decorrência de acidentes.

Experiências com animais submetendo-os a elevadas doses de 2,3,7,8-TCDD ($> 1\mu\text{g/kg}$ de peso do corpo) mostraram os seguintes efeitos (D. Neubert et al. 1991a *apud* 6): redução de peso e atrofia do timo, alterações no fígado e porfiria.

Um aumento do fígado foi observado também com a administração de doses pequenas. A perda de peso não é específica uma vez que pode ser provocada por várias substâncias, e a porfiria também é provocada por outras substâncias aromáticas policloradas.

Um efeito teratogênico claro de 2,3,7,8-TCDD só foi encontrado até agora em cobaias, porém efeitos fetotóxicos foram detectados em todas as espécies pesquisadas até então⁽⁶⁾.

Várias pesquisas efetuadas "in vivo" e "in vitro" mostraram que a 2,3,7,8-TCDD e outros congêneres PCDD/F possuem, no máximo, um fraco potencial mutagênico e genotóxico. Entretanto, a 2,3,7,8-TCDD é um tumorpromotor muito forte. PCDDs/Fs podem também aumentar o efeito daqueles cancerígenos para cuja mutagenicidade é necessária uma ativação metabólica oxidativa, por exemplo benzo(a)pireno⁽⁶⁾.

A respeito dos efeitos em seres humanos, estudos epidemiológicos foram feitos com grupos de pessoas submetidas a elevadas doses de 2,3,7,8-TCDD e outros PCDDs/Fs em ambientes de trabalho ou em decorrência de acidentes. Porém, uma vez que as pessoas foram expostas ao mesmo tempo, via de regra, a elevadas doses de outros produtos policlorados, é muito difícil avaliar se, e em que extensão, os efeitos observados podem ser atribuídos à exposição a PCDD/F. Apenas no caso do acidente de Seveso se tratou de uma grande exposição continuada a 2,3,7,8-TCDD (D. Neubert et al. 1991a *apud* 6).

Os estudos epidemiológicos para pesquisa de cancerogenicidade destes compostos são controversos. A maioria deles deram, após uma massiva exposição ao TCDD, indicações de uma quantidade determinada de um tipo de tumor especialmente raro. Assim, foi encontrado um aumento estatisticamente significativo de mortalidade por sarcoma dos tecidos moles ("soft tissue sarcoma") em trabalhadores expostos à TCDD. Porém, uma massiva exposição simultânea a herbicidas clorados não pode ser excluída como causa. Um estudo epidemiológico de longo prazo da população de Seveso será, possivelmente, a única possibilidade de se ter informações seguras sobre cancerogenicidade da 2,3,7,8-TCDD para seres humanos. Porém, o período de tempo desde o acidente ainda é muito curto para uma avaliação final (Bertazzi et al. 1993 *apud* 6).

Como efeito da ação de PCDDs/Fs e de alguns outros hidrocarbonetos policíclicos polihalogenados em seres humanos é típica a cloroacne. Após uma aguda exposição a substâncias químicas contaminadas com 2,3,7,8-TCDD foram observados os seguintes sintomas (Kimbrough e Grandjean, 1989; Barbieri et al. 1988 *apud* 6): aumento da concentração sanguínea de triglicérides e colesterol, hiperpigmentação da pele, dores musculares e de cabeça, problemas digestivos, perda de peso, perda de apetite e perda da libido. É possível que haja uma relação com a exposição à TCDD, porém, em razão da exposição mista, não se conhece a contribuição da 2,3,7,8-TCDD para estes sintomas.

Efeitos tóxicos sobre a reprodução e alterações do sistema imunológico não puderam ser atribuídas a uma elevada exposição a PCDD/F (D. Neubert et al. 1991a *apud* 6). Também não se pode concluir que haja um elevado risco de aborto após a exposição. Foram observados alguns casos em macacos, porém praticamente não foi possível observar tais efeitos em seres humanos. Além disso, não há indicações de que PCDD/F induza à esterilidade feminina⁽⁶⁾.

Após o acidente de Seveso alguns tipos de anomalias mostraram incidência elevada, mas como não foi possível estabelecer uma completa relação dose-efeito, não se pode atribuir isto, de maneira inequívoca, à 2,3,7,8-TCDD.

Atualmente, para os propósitos de avaliação de riscos, a EPA (*apud* 2) classifica a 2,3,7,8-TCDD como um carcinogênico B2. A categoria B2 é uma das cinco categorias que a EPA usa para agrupar, por peso de evidência de carcinogenicidade para seres humanos, um produto químico. A seguir são definidas estas categorias:

Grupo A: Existe evidência suficiente, a partir de estudos epidemiológicos, para comprovar uma associação causa/efeito entre exposição ao agente químico e o câncer.

Grupo B1: O peso da evidência de carcinogenicidade, baseado em estudos com animais é "suficiente", mas os estudos epidemiológicos mostram uma evidência limitada.

Grupo B2: O peso da evidência de carcinogenicidade baseada em estudos com animais é "suficiente", mas os estudos epidemiológicos mostram uma "evidência inadequada" ou ausência de dados.

Grupo C: Há uma evidência limitada de carcinogenicidade em estudos com animais, mas não existem dados com seres humanos.

Grupo D: Não classificado como carcinogênico para humanos por existirem apenas evidências inadequadas de sua carcinogenicidade em seres humanos e animais, ou não haver dados disponíveis.

Grupo E: Não é um carcinogênico para humanos.

Embora esta classificação da EPA corresponda à toxicidade da 2,3,7,8-TCDD, a exposição não se dá apenas em presença deste isômero, mas também é devida a uma mistura de congêneres PCDD/F. Para dar pelo menos uma noção do risco, foi definido o valor de toxicidade equivalente (TEQ). Para fins de avaliação, todos os valores de PCDD/F encontrados são multiplicados pelo *TCDD-fator de toxicidade equivalente* (TEF) e todos os produtos dessa multiplicação são somados para dar o valor de toxicidade equivalente total (TEQ).

Os fatores de equivalência se baseiam principalmente em medidas de indução, que apenas limitadamente podem ser um critério para a toxicidade aguda ou crônica. Com isso, eles não possuem um sólido fundamento científico, são porém um recurso adequado para fins administrativos, uma vez que podem permitir pelo menos uma avaliação do risco⁽¹⁾.

Em agosto de 1988, foram apresentados por uma comissão da OTAN* fatores de equivalência internacionais (I-TEF), com o objetivo de eliminar discrepâncias entre os diferentes valores empregados por diversos países⁽⁶⁾ (como por exemplo: Eadon/USA, EPA, BGA/Alemanha, Suíça, Norte da Europa). Estes fatores podem ser observados na tabela 5.

**Tabela 5: fatores internacionais de toxicidade equivalente (I-TEF)
(NATO/CCMS - Report Number 176, August 1988 apud 2).**

Congênere PCDD	Fator de toxicidade equivalente (TEF)	Congênere PCDF	Fator de toxicidade equivalente (TEF)
2,3,7,8-TetraCDD	1	2,3,7,8-TetraCDF	0,1
1,2,3,7,8-Penta CDD	0,5	1,2,3,7,8-PentaCDF	0,05
		2,3,4,7,8-PentaCDF	0,5
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,1	2,3,4,7,8-HexaCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	0,1	1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0,1
		2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,01	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,01
		1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,01
OctaCDD	0,001	OctaCDF	0,001

* OTAN: neste trabalho, referida como NATO/CCMS - North Atlantic Treaty Organization/Committee of Challenges of Modern Society

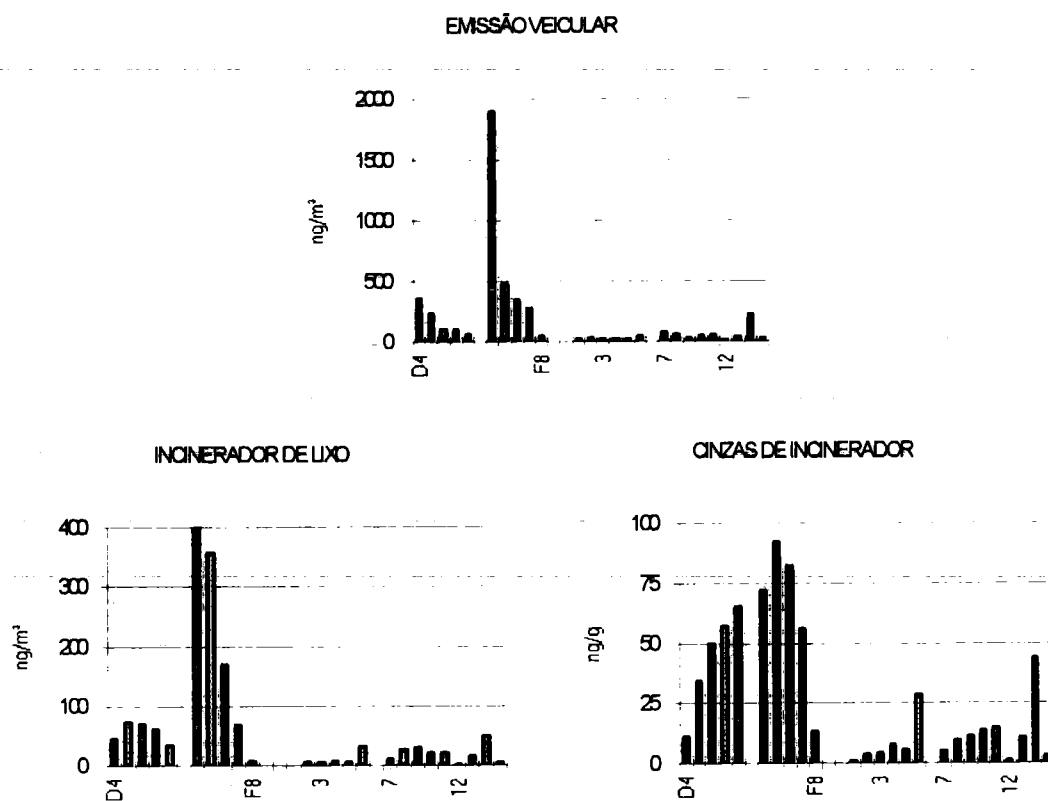
Em razão da sua rápida eliminação pelo organismo de mamíferos, atribui-se aos congêneres não 2,3,7,8-substituídos sempre um TEF igual a zero.

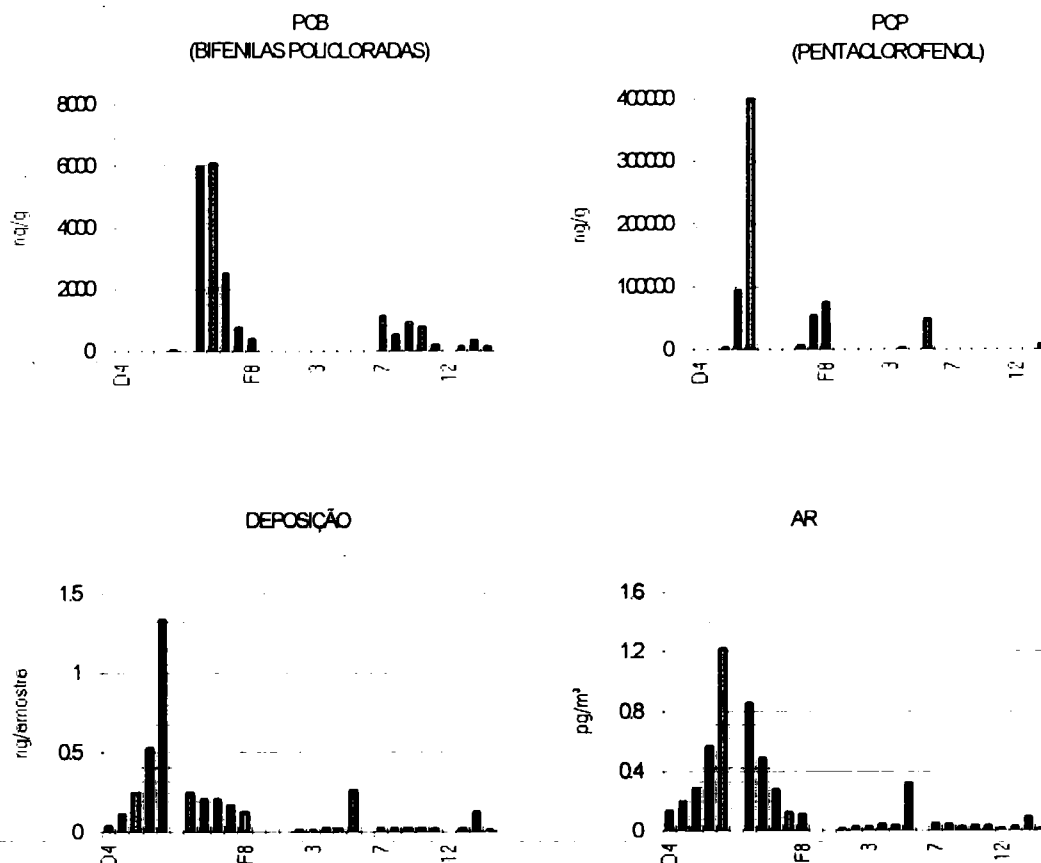
5.1.2. Identificação de fontes

Além de avaliar as concentrações de dioxinas e furanos nas amostras analisadas, buscou-se com este estudo identificar possíveis fontes destes poluentes. Para cada diferente fonte que lança PCDD/F no ambiente há um perfil de distribuição característico, que mostra tanto a soma dos congêneres de cada grau de cloração, bem como os congêneres 2,3,7,8-substituídos. Isto é, são elaborados, em um mesmo gráfico, dois perfis: um correspondente à soma de todas as dioxinas de cada grau de cloração, ou seja, as concentrações de todas as tetradioxinas, todas as pentadioxinas e assim por diante, o mesmo acontecendo com os furanos, e que chamaremos de **perfil de distribuição dos homólogos PCDD/F**, e um segundo perfil, correspondente às dioxinas e furanos 2,3,7,8-substituídos e que chamaremos de **modelo de distribuição dos congêneres 2,3,7,8-substituídos**.

Os perfis de distribuição de diferentes fontes são apresentados na figura 5. Nos perfis à direita, as abreviações D4 a D8 e F4 a F8 correspondem às concentrações totais de TCDD a OCDD e TCDF a OCDF. Nos perfis à esquerda nos gráficos, os números de 1 a 6 correspondem às dioxinas (a saber, 2,3,7,8-TCDD; 1,2,3,7,8-PeCDD; 1,2,3,4,7,8-HxCDD; 1,2,3,6,7,8-HxCDD; 1,2,3,7,8,9-HxCDD e 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD) e os números de 7 a 15 aos furanos (2,3,7,8-TCDF; 1,2,3,7,8-PeCDF; 1,2,3,4,7,8-HxCDF; 1,2,3,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,7,8,9-HxCDF; 2,3,4,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF e 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF)⁽⁷⁾.

Figura 5: Perfis de distribuição de PCDD/F de amostras coletadas em fontes de emissão de dioxinas e furanos⁽⁷⁾.





A observação dos perfis de distribuição dos homólogos mostra que no caso de emissão veicular e de incinerador de lixo há mais furanos do que dioxinas. Os perfis dos homólogos de cloroquímicos são bastante diferentes dos perfis de processos térmicos e mesmo entre si os perfis de cloroquímicos se diferenciam bastante. Considerando-se apenas os modelos de distribuição dos congêneres 2,3,7,8-substituídos, observa-se que fontes de emissão veicular e incinerador apresentam o isômero 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF como maior valor.

Uma comparação dos perfis de deposição e de ar mostra que um perfil típico de amostras de ar se caracteriza pela presença dos furanos com menor grau de cloração em quantidades significativas. Em um perfil típico de amostras de deposição estes componentes são encontrados em quantidades pequenas, o que se justifica pelo fato de as pressões de vapor destes compostos depender do grau de cloração e, além disso, de acordo com a literatura, a pressão de vapor dos PCDFs são algo maiores do que os correspondentes PCDDs (*apud 7*), isto é, os furanos com menor grau de cloração permanecem sobretudo na fase gasosa, enquanto que os componentes com grau de cloração maior ficam adsorvidos na fase sólida. Os modelos de distribuição dos congêneres 2,3,7,8-substituídos também apresentam características semelhantes entre si, com o isômero 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD como o maior valor e o isômero 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF como o segundo maior valor⁽⁷⁾.

Os resultados apresentados a seguir correspondem aos resultados de análise de amostras coletadas no Estado de São Paulo (na região de Araraquara e também na Região Metropolitana de São Paulo e em Cubatão).

