

DIRETORIA DE RECURSOS HÍDRICOS E ENGENHARIA AMBIENTAL

DEPARTAMENTO DE QUALIDADE AMBIENTAL

DIVISÃO DE QUALIDADE DO AR

SETOR DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DO AR

**AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS PROVENIENTES DA
QUEIMA DE PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR NA REGIÃO DE
ARARAQUARA E COMPARAÇÃO COM MEDIÇÕES EFETUADAS
EM SÃO PAULO E CUBATÃO
RELATÓRIO FINAL - 2002**

SUMÁRIO

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 regiões canavieiras.

Nesse relatório, são apresentados os resultados do monitoramento de dibenzodioxinas policloradas (PCDDs), dibenzofuranos policlorados (PCDFs), bifenilas policloradas (PCBs) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), em diversas matrizes ambientais: ar, solo, folha, cinzas e deposição. As amostras foram coletadas na região de Araraquara, área sujeita a poluição decorrente de queimadas de palha de cana-de-açúcar. Também são apresentados os resultados de análise de amostras coletadas em São Paulo e em Cubatão, regiões em que não ocorrem queimadas de palha de cana.

Este estudo foi realizado em conjunto com a Universidade de Tübingen, Alemanha.

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, representando 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.

A cidade de Araraquara foi escolhida como área modelo para avaliar a degradação ambiental causada por este tipo de poluição. Nesta região, há poucas indústrias e não há cidades de grande porte. A área agrícola é, em sua maioria, usada para cultivo de cana-de-açúcar.

Neste relatório, são apresentadas as conclusões do estudo realizado em 1995 e 1996. Parte dos dados já havia sido apresentada em relatório publicado em novembro de 1996⁽¹⁾. A esses dados foram incorporados os resultados das análises realizadas posteriormente.

2. OBJETIVOS

Este estudo tem por objetivo identificar possíveis fontes de dibenzodioxinas policloradas (PCDD), dibenzofuranos policlorados (PCDF), bifenilas policloradas (PCB) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). O programa de amostragens foi elaborado de modo a permitir que se avaliasse a qualidade do ar no período de safra, com queimadas, e na entressafra. Para avaliar a disseminação dos poluentes, bem como a sua persistência no ambiente, foram pesquisadas várias matrizes ambientais: ar, deposição, solo, folhas e cinzas. Os resultados destas análises poderão orientar ações de controle de poluentes atmosféricos nas regiões afetadas pelos problemas decorrentes da queima de palha de cana.

Visando ter uma indicação das concentrações de PCDD/Fs, PCBs e PAHs em outras regiões e compará-las com os teores encontrados em Araraquara, também foram analisadas algumas amostras de ar e deposição 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. *Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs) e dibenzofuranos policlorados (PCDFs)*

Sob a denominação de dioxinas, são reunidas na literatura duas classes de compostos, as dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs) e os dibenzofuranos policlorados (PCDFs), somando 210 moléculas diferentes⁽²⁾.

Dioxinas e furanos são éteres aromáticos, tricíclicos e aproximadamente planares, com propriedades químicas, físicas e biológicas semelhantes. A figura 3.1 mostra as fórmulas estruturais genéricas, bem como a numeração sistematizada dos átomos de carbono.

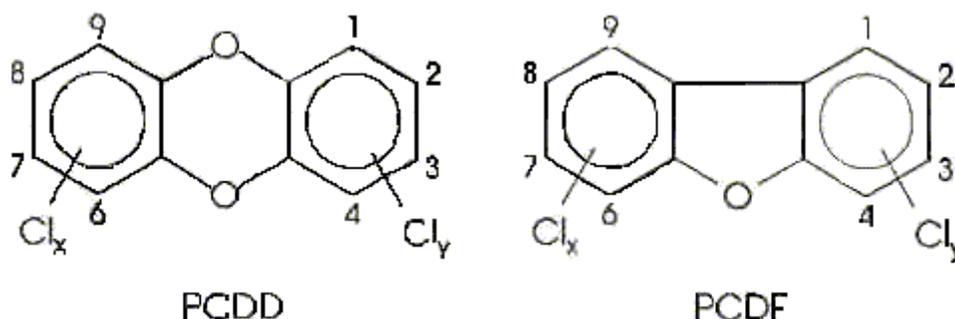


FIGURA 3.1: fórmulas estruturais de PCDDs e PCDFs.

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* 2), 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 dibenzo-p-dioxinas policloradas ou dos dibenzofuranos policlorados corresponde a um congêneres. 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.

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

TABELA 3.1: número de isômeros e de congêneres 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 dibenzo-p-dioxinas). Têm alto ponto de fusão, apresentando-se associados a partículas, em matrizes ambientais⁽²⁾.

3.1.1. 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⁽²⁾, conforme pode ser observado na tabela 3.2.

TABELA 3.2: toxicidade relativa de algumas substâncias.

Substância	Peso Molecular	Dose Letal
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

Os conhecimentos 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 µg/kg de peso do corpo), mostraram os seguintes efeitos (D. Neubert et al. 1991a *apud* 3): 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⁽³⁾.

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* 3). 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⁽³⁾.

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⁽³⁾.

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* 3).

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* 3).

Como efeito da ação de PCCDs/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* 3): 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.

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* 4) 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⁽²⁾.

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⁽³⁾ (como por exemplo: Eadon/USA,

EPA, BGA/Alemanha, Suíça, Norte da Europa). Estes fatores podem ser observados na tabela 3.3.

**TABELA 3.3: fatores internacionais de toxicidade equivalente (I-TEF)
(NATO/CCMS - Report Number 176, August 1988 apud 4).**

Congêneres PCDD	Fator de toxicidade equivalente (TEF)	Congêneres 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.

Em 1997, a Organização Mundial da Saúde propôs uma modificação nos fatores de toxicidade equivalente para a 1,2,3,4,6,7,8,9-octadioxina e o 1,2,3,4,6,7,8,9-octafurano, de 0,001 para 0,0001. Neste trabalho, porém, serão usados os fatores indicados na tabela 3.3.

3.1.2. Fontes de dioxinas e furanos

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 a distância, em geral ligados a partículas de poeira fina⁽²⁾.

São exemplos de fontes de PCDDs/Fs⁽²⁾:

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

Incineração 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.

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 3.2 mostra a fórmula estrutural genérica das bifenilas policloradas.

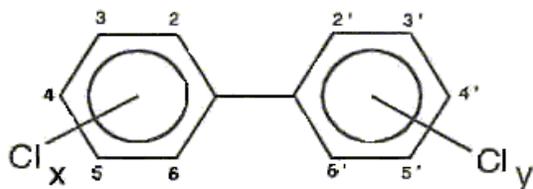


FIGURA 3.2: fórmula genérica estrutural dos PCBs.

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

TABELA 3.4: número de isômeros e de congêneres 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

3.2.1. Toxicidade de PCBs

As concentrações de PCBs no ar se situam na faixa de 50 ng/m³ a menos de 1 ng/m³⁽⁵⁾. 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 µg⁽⁵⁾.

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⁽²⁾.

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⁽⁵⁾.

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 obtidas 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⁽⁵⁾.

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⁽⁵⁾.

3.2.2. Fontes de PCBs

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

Industrialmente, não é produzido nenhum congêner 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⁽⁵⁾:

- uso em 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.

- uso em 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.

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.

3.3. Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (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 PAH será apenas para os poliaromáticos não substituídos ou metil-substituídos⁽⁶⁾. 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* 7), de acordo com um critério de carcinogenicidade e/ou abundância, foram objeto deste estudo.

3.3.1. 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 sua incorporação através do ar e dos alimentos é inevitável⁽⁸⁾.

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⁽⁹⁾.

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 publicado em fevereiro de 1996 na revista *Chemosphere*⁽⁹⁾ diz que até aquele momento havia 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⁽⁹⁾ 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 3.5.

TABELA 3.5: fatores de toxicidade equivalente para PAHs⁽⁹⁾.

Composto	EPA (1984)	Chu e Chen (1984)	Clemens (1986)	Thorslund (1990)	Nisbet/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

3.3.2. Fontes de PAHs

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⁽²⁾ hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

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⁽⁶⁾.

A permanência 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, processos de deposição e de fotólise também são importantes para a diminuição das concentrações desses poluentes na atmosfera⁽⁶⁾.

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⁽⁶⁾ (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.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Coleta de amostras

4.1.1. Amostras de ar

As amostragens de ar foram realizadas utilizando-se bomba de sucção com capacidade nominal de 100-120 m³/h. As amostras foram coletadas em espuma de poliuretano, usando-se dois discos de 12,5 cm de diâmetro e 4 cm de altura (estudos preliminares mostraram que em um terceiro disco não se detecta PCDD/F e apenas 5% de Tri-CB)⁽¹⁰⁾. 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 4.1.

TABELA 4.1: LOCAIS DE COLETA DE AMOSTRAS DE AR *

Cidade	Locais de amostragem
Araraquara	Pátio da antiga 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

* ver tabela 4.2

As amostras de queima direta foram coletadas na região de Araraquara, ao lado dos campos de queimada de cana, o mais próximo possível da pluma de fumaça. Três das maiores usinas de cana disponibilizaram, cada uma, 2 talhões de pelo menos 20ha para a coleta das amostras, em volta dos quais havia apenas talhões em que a colheita já havia sido realizada, visando permitir a instalação do equipamento de amostragem na direção dos ventos e por questão de segurança. As queimadas foram realizadas à noite, quando a direção dos ventos não era muito variável. Os locais de amostragem das plumas de fumaça situaram-se a grande distância da cidade, conforme setas assinaladas de Q1 a Q5 na Figura 4.1 (Locais de amostragem em Araraquara), em 2/10/95 (Q1), 3/10/95 (Q2), 4/10/95 (Q3 e Q4) e em 5/10/95 (Q5).

Também foram coletadas amostras da atmosfera urbana em Araraquara e São Paulo e em Cubatão, na área urbana e no Parque estadual da Serra do Mar, nos períodos indicados na tabela 4.2.

TABELA 4.2: LOCAIS E PERÍODOS DE COLETA DE AMOSTRAS DE AR AMBIENTE.

Município	Local	Data	Horário
Araraquara	Rua Itália, 1673 – Centro	3/10/95	8h às 16h
		24/4/96	10h às 18h
		25/4/96	8h às 16h
		30/4/96	11h às 19h
		18/7/96	19h às 4h
		23/7/96	17h a 1h
		26/7/96	9h às 17h
São Paulo	Estádio Municipal de Beisebol	10/10/95	9h às 17h
	Av. Presidente Castelo Branco, 5446 - Bom Retiro		
	Parque do Ibirapuera	11/10/95	9h às 17h
Cubatão	Vila Parisi	28/11/95	10h às 18h
	Vale dos Pilões	8/12/95	9h30 às 17h30

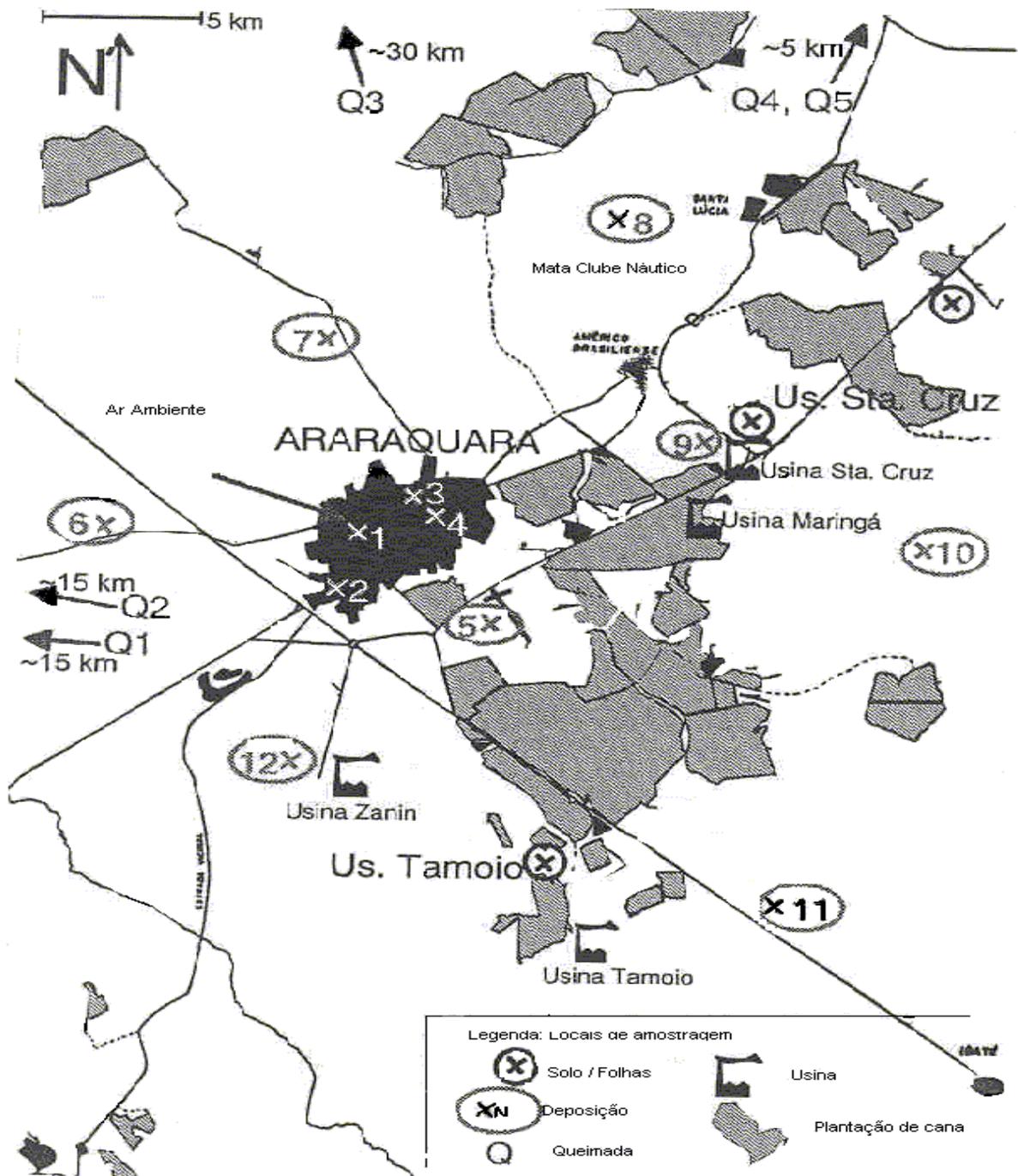
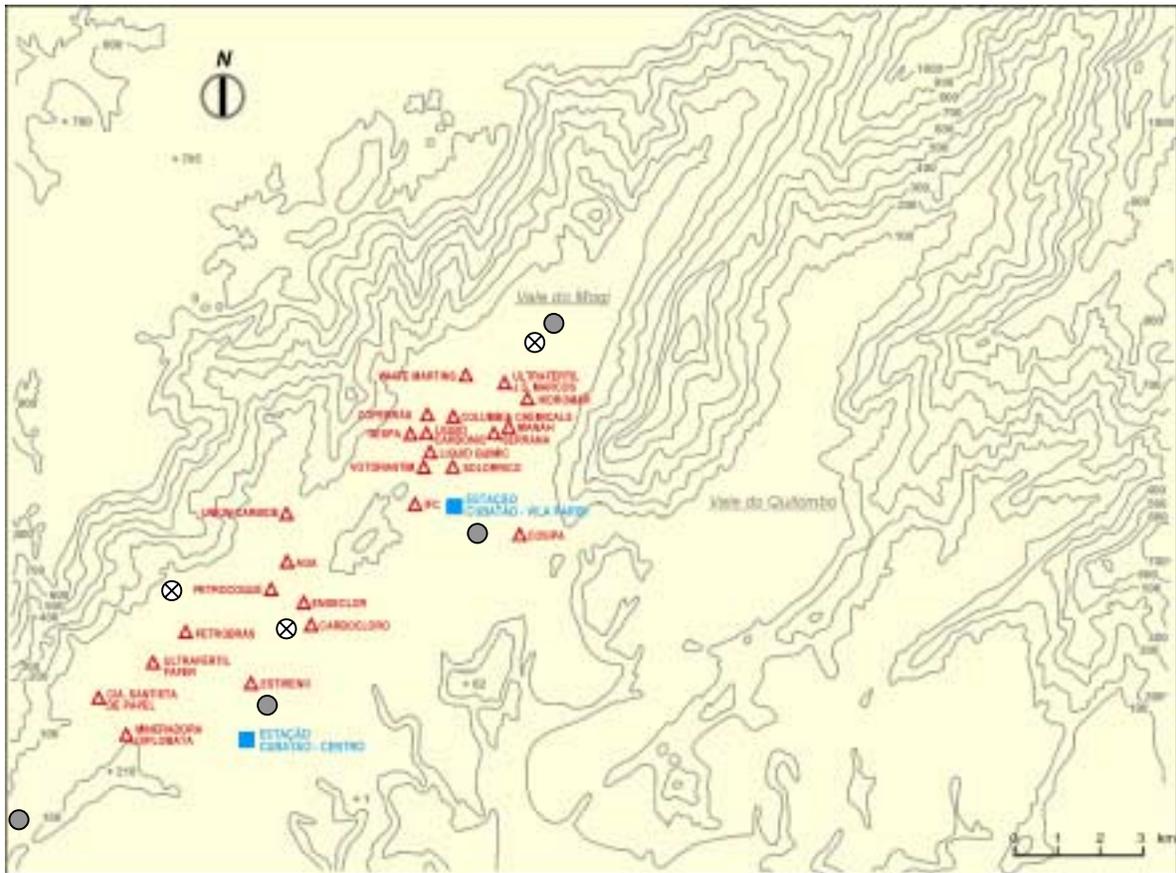