5.1.3. Ar das queimadas

Os resultados correspondentes às amostras de ar, coletadas nos campos durante a queima da palha de cana-de-açúcar (Queimadas Q2, Q3, Q4, Q5 e Q6), o mais próximo possível da pluma de fumaça, são apresentados a seguir.

Tabela 6: Valores de concentração, em fg/Nm³ (10⁻¹⁵g/Nm³) de PCDD/F em amostras de ar das queimadas

Composto	Concentração(fg/Nm ³)				
	Q2 (50Nm ³)	Q3 (40Nm ³)	Q4 (40Nm ³)	Q5 (90Nm ³)	Q6 (100Nm ³)
TCDD	446	762	471	470	238
PeCDD	n.d.	445	n.d.	n.d.	88
HxCDD	419	516	393	46	278
HpCDD	357	2801	1118	173	1285
OCDD	19433	9974	4215	632	3163
Soma TCDD-OCDD	20665	14497	6196	1321	5052
TCDF	4539	6152	6937	1040	1431
PeCDF	1212	2086	1191	467	547
HxCDF	434	864	484	231	241
HpCDF	158	442	206	48	154
OCDF	203	576	170	48	109
Soma TCDF-OCDF	6545	10120	8991	1834	2482
2,3,7,8-TCDD	<22	<18	<26	<21	<8
1,2,3,7,8-PeCDD	<36	34	<131	<22	<10
1,2,3,4,7,8-HxCDD	18	29	<26	<12	22
1,2,3,6,7,8-HxCDD	34	73	39	<12	26
1,2,3,7,8,9-HxCDD	26	29	45	<12	31
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	357	1257	529	82	60
2,3,7,8-TCDF	547	707	628	68	119
1,2,3,7,8-PeCDF	71	115	115	36	33
2,3,4,7,8-PeCDF	103	181	186	38	44
1,2,3,4,7,8-HxCDF	128	202	131	56	48
1,2,3,6,7,8-HxCDF	34	120	68	35	27
2,3,4,6,7,8-HxCDF	77	102	58	31	28
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.d.	n.d.	<8	n.d.	n.d.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	158	217	160	35	88
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<12	238	16	<3	14
I - TEQ (NATO-CCMS)	167	267	207	42	59
LD 2,3,7,8-TCDD	22	18	26	21	8

Normalmente, a queima é muito rápida e é iniciada a partir dos cantos seguindo para o centro do talhão. Uma vez que a temperatura é muito alta, a pluma de fumaça sobe e esta pluma é capaz de caminhar muitos quilômetros até que as partículas se depositem.

A primeira queimada durou menos que 30 minutos. Nas duas últimas queimadas, iniciou-se a queima a partir de um único lado do talhão, sendo possível, desta forma, coletar um volume maior de ar. Entretanto, as concentrações encontradas nas duas últimas queimadas são menores, de forma que se supõe que com a queima mais lenta tenham sido alteradas algumas condições que interferem nos mecanismos de formação destes compostos, como, por exemplo, oferta de oxigênio e temperatura.

Quando se consideram os resultados, expressos como fg I-TEQ/Nm³, pode-se observar que os valores encontrados não são muito elevados (42 a 267 fg I-TEQ/Nm³), sendo, em algumas

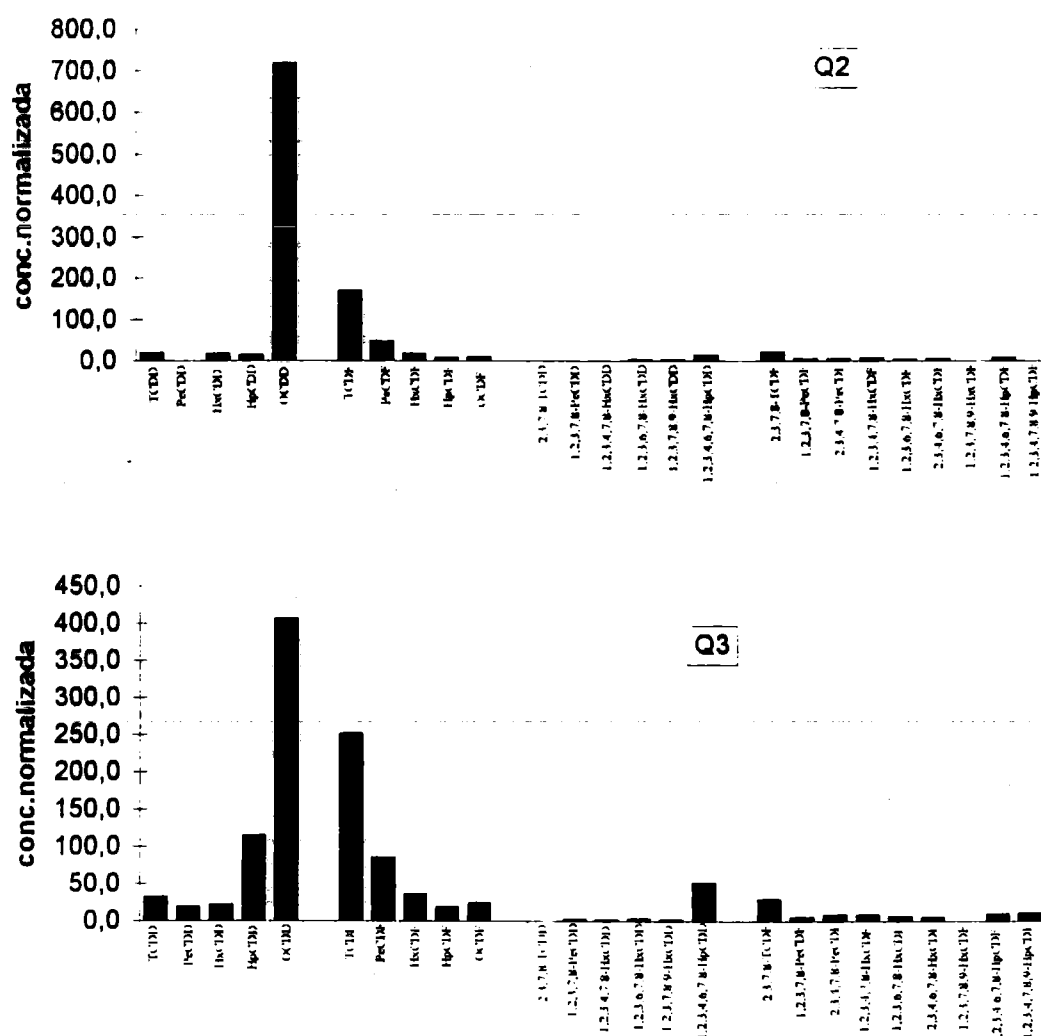
amostras, comparáveis a valores encontrados no ar ambiente de regiões urbanas na Alemanha ⁽⁸⁾ (53 a 99 fg I-TEQ/Nm³).

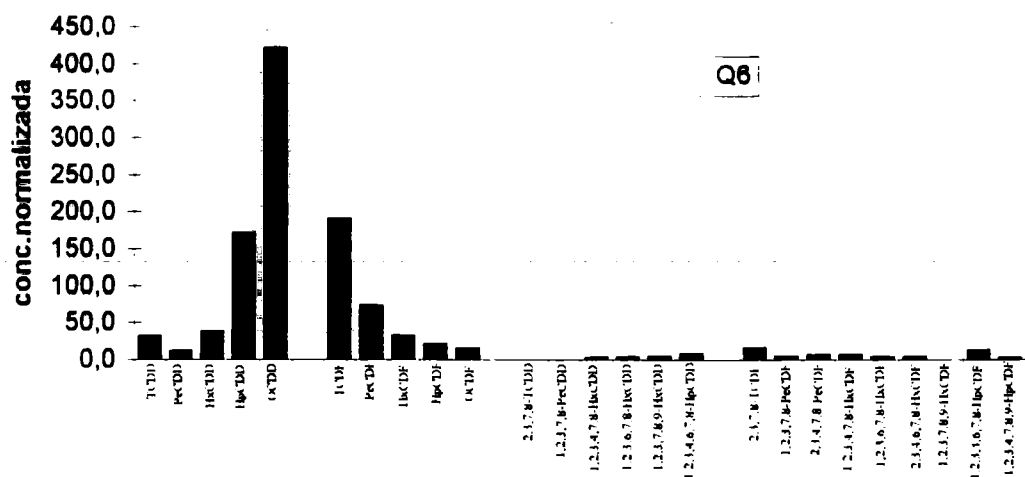
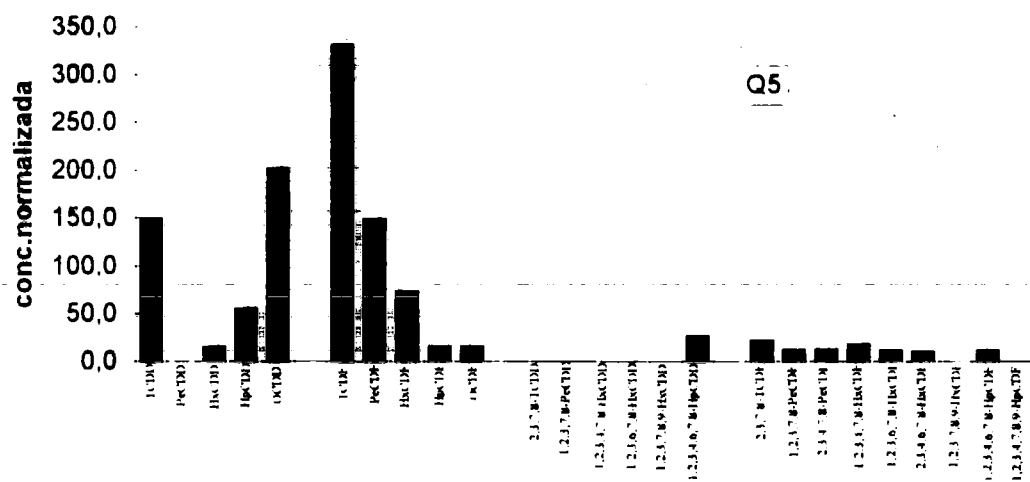
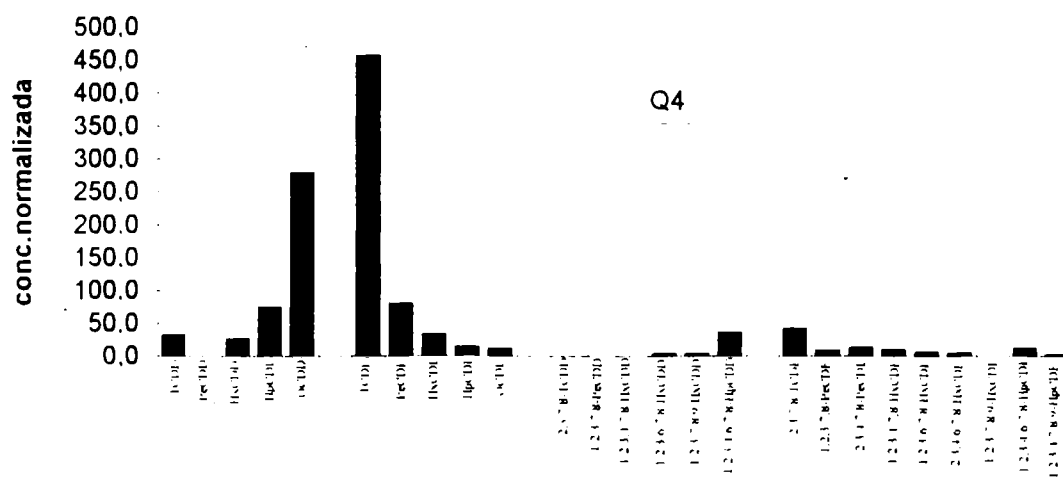
Para permitir uma melhor comparação, as concentrações foram normalizadas através da divisão de cada valor individual pela soma total de PCDD e PCDF e multiplicando-se o quociente por 1000, visando ajustar a escala nos gráficos. Com isso, perde-se a informação da concentração absoluta porém, assim, pode-se conhecer melhor a contribuição de cada fonte individual na poluição total.

Na figura 6, cada gráfico mostra o resultado de uma amostra, e cada amostra corresponde à queimada em um talhão.

De acordo com a literatura ⁽⁷⁾, uma comparação do perfil de distribuição dos homólogos (TCDD/F, PeCDD/F, HxCDD/F, HpCDD/F e OCDD/F), e principalmente dos congêneres 2,3,7,8-substituídos, permite, pelo menos no caso de algumas amostras ambientais, identificar as fontes de emissão.

Figura 6: Perfil de distribuição dos homólogos PCDD/F, em amostras de ar das queimadas.





O perfil de distribuição dos homólogos mostra que os congêneres PeCDD de várias amostras (Q2, Q4, Q5) são menores que o limite de detecção.

Além disso, quando se consideram os modelos de distribuição dos congêneres 2,3,7,8-substituídos das amostras de ar das queimadas, observa-se que:

- as concentrações relativas dos congêneres 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD e 2,3,7,8-TCDF apresentam, para a maioria das amostras, os maiores valores;
- excetuando-se os congêneres 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, os demais isômeros 2,3,7,8-substituídos, no caso das dioxinas, estão próximos dos limites de detecção;
- os congêneres 2,3,7,8-substituídos, no caso dos furanos, se distribuem de maneira aproximadamente igual, excetuando-se os TCDF, cujas concentrações relativas são maiores;

5.1.4. Cinzas

Os resultados encontrados na análise de uma amostra de cinzas, coletada no campo imediatamente após a primeira queimada, são apresentados na tabela 7.

Tabela 7: resultados de análise de PCDD/F de uma amostra de cinzas resultante de uma queimada de palha de cana-de-açúcar.

Composto	Concentração (ng/kg) Cinzas da queimada 1 (Q1)
TCDD	3
PeCDD	nd
HxCDD	1
HpCDD	3
OCDD	12
Soma TCDD-OCDD	18
TCDF	7
PeCDF	nd
HxCDF	1
HpCDF	nd
OCDF	0
Soma TCDF-OCDF	8
2,3,7,8-TCDD	<1,09
1,2,3,7,8-PeCDD	<1,13
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<0,51
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<0,51
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<0,51
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,6
2,3,7,8-TCDF	0,8
1,2,3,7,8-PeCDF	<0,88
2,3,4,7,8-PeCDF	<0,8
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,44
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,44
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,62
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,62
I - TEQ (NATO-CCMS)	0,2
LD 2,3,7,8-TCDD	1,1

Tabela 8: resultados de análise de PCDD/F em amostras de ar ambiente coletadas em Araraquara e em São Paulo, em outubro de 1995, em fg/Nm³.

Composto	Concentração (fg/Nm ³)		
	Araraquara	S.P. Beisebol	S.P. Ibirapuera
TCDD	241	990	498
PeCDD	428	968	670
HxCDD	155	518	413
HpCDD	279	573	90
OCDD	1160	1772	1003
Soma TCDD-OCDD	2262	4821	2672
TCDF	879	3410	2399
PeCDF	447	1807	1800
HxCDF	210	1372	562
HpCDF	233	1301	115
OCDF	175	307	106
Soma TCDF-OCDF	1844	8196	4982
2,3,7,8-TCDD	<7	<10	24
1,2,3,7,8-PeCDD	29	89	<24
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<31	<27	42
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<31	79	26
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<31	36	47
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	163	315	90
2,3,7,8-TCDF	36	85	75
1,2,3,7,8-PeCDF	14	82	94
2,3,4,7,8-PeCDF	29	59	38
1,2,3,4,7,8-HxCDF	29	225	82
1,2,3,6,7,8-HxCDF	15	103	72
2,3,4,6,7,8-HxCDF	28	226	10
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<8	35	<7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	233	719	115
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<116	68	<7
I- TEQ (NATO-CCMS)	46	169	86
LD 2,3,7,8-TCDD	7	10	24

A concentração de 46 fg I-TEQ/Nm³, encontrada para a amostra de ar de Araraquara, foi um pouco superior aos valores médios encontrados em amostras de ar ambiente em uma região rural da Alemanha⁽⁸⁾ (14 a 27 fg I-TEQ/Nm³).

Na cidade de São Paulo foram coletadas duas amostras de ar, em outubro de 1995. A amostra coletada no Parque do Ibirapuera apresentou uma concentração de 86 fg I-TEQ/Nm³ enquanto que na amostra coletada no pátio do Estádio Municipal de Beisebol, nas proximidades do Incinerador Municipal, foi detectada uma concentração de 169 fg I-TEQ/Nm³, portanto cerca de 4 vezes mais do que o encontrado na região urbana de Araraquara.