FIGURA 4.1: locais de coleta de amostras em Araraquara



- ⊗ *Amostras de solo e folhas*
- *Amostras de deposição*

FIGURA 4.2: locais de coleta de amostras em Cubatão

Uma representação do sistema utilizado para as amostragens de ar é apresentada na Figura 4.3.

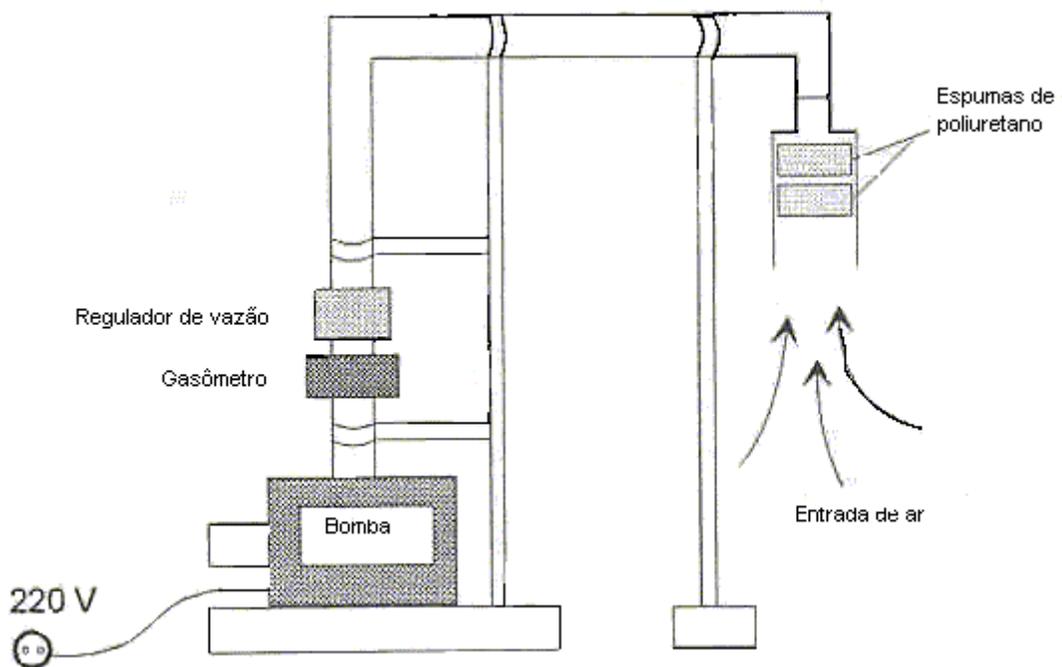


FIGURA 4.3: unidade de amostragem de ar.

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. Dois pontos de coleta se localizaram nas proximidades de usinas de açúcar (Tamoio, em 5/10/95, e Santa Cruz, em 27/9/95) e o terceiro próximo ao Clube Náutico, considerado o ponto zero, em 6/10/95. Além disso, também foram coletadas amostras de solo e folhas em Cubatão, nas proximidades da Carbochloro, Eletropaulo e Ultrafertil, em locais indicados com um **X** na Figura 4.2.

Os locais de amostragem estão relacionados a seguir:

Araraquara:

- Usina Santa Cruz: amostras coletadas nas proximidades do sistema de coleta de deposição, a cerca de 200 m da usina.

- Usina Tamoio: camada superficial do solo, de cor avermelhada, contendo pouco humus e folhas depositadas sobre o solo, parcialmente decompostas.
- Clube Náutico: camada superficial do solo, de cor avermelhada, contendo pouco humus e folhas depositadas sobre o solo, parcialmente decompostas.

Cubatão

- Nas proximidades da Carbocloro (Carbocloro Oxypar Indústrias Químicas S.A. - Estrada Piaçagüera, km 59,5): as amostras foram coletadas em um trecho de mata, com árvores de médio porte, no sopé da serra. O solo estava misturado com um pouco de areia e a camada de humus no local era de cerca de 0,5 cm de espessura.
- Nas proximidades da Eletropaulo, no sopé da Serra: vegetação com árvores de médio porte e solo com camada de humus de cerca de 1,5 cm.
- Nas proximidades da Ultrafertil (Ultrafertil S.A., Av. Bernardo Geisel Filho, s/n°): vegetação baixa, solo com camada de humus de 1 cm. Quando da coleta das amostras, começou a chover.

4.1.3. Amostras de cinzas

Em Araraquara, foram coletados 3 tipos de amostras de cinzas: amostras coletadas em um talhão de cana-de-açúcar, imediatamente após uma queimada, em 2/10/95, amostras de cinzas provenientes da queima do bagaço de cana-de-açúcar usado para geração de energia na Usina Santa Cruz, em 27/9/95, e amostras de cinzas depositadas em uma folha de alumínio de 1 m², colocada sobre o solo ("carvãozinho"), no ponto 1 assinalado na Figura 4.1, durante 2 semanas, de 24/4/96 a 6/5/96.

4.1.4. Amostras de deposição

Os poluentes orgânicos no material sedimentado foram coletados em funis de plástico revestidos com discos de espuma de poliuretano, de 0,5 cm de espessura, pré-extraídas. Para coleta dos depósitos secos e úmidos, utilizaram-se béqueres de polietileno de 2 L (com 50 cm de altura), dispostos conforme esquema apresentado na Figura 4.4.

O sistema de amostragem foi instalado a uma altura de 1,5 – 2 m do solo. Em São Paulo e em Cubatão, os conjuntos de amostragem foram instalados sobre estações da Rede Telemétrica, a cerca de 2,5 m de altura.

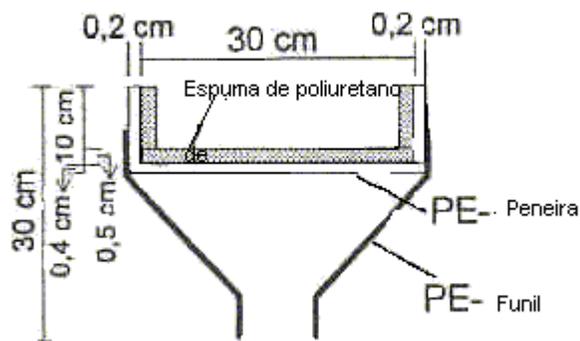


FIGURA 4.4: sistema de amostragem de deposição.

Em Araraquara, os locais de amostragem foram selecionados de acordo com a localização das possíveis fontes de poluição e estão assinalados com um X na Figura 4.1.

Região urbana:

Depo 1: Antiga sede da Agência da CETESB, centro de Araraquara (28/9/95 a 7/11/95 e 12/12/95 a 17/1/96);

Depo 2: Campus da Universidade de São Paulo, a oeste (3/10/95 a 8/11/95 e 12/12/95 a 17/1/96);

Depo 3: área residencial a leste (3/10/95 a 7/11/95 e 11/12/95 a 19/1/96);

Depo 4: estação de tratamento de água, nas proximidades de um terminal de ônibus (3/10/95 a 7/11/95 e 11/12/95 a 18/1/96);

Depo 5: aeroporto, perímetro urbano, ao sul (3/10/95 a 6/11/95 e 11/12/95 a 18/1/96).

Região rural:

Depo 6: chácara, cerca de 5 km a oeste de Araraquara (3/10/95 a 6/11/95 e 11/12/95 a 18/1/96);

Depo 7: chácara, cerca de 5 km a noroeste (28/9/95 a 7/11/95 e 11/12/95 a 18/1/96);

Depo 8: Fazenda Contendas, cerca de 10 km ao norte (3/10/95 a 6/11/95 e 11/12/95 a 18/1/96);

Depo 9: Usina Santa Cruz, a aproximadamente 500 m da chaminé, cerca de 10 km a leste (3/10/95 a 6/11/95 e 11/12/95 a 18/1/96);

Depo 10: Represa Anhumas, cerca de 2 km ao sul da Usina Santa Cruz (3/10/95 a 6/11/95 e 11/12/95 a 18/1/96);

Depo 11: Fazenda Joana, cerca de 20 km ao sul, nas proximidades da auto-estrada (4/10/95 a 6/11/95 e 11/12/95 a 18/1/96);

Depo 12: Fazenda Itaquara, cerca de 10 km a sudoeste (4/10/95 a 6/11/95 e 11/12/95 a 18/1/96).

As amostras foram coletadas durante 1 mês no período da safra, em outubro, permitindo avaliar a poluição por deposição neste período, e durante 1 mês na época da entressafra, em dezembro, quando foi possível considerar a poluição de “background”, isto é, sem a concorrência das fontes de queima de palha de cana.

Em São Paulo, as amostras de deposição foram coletadas nas estações de medição da Rede Telemétrica em Cerqueira César, Parque D. Pedro, Ibirapuera (Região Metropolitana de São Paulo) e Capuava (Município de Santo André), nos períodos de 18/10/95 a 13/11/95 e 26/7/96 a 30/8/96.

Em 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 área urbana (estação Cubatão - Centro da rede telemétrica), durante três meses, com períodos de exposição de um mês, a saber, de 17/10/95 a 14/11/95; de 14/11/95 a 8/12/95 e 8/12/95 a 8/1/96.

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 150 g de amostra. No caso de análise de folhas, as amostras foram trituradas e as frações menores que 1 µm foram separadas para análise. Também no caso de amostras de solo, analisaram-se as frações menores que 1 µm. 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. Separação de Interferentes (“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 1000 mL. 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 14 cm x 0,7 cm, foi preenchida com 2,5 g de Alumina B Super I. Adicionou-se, então, 0,5 mL de uma solução de azobenzol a 0,4 mg/mL de benzol/hexano 1:4. A eluição foi feita com 10 mL de benzol/hexano 1:4. A extensão alcançada pelo azobenzol (amarelo), a partir da superfície da coluna, foi inferior a 16 mm \pm 2 mm tendo-se, assim, garantia de que a atividade da alumina estava adequada.

Antes da primeira etapa de “clean-up”, o extrato foi reduzido a 5-15 mL (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 de PCDD/F e PCB

1ª etapa: coluna de várias camadas

Uma coluna de 30 cm x 2,5 cm com reservatório, e com a extremidade vedada com lã de vidro, foi preenchida, na seqüência, com 1 g de Na₂SO₄ anidro, cerca de 100 mL de heptano, 2 g de sílica gel (ICN), 20 g de sílica gel/ ácido sulfúrico 44%, 25 g de Al₂O₃ com 10% de AgNO₃ a 5% e, novamente, com 1 g de Na₂SO₄ anidro. Em seguida, adicionaram-se mais 100 mL 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 100 mL de heptano.

2ª etapa: redução de volume

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

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

Uma coluna tipo tulipa de 14 cm x 0,7 cm, vedada com lã de vidro, foi preenchida com aproximadamente 25 mL de heptano adicionando-se, na seqüência, 1 g de Na₂SO₄ anidro, 25 g de alumina ativada (previamente testada) e mais uma camada de cerca de 1 cm de espessura de Na₂SO₄ 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 15 mL de pentano, trocando-se, a seguir, o frasco de recepção. Adicionaram-se, então, 30 mL 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 70 mbar e 45°C no caso da fração contendo PCBs, e no caso da fração contendo dioxinas e furanos inicialmente a 300 mbar e 45°C, até que o diclorometano fosse evaporado, tendo-se continuado a 70 mbar 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 (200 µL), adequados para as análises por cromatografia. Para transferência da solução contendo as dioxinas, usaram-se pequenas porções de toluol (menos que 200 µL). O solvente foi evaporado em rotavapor especial, adicionando-se a seguir 20 µL de toluol para análise.

Dependendo das amostras pesquisadas, foram requeridos, em alguns casos, 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 de 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 400 m²/g. Para separar compostos de enxofre, adicionou-se nitrato de prata ao óxido de alumínio.