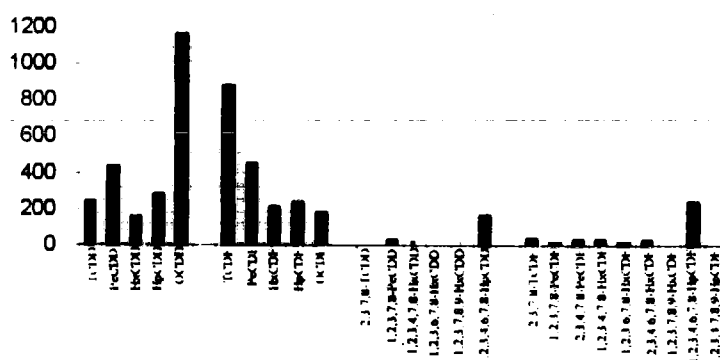
Um estudo publicado⁽⁹⁾ em 1986, a respeito de emissões de dioxinas em incineradores de lixo na Bélgica, cita que os dados de dois incineradores foram introduzidos em um modelo matemático visando estimar as concentrações de PCDD e PCDF no ar, ao nível do solo, em volta dos incineradores. Os resultados das simulações indicaram que, em condições desfavoráveis para a dispersão dos poluentes (inverno, pequena velocidade de vento e baixa camada de inversão térmica), as concentrações máximas possíveis de PCDD mais PCDF seriam 150 a 160 pg/m³. O resultado obtido no pátio do Estádio Municipal de Beisebol, em

condições favoráveis à dispersão dos poluentes, foi 13017 fg/m^3 (isto é, cerca de 13 pg/m^3), expresso em termos de PCDD mais PCDF (tabela 8).

Em Cubatão foram, também, coletadas duas amostras de ar, nos meses de novembro e dezembro de 1995, as quais forneceram resultados de 38 fg I-TEQ/Nm³, no Vale dos Pilões, e 48 fg I-TEQ/Nm³, em Vila Parisi. Estes valores são inferiores a valores encontrados em uma região urbana da Alemanha⁽⁸⁾ (53 a 99 fg I-TEQ/Nm³).

Com o objetivo de obter informações que permitissem rastrear possíveis fontes destes poluentes, avaliou-se o perfil de distribuição dos homólogos PCDD/F correspondente à amostra de ar de Araraquara, conforme apresentado na figura 8.

Figura 8: perfil de distribuição dos homólogos PCDD/F de amostra de ar coletada na região central de Araraquara.



O perfil de distribuição dos homólogos mostrou que as concentrações normalizadas de pentacloro dibenzodioxinas (PeCDD) foram relativamente altas, embora estes homólogos não tenham sido detectados, ou estivessem em concentrações próximas dos limites de detecção, nas amostras de ar das queimadas, indicando, possivelmente, a contribuição de outras fontes de emissão desses poluentes no ar da cidade.

A respeito do modelo de distribuição dos congêneres 2,3,7,8-substituídos, observou-se que o isômero 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF apresentou o maior valor, característica observada em perfis típicos de emissão veicular e de incineradores de lixo. Nos perfis correspondentes às amostras de ar das queimadas, ao contrário, estes isômeros foram, em geral, observados em concentrações inferiores às concentrações de 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (nas queimadas 2, 3, 4 e 5) e de 2,3,7,8-TCDF (queimadas 2, 3, 4, 5 e 6).

5.1.6. Deposição

Durante 3 meses (outubro, novembro e dezembro de 1995) foram coletadas amostras de deposição, em 12 locais selecionados na região de Araraquara (mapa 1, anexo).

Os resultados de análise das amostras coletadas no mês de outubro (**fim da safra de cana-de-açúcar**) são apresentados na tabela 9.

Tabela 9: resultados de análise de PCDD/F em amostras de deposição coletadas em Araraquara, no mês de outubro de 1995, em pg/m² dia.

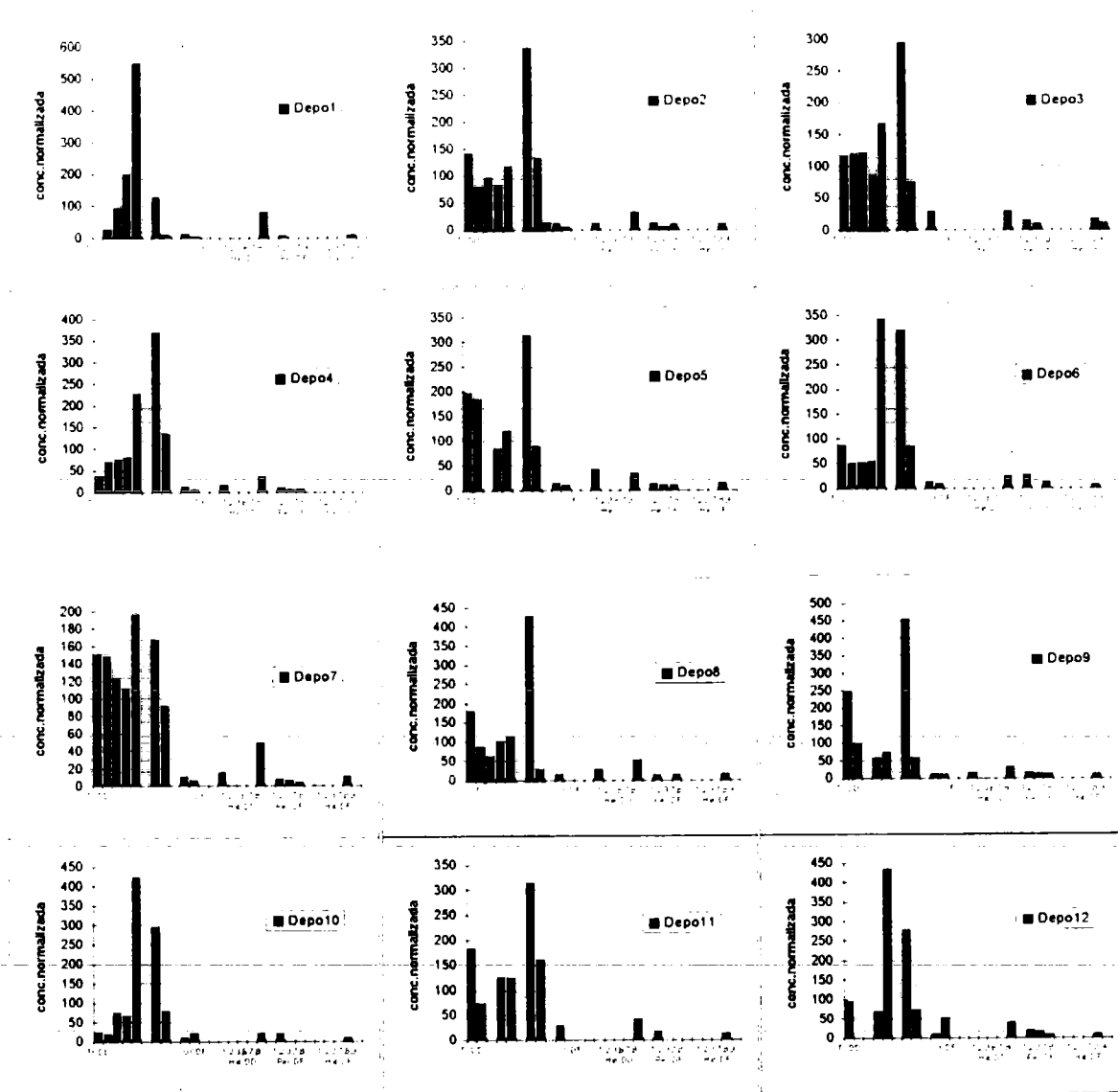
Composto	Concentração (pg/m ² dia)											
	Dep1	Dep2	Dep3	Dep4	Dep5	Dep6	Dep7	Dep8	Dep9	Dep10	Dep11	Dep12
TCDD	nd	148	68	49	98	49	116	73	181	29	54	72
PeCDD	28	83	70	94	92	27	114	35	70	24	21	nd
HxCDD	106	99	71	100	nd	29	94	25	nd	97	nd	nd
HpCDD	227	85	51	104	42	30	85	42	41	86	36	52
OCDD	633	123	98	303	60	193	151	46	53	552	36	334
Soma TCDD-OCDD	994	539	357	650	292	328	561	220	345	787	147	457
TCDF	144	358	173	494	158	181	128	175	335	387	92	213
PeCDF	8	138	44	177	44	47	70	11	42	102	47	55
HxCDF	nd	13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
HpCDF	12	11	16	17	7	7	8	6	7	12	8	7
OCDF	5	4	2	6	5	5	5	<2	7	26	<7	39
Soma TCDF-OCDF	169	523	232	694	213	240	211	191	391	527	147	314
2,3,7,8-TCDD	<13	7	<5	<5	<4	<5	<5	<5	<2	<5	<6	<5
1,2,3,7,8-PeCDD	<17	11	<10	20	20	<7	11	11	9	<12	<16	<12
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<32	<25	<21	<18	<15	<15	<15	<14	<31	<45	<16	<65
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<32	<25	<21	<18	<15	<15	<15	<14	<31	<45	<16	<65
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<32	<25	<21	<18	<15	<15	<15	<14	<31	<45	<16	<65
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	92	34	17	46	17	13	37	21	22	27	12	30
2,3,7,8-TCDF	6	12	8	13	6	14	5	5	10	23	5	15
1,2,3,7,8-PeCDF	<8	4	5	8	5	<6	4	<5	7	<1	<8	12
2,3,4,7,8-PeCDF	<8	9	4	8	5	7	3	5	7	<2	<8	6
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<14	<9	<11	<8	<12	<5	<11	<10	<12	<15	<9	<20
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<14	<9	<11	<8	<12	<5	<11	<10	<12	<15	<9	<20
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<14	<9	<11	<8	<12	<5	<11	<10	<12	<15	<9	<20
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<14	<9	<11	<8	<12	<5	<11	<10	<12	<15	<9	<20
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	8	11	10	<2	7	3	8	6	7	12	3	7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	nd	nd	6	<2	<3	<2	<3	<5	<3	<4	<2	<3
I-TEQ (NATO-GCMS)	2	12	1	17	14	5	8	9	10	3	1	6
LD 2,3,7,8-TCDD	13	7	5	5	4	5	5	5	2	5	6	5

O resultado mais elevado foi encontrado no ponto 4, nas proximidades de uma via de tráfego intenso e de um terminal de ônibus urbanos. Os valores expressos em termos de pg I-TEQ/m² dia (variando de 1 a 17 pg I-TEQ/m² dia) são da mesma ordem de grandeza de resultados encontrados em análises de deposição em uma região rural na Alemanha⁽⁸⁾ (5 a 7 pg I-TEQ/m² dia) e inferiores aos valores encontrados em amostras de deposição coletadas em São Paulo no mês de outubro de 1995 (entre 34 e 87 pg I-TEQ/m² dia). As amostras de deposição coletadas em Cubatão no mês de outubro forneceram resultados que variaram de 18 a 72 pg I-TEQ/m² dia, enquanto que nos meses de novembro e dezembro estes valores foram

mais baixos, entre 13 e 28 pg I-TEQ/m² dia e 8 e 40 pg I-TEQ/m² dia, respectivamente, equiparando-se a valores encontrados em uma região urbana da Alemanha⁽⁸⁾ (30 a 40 pg I-TEQ/m² dia).

Os dados correspondentes a cada ponto de amostragem de deposição na região de Araraquara (mapa 1, anexo) foram normalizados para a construção dos perfis de distribuição apresentados na figura 9.

Figura 9: perfil de distribuição dos homólogos PCDD/F de amostras de deposição, coletadas na região de Araraquara, no mês de outubro de 1995.



Quando se observam os perfis de distribuição dos homólogos, referentes aos diversos locais de coleta, não se notam muitos pontos em comum, que permitam identificar uma dada fonte de emissão. Além disso, é importante frisar que os resultados correspondem à análise de uma única série de amostras. Análises adicionais, de amostras coletadas no período da safra (junho/julho) e da entre-safra (já coletadas) poderão, talvez, fornecer informações mais conclusivas.

5.1.7. Solo e folhas

Dioxinas e furanos, gerados em processos de combustão e incineração, são transportados a distância por via aérea, sendo, por fim, transferidos para o solo. Visando avaliar a acumulação desses poluentes no solo, foram coletadas várias amostras na região de Araraquara. Os resultados de análise de algumas amostras de solo e folhas, até o momento analisadas, são apresentados na tabela 10.

Tabela 10: resultados de análise de PCDD/F de amostras de solo e folhas coletadas em outubro de 1995 em Araraquara, em matas próximas ao Clube Náutico (C.N.), à Usina Tamoio (U.T.) e à Usina Santa Cruz (U.S.C.).

Composto	Concentração (ng/kg)					
	C.N.1 folhas	C.N.1 solo	U.T. folhas	U.T. solo	U.S.C. folhas	U.S.C. solo
TCDD	2	1	19	3	9	11
PeCDD	1	0	11	4	15	5
HxCDD	4	1	10	4	8	2
HpCDD	6	1	16	5	9	6
OCDD	26	4	30	11	36	23
Soma TCDD-OCDD	39	7	85	27	77	48
TCDF	12	1	25	6	32	26
PeCDF	6	1	19	7	16	8
HxCDF	4	0	15	4	6	3
HpCDF	3	0	3	3	4	1
OCDF	1	0	2	0	1	1
Soma TCDF-OCDF	27	2	63	20	59	38
2,3,7,8-TCDD	<0,37	<0,06	<0,4	<0,17	<0,42	0,2
1,2,3,7,8-PeCDD	0,7	<0,14	1,2	0,5	1,5	0,6
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	<0,25	0,4	<0,44	0,3	n.d.
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,6	<0,25	1,1	<0,44	0,2	0,3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,3	<0,25	0,6	<0,44	0,4	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	4,1	0,5	7,4	2,2	5,2	3,3
2,3,7,8-TCDF	0,4	0,1	1,7	0,6	2,0	1,6
1,2,3,7,8-PeCDF	0,4	0,0	1,5	0,6	1,1	0,8
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3	0,1	1,3	0,4	1,2	0,6
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,9	0,1	1,6	0,4	0,9	0,3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,0	0,0	1,3	0,5	0,8	0,5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<0,23	<0,07	1,2	0,2	0,3	0,3
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0,23	<0,07	0,4	nd	nd	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2,8	0,2	2,2	1,9	2,8	0,6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<1,06	<0,07	<0,14	0,6	<0,49	<0,11
I - TEQ (NATO-CCMS)	0,9	0,1	2,2	0,7	2,1	1,2
LD 2,3,7,8-TCDD	0,4	0,1	0,4	0,2	0,4	0,0

As concentrações encontradas no solo se situaram na faixa de 0,1 a 1,2 ng I-TEQ/kg sendo, portanto, comparáveis a valores típicos de solos agrícolas na Alemanha (0,2 a 7 ng I-TEQ/kg)⁽¹⁰⁾.

Dados de literatura mostram que análises de solo do Amazonas forneceram resultados baixos (0,05 a 0,4 ng I-TEQ/kg)⁽¹⁰⁾. Também há referência⁽¹⁰⁾ a resultados de análise de amostras

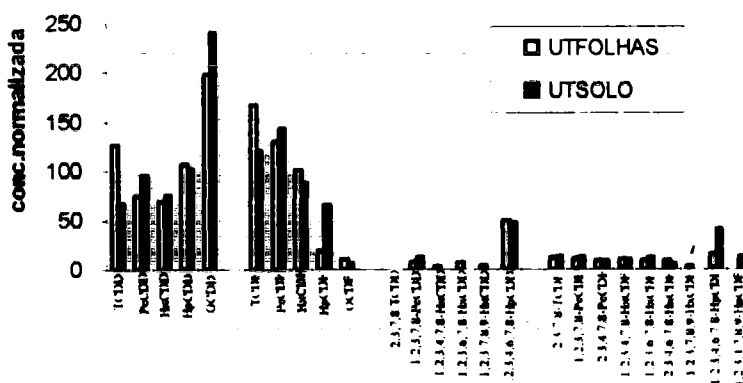
coletadas no Rio de Janeiro, mais precisamente em Itaipuaçu, Serra de Mauá e Saquarema, os quais variam de 0,03 a 1,8 ng I-TEQ/kg. Todos os valores mencionados são significativamente inferiores aos encontrados em amostras de solo coletadas em Cubatão, nas proximidades da Carbocloro (341 ng I-TEQ/kg) e da Eletropaulo (54 ng I-TEQ/kg).

As folhas têm a capacidade de assimilar poluentes da fase gasosa, bem como do material particulado do ar, tendo sido relatadas, na Alemanha, concentrações entre 15 e 53 ng I-TEQ/kg⁽¹⁰⁾, correspondentes à camada superior do solo.