4.2.2.3. Separação cromatográfica de 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 2 mL, separando-se 200 µL desta solução para o “clean-up”. A coluna foi preparada pela adição, em uma pipeta Pasteur, na seqüência mencionada, de uma ponta de espátula de Na₂SO₄ anidro, 1 g de Al₂O₃ desativado com 5% de água e mais uma camada de Na₂SO₄ anidro. A eluição foi feita com 4 mL de hexano:diclorometano na proporção de 8:2. A solução foi então evaporada sob um fluxo de nitrogênio até cerca de 100 µL e este volume foi elevado a 1 mL 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 0,25 mm e pequena espessura de filme, 0,1 a 0,25 µm, 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 % fenilmetilsílica - com elevada inércia e estabilidade) com 30 m de comprimento e diâmetro de 0,25 mm. 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.

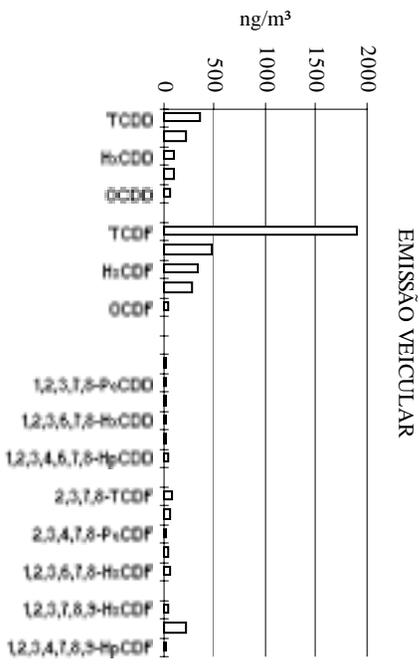
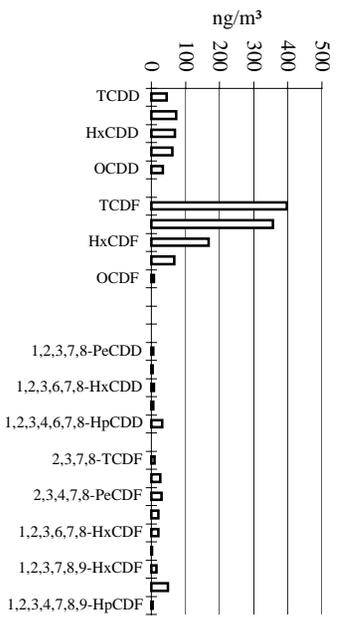
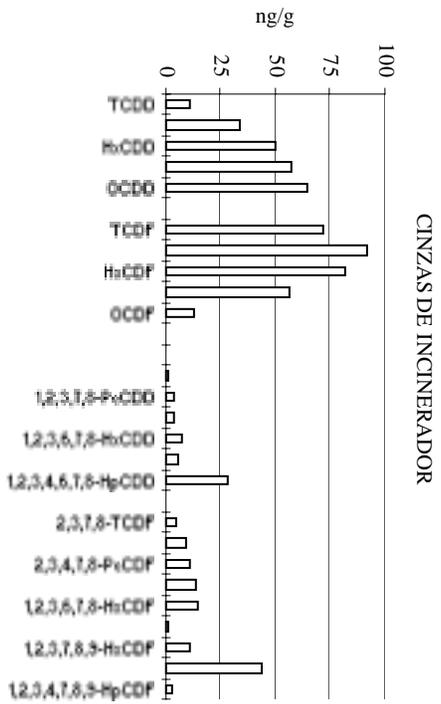
4.3.3. PAHs

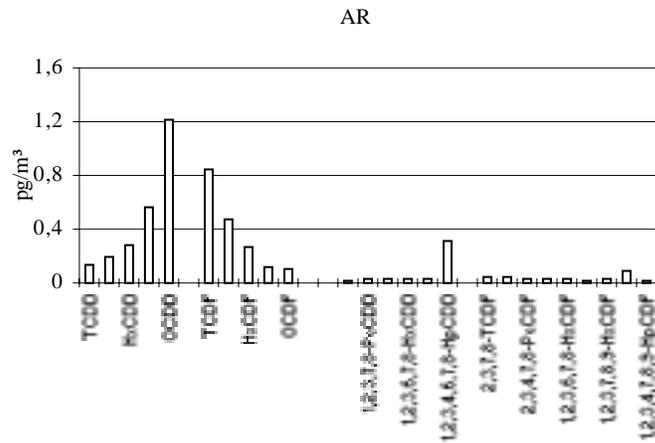
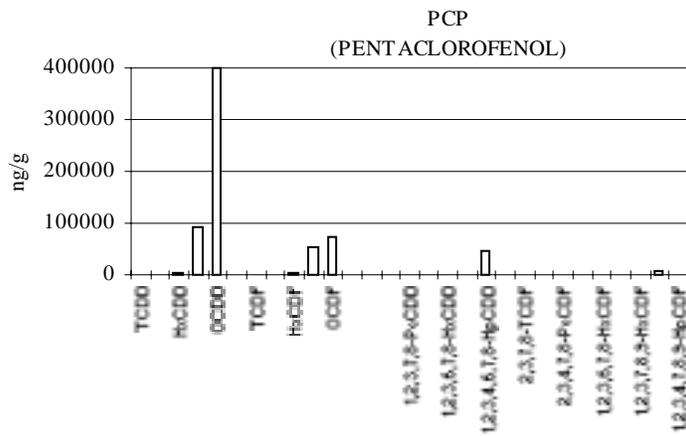
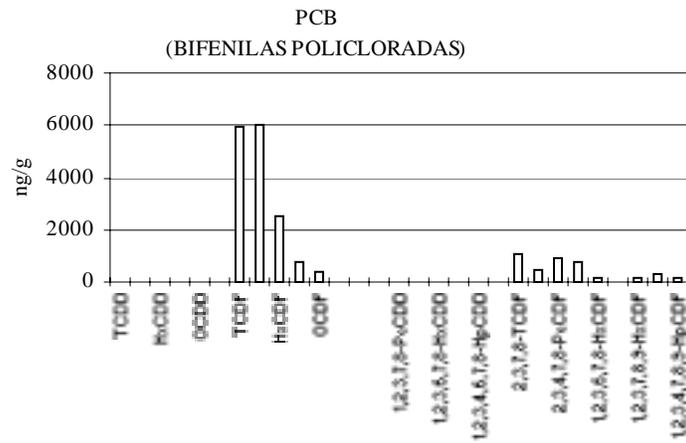
A análise dos hidrocarbonetos poliaromáticos foi feita por cromatografia a líquido de alta eficiência (HPLC), empregando-se a técnica do gradiente de eluição (acetonitrila/água) e detecção por fluorescência com comprimento de onda programado para emissão e detecção. A coluna cromatográfica empregada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

5. IDENTIFICAÇÃO DE FONTES A PARTIR DOS PERFIS DE DISTRIBUIÇÃO DE DIOXINAS E FURANOS

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, como emissão veicular, incineração de lixo, etc., são apresentados na figura 5.1. 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)⁽¹¹⁾.





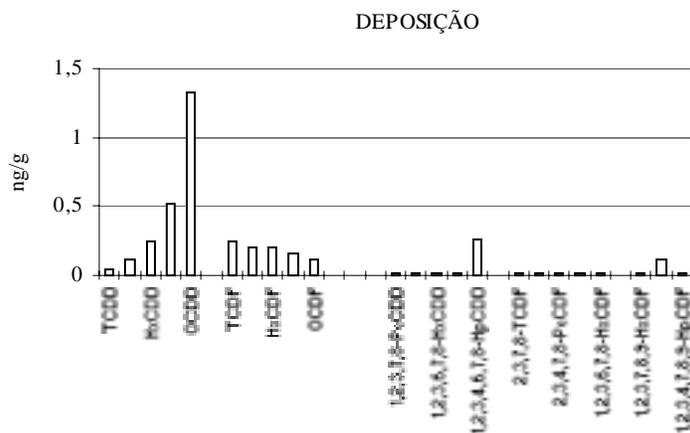


FIGURA 5.1: perfis de distribuição dos homólogos e modelos de distribuição dos congêneres 2,3,7,8-substituídos de PCDD/F de amostras coletadas em fontes de emissão de dioxinas e furanos⁽¹¹⁾.

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 dependerem do grau de cloração e, além disso, de acordo com a literatura, as pressões de vapor dos PCDFs são algo maiores do que os correspondentes PCDDs (*apud 10*), 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⁽¹¹⁾.

6. RESULTADOS DE ANÁLISE DE PCDD/Fs, PCBs E PAHs EM ARARAQUARA

Visando obter uma representação clara da poluição por determinado tipo de poluente, em uma dada região, é conveniente pesquisar diversas matrizes ambientais. Assim, com o objetivo de avaliar a poluição decorrente da queima de biomassa, no que tange à presença de dioxinas e furanos, bem como de PCBs e PAHs, na região de Araraquara, foram analisadas amostras de **ar ambiente** e de uma possível fonte de emissão destes poluentes nesta região, isto é, as **queimadas** de palha de cana-de-açúcar. Com o objetivo de rastrear a presença no ambiente dos poluentes assim emitidos, foram analisadas amostras de deposição, solo e folhas. A partir dos dados de concentração nas amostras de **deposição**, é possível avaliar o ingresso dos poluentes no solo em determinado espaço de tempo. Amostras de vegetação, por sua vez, são uma espécie de bioindicador, pois as **folhas** adsorvem os poluentes da atmosfera e os acumulam. O **solo**, por fim, funciona como um monitor de longo prazo para avaliar a poluição de uma região, uma vez que este se comporta como um sorvedouro dos poluentes que nele se acumulam por um longo período de tempo⁽¹⁰⁾.

6.1. Amostras de pluma de fumaça das queimadas

Para determinar as concentrações de poluentes orgânicos provenientes das queimadas de palha de cana-de-açúcar, foram coletadas amostras das plumas de fumaça o mais próximo possível da fonte, conforme descrito no item 4.1.1, procurando-se assim, na medida do possível, evitar efeitos de diluição e de transporte.

6.1.1. PCDD/F

A tabela 6.1 apresenta os resultados dos grupos homólogos e dos congêneres 2,3,7,8,-substituídos, assim como dos congêneres individuais de PCDD/F.

TABELA 6.1: CONCENTRAÇÕES DE PCDD/FS EM AMOSTRAS DE AR DAS QUEIMADAS, EM FG/NM³ (10⁻¹⁵G/NM³).

Composto	Concentração(fg/Nm ³)				
	Q1 (50Nm ³)	Q2 (40Nm ³)	Q3 (40Nm ³)	Q4 (90Nm ³)	Q5 (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	208	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, sendo capaz de caminhar muitos quilômetros até que as partículas se depositem.

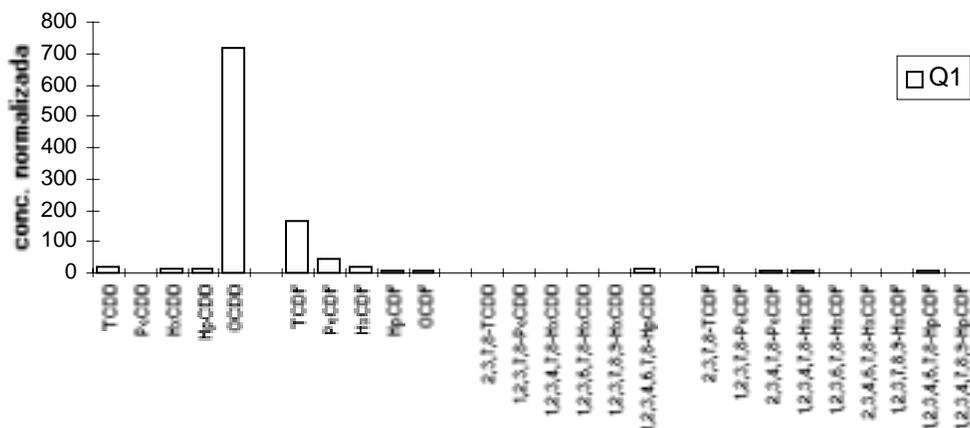
A primeira queimada durou menos que 30 minutos. Nas duas últimas queimadas, iniciou-se a queima a partir de um único lado do talhão, sendo possível, desta forma, coletar um volume maior de ar. Estas queimadas foram realizadas em um dia de muito vento, com velocidades de até 6 m/s (durante as amostragens anteriores, observaram-se ventos de, no máximo, 2 m/s). As concentrações encontradas nas queimadas 4 e 5 foram menores. A justificar este fato, pode-se supor 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, ou ainda, que as baixas concentrações detectadas podem ser devidas à maior diluição da pluma de fumaça.

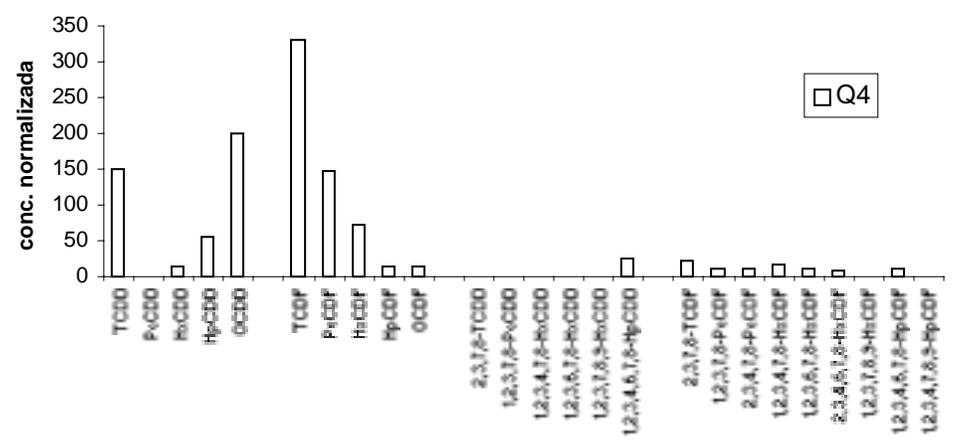
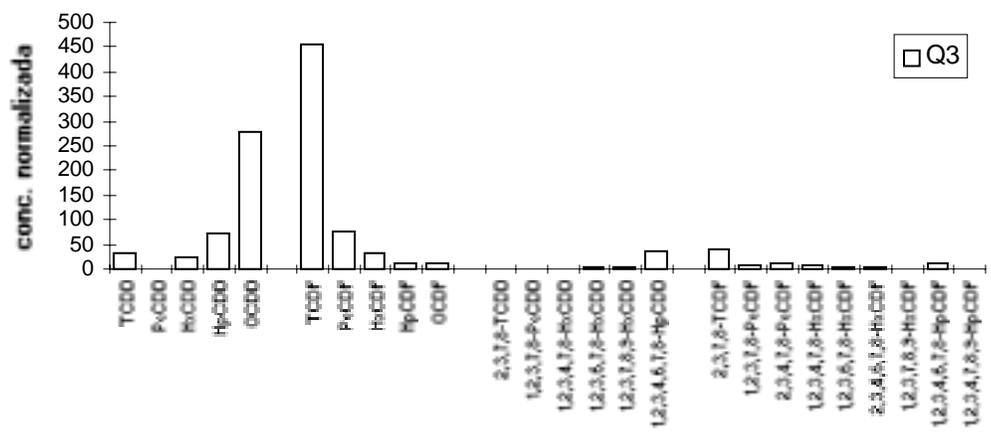
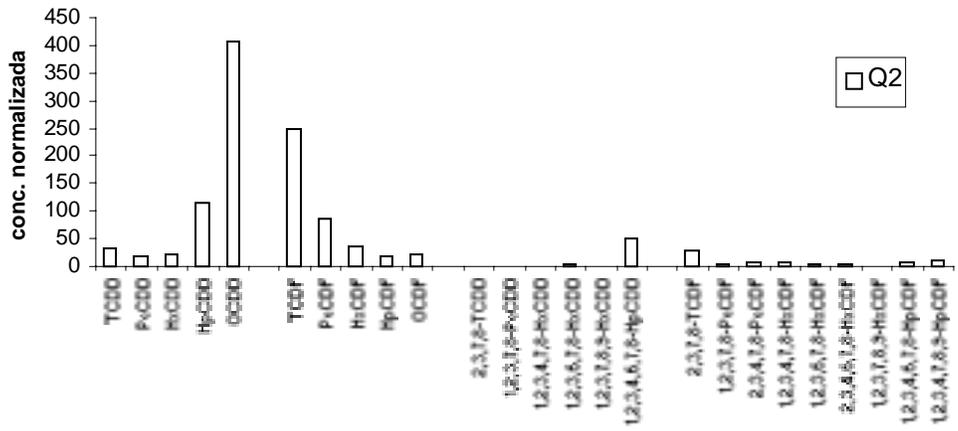
Quando se consideram os resultados, expressos como fg I-TEQ/Nm³, pode-se observar que os valores encontrados não são muito elevados (42 a 267 fg I-TEQ/Nm³), sendo, em algumas amostras, comparáveis a valores encontrados no ar ambiente de regiões urbanas na Alemanha ⁽¹²⁾ (53 a 99 fg I-TEQ/Nm³). Os maiores resultados foram observados nas queimadas Q2 e Q3.

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

De acordo com a literatura⁽¹¹⁾, 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.





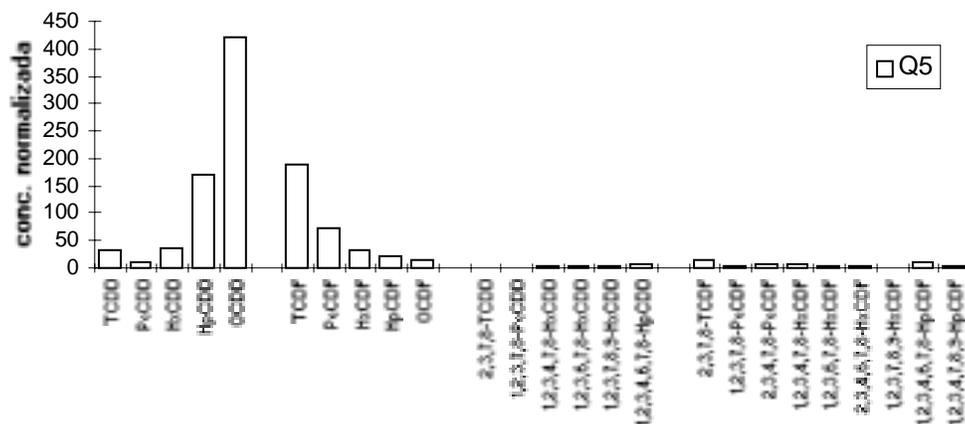


Figura 6.1: perfil de distribuição dos homólogos e modelo de distribuição dos congêneres 2,3,7,8-substituídos de PCDD/F, em amostras de ar das queimadas.

O **perfil de distribuição dos homólogos** mostra que os congêneres PeCDD de várias amostras (Q1, Q3, Q4) 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;

6.1.2. PCB

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 (TOTAL), e à concentração dos 6 congêneres mais importantes, que aparecem em muitos produtos técnicos como componentes principais (SOMA). 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.

Tabela 6.2: concentrações de PCBs em amostras de ar das queimadas coletadas em outubro de 1995, na região de Araraquara.

Composto	Concentração (ng/Nm ³)				
	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5
Tri-CB	3,6	6,7	48,3	5,4	10,9
Tetra-CB	10,2	9,3	87,3	9,1	29,8
Penta-CB	6,3	9,2	87,0	5,4	20,0
Hexa-CB	4,2	5,4	45,3	3,0	9,7
Hepta-CB	0,5	0,8	6,0	0,5	1,0
Octa-CB	0,01	0,02	0,2	0,005	0,02
Deca-CB	n.d	n.d	n.d	n.d	Nd
Total	24.8	31.4	274.2	23.4	71.4
PCB-28	0,8	1,9	11,3	1,2	2,8
PCB-52	3,7	4,2	32,3	4,1	11,2
PCB-101	2,1	2,6	24,3	1,4	5,5
PCB-138	0,6	0,8	6,2	0,5	1,2
PCB-153	0,8	1,0	9,9	0,5	1,6
PCB-180	0,1	0,1	1,1	0,1	0,1
Soma	8.1	10.7	85.0	7.8	22.3

6.1.3. PAH

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.

Tabela 6.3: concentrações de PAHs em amostras de ar das queimadas coletadas em outubro de 1995, na região de Araraquara.

Composto	Concentração (ng/Nm ³)				
	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5
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

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 30 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(1,2,3,c,d)pireno foram encontrados em concentrações de até 21 ng/Nm³.

Um dos objetivos deste estudo foi averiguar se durante as queimadas são gerados hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em grande quantidade. A título de ilustração, são apresentadas as conclusões de um estudo⁽¹⁵⁾ publicado em 1996, em que foi analisado material particulado coletado nas imediações de uma floresta 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 6.4: concentrações de PAHs em amostras de material particulado coletadas 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	862,1	37,0
Benzo(a)antraceno	186,4	29,1
Criseno	15,6	10,2
Benzo(b)fluoranteno	281,6	20,2
Benzo(k)fluoranteno	115,6	7,3
Benzo(a)pireno	114,5	18,9
Dibenzo(a,h)antraceno	13,3	5,8
Benzo(g,h,i)perileno	19,8	14,3
Indeno(1,2,3 cd)pireno	23,2	17,1
Soma	2655	264

É importante ressaltar 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 correspondem 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 dez meses após o incêndio.

Comparando-se as concentrações das três classes de compostos analisadas, observa-se que a amostra Q3 apresenta concentrações elevadas de dioxinas e furanos e, sobretudo, de PCBs e PAHs.

As concentrações de PCBs nas plumas variaram de 23 a 274 ng/Nm³. As concentrações de PAHs, soma EPA, ficaram na faixa de 413 a 1794 ng/Nm³. No caso dos PCBs e PAHs, não se observou dependência da concentração em relação à velocidade do vento. A amostra Q4, tomada com alta velocidade do vento, apresenta a maior concentração de PAH.

6.2. Atmosfera urbana

Com o intuito de verificar a influência dos poluentes na atmosfera urbana de Araraquara, foram coletadas amostras de ar ambiente, no centro da cidade (local 1, assinalado na figura 4.1), cada amostragem durando cerca de 8 horas. Foram tomadas 4 amostras nos períodos de safra, em outubro de 1995 e em julho de 1996, sendo que duas amostragens foram realizadas no período noturno, uma vez que a maior parte das queimadas ocorre no período

noturno e durante a madrugada e três amostragens no período da entressafra, em abril de 1996.

6.2.1. PCDD/F

As concentrações de PCDD/F encontradas são apresentadas na tabela 6.5.

Tabela 6.5: concentrações de PCDD/Fs em amostras da atmosfera urbana de Araraquara.

Composto	Concentração (fg/Nm ³)						
	OUT/95	ABR/96 (1)	ABR/96 (2)	ABR/96 (3)	JUL/96 (1)	JUL/96 (2)	JUL/96 (3)
TCDD	241	22	310	342	359	111	38
PeCDD	428	70	356	22	1060	20	0
HxCDD	155	55	221	0	1964	0	18
HpCDD	279	446	500	299	2750	195	25
OCDD	1160	2262	3071	3352	7154	1272	845
Soma TCDD-OCDD	2262	2854	4458	4015	13287	1598	926
TCDF	879	227	1812	611	1850	487	292
PeCDF	447	159	1146	244	1147	209	172
HxCDF	210	35	331	73	429	86	66
HpCDF	233	21	21	35	421	33	45
OCDF	175	106	136	132	245	54	45
Soma TCDF-OCDF	1944	548	3446	1096	4092	869	620
2,3,7,8-TCDD	<7	<34	<20	<16	<7	<9	<8
1,2,3,7,8-PeCDD	29	<15	23	<17	175	<12	<40
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<31	<37	<40	<29	125	<18	<13
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<31	<66	22	<41	208	<23	<16
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<31	<14	<49	<43	87	<12	<6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	163	208	227	138	1375	100	100
2,3,7,8-TCDF	36	13	55	51	104	27	19
1,2,3,7,8-PeCDF	14	9	52	12	78	20	4
2,3,4,7,8-PeCDF	29	19	47	17	56	13	27
1,2,3,4,7,8-HxCDF	29	<7	58	16	87	12	<13
1,2,3,6,7,8-HxCDF	15	<7	51	14	65	16	<12
2,3,4,6,7,8-HxCDF	28	<4	45	5	48	<17	<8
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<8	<4	<11	<10	<4	<17	<5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	233	21	15	35	214	33	45
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<116	<12	<1	<14	29	<20	<22
I-TEQ (NATO - CCMS)-	46	16	66	13	215	16	18
LD 2,3,7,8-TCDD	7	34	20	16	7	9	8

Os perfis de distribuição dos homólogos PCDD/F das amostras de atmosfera urbana de Araraquara estão representados na Figura 6.2.

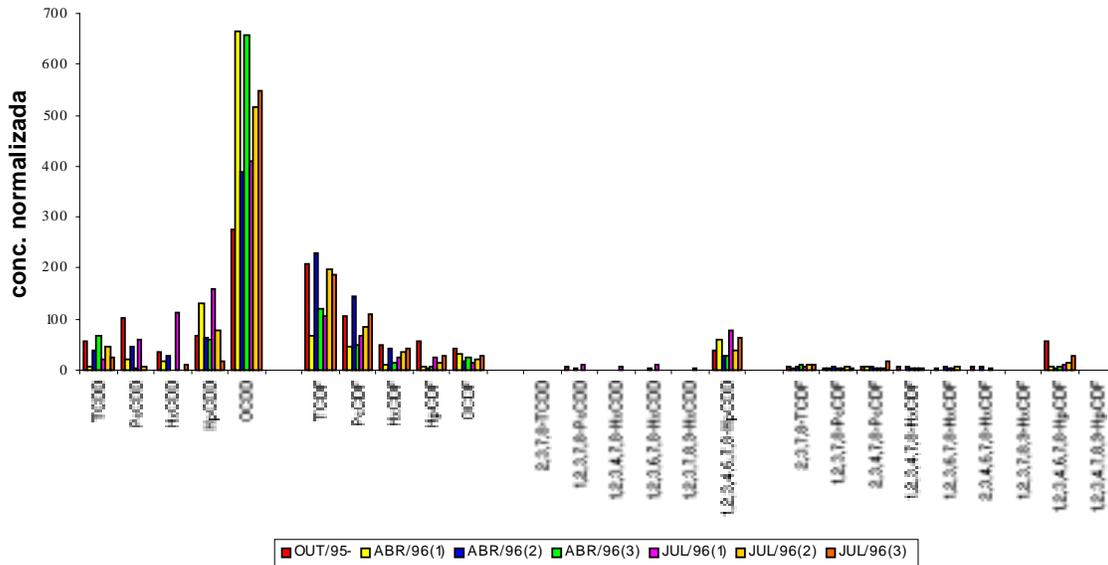


Figura 6.2: perfis de distribuição dos homólogos e modelos de distribuição dos congêneres 2,3,7,8-substituídos de PCDD/Fs em amostras da atmosfera urbana de Araraquara.

No que diz respeito às concentrações de dioxinas e furanos, observa-se que a amostra coletada em julho de 1996, no período noturno, com 215 fg/Nm^3 , apresentou concentrações da ordem de grandeza daquelas detectadas na pluma de fumaça das queimadas. Neste caso, porém, não se observou nenhum perfil típico de ar (figura 5.1). Perfil típico de ar apresentaram apenas as amostras coletadas em outubro de 1995 e em abril, amostra 2, as quais, com exceção da amostra 1 de julho, apresentaram as maiores concentrações. A título de comparação, em regiões urbanas, em Baden-Württemberg, Alemanha, foram detectadas concentrações na faixa de 53 a 99 fg/Nm^3 . As demais concentrações encontradas em Araraquara foram da ordem de grandeza das concentrações encontradas no ar de regiões rurais de Baden-Württemberg, 14 a 27 fg/Nm^3 ⁽¹⁰⁾. Amostras de ar coletadas na cidade de São Paulo, em outubro de 1995, no pátio do Estádio Municipal de Beisebol (próximo ao incinerador Municipal) e no Parque do Ibirapuera, apresentaram 86 fg I-TEQ/Nm^3 e $169 \text{ fg I-TEQ/Nm}^3$, respectivamente. Em Cubatão, Vila Parisi e Vale dos Pilões, as análises de amostras de ar coletadas em dezembro de 1995, apresentaram 48 fg I-TEQ/Nm^3 e 38 fg I-TEQ/Nm^3 , respectivamente. Neste mesmo período, novembro de 1995, foram coletadas amostras de ar nas proximidades de indústrias localizadas no Rio de Janeiro, encontrando-se concentrações que variaram de 3 fg I-TEQ/Nm^3 , nas proximidades da Cia Siderúrgica Nacional, em Volta Redonda, a $839 \text{ fg I-TEQ/Nm}^3$ nas proximidades da Siderúrgica Barra Mansa e $994 \text{ fg I-TEQ/Nm}^3$, nas proximidades da Cia Siderúrgica Guanabara de Santa Cruz ⁽¹⁰⁾.

6.2.2. PCB

Na tabela 6.6, são apresentadas as concentrações de PCB encontradas nas amostras de atmosfera urbana coletadas em Araraquara.

Tabela 6.6: concentrações de PCBs em amostras de ar coletadas em Araraquara.