Os resultados de análise das folhas coletadas em Araraquara, nos mesmos locais que as amostras de solo, simultaneamente, variaram de 0,9 a 2,2 ng I-TEQ/kg. Em amostras coletadas no Amazonas foram detectadas concentrações entre 0,02 e 0,4 ng I-TEQ/kg⁽¹⁰⁾, no Rio de Janeiro entre 0,4 e 2,6 ng I-TEQ/kg⁽¹⁰⁾ e em Cubatão de 10 a 49 ng I-TEQ/kg⁽¹⁰⁾.

Os perfis de distribuição dos homólogos PCDDs/Fs, correspondentes à amostra de solo e à amostra de folhas coletadas em uma mata nas proximidades da Usina Tamoio, em Araraquara, são apresentados na figura 10.

Figura 10: perfil de distribuição dos homólogos PCDD/F de amostras de solo e de folhas, coletadas em Araraquara, em outubro de 1995.



Em razão dos processos de acumulação dos poluentes, os solos de florestas com maior teor de matéria orgânica mostram, em geral, perfis típicos de ar, considerando-se o ar como a fase gasosa mais o material particulado em suspensão, enquanto que solos agrícolas mostram perfis típicos de deposição⁽¹⁰⁾. Embora, em termos de concentração, as amostras coletadas em matas na região de Araraquara tenham características em geral atribuídas a solos agrícolas, isto é, baixas concentrações de dioxinas e furanos, estas mesmas amostras apresentaram perfis típicos de ar, com os furanos com menor grau de cloração em quantidades significativas, ou seja, perfis característicos de solos de floresta.

5.2. PCB

5.2.1. Toxicidade de PCBs

Pela sua estrutura e pelo modo de ação toxicológica, os PCBs são muito semelhantes aos PCDDs/Fs, ligando-se no corpo ao mesmo receptor⁽¹⁾.

Em geral, os estudos de toxicidade de PCBs têm sido efetuados com misturas comerciais. Os PCBs apresentam toxicidade aguda baixa porém os efeitos são cumulativos. Em mamíferos observaram-se efeitos no fígado de várias espécies, sendo que os macacos são mais sensíveis, apresentando efeitos similares aos observados em seres humanos quando expostos a uma dose equivalente⁽³⁾.

Em macacos também foram observados efeitos na fertilidade em presença de doses baixas de PCBs. Outros efeitos incluem porfiria, imunossupressão e interferência com o metabolismo de esteróides. Alguns dos efeitos tóxicos puderam ser atribuídos a impurezas no produto comercial.

Informações a respeito dos efeitos de PCBs em seres humanos foram obtidos a partir de um incidente ocorrido em Yusho, no Japão, em 1968, no qual mais de 1000 pessoas mostraram sinais de envenenamento pela ingestão de óleo de arroz contaminado com PCBs de um trocador de calor. Os efeitos foram hipersecreção nos olhos, pigmentação e acne na pele e distúrbios no sistema respiratório. Bebês nascidos de mães expostas a estes contaminantes foram menores do que o normal e, inicialmente, apresentaram pigmentação da pele. Após um período de seis anos os efeitos sobre a pele diminuíram gradualmente⁽³⁾.

A menor dose de PCBs calculada para a produção dos efeitos foi aproximadamente 0,5 g por um período de 120 dias, porém como o óleo de arroz continha, além de PCBs a uma concentração de 2000 a 3000 mg/kg, dibenzofuranos policlorados a uma concentração de 5 mg/kg, não se pode afirmar que os sintomas tenham sido devidos apenas a PCBs⁽³⁾.

5.2.2. Fontes de PCBs

Para avaliação dos PCBs, em geral não se analisam todos os 209 congêneres, em vez disso, freqüentemente determinam-se os teores dos seguintes 6 congêneres, que estão presentes em muitos produtos comerciais:

PCB 28: 2,4,4'-Triclorobifenila
PCB 52: 2,2',5,5'-Tetraclorobifenila
PCB 101: 2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenila
PCB 153: 2,2',3,4,4',5'-Hexaclorobifenila
PCB 138: 2,2',4,4',5,5'-Hexaclorobifenila
PCB 180: 2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenila

Assim como as dioxinas, os PCBs também podem ser produzidos em processos de combustão. O perfil de distribuição dos PCBs gerados desta forma difere só um pouco do perfil característico do produto técnico, que, em geral, chega ao ambiente como uma mistura.

A ordenação dos PCBs para a obtenção do perfil se limita à soma dos congêneres com 3 a 10 átomos de cloro, e à concentração dos 6 congêneres mais importantes, acima citados. De maneira geral, também o valor da soma diz algo sobre o grau de contaminação das amostras.

Também neste caso, buscou-se elaborar uma base de dados que fornecesse informações a respeito dos mecanismos de propagação e das fontes de emissão destes poluentes orgânicos.

5.2.3. Ar das queimadas

A tabela a seguir mostra os resultados de análise de amostras de ar das queimadas, coletadas na região de Araraquara.

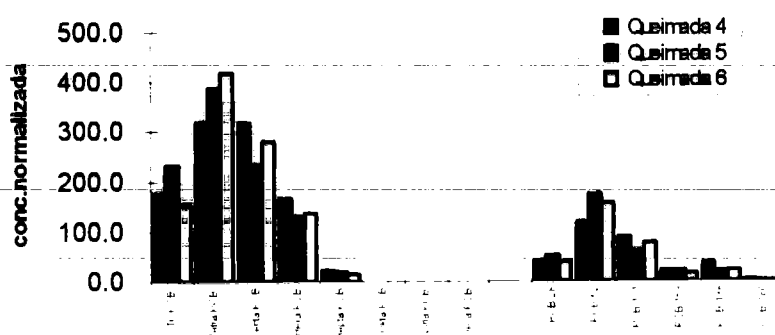
Tabela 11: resultados de análise de PCBs de amostras de ar das queimadas coletadas na região de Araraquara, em outubro de 1995.

Composto	Concentração (ng/Nm ³)		
	Q 4	Q 5	Q 6
Tri-PCB	48,3	5,4	10,9
Tetra-PCB	87,3	9,1	29,8
Penta-PCB	87,0	5,4	20,0
Hexa-PCB	45,3	3,0	9,7
Hepta-PCB	6,0	0,5	1,0
Octa-PCB	0,2	<0,1	<0,1
Total	274,2	23,4	71,4
PCB-28	11,3	1,2	2,8
PCB-52	32,3	4,1	11,2
PCB-101	24,3	1,4	5,5
PCB-153	6,2	0,5	1,2
PCB-138	9,9	0,5	1,6
PCB-180	1,1	0,1	0,1
Soma	85,0	7,8	22,3

No caso das análises de PCBs, como no caso das análises de dioxinas e furanos, as queimadas 5 e 6 apresentaram resultados inferiores aos detectados na queimada 4, indicando que as condições de queima (temperatura, oferta de oxigênio, entre outras) podem ter influenciado os processos de formação de dioxinas e PCBs de forma semelhante.

A partir dos dados de concentração normalizada foi construída a figura 11, que mostra os perfis de distribuição de PCBs dessas amostras.

Figura 11: perfil de distribuição de PCBs de amostras de ar das queimadas coletadas na região de Araraquara, em outubro de 1995.



Para avaliação da poluição, foram analisados os congêneres tri- a deca-clorados e também foram determinadas as concentrações de alguns congêneres individuais (PCBs 28, 52, 101, 153, 138, 180) anteriormente mencionados.

Os perfis de distribuição dos homólogos apresentaram um máximo para os congêneres com 4 átomos de cloro, inclusive para o PCB 52, tetraclorado, com exceção da queimada 4 em que os PCBs pentaclorados são igualmente elevados.

5.2.4. Atmosfera urbana

Paralelamente às análises de dioxinas no ar de Araraquara, realizaram-se análises de PCBs, cujos resultados são apresentados na tabela 12, juntamente com dados de análise de amostras coletadas em Cubatão (Vila Parisi e Vale dos Pilões) e em São Paulo (Parque do Ibirapuera e pátio do Estádio Municipal de Beisebol).

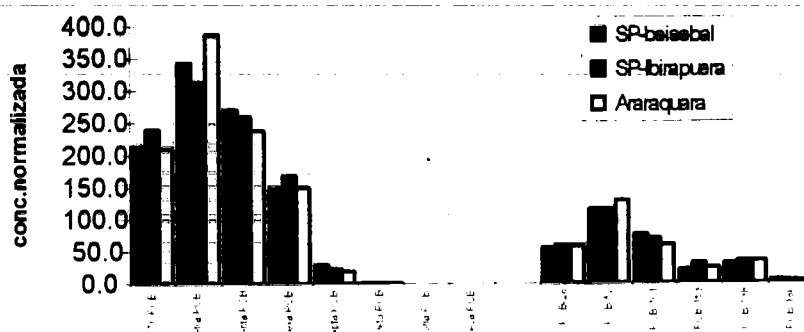
Tabela 12: resultados de análise de PCBs em amostras de ar coletadas em Araraquara, Cubatão e São Paulo.

Composto	Concentração (ng/Nm ³)				
	Araraquara	V. Pilões	V. Parisi	S.P. Beisebol	S.P. Ibirapuera
Tri-PCB	1,9	7,4	3,5	1,3	1,3
Tetra-PCB	3,6	3,8	9,0	2,0	1,7
Penta-PCB	2,2	3,2	4,5	1,6	1,4
Hexa-PCB	1,4	2,2	4,9	0,9	0,9
Hepta-PCB	0,2	0,3	0,8	0,2	0,1
Octa-PCB	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Total	9,3	16,9	22,9	6,0	5,8
PCB-28	0,5	1,9	0,7	0,3	0,3
PCB-52	1,2	1,6	3,4	0,7	0,6
PCB-101	0,6	1,0	2,2	0,5	0,4
PCB-153	0,2	0,3	0,8	0,1	0,2
PCB-138	0,3	0,4	1,0	0,2	0,2
PCB-180	0,03	0,1	0,1	0,03	0,02
Soma	2,9	5,4	8,2	1,8	1,7

A soma total dos PCBs encontrados na amostra de ar de Araraquara (9,3 ng/m³) é superior aos resultados encontrados em São Paulo mas inferior aos de Cubatão. A literatura⁽³⁾ cita valores encontrados no ar na Suécia, na faixa de 0,8 a 3,9 ng/m³, sendo a concentração máxima relatada 12,5 ng/m³. Nos Estados Unidos foram encontradas concentrações de 0,05 ng/m³, a uma distância de 2000 m do oceano Atlântico, e em torno de 5 ng/m³ nas proximidades da costa leste⁽³⁾. A EPA cita como valor máximo detectado no ar 50 ng/m³⁽³⁾.

Visando evidenciar as características do perfil de distribuição, elaborou-se um gráfico apresentando o perfil correspondente à amostra coletada em Araraquara em comparação com as amostras coletadas em São Paulo.

Figura 12: perfis de distribuição de PCBs em amostras de ar coletadas em Araraquara e em São Paulo, em outubro de 1995.



Conforme se observa no gráfico, o perfil do ar nas amostras coletadas em São Paulo é semelhante ao de Araraquara, com os congêneres tetra- e pentaclorados apresentando as concentrações mais elevadas, inclusive os congêneres individuais, PCB 52 e PCB 101, tetra- e

pentaclorados, respectivamente, o que, pelo menos na Alemanha⁽¹⁾, é diferente, com amostras cujos máximos ocorrem nos congêneres hexaclorados, com valores ascendentes a partir dos triclorados.

Uma explicação para este fenômeno requer um estudo minucioso que leve em consideração fatores tais como propriedades físico-químicas desses compostos (pressão de vapor, coeficiente de adsorção, solubilidade em água, entre outras), características das partículas dispersas no ar, bem como condições climáticas (temperatura, regimes de chuvas, etc.) e características das fontes de emissão.

5.2.5. Deposição

As análises de amostras de deposição, coletadas durante o mês de outubro de 1995, nos locais anteriormente mencionados (mapa 1, anexo), forneceram os resultados apresentados na tabela 13.

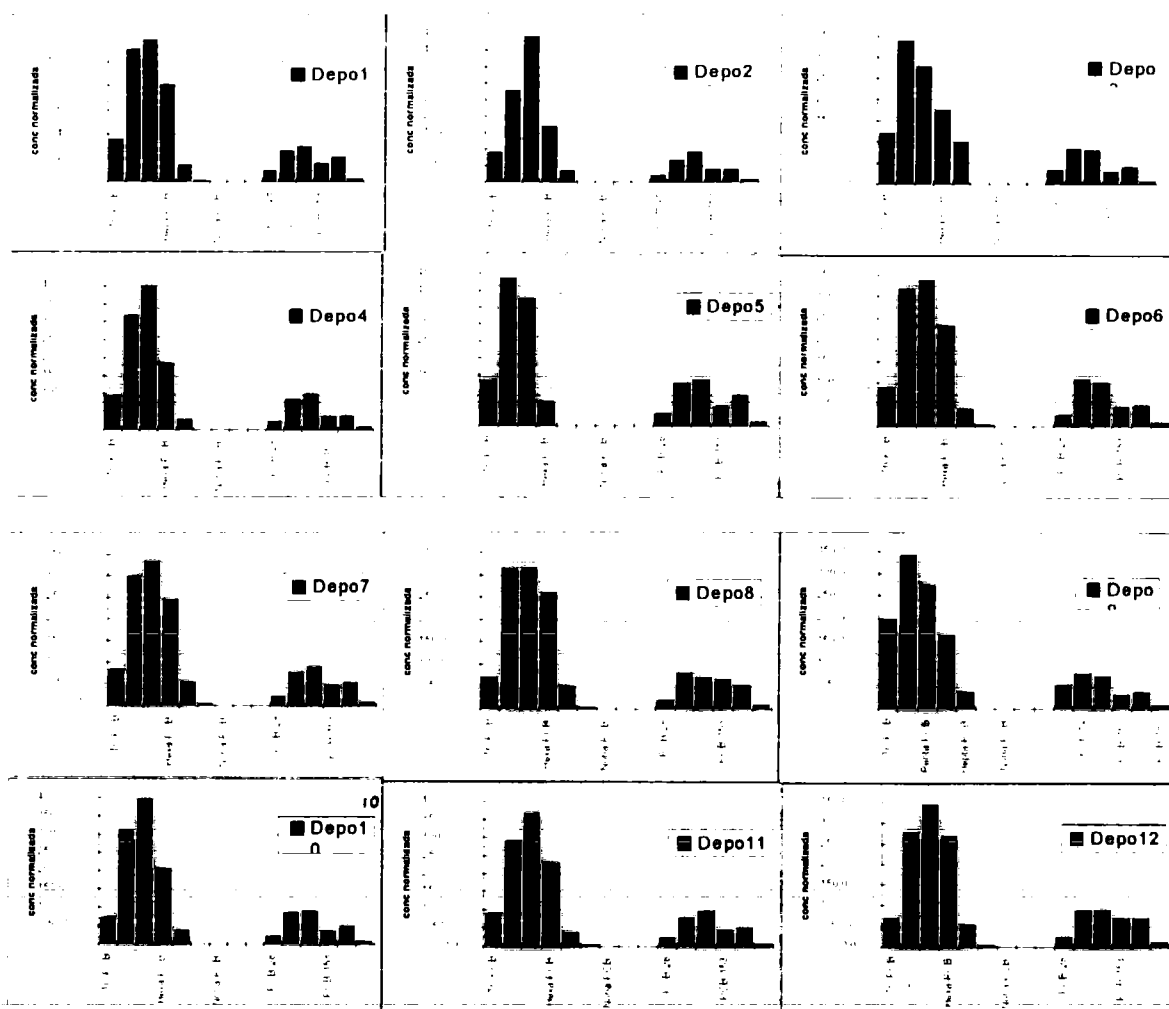
Tabela 13: resultados de análise de PCBs, em amostras de deposição coletadas na região de Araraquara, em outubro de 1995

Composto	Concentração (ng/m ² dia)											
	Dep1	Dep2	Dep3	Dep4	Dep5	Dep6	Dep7	Dep8	Dep9	Dep10	Dep11	Dep12
Tri-PCB	337	386	454	1452	309	575	155	199	506	844	362	313
Tetra-PCB	1068	1205	1283	5247	1005	2108	571	915	875	3802	1191	1293
Penta-PCB	1145	1920	1050	6597	864	2241	645	917	705	4899	1512	1589
Hexa-PCB	784	727	659	2983	156	1529	471	756	418	2505	943	1251
Hepta-PCB	130	138	372	408	nd	247	102	139	84	406	144	231
Octa-PCB	4	4	nd	10	nd	6	2	3	1	7	4	6
Total	6778	4879	3818	16887	2334	6708	1945	2929	2690	12483	4186	4882
PCB-28	83	82	116	306	75	145	37	46	122	216	78	93
PCB-52	244	277	308	1341	283	720	145	226	190	1016	317	393
PCB-101	281	391	294	1544	311	631	166	199	174	1092	383	410
PCB-153	144	158	107	539	127	282	85	169	73	392	166	307
PCB-138	199	162	142	557	198	302	96	148	86	564	188	306
PCB-180	20	19	21	65	24	39	12	21	12	53	21	38
Soma	971	1089	989	4382	1017	2118	641	828	667	3334	1162	1646

Os resultados de análise das amostras de deposição coletadas em Araraquara variaram de 2000 a 17000 ng/m² dia (total). Também neste caso, como ocorreu com as análises de dioxinas e furanos, os valores mais elevados foram encontrados no ponto 4, que é uma via de tráfego intenso, nas proximidades de um terminal de ônibus urbanos. As análises de deposição em São Paulo forneceram resultados entre 5000 e 24000 ng/m² dia e em Cubatão entre 3000 e 12000 ng/m² dia.

Os perfis de distribuição, construídos a partir dos dados de concentração normalizada, são apresentados na figura 13.

Figura 13: perfis de distribuição de PCBs em amostras de deposição coletadas na região de Araraquara em outubro de 1995.



Também nestes casos, observaram-se perfis semelhantes, com os congêneres com 4 e 5 átomos de cloro com as concentrações relativas mais elevadas, o mesmo ocorrendo com as amostras coletadas em São Paulo (em Cerqueira César, Ibirapuera, Parque D. Pedro e Capuava) e em Cubatão (no Vale dos Pilões, Vila Parisi, Centro e Vale do Mogi).

5.2.6. Solo e folhas

Nas análises de solo, as concentrações de PCBs encontradas em Araraquara oscilaram entre 3 e 10 $\mu\text{g/kg}$. Estas concentrações são superiores às detectadas em amostras de solo coletadas no Amazonas (0,2 a 0,7 $\mu\text{g/kg}$)⁽¹⁰⁾ e um pouco menores do que as concentrações médias detectadas em amostras de solo na Suécia⁽³⁾, em torno de 15 $\mu\text{g/kg}$.

As análises de amostras de folhas coletadas em Araraquara mostraram resultados superiores aos de solo. Esta tendência também foi observada, em um estudo efetuado pela Universidade de Tübingen e pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro⁽¹⁰⁾, em algumas amostras coletadas em Cubatão (nas proximidades da Ultrafertil, folhas: 20,8 µg/kg e solo: 13,8 µg/kg e Eletropaulo, folhas: 22,3 µg/kg e solo: 26,9 µg/kg)⁽¹⁰⁾ e no Amazonas (folhas: 5,5 µg/kg e solo: 0,3 µg/kg, em mata nativa)⁽¹⁰⁾. Amostras coletadas na Serra de Mauá, no Rio de Janeiro, entretanto, mostraram um aumento significativo de PCBs de folha para solo (de 9,5 para 58,2 µg/kg, como soma dos tri- a deca-PCBs) o mesmo ocorrendo com amostras coletadas em Cubatão nas proximidades da Carbocloro (57,7 a 232,3 µg/kg)⁽¹⁰⁾.

5.3. PAH

5.3.1. Presença na atmosfera

Os PAHs formados nos processos de combustão são adsorvidos principalmente em partículas de poeira e de fuligem. Dependendo da temperatura e da pressão do vapor, eles permanecem na atmosfera, em parte na forma gasosa, espalhando-se em todos os compartimentos do meio ambiente⁽⁴⁾.

A duração dos PAHs na atmosfera depende da presença de traços de materiais reativos. De maneira geral, pode-se dizer que as reações dos PAHs adsorvidos em partículas têm pouca relevância em comparação com as reações em fase gasosa. Por um lado, porque a maioria dos PAHs no interior das partículas está protegida do contato com moléculas da fase gasosa e também contra a ação da luz. As reações de PAHs na atmosfera ocorrem de maneira relativamente rápida com radicais hidroxila e mais lentamente com radicais NO₃, e com N₂O₅ e O₃. Além disso, são também importantes para a diminuição das concentrações desses poluentes na atmosfera, processos de deposição e de fotólise⁽⁴⁾.

Os PAHs ficam ligados sobretudo em partículas com diâmetro inferior a 3 µm. Caso esta parcela não seja depositada pela chuva (deposição úmida), ela permanece por longo tempo na atmosfera⁽⁴⁾ (10-1000h) e, principalmente, no caso de partículas menores que 1 µm, em que o tempo de permanência pode ser superior a 100 horas, elas se espalham por longas distâncias.

5.3.2. Toxicidade de PAHs

Em virtude do seu potencial carcinogênico, os compostos policíclicos aromáticos são de grande interesse. Em razão da sua larga disseminação no meio ambiente, estes compostos representam um risco latente, especialmente porque a incorporação deles através do ar e dos alimentos é inevitável⁽¹¹⁾.

Devido ao seu alto potencial cancerígeno e à presença no meio-ambiente, o benzo(a)pireno (BaP) é freqüentemente usado como indicador da exposição humana aos PAHs. Enquanto o BaP é razoavelmente bem caracterizado toxicologicamente, apenas poucas informações são disponíveis para a maioria dos outros PAHs⁽¹²⁾.

O estabelecimento de fatores de toxicidade equivalente (TEFs) para PAHs, similar ao conceito de TEF usado para misturas de dioxinas e furanos, poderia ajudar a caracterizar mais precisamente as propriedades carcinogênicas de misturas de PAHs.

Um artigo recentemente publicado (fevereiro de 1996) na revista *Chemosphere*⁽¹²⁾ diz que até o momento há poucas propostas disponíveis de TEFs para PAHs. Em uma primeira aproximação, a EPA separou os PAHs em duas subclasses, consistindo de compostos carcinogênicos e não carcinogênicos. O BaP foi usado como referência, tendo sido aplicado um TEF de 1 para todos os PAHs carcinogênicos e um TEF de 0 para os não carcinogênicos. Entretanto, as informações disponíveis indicaram que os outros PAHs carcinogênicos são menos potentes que o BaP e que, portanto, a avaliação da EPA leva a superestimar o risco. Outros autores propuseram outros TEFs, e mais recentemente Nisbet e LaGoy⁽¹²⁾ completaram uma nova lista de TEFs que, parece, refletem melhor o estágio atual dos conhecimentos a

respeito da potência relativa dos PAHs individuais. Os fatores de toxicidade equivalente para PAHs, citados por vários autores, são apresentados na tabela 14.

Tabela 14: fatores de toxicidade equivalente para PAHs⁽¹²⁾.

Composto	EPA (1984)	Chu e Chen (1984)	Clemens (1986)	Thorslund (1990)	Nisbet e LaGoy (1992)
Naftaleno	0	sd	sd	sd	0,001
Acenaftileno	0	sd	sd	sd	0,001
Acenafteno	0	sd	sd	sd	0,001
Fluoreno	0	sd	sd	sd	0,001
Fenantreno	0	sd	sd	sd	0,001
Antraceno	0	sd	0,32	sd	0,01
Fluoranteno	0	sd	sd	sd	0,001
Pireno	0	sd	0,081	sd	0,001
Benzo(a) antraceno	1	0,013	0,145	0,145	0,1
Criseno	1	0,001	0,0044	0,0044	0,01
Benzo(j,b)fluoranteno	1	0,08	0,14	0,12	0,1
Benzo(k)fluoranteno	1	0,004	0,066	0,052	0,1
Benzo(a)pireno	1	1	1	1	1
Indeno(1,2,3c,d)pireno	1	0,017	0,232	0,278	0,1
Dibenzo(a,h)antraceno	1	0,69	1,1	1,11	1
Benzo(g,h,i)perileno	0	sd	0,022	0,021	0,01

sd: sem dado

Os resultados de análise de PAHs apresentados a seguir correspondem às análises de 15 dos 16 PAHs considerados prioritários pela EPA, de acordo com um critério de nocividade aos seres vivos e de abundância.

5.3.3. Ar das queimadas

Os resultados de análise de PAHs em amostras de ar das queimadas são apresentados na tabela 15.

Tabela 15: resultados de análise de PAHs em amostras de ar das queimadas coletadas em outubro de 1995, na região de Araraquara.

Composto	Concentração (ng/Nm ³)				
	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6
Naftaleno	367	221	362	262	127
Acenafteno	0,6	0,8	0,7	0,2	0,1
Fluoreno	63	41	96	151	43
Fenantreno	180	124	397	608	139
Antraceno	89	65	224	365	0,2
Fluoranteno	61	52	131	182	47
Pireno	51	33	108	150	45
Benzo(a)antraceno	1,0	1,4	1,2	0,4	0,2
Criseno	8	0,9	13	21	4
Benzo(b)fluoranteno	0,8	1,0	5	0,3	2
Benzo(k)fluoranteno	1	0,3	3	6	1
Benzo(a)pireno	2	0,6	9	14	2
Dibenzo(a,h)antraceno	0,8	1,0	0,9	3	0,2
Benzo(g,h,i)perileno	2,2	2,9	7	18	3
Indeno(1,2,3 cd)pireno	3,4	4,4	3,7	13	0,8
Soma EPA*	822	536	1354	1794	413

* sem acenaftileno

De acordo com as faixas de concentração encontradas, podem-se ordenar os dados em dois grupos distintos. Assim, naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno e pireno foram encontrados em concentrações superiores a 40 ng/Nm³ enquanto acenafteno, criseno, benzo(a)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3cd)pireno foram encontrados em concentrações até 20 ng/Nm³.

Um dos objetivos deste estudo foi averiguar se durante as queimadas são gerados hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em grande quantidade. A título de ilustração, são apresentadas as conclusões de um estudo⁽¹³⁾, publicado em janeiro de 1996, em que foi analisado material particulado, coletado nas imediações de uma floresta na Polônia em que ocorreu um incêndio em agosto de 1992. O estudo visou investigar se seria observado um aumento da poluição devida a PAHs em decorrência da queima. Para tanto, coletaram-se amostras durante o incêndio e dez meses depois, a uma distância de 20 km da área incendiada. O incêndio ocorreu na última semana de agosto, sendo que só no final de setembro foram controlados os últimos focos de fogo.

A tabela a seguir mostra os resultados médios obtidos em seis análises de material particulado, coletado durante a queima, e os valores da amostra controle, coletada quase um ano depois.

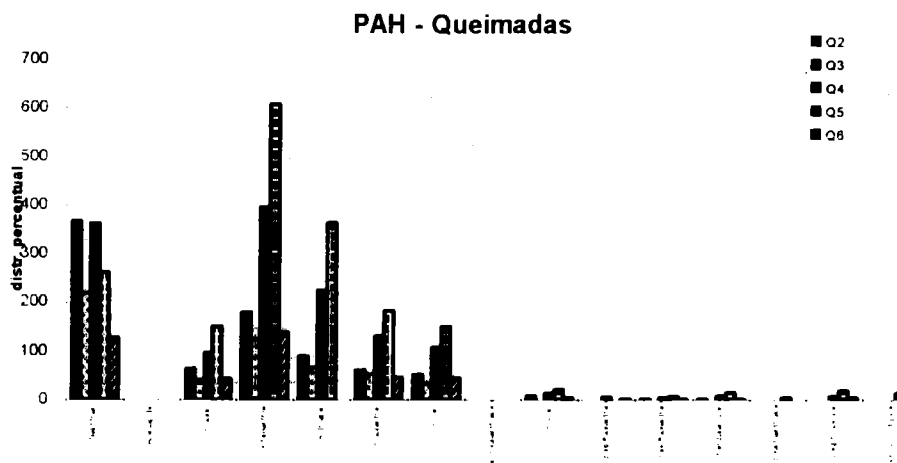
Tabela 16: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em material particulado, coletado nas proximidades de uma floresta na Polônia.

Composto	Concentração (ng/m ³)	
	valores médios	amostra controle
Fenantreno	487,4	26,9
Antraceno	17,2	3,2
Fluoranteno	345,6	34,9
Pireno	662,1	37,0
Criseno	15,6	10,2
Benzo(a)antraceno	186,4	29,1
Benzo(b)fluoranteno	281,6	20,2
Benzo(k)fluoranteno	115,6	7,3
Benzo(e)pireno	114,5	18,9
Benzo(a)pireno	143,3	21,6
Perileno	11,4	13,7
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	23,2	17,1
Dibenzo(a,h)antraceno	13,3	5,6
Benzo(b)criseno	18,4	4,0
Benzo(g,h,i)perileno	19,8	14,3
Soma	2655	264

Convém salientar que estes resultados se referem às concentrações de PAHs em amostras de material particulado e, além disso, é importante que se saiba que se tratava de uma floresta de pinheiros, com idade média de 58 anos, enquanto que as amostras coletadas em Araraquara corresponderam à fase gasosa mais o material particulado, gerado na queima de palha de cana-de-açúcar. E ainda, as metodologias de amostragem e análise empregadas foram diferentes. Desta forma, não é possível comparar os resultados absolutos, apenas é interessante notar que no estudo publicado chegou-se à conclusão que durante a queima foram emitidos PAHs em grande quantidade, sendo a soma de todas as substâncias identificadas cerca de dez vezes maior que para a amostra controle, coletada 10 meses após o incêndio.

Os perfis das amostras de ar das queimadas são apresentados na figura 14.

Figura 14: perfil de distribuição de PAHs de amostras de ar das queimadas, coletadas na região de Araraquara, no mês de outubro de 1995.

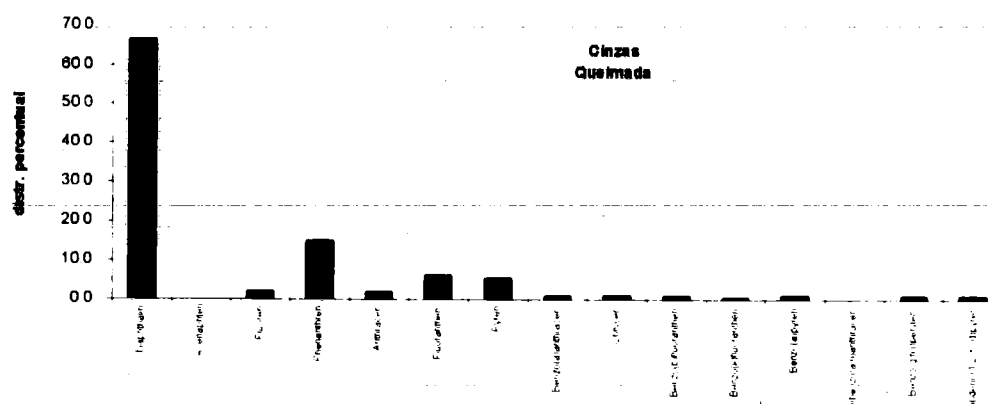


Os perfis de distribuição de PAHs obtidos para as amostras de ar das queimadas são, em certos aspectos, muito semelhantes aos perfis correspondentes às amostras de solo, folhas e cinzas coletadas na região de Araraquara.

5.3.4. Cinzas

Os perfis de distribuição correspondentes às amostras de ar coletadas nas queimadas podem ser reconhecidos no perfil da amostra de cinzas coletada após a primeira queimada, com naftaleno e fenantreno apresentando as maiores concentrações e acenafeno abaixo do limite de detecção. Além disso, a partir do fenantreno observa-se a tendência de redução da concentração à medida que aumenta o número de anéis aromáticos.

Figura 15: perfil de distribuição de PAHs de uma amostra de cinzas coletada após queimada, na região de Araraquara, em outubro de 1995.



5.3.5 Atmosfera urbana

Visando obter dados que permitissem avaliar o impacto da fonte no receptor, foi coletada uma amostra de ar na região urbana de Araraquara (em outubro/95), cujos resultados são apresentados na tabela 17, juntamente com os resultados de análise de amostras coletadas em São Paulo (outubro/95) e em Cubatão (novembro e dezembro/95).

Tabela 17: resultados de PAHs de amostras de ar coletadas em Araraquara, São Paulo e Cubatão.