Composto	Concentração (ng/Nm ³)						
	Out/95	Abr/96 (1)	Abr/96 (2)	Abr/96 (3)	Jul/96 (1)	Jul/96 (2)	Jul/96 (3)
Tri-CB	1,9	1,6	3,5	1,0	1,1	1,6	1,1
Tetra-CB	3,6	2,3	5,0	4,3	1,8	2,5	1,4
Penta-CB	2,2	1,6	2,5	4,2	1,5	2,1	1,1
Hexa-CB	1,4	0,5	1,1	1,5	0,8	1,0	0,5
Hepta-CB	0,2	0,05	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1
Octa-CB	0,01	n.d	0,01	0,02	0,01	0,01	0,003
Deca-CB	n.d.	n.d.	n.d.	0,0003	0,0004	n.d.	n.d.
Total	9,3	6,1	12,4	11,3	5,4	7,4	4,2
PCB-28	0,5	0,3	0,7	0,2	0,2	0,3	0,2
PCB-52	1,2	0,8	1,5	1,3	0,6	1,0	0,5
PCB-101	0,6	0,4	0,6	1,0	0,4	0,5	0,3
PCB-138	0,2	0,03	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
PCB-153	0,3	0,1	0,2	0,4	0,2	0,2	0,1
PCB-180	0,03	0,01	0,03	0,1	0,03	0,03	0,02
Soma	2,9	1,6	3,2	3,1	1,5	2,1	1,2

Os teores totais de PCBs ficaram na faixa de 4 a 12 ng/Nm³, não se podendo identificar nenhum aumento de concentração no período de safra. As amostras coletadas em abril, aliás, no período da entressafra, apresentaram as maiores concentrações, embora os teores encontrados na pluma de fumaça, na faixa de 20 a 270 ng/Nm³, tenham sido claramente maiores do que os encontrados no ar ambiente. As amostras de ar coletadas na cidade de São Paulo apresentaram concentrações de 5 ng/Nm³ e 6 ng/Nm³, nas proximidades do Estádio Municipal de Beisebol e no Parque do Ibirapuera, respectivamente, e em Cubatão as concentrações foram de 17 ng/Nm³ e 23 ng/Nm³, no Vale dos Pilões e em Vila Parisi, respectivamente. Em amostras de ar coletadas em regiões industriais do rio de Janeiro, as concentrações variaram de 9 ng/Nm³, nas proximidades da CSN, em Volta Redonda, a 121 ng/Nm³, nas proximidades da Siderúrgica Barra Mansa⁽¹⁰⁾.

A literatura⁽⁵⁾ cita valores encontrados no ar da 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⁽⁵⁾. A EPA cita como valor máximo detectado no ar 50 ng/m³⁽⁵⁾.

6.2.3. PAH

Na tabela 6.7, são apresentados os resultados de concentração de 15 dos 16 PAHs considerados prioritários pela EPA, encontrados em amostras de ar de Araraquara.

Tabela 6.7: concentrações de PAHs em amostras de ar coletadas em Araraquara.

Composto	Concentração (ng/Nm ³)						
	Outubro 95	Abril/96 (1)	Abril/96 (2)	Abril/96 (3)	Julho/96 (1)	Julho/96 (2)	Julho/96 (3)
Naftaleno	0,6	18,5	23,1	23,3	26,4	9,6	29,7
Acenafteno	n.d.	0,1	0,1	0,4	0,4	0,1	0,1
Fluoreno	0,3	1,0	1,2	1,9	5,0	1,1	1,3
Fenantreno	4,1	9,1	6,9	10,7	37,4	6,1	14,6
Antraceno	1,8	n.d.	0,9	n.d.	8,1	0,4	n.d.
Fluoranteno	n.d.	1,6	1,3	2,3	11,5	2,2	6,3
Pireno	n.d.	0,6	1,4	2,2	12,3	1,9	4,6
Benzo(a)antraceno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Criseno	0,2	0,2	n.d.	0,2	1,1	0,3	0,3
Benzo(b)fluoranteno	0,2	n.d.	n.d.	0,2	1,0	n.d.	0,2
Benzo(k)fluoranteno	0,2	0,2	0,04	n.d.	0,6	0,1	0,2
Benzo(a)pireno	0,4	n.d.	0,1	n.d.	1,6	n.d.	n.d.
Dibenzo(a,h)antraceno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.
Benzo(g,h,i)perileno	0,6	n.d.	n.d.	n.d.	2,5	n.d.	0,7
Indeno(1,2,3 cd)pireno	0,5	n.d.	n.d.	n.d.	1,6	n.d.	n.d.
Soma EPA*	9	31	35	41	110	22	58

No caso dos PAHs, observa-se uma tendência semelhante à observada para dioxinas e furanos. A amostra julho 1, coletada no período noturno, na época da safra, apresentou a maior concentração, 110 ng/Nm³. As outras amostras de ar apresentaram concentrações entre 9 e 58 ng/Nm³. Em comparação com a pluma de fumaça, com teores de PAHs variando de 400 a 1800 ng/Nm³, o ar ambiente é claramente menos contaminado.

A partir destes resultados, pode-se supor que na noite da coleta da amostra julho 1 ocorreram queimadas a distância não muito grande do ponto de amostragem, supondo-se, ainda, que o vento soprava nesta direção.

As maiores diferenças de concentração entre a pluma de fumaça e o ar ambiente podem ser creditadas à diluição pelo ar desde a fonte até a cidade. Principalmente no caso dos PAHs, deve-se considerar um empobrecimento devido à deposição de partículas de fuligem e de cinzas, ao longo do trajeto da fonte até a cidade.

Em São Paulo, as amostras de ar coletadas apresentaram resultados de 38 ng/Nm³, no Parque Ibirapuera, e 136 ng/Nm³, no pátio do Estádio Municipal de Beisebol. Em Cubatão, Vila Parisi, a concentração de PAHs no ar foi de 167 ng/Nm³ e no Vale dos Pilões 33 ng/Nm³.

Visando avaliar os resultados obtidos nas análises de ar em termos de toxicidade equivalente, empregaram-se os fatores propostos por Nisbet e LaGoy⁽⁹⁾ (Tabela 3.5) para calcular as concentrações dos PAHs individuais. Os resultados são apresentados na tabela 6.8.

Tabela 6.8: concentrações de PAHs em amostras de ar coletadas em Araraquara, em termos de toxicidade equivalente, de acordo com Nisbet e LaGoy⁽⁹⁾.

Composto	Concentração PAH (pg BaP eq./m ³)						
	Outubro 95	Abril/96 (1)	Abril/96 (2)	Abril/96 (3)	Julho/96 (1)	Julho/96 (2)	Julho/96 (3)
Naftaleno	0,6	18,5	23,1	23,3	26,4	9,6	29,7
Acenafteno	n.d.	0,1	0,1	0,4	0,4	0,1	0,1
Fluoreno	0,3	1,0	1,2	1,9	5,0	1,1	1,3
Fenantreno	4,1	9,1	6,9	10,7	37,4	6,1	14,6
Antraceno	18	n.d.	9	n.d.	81	4	n.d.
Fluoranteno	n.d.	1,6	1,3	2,3	11,5	2,2	6,3
Pireno	n.d.	0,6	1,4	2,2	12,3	1,9	4,6
Benzo(a)antraceno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Criseno	2	2	n.d.	2	11	3	3
Benzo(b)fluoranteno	20	n.d.	n.d.	20	100	n.d.	20
Benzo(k)fluoranteno	20	20	4	n.d.	60	10	20
Benzo(a)pireno	400	n.d.	100	n.d.	1600	n.d.	n.d.
Dibenzo(a,h)antraceno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	100	n.d.	n.d.
Benzo(g,h,i)perileno	6	n.d.	n.d.	n.d.	25	n.d.	7
Indeno(1,2,3 cd)pireno	50	n.d.	n.d.	n.d.	160	n.d.	n.d.
Soma	521	52,9	147	62,8	2230	38	106,6

Visando comparar os resultados obtidos em Araraquara com outros relatados na literatura, porém em termos de toxicidade equivalente, utilizaram-se resultados publicados em 1983, relativos à análise de PAHs em material particulado, em amostras de ar coletadas em Los Angeles⁽¹⁴⁾.

Tabela 6.9: concentrações de PAHs em material particulado em suspensão na atmosfera de Los Angeles.

Composto	PAH (ng/m³)	BaP-Equivalente (pg BaP eq./m³)
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 das amostras de ar coletadas em Araraquara correspondam à fase gasosa mais o material particulado em suspensão, ainda assim os valores de toxicidade equivalente são menores (variando de 21 a 116 pg BaP eq./m³, com exceção da amostra julho/96(1) cuja toxicidade equivalente calculada foi 2061 pg BaP eq./m³) do que o calculado para esta amostra de material particulado coletada em Los Angeles (1187 pg BaP eq./m³).

6.3. Amostras de deposição

Na figura 4.1, estão representados por uma cruz e marcados com números os locais de coleta de amostras de deposição. No total, foram coletadas amostras em 12 pontos distintos, tanto na zona urbana quanto na área rural. Os locais foram classificados em diferentes categorias:

- no centro da cidade, D1 a D4,
- no perímetro urbano, D5,
- ao lado de uma usina de cana-de-açúcar (fonte pontual), D9,
- na zona rural, em torno da cidade, distantes de 10 a 20 km, D6, D7, D8, D10, D11 e D12.

Foram coletadas amostras durante um mês de safra e um mês de entressafra. Em outubro de 1995, a safra estava em pleno andamento, permitindo, assim, a coleta de amostras representativas da fase das queimadas. Em novembro, não havia mais queimadas, de modo que as amostras coletadas em dezembro podem ser consideradas como representativas das

concentrações normais da região, excluía a contribuição das fontes de queima de cana-de-açúcar.

6.3.1. PCDD/F

As concentrações encontradas em outubro e em dezembro, em termos de massa de PCDD/F por metro quadrado, por dia, bem como a massa de PCDD/F calculada para 1 quilograma de massa de particulado depositada, são apresentadas nas tabelas 6.10 e 6.11.

Tabela 6.10: concentrações PCDD/Fs em amostras de deposição coletadas em Araraquara, no mês de outubro de 1995 (safra).

Composto	Concentração (ng/m ² dia)											
	Região Urbana				Entorno Usina		Região Rural					
	D1	D2	D3	D4	D5	D9	D6	D7	D8	D10	D11	D12
TCDD	n.d	148	68	49	98	181	49	116	73	29	54	72
PeCDD	28	83	70	94	92	70	27	114	35	24	21	n.d
HxCDD	106	99	71	100	n.d	n.d	29	94	25	97	n.d	n.d
HpCDD	227	85	51	104	42	41	30	85	42	86	36	52
OCDD	633	123	98	303	60	53	193	151	46	552	36	334
Soma TCDD-	994	539	357	650	292	345	328	561	220	787	147	457
TCDF	144	358	173	494	158	335	181	128	175	387	92	213
PeCDF	8	138	44	177	44	42	47	70	11	102	47	55
HxCDF	n.d	13	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
HpCDF	12	11	16	17	7	7	7	8	6	12	8	7
OCDF	5	4	2	6	5	7	5	5	<2	26	<7	39
Soma TCDF-	169	523	232	694	213	391	240	211	191	527	147	314
2,3,7,8-TCDD	<13	7	<5	<5	<4	<2	<5	<5	<5	<5	<6	<5
1,2,3,7,8-PeCDD	<17	11	<10	20	20	9	<7	11	11	<12	<16	<12
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<32	<25	<21	<18	<15	<31	<15	<15	<14	<45	<16	<65
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<32	<25	<21	<18	<15	<31	<15	<15	<14	<45	<16	<65
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<32	<25	<21	<18	<15	<31	<15	<15	<14	<45	<16	<65
1,2,3,4,6,7,8-	92	34	17	46	17	22	13	37	21	27	12	30
2,3,7,8-TCDF	6	12	8	13	6	10	14	5	5	23	5	15
1,2,3,7,8-PeCDF	<8	4	5	8	5	7	<6	4	<5	<1	<8	12
2,3,4,7,8-PeCDF	<8	9	4	8	5	7	7	3	5	<2	<8	6
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<14	<9	<11	<8	<12	<12	<5	<11	<10	<15	<9	<20
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<14	<9	<11	<8	<12	<12	<5	<11	<10	<15	<9	<20
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<14	<9	<11	<8	<12	<12	<5	<11	<10	<15	<9	<20
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<14	<9	<11	<8	<12	<12	<5	<11	<10	<15	<9	<20
1,2,3,4,6,7,8-	8	11	10	<2	7	7	3	8	6	12	3	7
1,2,3,4,7,8,9-	n.d	n.d	6	<2	<3	<3	<2	<3	<5	<4	<2	<3
I - TEQ (NATO-	2	12	1	17	14	10	5	8	9	3	1	6
LD 2,3,7,8-TCDD	13	7	5	5	4	2	5	5	5	5	6	5
mg poeira/m ² dia	27	43	30	22	132	90	20	58	82	-	29	-
ngI-TEQ/kg poeira	83	288	49	771	104	109	256	143	110	-	23	-

Tabela 6.11: concentrações de PCDD/F em amostras de deposição coletadas em Araraquara, no mês de dezembro de 1995 (entressafra).