Composto	Concentração (ng/Nm ³)				
	Araraquara	Cubatão V.Pilões	Cubatão V.Parisi	S.P. Ibirapuera	S.P. Beisebol
Naftaleno	1	19	23	14	16
Acenafteno	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Fluoreno	<0,5	1	13	2	11
Fenantreno	5	7	59	12	74
Antraceno	2	<0,5	14	1	6
Fluoranteno	<0,5	2	23	4	12
Pireno	<0,5	3	16	2	12
Benzo(a)antraceno	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Criseno	<0,5	<0,5	6	1	2
Benzo(b)fluoranteno	<0,5	<0,5	3	<0,5	1
Benzo(k)fluoranteno	<0,5	<0,5	2	<0,5	<0,5
Benzo(a)pireno	1	<0,5	4	<0,5	2
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Benzo(g,h,i)perileno	1	<0,5	3	1	2
Indeno(1,2,3 cd)pireno	1	<0,5	2	<0,5	<0,5
Soma EPA*	11	33	167	38	136

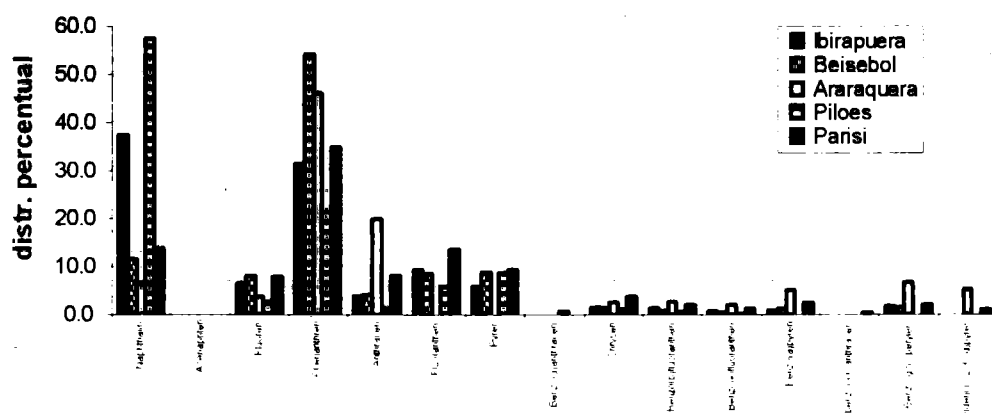
* sem acenaftileno

Em Araraquara, a soma total (EPA) foi inferior aos valores encontrados em amostras de ar coletadas em São Paulo e em Cubatão.

Os resultados das análises de amostras coletadas durante as queimadas, o mais próximo possível da pluma de fumaça, foram muitas vezes superiores ao valor total encontrado na análise do ar na cidade de Araraquara (11ng/m³). A redução de concentração pode ser explicada por efeitos de diluição bem como pela interação com espécies reativas na atmosfera. Uma tentativa de explicar a contribuição da fonte a partir da sua "assinatura" fica prejudicada em função dos baixos valores de concentração dos PAHs individuais encontrados na amostra de ar de Araraquara.

A partir dos dados de concentração normalizada, foi construída a figura 16, em que são apresentados os perfis de distribuição de PAHs em amostras de ar coletadas em Araraquara, São Paulo e Cubatão.

Figura 16: perfil de distribuição de PAHs em amostras de ar coletadas em São Paulo, em Araraquara e em Cubatão.



Os perfis de distribuição correspondentes às amostras coletadas em Araraquara, em São Paulo-Beisebol e em Cubatão-Parisi são um pouco diferentes dos perfis encontrados nas outras amostras de ar analisadas (São Paulo-Ibirapuera e Cubatão-Pilões), com valores relativos de naftaleno mais baixos do que os valores de fenantreno. As concentrações no

receptor, bem como os perfis de distribuição dos homólogos, dependem, além das concentrações emitidas pelas fontes, de muitos outros fatores tais como condições meteorológicas, parâmetros físicos (ponto de ebulição, volatilidade, coeficientes de adsorção) e propriedades químicas (como, por exemplo, reatividade e massa molecular), tornando difícil a identificação das fontes de emissão.

Visando avaliar os resultados obtidos nas análises de ar em termos de toxicidade equivalente, empregaram-se os fatores propostos por Nisbet e LaGoy⁽¹²⁾ (tabela 14) para calcular as concentrações dos PAHs individuais. Os resultados são apresentados na tabela 18.

Tabela 18: Concentrações de PAHs em amostras de ar ambiente.

Composto	PAH (BaP-Equivalente) (pg BaP eq./m ³)				
	Ib.	Beis	Ara.	Pil.	Par.
Naftaleno	14	16	1	19	23
Acenafteno	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Fluoreno	2	11	<0,5	1	13
Fenantreno	12	74	5	7	59
Antraceno	15	56	21	4	136
Fluoranteno	4	12	<0,5	2	23
Pireno	2	12	<0,5	3	16
Benzo(a)antraceno	<0,5	<0,5	<0,5	23	<0,5
Criseno	6	19	3	3	62
Benzo(b)fluoranteno	48	82	28	18	335
Benzo(k)fluoranteno	24	40	21	5	184
Benzo(a)pireno	291	1526	522	<0,5	3853
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	461
Benzo(g,h,i)perileno	7	19	7	<0,5	34
Indeno(1,2,3 cd)pireno	<0,5	<0,5	54	<0,5	178
Soma*	424	1867	662	85	5378

* sem acenaftileno

Assim, Araraquara, que apresentou os valores mais baixos para o ar ambiente (11 ng/m³), com o uso desses fatores passou a mostrar valores mais altos (662 pg BaP eq/m³) do que Ibirapuera (424 pg BaP eq/m³) e Vale dos Pilões (85 pg BaP eq/m³).

Ainda com a intenção de comparar os dados obtidos em Araraquara com valores relatados na literatura, porém em termos de toxicidade equivalente, utilizaram-se resultados publicados em 1983, relativos a análises de PAHs em material particulado, em várias amostras de ar coletadas em Los Angeles⁽¹⁴⁾.

Tabela 19: concentrações de PAHs em material particulado em suspensão na atmosfera Los Angeles

Composto	PAH (ng/m ³)	BaP-Equivalente (pgBaP eq/m ³)
Antraceno	0,54	5,4
Fluoranteno	0,94	0,94
Pireno	1,62	1,62
Benzo(a)antraceno	0,48	48
Criseno	0,97	9,7
Benzo(b)fluoranteno	0,94	0,43
Benzo(k)fluoranteno	0,32	94
Benzo(a)pireno	0,64	640
Benzo(g,h,i)perileno	3,04	30,4
Indeno(1,2,3 cd)pireno	3,57	357
Soma	13	1187

Embora os resultados de análise da amostra de ar coletada em Araraquara correspondam à fase gasosa mais o material particulado em suspensão, ainda assim o valor de toxicidade equivalente calculado é menor (656 pg BaP eq/m³) do que o calculado para esta amostra de material particulado de Los Angeles (1187 pg BaP eq/m³), considerando-se os mesmos PAHs individuais.

Da mesma forma, concentrações de alguns PAHs analisados no material particulado, em amostras de ar coletadas em Iidabashi, Japão⁽¹⁴⁾, foram calculadas em termos de toxicidade equivalente.

Tabela 20: concentrações de PAHs em material particulado em suspensão na atmosfera

Composto	PAH (ng/m ³)	BaP-Equivalente (pgBaP eq/m ³)
Pireno	2,55	2,55
Benzo(a)antraceno	1	100
Criseno	1,47	14,7
Benzo(a)pireno	1,95	1950
Benzo(g,h,i)perileno	4,12	41,2
Soma	11	2108

A toxicidade equivalente calculada para esta amostra de material particulado é significativamente superior ao valor calculado para a amostra de ar coletada em Araraquara (material particulado mais fase gasosa), considerando-se os mesmos PAHs individuais, 532 pgBaP eq/m³.

5.3.6. Deposição

Um meio importante pelo qual as concentrações de PAHs na atmosfera são gradativamente reduzidas são os processos de deposição seca ou úmida. Assim, foram coletadas amostras na região de Araraquara (mapa 1), cujos resultados de análise, correspondentes ao mês de outubro de 1995, são apresentados na tabela 21.

Tabela 21: resultados de análise de PAHs em amostras de deposição coletadas em outubro de 1995, na região de Araraquara.

Composto	Concentração (ng/m ² /dia)											
	Dep1	Dep2	Dep3	Dep4	Dep5	Dep6	Dep7	Dep8	Dep9	Dep10	Dep11	Dep12
Naftaleno	3088	3828	422	2390	12330	429	1128	1115	2361	3411	1622	14580
Acenafteno	12	27	7	14	14	2	10	14	14	14	14	14
Fluoreno	222	8920	255	255	656	2	89	127	254	254	131	601
Fenantreno	2793	23	6	2878	9445	1535	1774	683	3645	2872	1563	10874
Antraceno	1281	7929	272	27	1574	194	17	21	105	420	216	2883
Fluoranteno	1331	1866	12	1199	5667	150	832	763	1717	1526	590	6668
Pireno	1076	1830	16	941	5509	150	646	247	1235	1235	509	6796
Benzo(a)antraceno	18	18656	12	24	442	4	17	21	21	21	22	240
Criseno	261	33	8	340	622	28	122	300	300	300	154	832
Benzo(b)fluoranteno	141	21143	10	194	504	31	131	81	161	81	83	519
Benzo(k)fluoranteno	74	9	2	91	252	12	48	34	154	68	35	294
Benzo(a)pireno	119	24	6	12	717	2	203	228	183	183	188	865
Dibenzo(a,h)antraceno	13	36	9	18	17	3	13	15	15	15	15	15
Benzo(g,h,i)perileno	250	99	25	510	933	8	183	191	382	382	197	1622
Indeno(1,2,3 cd)pireno	131	132	34	68	700	12	261	150	300	150	62	721
Soma EPA*	10766	64171	949	8798	39349	2530	5415	3899	10796	10880	5318	47774

* sem acenaftileno

Ao contrário do que se observou nas análises de dioxinas, furanos e PCBs, em que o local mais afetado foi o ponto 4, no caso de PAHs as maiores concentrações foram encontradas no ponto 2, no Campus da Universidade de São Paulo, nas proximidades da auto-estrada. Os valores mais baixos foram encontrados no ponto 3, uma área residencial.

De acordo com os dados de concentração podem-se classificar os locais em três grupos:

Grupo 1: concentrações de até 6000 ng/m²/dia

- Depo 3: área residencial, a leste de Araraquara
- Depo 6: chácara, cerca de 5km a oeste de Araraquara
- Depo 7: chácara, cerca de 5km a noroeste
- Depo 8: Fazenda Contendas, cerca de 10km ao norte
- Depo 11: Fazenda Joana, cerca de 20km ao sul, nas proximidades da auto-estrada

Grupo 2: concentrações entre 7000 e 15000 ng/m²/dia

- Depo 1: CETESB, centro de Araraquara
- Depo 4: estação de tratamento de água, nas proximidades de um terminal de ônibus
- Depo 9: Usina Santa Cruz, a cerca de 500m da chaminé, 10 km a leste
- Depo 10: Represa Anhumas, cerca de 2km ao sul da Usina Santa Cruz

Grupo 3: concentrações superiores a 15000 ng/m²/dia

- Depo 2: Universidade de São Paulo, nas proximidades da auto-estrada
- Depo 5: aeroporto, perímetro urbano, ao sul
- Depo 12: Fazenda Itaquara, cerca de 10km a sudoeste.

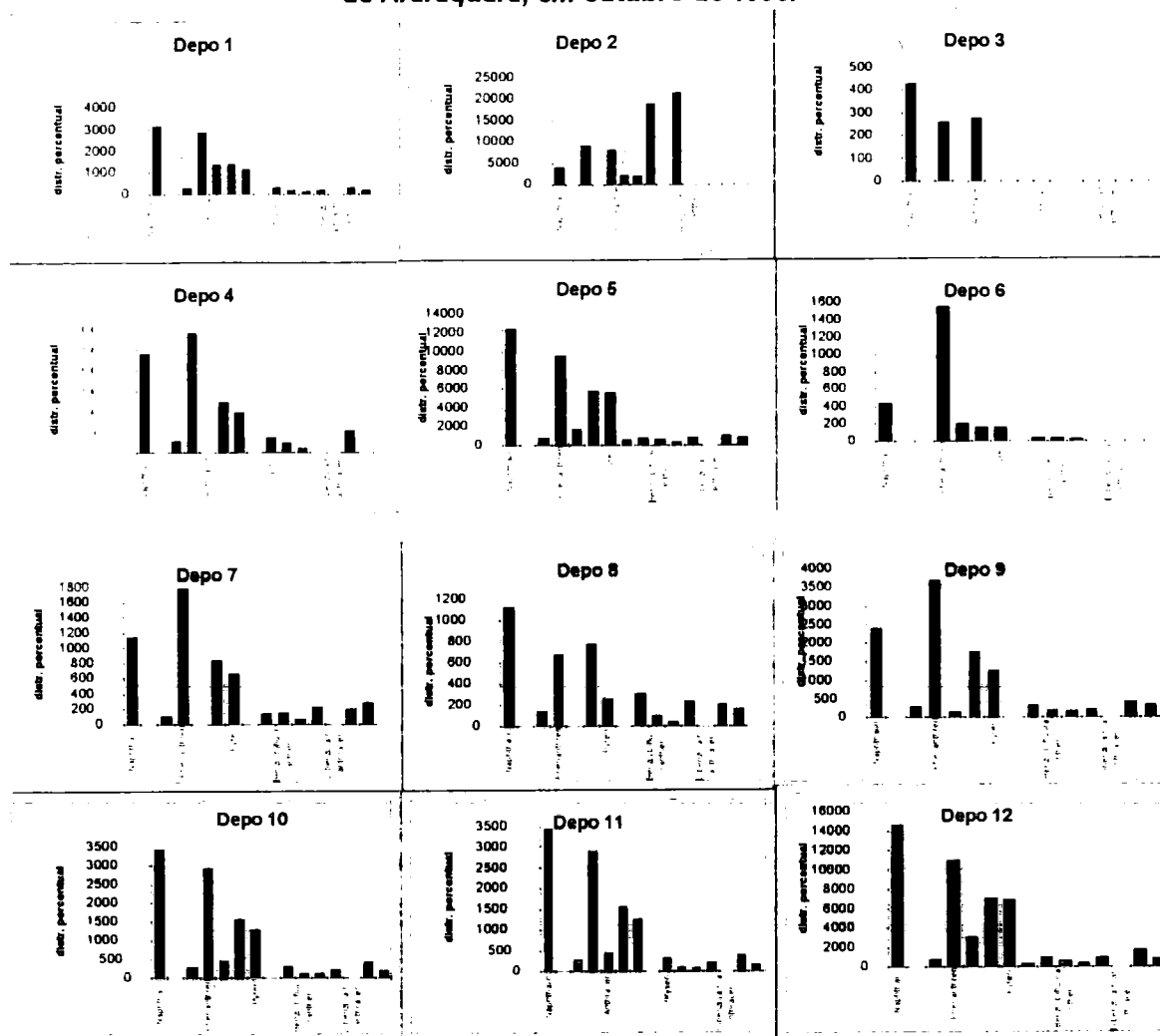
Quando se observam os resultados de análise de dioxinas e furanos, a ordenação dos pontos segundo a ordem crescente de concentrações é diferente para a maioria dos locais, exceto para o ponto 3, que fica na faixa de concentrações mais baixas para todos os poluentes analisados, indicando ser essa uma área pouco poluída.

Análises de amostras de deposição coletadas em São Paulo, no mês de outubro, forneceram resultados entre 12 e 27 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{dia}$, portanto inferiores aos encontrados em alguns pontos em Araraquara (pontos 2, 5 e 12). Chamou a atenção o fato de o valor encontrado no Parque do Ibirapuera (26,9 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{dia}$) ser superior aos encontrados em locais presumivelmente mais sujeitos à poluição decorrente de emissões veiculares (Cerqueira César, com 13,6 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{dia}$, e Parque D. Pedro, com 16,9 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{dia}$) e de emissões industriais (Capuava, 12,3 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{dia}$).

As análises de amostras de Cubatão, correspondentes a três meses de coleta (outubro, novembro e dezembro de 1995), forneceram resultados entre 1,8 a 46,5 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{dia}$ no mês de outubro, entre 0,8 a 14 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{dia}$ no mês de novembro e entre 2,5 a 76,7 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{dia}$ em dezembro. Os resultados mais elevados foram encontrados nas amostras coletadas em outubro e dezembro, no Vale do Mogi e em Vila Parisi, meses em que foram registradas chuvas intensas e frequentes.

A partir dos dados de concentração normalizada foi construída a figura 17, em que são mostrados os perfis de distribuição dos homólogos.

Figura 17: perfil de distribuição de PAHs em amostras de deposição coletadas na região de Araraquara, em outubro de 1995.



Com exceção dos pontos 2, 3 e 6, os demais apresentaram concentrações relativas que se distribuem de acordo com perfis bastante semelhantes. O perfil correspondente ao ponto 2 se diferencia do padrão em geral observado, com benzo(a)antraceno e benzo(b)fluoranteno apresentando as concentrações relativas mais elevadas, em torno de 30%. De maneira geral as concentrações relativas de naftaleno se situam na faixa de 20% a 30%, enquanto que para o ponto 3 esse valor é inferior a 6% e para o ponto 2, ao contrário, aproximadamente 45%. Outro destaque se refere à detecção de apenas três dos quinze homólogos analisados na amostra coletada no ponto 3.