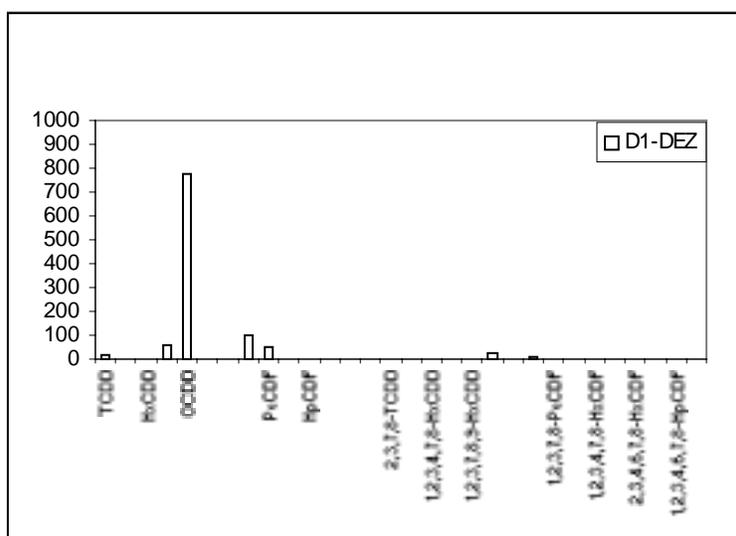
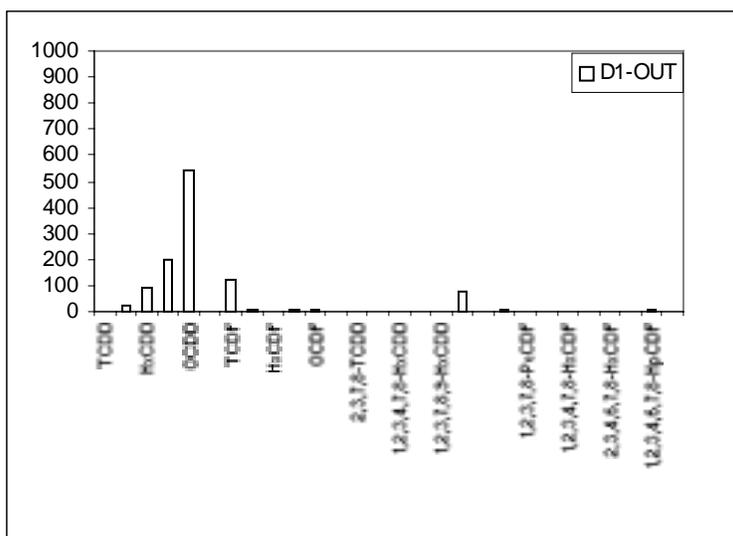
Composto	Concentração (pg/m ² .dia)											
	Região Urbana				Entorno Usina		Região Rural					
	D1	D2	D3	D4	D5	D9	D6	D7	D8	D10	D11	D12
TCDD	11	34	18	35	26	n.d	n.d	37	n.d	n.d	n.d	n.d
PeCDD	n.d	16	6	n.d	n.d	n.d	n.d	36	n.d	n.d	n.d	n.d
HxCDD	n.d	6	7	n.d	n.d	n.d	n.d	11	n.d	n.d	n.d	n.d
HpCDD	38	10	23	18	15	37	<7	26	n.d	8	8	n.d
OCDD	480	22	239	49	98	200	110	81	58	135	119	31
Soma TCDD-OCDD	529	88	294	103	139	237	110	190	58	144	127	31
TCDF	64	76	38	70	50	41	n.d	59	41	120	80	n.d
PeCDF	29	28	n.d	n.d	n.d	20	n.d	30	17	n.d	n.d	n.d
HxCDF	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	4	n.d	n.d	n.d	n.d
HpCDF	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	3	n.d	3	n.d	n.d	9	6
OCDF	<15	<15	<7	<13	<15	12	11	<16	<16	<13	<11	11
Soma TCDF-OCDF	93	104	38	70	50	76	11	96	58	120	90	17
2,3,7,8-TCDD	<4	<5	<3	<21	<5	<4	<3	<4	<2	<1	<2	<8
1,2,3,7,8-PeCDD	<6	<9	1	<7	<18	<9	<5	<8	<9	<5	<1	<4
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<9	<6	<6	<17	<29	<4	<4	<4	<7	<2	<4	<25
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<13	<3	<3	<8	<27	<7	<3	<9	<1	<2	<1	<3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<5	<6	<2	<1	<13	<4	<3	<6	<3	<3	<1	<1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	17	4	7	12	4	12	3	10	<3	4	3	8
2,3,7,8-TCDF	7	5	3	4	1	14	<4	1	5	14	3	<6
1,2,3,7,8-PeCDF	<6	3	1	<19	<14	1	<3	1	<4	<5	<5	<14
2,3,4,7,8-PeCDF	<5	2	1	<13	<3	4	<3	1	2	<7	<7	<4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	<16	<6	<4	<16	<25	<12	<3	4	<19	<1	<7	<6
1,2,3,6,7,8-HxCDF	<11	<7	<5	<16	<28	<11	<4	<4	<18	<5	<6	<4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	<9	<5	<5	<7	<17	<5	<1	<28	<3	<2	<3	<4
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<9	<5	<5	>7	<17	<5	<1	<28	<3	<2	<3	<4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	<15	<5	3	<5	<11	3	<3	3	<3	<8	9	6
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<15	<8	<1	<5	<5	<1	<5	<6	<3	<5	<9	<4
I - TEQ (NATO-	1	2	2	1	0,3	3,6	0,2	1,3	1,7	1,6	0,5	0,2
LD 2,3,7,8-TCDD	4	3	3	21	5	4	3	4	2	0,4	2	8
mg poeira/m ² .dia	11	16	22	12	34	15	22	52	13	7	12	15
ngI-TEQ/kg poeira	122	105	91	49	7	235	7	25	125	216	43	12

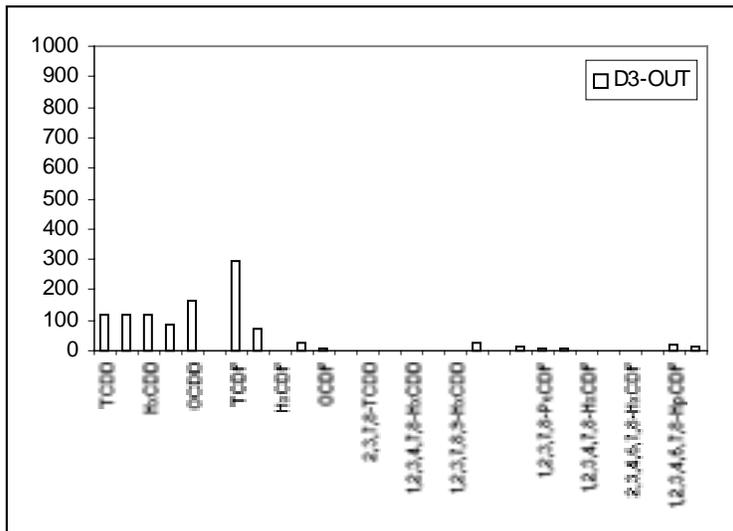
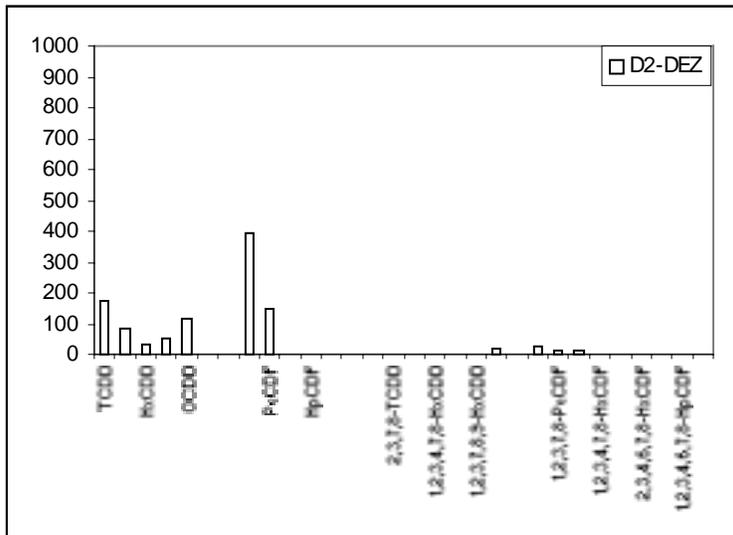
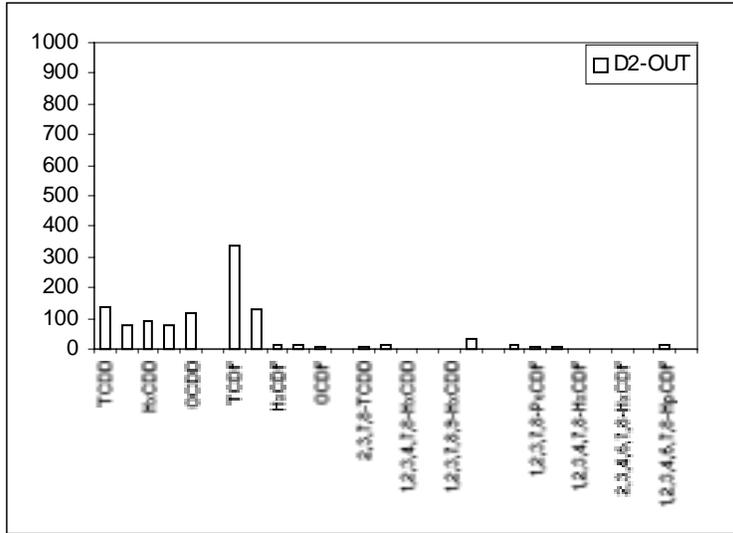
Em outubro, os níveis de dioxinas e furanos na deposição variaram de 1 a 17 pg/m².dia. Na área urbana e nas imediações da usina, os resultados foram em parte superiores aos encontrados na região rural (menores que 10 pg/m².dia). A concentração calculada na poeira depositada alcançou valores entre 20 e 770 ng I-TEQ/m².dia. Acrescenta-se que em várias espumas de poliuretano usadas para coleta foram visivelmente percebidas amostras de cinzas ("carvãozinho") depositadas.

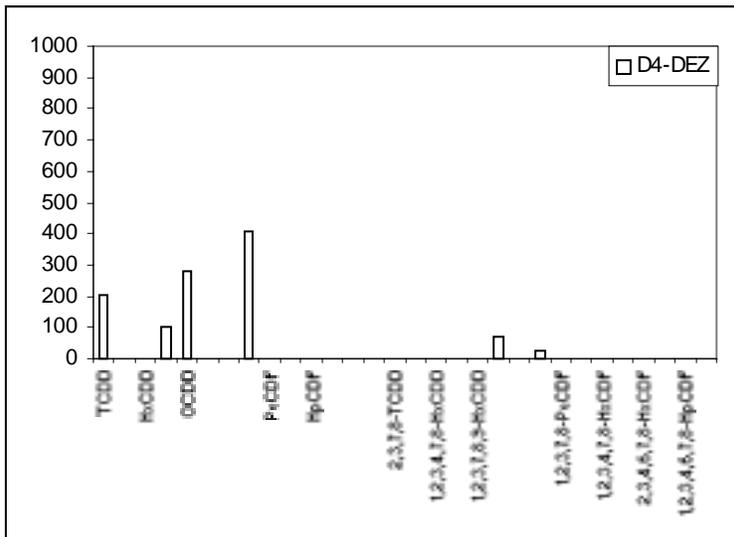
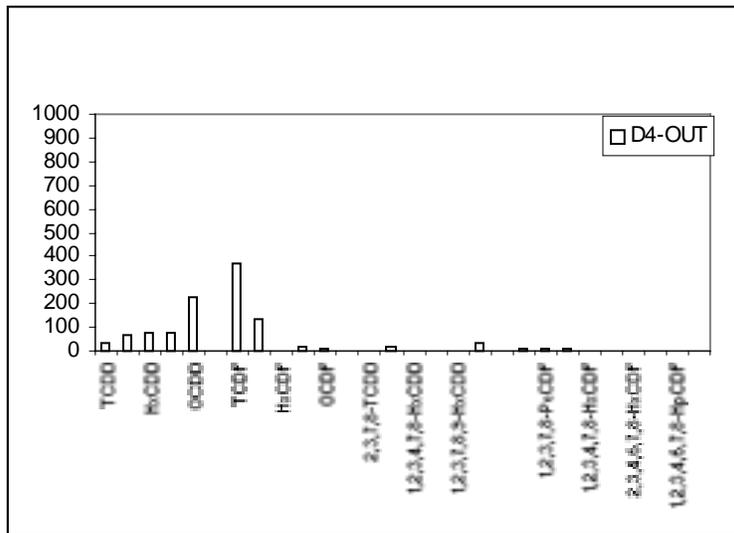
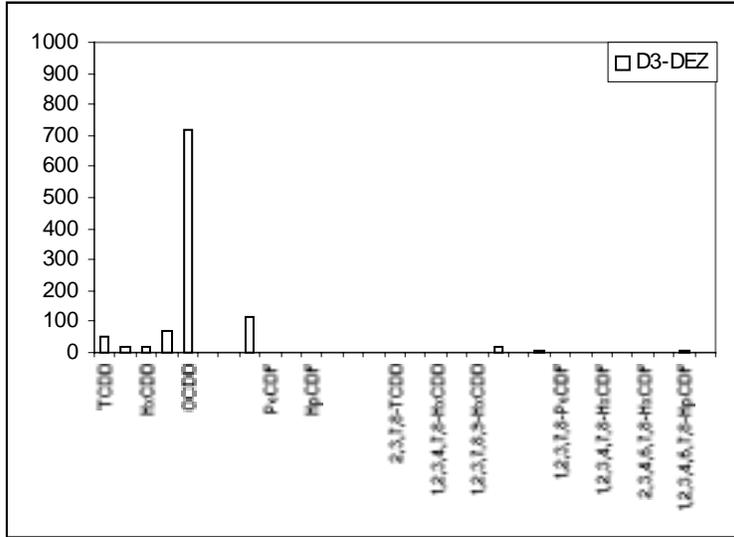
Em dezembro, as concentrações de PCDD/F foram claramente menores. A amostra coletada nas imediações da usina, onde durante todo o ano se faz uso de bagaço de cana para geração de energia, apresentou a maior poluição, 3,6 pg/m².dia, os demais locais apresentaram concentrações inferiores a 2 pg/m².dia. As concentrações calculadas para a massa de poeira depositada ficaram entre 7 e 235 ng I-TEQ/kg de poeira, ou seja, menores

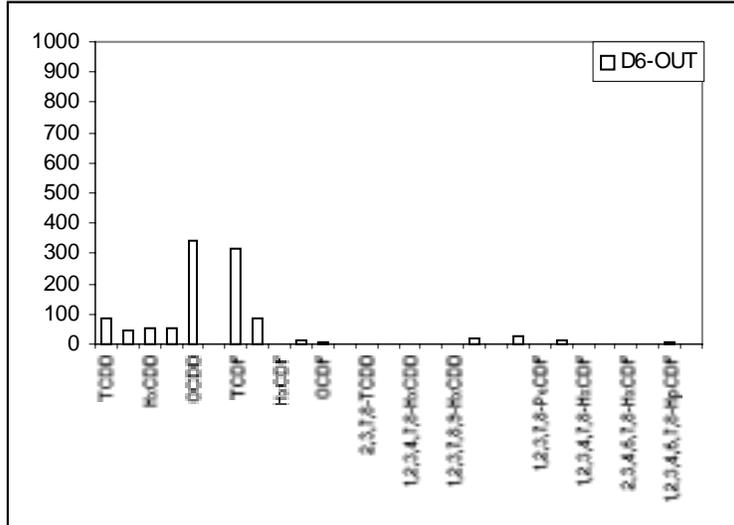
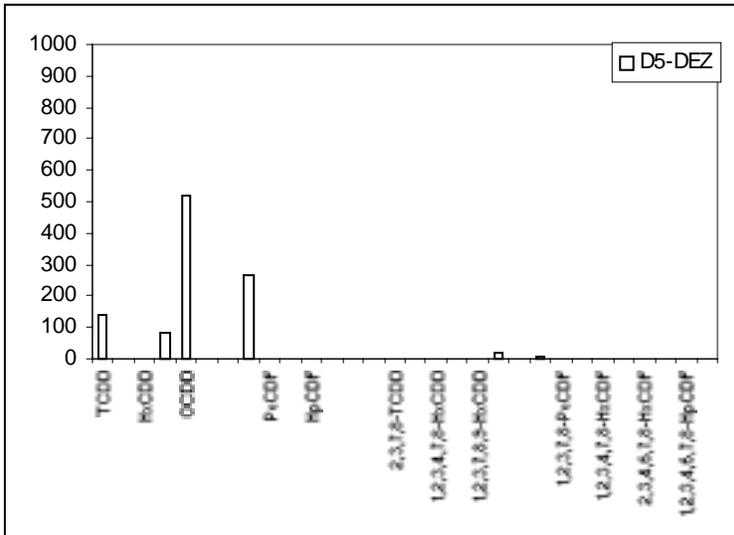
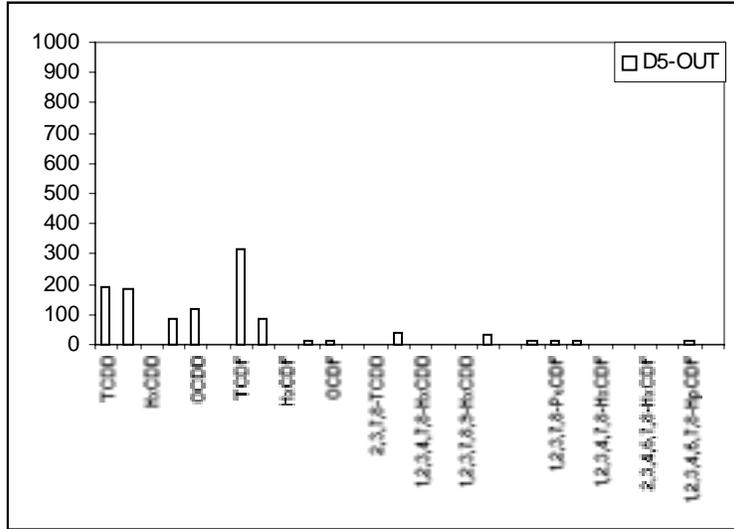
que os valores encontrados em outubro, de 20 a 770 ng I-TEQ/kg. Além disso, em dezembro foram coletadas, no geral, menores massas de poeira depositada.