5.3.7. Solo e folhas

Através da deposição seca ou úmida, os PAHs alcançam o solo e enriquecem-se, de acordo com suas características, em determinados materiais. Apresentam afinidade por estes poluentes solos contendo humus (sobretudo solos de matas), sedimentos, lodos e lixo doméstico. Mas também corpos de água podem ser poluídos no que se refere aos PAHs, apesar de sua pouca solubilidade em água. A assimilação de PAHs por corpos de água superficiais se dá, sobretudo, através de partículas finas contaminadas. Lençóis freáticos são afetados, sobretudo, quando a capacidade de absorção do solo está esgotada ou já existe contaminação por material equivalente (por exemplo: depósitos de lixo desativados)⁽⁴⁾.

Os resultados de análises de amostras de solo e folhas coletadas em matas, nas proximidades das Usinas Santa Cruz e Tamoio, e no Clube Náutico, são apresentados na tabela 22.

Tabela 22: resultados de análise de PAHs em amostras de solo e folhas coletadas em matas na região de Araraquara, em outubro de 1995.

Composto	Concentração (µg/kg)						
	U.S.C. Folha1	U.S.C. Folha2	U.S.C. Solo1	C.N. Folha1	C.N. Solo1	U.T. Folha1	U.T. Solo1
Naftaleno	489	714	560	90	24	63	185
Acenafteno	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	1	<0,5	<0,5
Fluoreno	17	27	8	9	<0,5	5	<0,5
Fenantreno	311	442	606	83	19	55	161
Antraceno	45	62	16	78	2	19	10
Fluoranteno	271	365	112	42	10	37	104
Pireno	194	281	143	53	7	30	62
Benzo(a)antraceno	20	30	21	11	1	2	7
Criseno	87	119	75	35	2	8	17
Benzo(b)fluoranteno	40	53	59	8	2	4	13
Benzo(k)fluoranteno	16	23	19	4	2	1	5
Benzo(a)pireno	22	29	21	8	1	2	7
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,5	<0,5	2	1	<0,5	<0,5	<0,5
Benzo(g,h,i)perileno	20	34	42	12	3	<0,5	13
Indeno(1,2,3 cd)pireno	15	26	32	10	2	<0,5	10
Soma EPA*	1547	2206	1717	445	76	226	593

* sem acenaftileno

Os valores mais baixos foram encontrados na amostra de solo do Clube Náutico, porém a amostra de folhas apresenta valores quase duas vezes maiores do que os correspondentes às folhas coletadas nas proximidades da Usina Tamoio.

Na literatura⁽¹¹⁾, são citados valores de cerca de 7 ppm como típicos de solos com índices de contaminação normal. Assim, as amostras de solo coletadas em Araraquara puderam, segundo este critério, ser consideradas pouco contaminadas (0,076 a 1,7 ppm). Na Holanda, a legislação menciona os valores máximos permitidos para 10 PAHs (*apud* 11), conforme tabela 23.

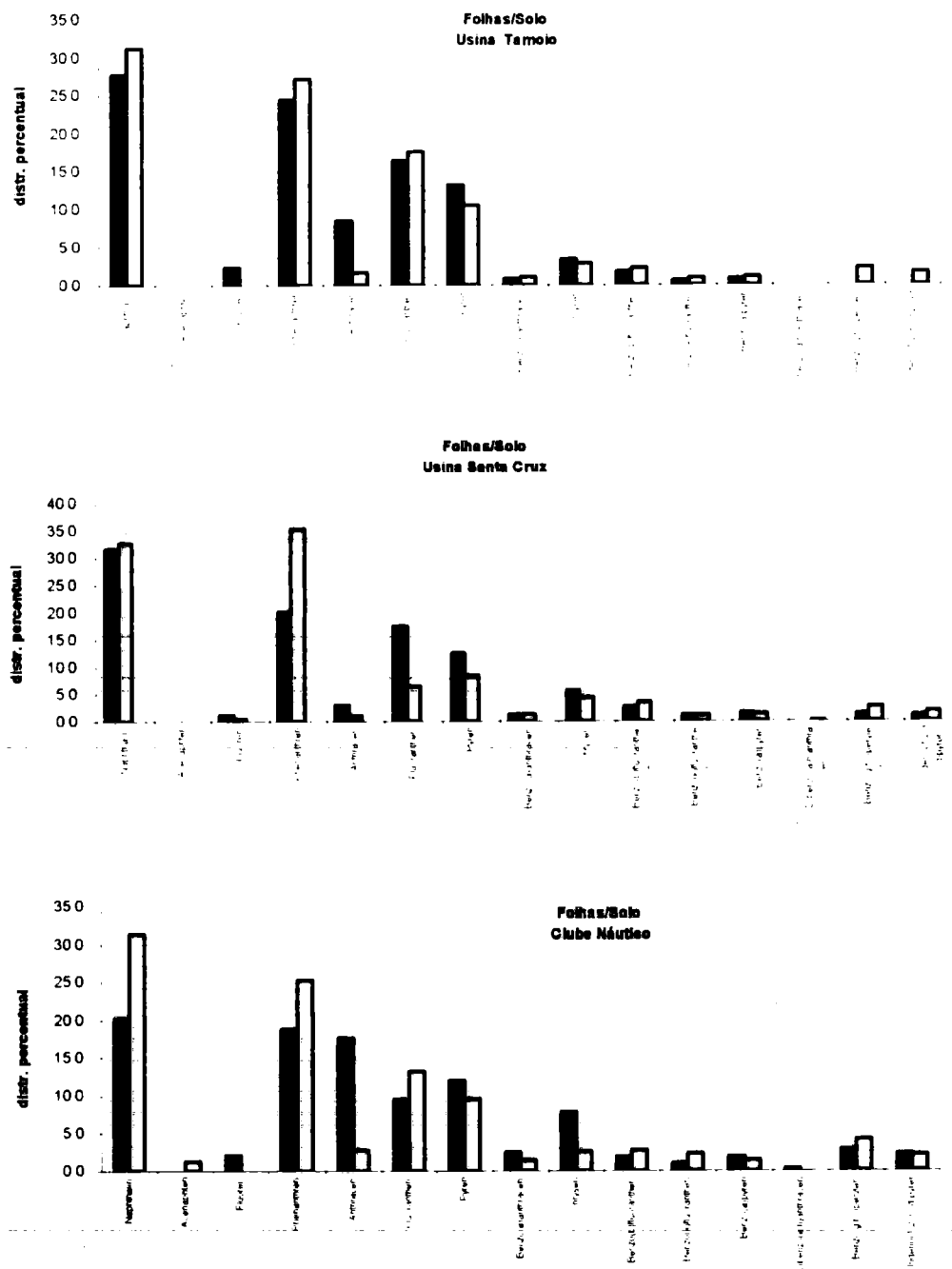
Tabela 23: valores máximos de concentração de PAHs no solo, de acordo com a legislação holandesa⁽¹¹⁾.

Composto	conc. permitida
Naftaleno, Criseno	<10 µg/kg
Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Benzo(a)pireno	<100 µg/kg
Benzo(a)antraceno	<1 mg/kg
Benzo(k)fluoranteno, Indeno(1,2,3cd)pireno, Benzo(ghi)perileno	<10 mg/kg

Assim, embora em termos de concentração total de PAHs as amostras de solo tenham sido consideradas pouco contaminadas, de acordo com a legislação da Holanda, algumas amostras ultrapassam os limites aceitáveis para alguns PAHs, a saber: o solo da Usina Santa Cruz apresentou naftaleno, criseno fenantreno e fluoranteno com concentrações maiores do que as permitidas; o solo do Clube Náutico apresentou apenas naftaleno um pouco acima do limite permitido; e o solo da Usina Tamoio apresentou naftaleno e fenantreno acima dos limites aceitáveis.

Os perfis de distribuição de PAHs destas amostras são apresentados na figura 18.

Figura 18: perfis de distribuição de PAHs em amostras de solo e folhas coletadas em outubro de 1995 em matas próximas às Usinas Tamoio e Santa Cruz, e ao Clube Náutico.



Os perfis de distribuição correspondentes a estas amostras são, em muitos aspectos, semelhantes aos perfis das amostras de ar das queimadas, com naftaleno e fenantreno apresentando as maiores concentrações e acenafteeno abaixo do limite de detecção, exceto para a amostra de solo do Clube Náutico, em que acenafteeno foi detectado em uma concentração muito baixa.

6. Conclusões

As considerações a seguir são fruto da avaliação dos resultados até aqui obtidos e que, eventualmente, poderão ser diferentes para amostras já coletadas e ainda não analisadas, bem como para amostras a serem coletadas posteriormente nos mesmos locais. O conjunto de novos resultados encontrados deverá ser incorporado aos resultados parciais até aqui disponíveis, para a conclusão do trabalho.

6.1 Dioxinas e Furanos

Na tabela 24 é apresentado um quadro resumido de dados comparativos, obtidos nas análises das amostras coletadas em Araraquara, São Paulo e Cubatão, bem como resultados obtidos em outras regiões do Brasil e da Alemanha.

Tabela 24: Dados comparativos de dioxinas e furanos de amostras de ar, deposição, solo e folhas, coletadas em várias regiões do Brasil e na Alemanha.

	Brasil				Alemanha ⁸	
Ar (fg I-TEQ/m ³)	Araraquara		São Paulo	Cubatão	região rural	região urbana
	Queimada	Ambiente	Ambiente	Ambiente	Ambiente	Ambiente
	42-267	46	86-187	38-48	14-27	53 a 99
Deposição (pg I-TEQ/m ² /dia)	Araraquara		São Paulo	Cubatão	5-7	34-41
	1-17		34-87	8-72		
Solo (ng I-TEQ/kg)	Rio de Janeiro ¹⁰		São Paulo	Amazonas ¹⁰	Alemanha ¹⁰	
	região turística*		Ara.	Cub ¹⁰	5	
	0,03-1,8		0,1-1,0	11-341		
Folhas ng I-TEQ/kg	0,4-2,6		1-4	10-49	0,02-0,4	
					15-53	

* Itaipuaçu/ Serra de Mauá/ Saquarema

6.1.1. Ar

As análises de dioxinas e furanos no ar das queimadas mostraram perfis de distribuição característicos, indicando ser essa, possivelmente, uma fonte destes poluentes. Os resultados obtidos foram, em geral, superiores aos encontrados para o ar ambiente na cidade de Araraquara (46 fg I-TEQ/m³) não podendo porém ser considerados muito elevados. Na literatura⁽⁸⁾ são mencionados valores de concentração de 5 a 40 fg I-TEQ/m³ encontrados em regiões rurais não poluídas da Alemanha.

Conforme discutido na apresentação dos resultados, os perfis de distribuição de PCDD/PCDF correspondentes ao ar ambiente e ao ar das queimadas são diferentes, o que pode indicar a contribuição de outras fontes desses poluentes para o ar da cidade.

É importante frisar que foi analisada uma única amostra da atmosfera urbana de Araraquara, no mês de outubro, final da safra de cana-de-açúcar, sendo necessário coletar amostras no período da safra e da entre-safra para obtenção de resultados mais conclusivos.

Também é importante salientar que dioxinas e furanos são termodinamicamente muito estáveis, sendo preponderantemente estáveis em condições oxidantes e redutoras e inertes frente a ácidos e bases, o que explica a sua persistência no meio ambiente. Dessa forma, a longo prazo a presença de qualquer fonte de emissão desses poluentes é indesejável.

Em São Paulo, os resultados encontrados são comparáveis aos de uma região urbana na Alemanha. Os valores encontrados no ar, nas proximidades do Incinerador Municipal, não são muito elevados. Há que se considerar que o resultado obtido corresponde a uma única amostra de ar, coletada em condições favoráveis à dispersão dos poluentes, a uma distância de aproximadamente 500 metros da chaminé, não se tendo informações a respeito das

condições de operação da unidade e de direção dos ventos, durante o período de coleta da amostra.

Os resultados de análise de ar em Cubatão, em Vila Parisi e no Vale dos Pilões, foram baixos (48 e 38 fg I-TEQ/m³, respectivamente), isto é, inferiores a valores encontrados em uma região urbana da Alemanha (53 a 99 fg I-TEQ/m³). É importante registrar que no dia anterior ao da coleta em Vila Parisi havia chovido, o que pode ser responsável pelo baixo valor encontrado, em virtude, por exemplo, do arraste das partículas em suspensão no ar e, consequentemente, das dioxinas e furanos associados a estas partículas.

6.1.2. Deposição

Conforme mencionado na apresentação dos resultados, os perfis de distribuição das amostras de deposição coletadas em Araraquara não apresentam muitos pontos em comum que possam remeter a uma única fonte de emissão destes poluentes específicos.

Os valores, expressos em pg I-TEQ/m² dia, variaram de 1 a 17 na área urbana e de 5 a 10 em regiões rurais. Na literatura encontra-se referência a valores de 5 a 7 como típicos de áreas rurais na Alemanha⁽⁸⁾.

Em São Paulo, os valores de deposição foram superiores aos valores encontrados em Araraquara, e o valor médio (54 pg I-TEQ/m² dia) foi comparável a valores encontrados em amostras coletadas em uma região urbana na Alemanha⁽⁸⁾.

Os valores mais elevados obtidos em Cubatão (Vale do Mogi), nas proximidades de uma indústria de fertilizantes, foram da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos no centro da cidade de São Paulo.

6.1.3. Solo e folhas

As análises de algumas amostras de solo coletadas em Araraquara (nas proximidades do Clube Náutico, Usina Santa Cruz e Usina Tamoio) apresentaram resultados que variaram de 0,1 a 1 ng I-TEQ/kg. Na Alemanha, solos agrícolas apresentam concentrações de 0,2 a 7,0 ng I-TEQ/kg, que são considerados baixos. As camadas superiores de solos de floresta, porém, com elevados teores de matéria orgânica, apresentam concentrações mais elevadas de PCDD/F, entre 15 e 53 ng I-TEQ/kg⁽¹⁰⁾. As análises de amostras coletadas no Amazonas apresentaram resultados extremamente baixos (0,05 a 0,4 ng I-TEQ/kg), sendo que apenas HpCDD e OCDD foram encontrados perto dos limites de detecção. Estes resultados talvez indiquem que as dioxinas não se formam em decorrência de queimadas de florestas, que nessa região ocorrem em larga escala (os valores encontrados, nesse caso, refletiriam erros causados por contaminação durante o "clean-up" das amostras), conforme estudo realizado pela Universidade de Tübingen e Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, e publicado em 1995⁽¹⁰⁾.

Os resultados de análise de dioxinas e furanos em amostras de folhas coletadas em Araraquara (1 a 4 ng I-TEQ/kg) foram superiores aos valores encontrados em amostras de solo (0,1 a 1 ng I-TEQ/kg) ao contrário do que se observou em Cubatão (nas proximidades da Eletropaulo - 54 ng I-TEQ/kg e Carbocloro - 341 ng I-TEQ/kg)⁽¹⁰⁾, cujos solos são significativamente mais contaminados que as folhas (10 e 49 ng I-TEQ/kg, respectivamente)⁽¹⁰⁾.

6.2. PCB

Da mesma forma que para dioxinas e furanos, elaborou-se para PCBs uma tabela em que são apresentados, resumidamente, os resultados de análise de amostras coletadas em Araraquara, São Paulo e Cubatão, bem como dados de literatura⁽¹⁰⁾ referentes a amostras coletadas em outras regiões do Brasil (Rio de Janeiro e Amazonas).

Tabela 25: dados comparativos de PCBs de amostras de ar, deposição, solo e folhas, coletadas em várias regiões do Brasil.

Ar (ng/m ³)	Araraquara		São Paulo	Cubatão
	Queimada	Ambiente	Ambiente	Ambiente
	23-274	9	5-6	17-23
Deposição (µg/m ² /dia)	Araraquara		São Paulo	Cubatão
	2,5-17		5-23	3-11
Solo (µg/kg)	São Paulo		Rio de Janeiro ¹⁰	Amazonas ¹⁰
	Araraquara	Cubatão ¹⁰	Região Turística*	
	3-10	13,8-232,3	0,26-58,2	0,3-0,7
Folhas (µg/kg)	São Paulo		Rio de Janeiro ¹⁰	Amazonas ¹⁰
	Araraquara	Cubatão	Região Turística*	
	25	21-58	3,2-21,1	3,9-5,5

* Itaipuaçu/ Serra de Mauá/ Saraquarema

6.2.1. Ar

As análises de PCBs do ar das queimadas 5 e 6 (23,4 e 71,4 ng/m³, respectivamente) apresentaram, como no caso das análises de dioxinas e furanos, valores inferiores aos encontrados na queimada 4 (274,2 ng/m³).