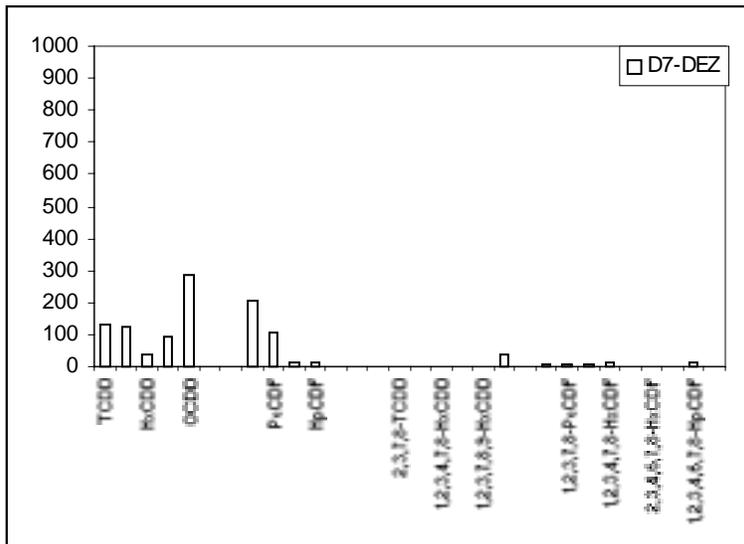
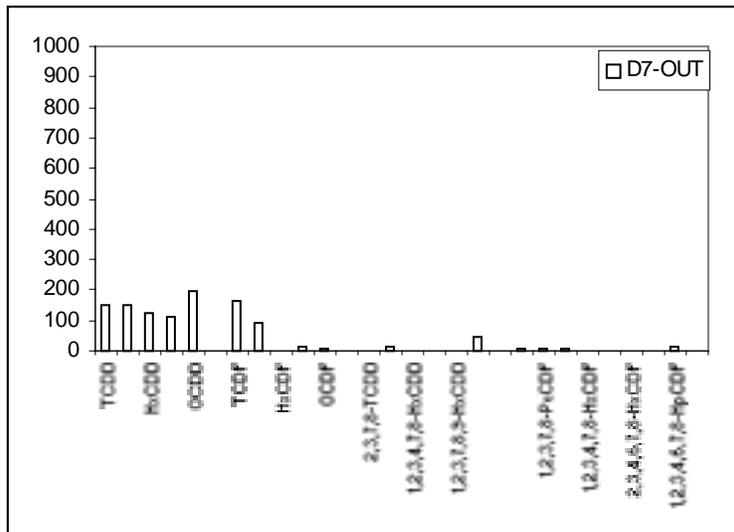
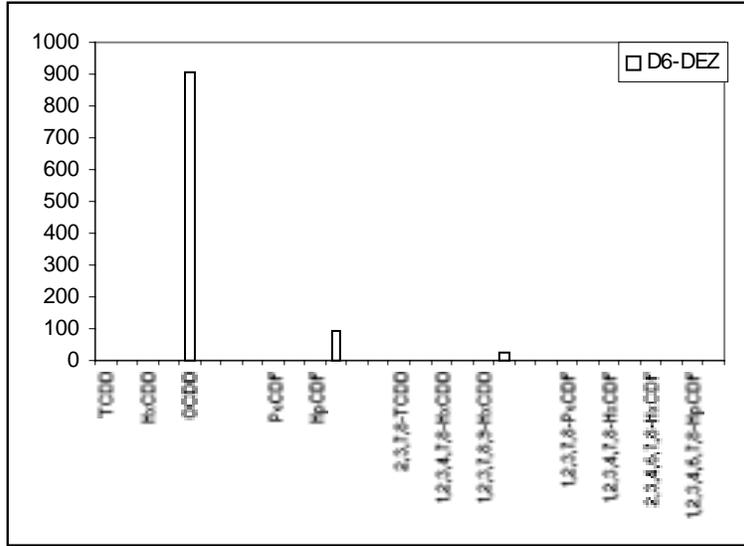
A seguir, são apresentados os perfis de distribuição das amostras de deposição coletadas em outubro e em dezembro de 1995, para comparação. Os dados correspondentes a cada ponto de amostragem de deposição foram normalizados para a construção dos perfis de distribuição apresentados na figura 6.3.

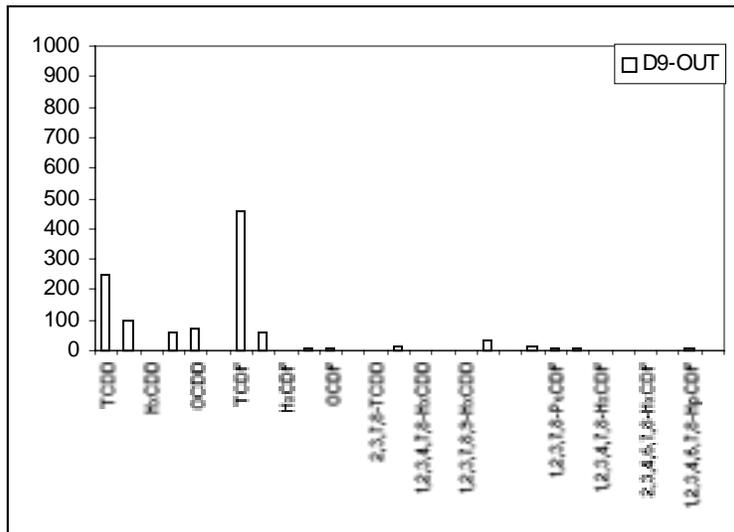
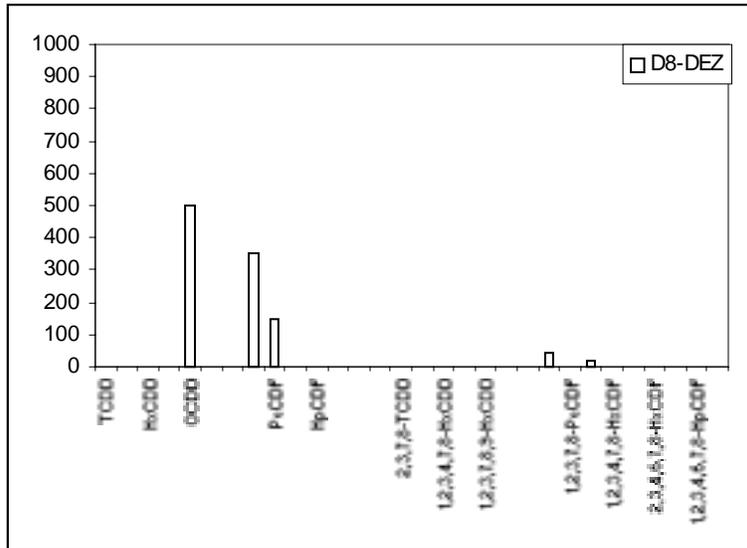
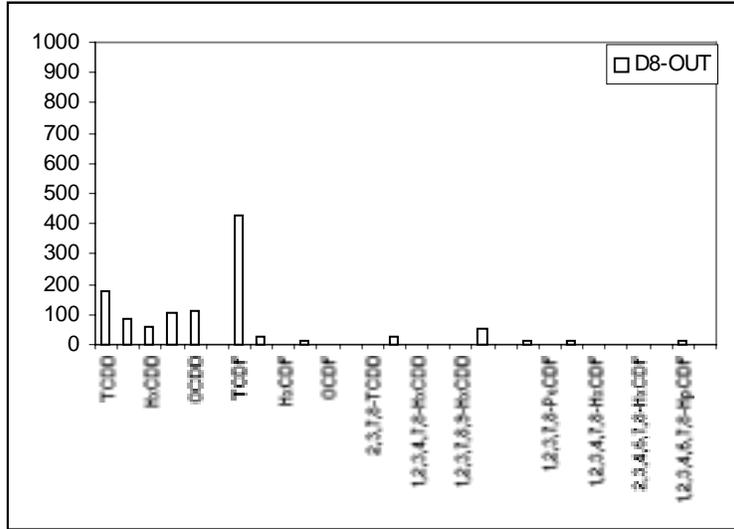


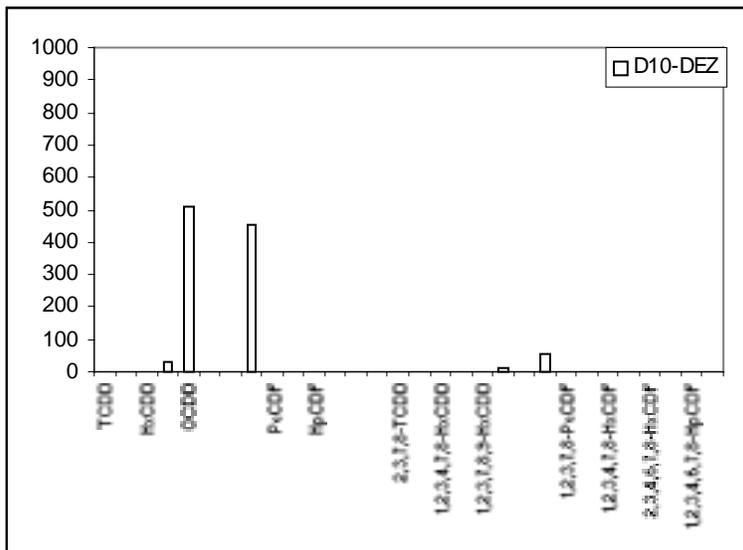
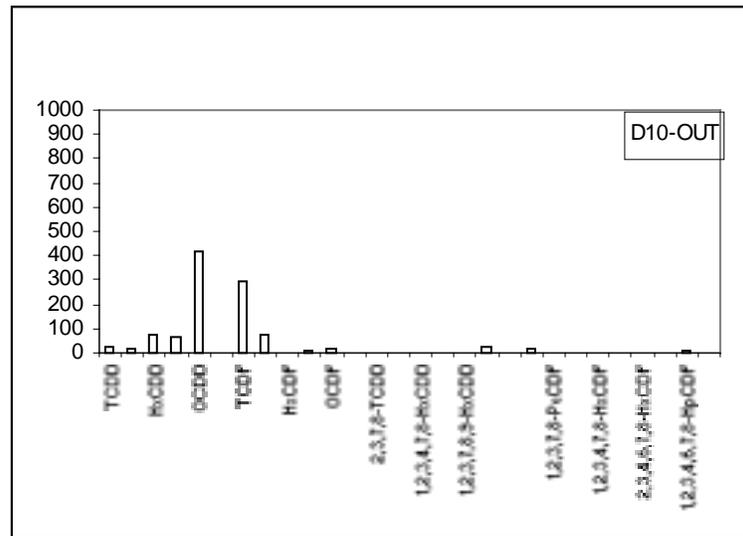
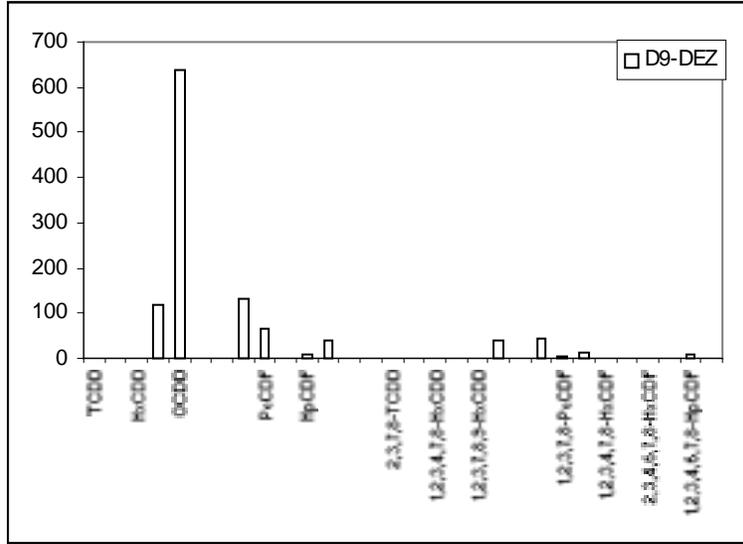