O ar ambiente, coletado na região central de Araraquara, apresentou valores intermediários entre os do ar da cidade de São Paulo e de Cubatão. A concentração de 9 ng/m³ é superior a valores encontrados no ar na Suécia (0,8 a 3,9 ng/m³) e nos Estados Unidos (0,05 a 5 ng/m³)⁽³⁾. Além disso, o resultado correspondente à maior emissão, registrada na queimada 4, é cerca de cinco vezes superior ao valor máximo relatado pela EPA, 50 ng/m³⁽³⁾.

Os perfis de distribuição de PCBs são, de maneira geral, semelhantes para todas as amostras de ar, com um máximo para os congêneres tetraclorados. Apenas a amostra coletada no Vale dos Pilões apresenta um perfil diferente, com valores decrescentes a partir dos componentes triclorados.

6.2.2. Deposição

Os resultados das análises de PCBs de amostras de deposição coletadas em Araraquara foram comparáveis aos obtidos em São Paulo e em Cubatão, mostrando perfis de distribuição também semelhantes entre si, com máximos nos congêneres tetra- e pentaclorados. Na Alemanha, os perfis são em geral diferentes, com amostras cujos máximos ocorrem no congêner hexaclorado, com valores ascendentes a partir dos triclorados.

6.2.3. Solo e folhas

Os PCBs totais, detectados nas amostras de solo coletadas em Araraquara (3 a 10 µg/kg), foram inferiores aos encontrados em amostras coletadas em Cubatão e no Rio de Janeiro/Serra de Mauá. Os resultados foram, porém, superiores aos encontrados no Amazonas, cujos valores foram, freqüentemente, da mesma ordem de grandeza das provas em branco⁽¹⁰⁾. Na Suécia foram encontradas concentrações em torno de 15 µg/kg em amostras de solo⁽³⁾.

As análises de amostras de folhas coletadas em Araraquara mostraram resultados ($25\mu\text{g/kg}$) superiores aos de folhas de matas nativas do Amazonas ($3,9$ e $5,5\mu\text{g/kg}$) e da mesma ordem de grandeza de concentrações detectadas em algumas amostras coletadas em Cubatão (Ultrafértil - $20,8\mu\text{g/kg}$ e Eletropaulo - $22,3\mu\text{g/kg}$) e no Rio de Janeiro (Itaipuaçu - $21,1\mu\text{g/kg}$). Os resultados encontrados em amostras de folhas coletadas em outras regiões do estado do Rio de Janeiro, porém, foram inferiores aos resultados detectados em Araraquara, por exemplo, em Saquarema, $3\mu\text{g/kg}$ e na Serra de Mauá $9,5\mu\text{g/kg}$.

6.3. PAH

Na tabela 26 são apresentados os resultados das análises de PAHs, correspondentes às amostras coletadas em Araraquara, São Paulo e Cubatão.

Tabela 26: dados comparativos de PAHs de amostras de ar, deposição, solo e folhas, coletadas em Araraquara, São Paulo e Cubatão.

Ar (ng/m^3)	Araraquara		São Paulo	Cubatão
	Queimada	Ambiente	Ambiente	Ambiente
	400-1800	11	36-136	33-167
Deposição ($\mu\text{g/m}^2\text{dia}$)	Araraquara		São Paulo	Cubatão
	1-40		12-27	1-76
Solo ($\mu\text{g/kg}$)	Araraquara			
	76-1700			
Folhas ($\mu\text{g/kg}$)	Araraquara			
	230-2200			

6.3.1. Ar

Os perfis de distribuição, correspondentes às amostras de ar coletadas nas queimadas, apresentaram características que podem ser reconhecidas em praticamente todas as amostras de solo e folhas analisadas, com naftaleno e fenantreno apresentando as maiores concentrações e acenafeno abaixo do limite de detecção. Estas características também podem ser observadas nos gráficos correspondentes às amostras de ar coletadas em Araraquara, São Paulo e Cubatão. Os valores de concentração encontrados na atmosfera urbana de Araraquara (11ng/m^3) foram inferiores aos valores detectados nas amostras coletadas em São Paulo e em Cubatão e comparáveis a valores relatados na literatura^(14,15) de alguns PAHs presentes em amostras de material particulado coletadas no ar de regiões urbanas, por exemplo, Los Angeles⁽¹⁵⁾ (cuja soma de 10 PAHs, dos 16 considerados prioritários pela EPA, forneceu 13ng/m^3) e em Iidabashi, no Japão⁽¹⁷⁾ (a soma de 5 PAHs analisados forneceu 11ng/m^3).

Assim, embora os valores detectados nas amostras de ar das queimadas sejam elevados, não se pode considerar alto o valor detectado na atmosfera urbana de Araraquara.

6.3.2. Deposição

Os resultados de análises de PAHs em amostras de deposição coletadas em Araraquara no mês de outubro de 1995, foram, em alguns locais, como, por exemplo, no Campus da USP ($64\mu\text{g/m}^2\text{dia}$) e no Aeroporto da cidade ($39\mu\text{g/m}^2\text{dia}$), superiores aos resultados encontrados em São Paulo (entre 12 e $27\mu\text{g/m}^2\text{dia}$), no mesmo período. Em Cubatão, os resultados correspondentes às amostras coletadas em outubro de 1995 estiveram entre $1,8$ e $46,5\mu\text{g/m}^2\text{dia}$. No mês de novembro, entre $0,8$ e $14\mu\text{g/m}^2\text{dia}$ e no mês de dezembro entre $2,5$ e $76,7\mu\text{g/m}^2\text{dia}$.

6.3.3. Solo e folhas

Da mesma forma que os valores encontrados na atmosfera urbana de Araraquara não podem ser considerados elevados, também as concentrações encontradas em amostras de solo da cidade forneceram concentrações inferiores (0,076 a 1,7ppm) às relatadas na literatura⁽¹¹⁾ como típicas de solos normalmente poluídos (por volta de 7ppm).

7. Recomendações

A avaliação dos dados obtidos indicou a necessidade de novas análises para obtenção de informações mais conclusivas. Para tanto, serão necessárias coletas de amostras nos períodos e locais indicados.

7.1. Ar

No caso de ar, são recomendadas as seguintes amostragens:

Araraquara - ar ambiente, antes da safra (abril) e durante a safra (junho ou julho).

São Paulo - nos pontos de coleta de deposição (julho/agosto).

Cubatão - nos pontos de coleta de deposição (julho/agosto).

7.2. Deposição

São recomendadas as seguintes amostragens de deposição, para obtenção de resultados mais conclusivos:

Araraquara - durante a safra (junho e julho).

São Paulo - mais dois meses, nos quatro pontos em que anteriormente foram coletadas amostras.

Cubatão - mais um mês, durante o período da Operação Inverno, nos pontos de coleta de deposição.

7.3. Cinzas

Além das amostragens anteriormente propostas é muito importante que se obtenham amostras do material particulado gerado nas queimadas ("carvãozinho"), cujas análises poderão fornecer informações importantes para identificação dos compostos orgânicos originados nas queimadas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KRAUSS, T. Untersuchungen zu organischen Schadstoffgehalten in Komposten. Tübingen, 1994. 201p.. Tese (Doutorado) - Eberhard-Karls-Universität Tübingen.
2. DEMPSEY, C. R.; OPPELT, E. T.. Incineração de Resíduos Perigosos - Uma Revisão Crítica Atualizada - Risk Reduction Engineering Laboratory - U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA - Tradução de Milton Norio Sogabe (CETESB/EET)
3. Environmental Health Criteria 2, Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls, WHO Geneva, 1976
4. HAHN, H. Verhalten von Schadstoffen bei der Müllaufarbeitung. Tübingen, 1974 - Eberhard-Karls-Universität Tübingen.
5. MENDONÇA, M. C. G.. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Aerossóis Atmosféricos - Quantificação de Baixas Concentrações por Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho. São Paulo, 1991. 95p.. Tese (Mestrado) - Universidade de São Paulo.

6. KÖRNER, W. Untersuchungen zur Toxikokinetik von polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen. Tübingen, 1995. 185p.. Tese (Doutorado) - Eberhard-Karls-Universität Tübingen.
7. SHE, J. Polyhalogenierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane - Untersuchungen über Quellen, Ausbreitung und Verbleib. Tübingen, 1992. 165p.. Tese (Doutorado) - Eberhard-Karls-Universität Tübingen.
8. WALLENHORST, T.; KRAUSS, P.; HAGENMAIER, H.. PCDD/F in Ambient Air and deposition in Baden-Württemberg, Germany. Institut of Organic Chemistry. Artigo submetido a publicação.
9. FRÉ, R.. Dioxin Levels in the Emission of Belgian Municipal Incinerators. **Chemosfere**, vol 15, Nº 9-12: 1255-1260, 1986.
10. MAHNKE, K.; KRAUSS, P.; FREIRE, L.. Determination of PCDD/F and PCB in forest soils from Brazil. **Organohalogen Compounds**. 24: 357-361, 1995
11. KRAUB, P.; HUMMLER, M.; MAYER, J.; SINDT, V.. Veränderung des PAK-Gehaltes in belasteten Boden nach Mischung mit Kompost. Tübingen. Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen; Juli 1990.
12. PETRY, T.; SCHMID, P.; SCHLATTER, C.. The Use of Toxic Equivalency Factors in Assessing Occupational and Environmental Health Risk Associated With Exposure to Airborne Mixtures of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). **Chemosphere**, vol.32, Nº 4: 639-648, 1996.
13. KONIECZYNSKI, J.; OGIERMAN, L.; PASON, A.; ZELINSKI, Z.. Luftverschmutzung durch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe bei Waldbrand. **Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft**. 56: 33-36, 1996
14. HANDA, T.; KATO, Y.; YAMAMURA, T.; ISHII T.; SUDA, K.. Correlation between the Concentrations of Polynuclear aromatic Hydrocarbons and those of Particulates in an Urban Atmosphere. **Environmental Science & Technology**, vol. 4, Nº 4: 416-422, 1980
15. GROSJEAN, D.. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Los Angeles Air from samples Collected on teflon, Glass and Quartz Filters. **Atmospheric Environment**, vol. 17. Nº 12: 2565-2573, 1983
16. Environmental Health Criteria 88, Polychlorinated Dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans, WHO Geneva, 1989.
17. SOGABE, M. N.; PESTELLI, A. I. M.; FONTAM, M. C. F. R.; AIBA, C. J.. Dioxinas e Furanos: Formação, Toxicologia, Efeitos e Determinação em Fontes Estacionárias. 17º Congresso Brasileiro em Engenharia Sanitária e Ambiental, 108:123, 19 a 23/09/93.

9. EQUIPE DE TRABALHO

Almir Zancul - CIBA
 Marcos Hirata Kobori - CIBA
 Katrin Mahnke - Universidade de Tübingen
 Carlos Roberto Sachi - EQQA
 Jesuino Romano - EQQ
 Maria Helena Ribeiro de Barros Martins - EQQA
 Maria Lúcia Gonçalves Guardani - EQQA
 Viviane Ap. O. Ferreira - EQQA

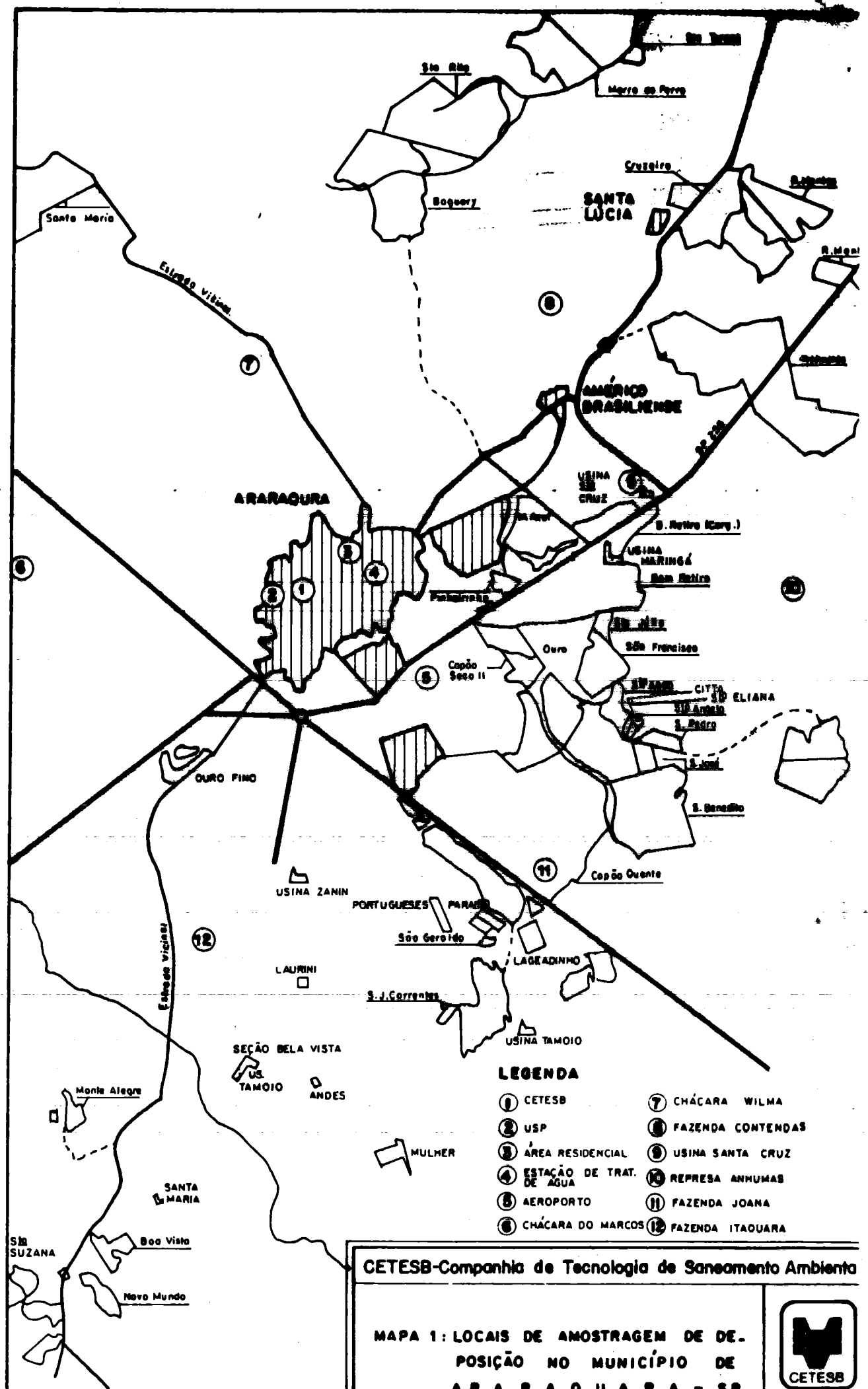
Relatório Elaborado por Maria Cristina N. de Oliveira

ANEXO 1

Relação de amostras coletadas na primeira etapa do estudo.

AMOSTRA	LOCAL	NUMERO
1. Ar das queimadas	Região de Araraquara	5*
2. Ar ambiente	Araraquara	1*
	São Paulo	2*
	Cubatão	2*
3. Deposição	Araraquara - outubro	12*
	- novembro	12
	- dezembro	12
	São Paulo - outubro	12*
	Cubatão - outubro	12*
	- novembro	12*
	- dezembro	12*
4. Solo/ Folhas	Araraquara - Centro	1
	- Clube Náutico	3 (1*)
	- Usina Tamoio	1*
	- Usina Santa Cruz	1*
	- em todos os locais de coleta de deposição	12
	São Paulo - Capuava	2
	- Ibirapuera	2
	- Parque Dom Pedro	2
	- Cerqueira César	2
	- Estádio de Beisebol	2
	- Pinheiros (CETESB)	2
	Cubatão - Centro (CETESB)	1
	- Vale do Mogi	1
	- perto da Petrocoque	1
	- perto da Carbocloro	5
	- Serra do Mar	2
	- perto da Copebras	1
	- Vale dos Pilões	1
	- Vila Parisi	1

Obs.: as amostras indicadas com asteriscos já foram analisadas e os resultados são apresentados neste trabalho.



Data Aquis.:	4/3/97
Indic.:	
Livraria:	
Preço: Cr\$	
Data Tomba:	4/3/97



CETESB

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345 - Pinheiros

Fone: (011)210-1100 - Fax: (011)813-0227

Telex: 1183053 - CETS - BR - CEP 05489-900

São Paulo • SP - Brasil