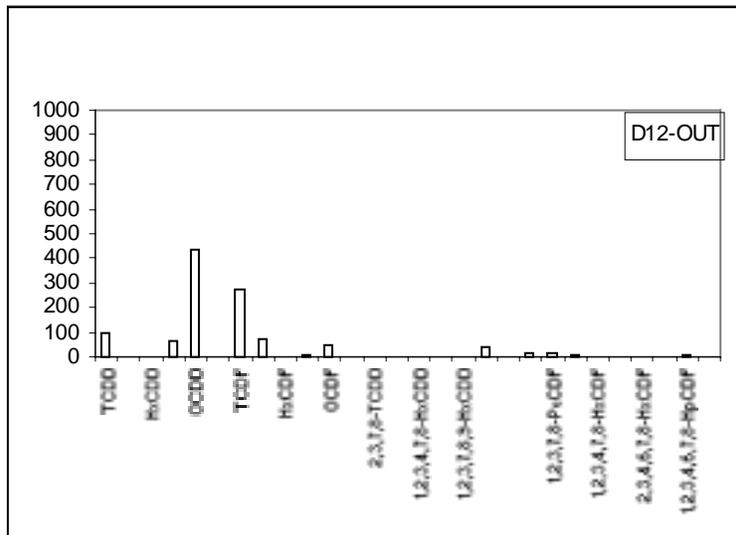
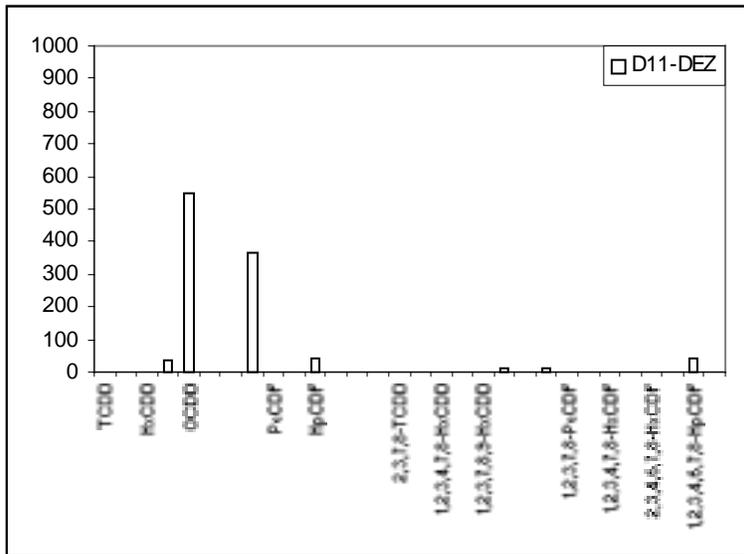
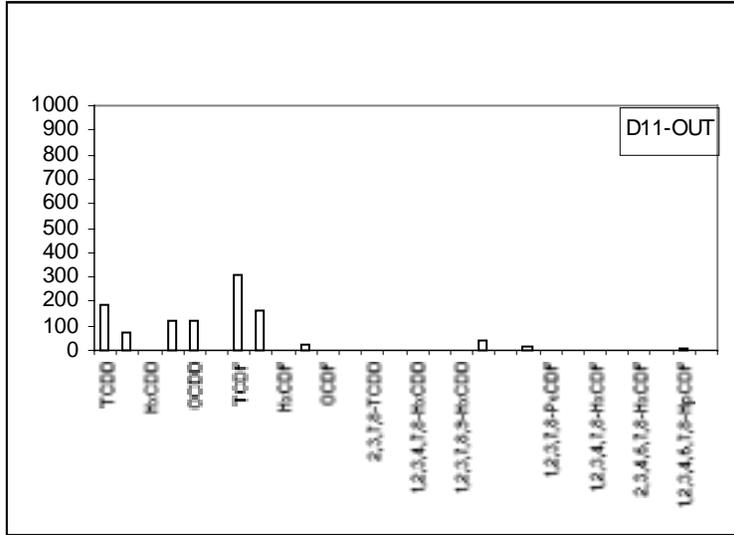












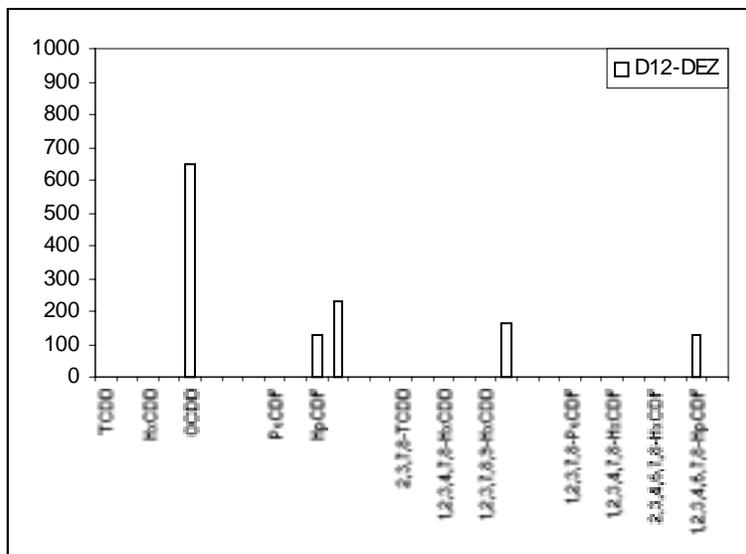


Figura 6.3: perfis de distribuição dos homólogos PCDD/F e modelos de distribuição dos congêneres 2,3,7,8-substituídos de amostras de deposição coletadas em Araraquara, em outubro e em dezembro de 1995.

Quando se observam os perfis de distribuição dos homólogos, referentes aos diversos locais de amostragem, não se notam muitos pontos em comum, que permitam identificar uma dada fonte de emissão.

A tabela 6.12 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos em Araraquara, nos períodos de safra e de entressafra, e em Baden-Württemberg, Alemanha. Embora a técnica de coleta adotada em Araraquara tenha sido um pouco diferente, os resultados obtidos a partir de ambos os procedimentos podem ser comparados⁽¹⁰⁾.

Tabela 6.12: concentrações de PCDD/Fs em amostras de deposição em Araraquara e em Baden-Württemberg.

	Araraquara				Baden-Württemberg ⁽¹⁰⁾	
	safra		entressafra		Área rural	
	média	faixa	média	faixa	média	faixa
pg I-TEQ/m ² .dia	6	1-17	1	0,2-3,6	7	3-10
mg poeira/ m ² .dia	45	22-132	14	7-52	63	50-142
ngI-TEQ/kgpoeira	154	23-771	78	7-235	111	50-300

A poluição de superfície em outubro, época da safra, foi da ordem de grandeza de valores encontrados em uma região rural em Baden-Württemberg, enquanto em dezembro, entressafra, a poluição de superfície foi bem inferior. No total, a quantidade de poeira depositada em Araraquara foi menor.

6.3.2. PCB

Os dados de poluição da deposição por PCBs, em Araraquara, nos meses de outubro e dezembro, são apresentados nas tabelas 6.13 e 6.14, respectivamente.

Tabela 6.13: concentrações 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-CB	337	386	454	1452	309	575	155	199	506	844	362	313
Tetra-CB	1068	1205	1283	5247	1005	2108	571	915	875	3802	1191	1293
Penta-CB	1145	1920	1050	6597	864	2241	645	917	705	4899	1512	1589
Hexa-CB	784	727	659	2983	156	1529	471	756	418	2505	943	1251
Hepta-CB	130	138	372	408	n.d	247	102	139	84	406	144	231
Octa-CB	4	4	n.d	10	n.d	6	2	3	1	7	4	6
Deca-CB	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Total	9778	4379	3818	16697	2334	6706	1946	2929	2590	12463	4156	4682
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-138	144	158	107	539	127	282	85	189	73	392	166	307
PCB-153	199	162	142	557	198	302	96	146	86	564	188	306
PCB-180	20	19	21	65	24	39	12	21	12	53	21	38
Soma	971	1089	989	4352	1017	2118	541	828	657	3334	1152	1546

Tabela 6.14: concentrações de PCBs em amostras de deposição coletadas na região de Araraquara, em dezembro de 1995.

Composto	Concentração (ng/m ² .dia)											
	Dep1	Dep2	Dep3	Dep4	Dep5	Dep6	Dep7	Dep8	Dep9	Dep10	Dep11	Dep12
Tri-CB	260	287	222	442	116	210	78	217	494	296	124	202
Tetra-CB	621	1290	437	1148	260	953	252	732	1370	1037	313	314
Penta-CB	805	1897	456	1440	313	962	335	813	1214	1157	395	278
Hexa-CB	413	627	234	642	191	356	170	476	808	847	187	178
Hepta-CB	63	77	33	94	26	38	28	73	128	92	31	29
Octa-CB	2	2	1	3	1	1	1	3	5	3	1	1
Deca-CB	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Total	5867	4181	1382	3770	907	2520	865	2315	4020	3434	1052	1001
PCB-28	40	53	37	70	18	32	11	37	101	63	21	30
PCB-52	235	310	133	301	89	254	96	284	491	380	114	125
PCB-101	221	455	115	369	87	266	82	219	326	344	97	78
PCB-138	64	115	34	139	30	62	27	79	125	142	33	27
PCB-153	92	148	45	147	38	74	38	95	194	188	35	36
PCB-180	12	13	6	16	1	6	5	14	24	17	6	6
Soma	665	1095	370	1043	262	693	259	728	1261	1133	307	302

Para uma melhor visualização, a tabela 6.15 apresenta um resumo dos dados de PCBs das amostras de deposição coletadas em Araraquara nos meses de outubro e dezembro de 1995.

Tabela 6.15: concentrações de PCBs em amostras de deposição coletadas em outubro de 1995, na região de Araraquara.

	Outubro (safra)			Dezembro (entressafra)		
	média	mediana	faixa	média	mediana	faixa
Taxa de deposição de PCB (µg/m².dia)						
Total	6,0	4,3	2-17	2,6	2,4	1-6
Soma	1,5	1,1	0,5-4,4	0,7	0,7	0,3-1,3
Concentração calculada (mg/kg poeira)						
Total	195	114	18-764	208	172	17-554
Soma	47	29	7-199	53	54	5-154
Taxa de deposição poeira (mg/m².dia)	53	36	20-132	19	15	7-34

As concentrações de PCBs calculadas na poeira foram semelhantes em ambos os períodos.

6.3.3. PAH

Os dados de poluição da deposição por PAHs, nos meses de outubro e dezembro de 1995 são apresentados nas tabelas 6.16 e 6.17, respectivamente.

Tabela 6.16: concentrações de PAHs em amostras de deposição coletadas em outubro de 1995 (safra), na região de Araraquara.

Composto	Concentração (ng/m ² .dia)											
	Dep1	Dep2	Dep3	Dep4	Dep5	Dep6	Dep7	Dep8	Dep9	Dep10	Dep11	Dep12
Naftaleno	3088	4799	422	2390	12330	429	1126	1115	2361	3411	1622	14560
Acenafteno	12	n.d	7	14	14	2	10	14	14	14	14	14
Fluoreno	222	198	255	255	656	2	89	127	254	254	131	601
Fenantreno	2793	5516	6	2878	9445	1535	1774	663	3645	2872	1593	10874
Antraceno	1281	n.d	272	27	1574	194	17	21	105	420	216	2883
Fluoranteno	1331	3171	12	1199	5667	150	832	763	1717	1526	590	6968
Pireno	1076	2921	16	941	5509	150	646	247	1235	1235	509	6796
Benzo(a)antraceno	18	n.d	12	24	442	4	17	21	21	21	22	240
Criseno	261	496	8	340	622	28	122	300	300	300	154	832
Benzo(b)fluoranteno	141	264	10	194	504	31	131	81	161	81	83	519
Benzo(k)fluoranteno	74	131	2	91	252	12	48	34	154	68	35	294
Benzo(a)pireno	119	506	6	12	717	2	203	228	183	183	188	865
Dibenzo(a,h)antraceno	13	n.d	9	18	17	3	13	15	15	15	15	15
Benzo(g,h,i)perileno	250	721	25	510	933	8	183	191	382	382	197	1622
Indeno(1,2,3 cd)pireno	131	566	34	68	700	12	261	150	300	150	62	721
Soma EPA*	10766	19290	949	8798	39349	2530	5415	3899	10796	10880	5318	47774

* sem acenaftileno

Tabela 6.17: concentrações de PAHs em amostras de deposição coletadas em dezembro de 1995 (entressafra), na região de Araraquara.

Composto	Concentração (ng/m ² .dia)											
	Dep1	Dep2	Dep3	Dep4	Dep5	Dep6	Dep7	Dep8	Dep9	Dep10	Dep11	Dep12
Naftaleno	313	182	245	252	320	137	229	183	229	194	252	337
Acenafteno	48	24	21	21	21	21	21	21	21	11	11	n.d
Fluoreno	94	71	59	142	41	41	142	41	81	30	30	n.d
Fenantreno	985	698	822	933	484	269	1525	359	610	188	341	267
Antraceno	402	402	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	Nd	n.d
Fluoranteno	223	223	159	196	163	65	686	131	131	33	98	152
Pireno	96	96	61	125	62	125	416	42	42	42	42	n.d
Benzo(a)antraceno	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Criseno	227	113	94	144	96	n.d	96	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Benzo(b)fluoranteno	n.d	n.d	n.d	26	n.d	n.d	n.d	52	n.d	n.d	n.d	n.d
Benzo(k)fluoranteno	28	14	6	6	13	25	20	n.d	13	n.d	n.d	13
Benzo(a)pireno	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Dibenzo(a,h)antraceno	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Benzo(g,h,i)perileno	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Indeno(1,2,3 cd)pireno	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Soma EPA*	2415	1823	1468	1846	1201	684	3136	828	1126	498	773	769

* sem acenaftileno

A tabela 6.18 apresenta um resumo dos dados de PAHs das amostras de deposição coletadas em Araraquara nos meses de outubro e dezembro de 1995.

Tabela 6.18: concentrações de PAHs em amostras de deposição coletadas em dezembro de 1995, na região de Araraquara.

	Outubro (safra)			Dezembro (entressafra)		
	média	mediana	faixa	média	mediana	faixa
Taxa de deposição de PAHs ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{dia}$)						
Soma EPA	13,8	9,8	1-48	1,4	1,2	0,5-3
Concentração calculada (mg/kg poeira)						
Soma EPA	216	155	31-402	84	65	31-
Taxa de deposição poeira ($\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{dia}$)	53	36	20-132	19	15	7-34

Observou-se, sobretudo no caso dos PAHs, que a poeira coletada no período da safra estava claramente mais contaminada.

Em se tratando do teor calculado na poeira, é importante considerar que o sistema de amostragem utilizado permite a incorporação de uma determinada quantidade de poluentes por amostragem passiva, sendo assim, os teores calculados de PCBs e PAHs na poeira são mais elevados.

6.4. Amostras de cinzas

Além das amostras de deposição, também foram coletados 3 tipos diferentes de amostras de cinzas: as cinzas de folhas de cana-de-açúcar, no campo, imediatamente após uma queimada, cinzas da queima de bagaço de cana, de acordo com processo praticado nas usinas para geração de energia (esta amostra, proveniente da operação de lavagem da corrente de gás, foi coletada em um "container") e amostras de "carvãozinho" depositadas em uma folha de papel alumínio de 1 m^2 de área.

6.4.1. PCDD/F

As concentrações medidas de PCDD/F são apresentadas na tabela 6.19.

Tabela 6.19: concentrações de PCDD/Fs em amostras de cinzas de palha de cana-de-açúcar.

Composto	Concentração (ng/kg)		
	Cinzas do Bagaço	Cinzas da queimada 1	"Carvãozinho"
TCDD	104	3	n.d
PeCDD	54	n.d	n.d
HxCDD	14	1	n.d
HpCDD	5	3	n.d
OCDD	4	12	340
Soma TCDD-OCDD	181	18	340
TCDF	414	7	194
PeCDF	127	n.d	n.d
HxCDF	16	1	n.d
HpCDF	2	n.d	n.d
OCDF	0,1	0	n.d
Soma TCDF-OCDF	559	8	194
2,3,7,8-TCDD	1,6	<1,09	n.d
1,2,3,7,8-PeCDD	5,7	<1,13	n.d
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,4	<0,51	n.d
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,6	<0,51	n.d
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,3	<0,51	n.d
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3	1,6	n.d
2,3,7,8-TCDF	24,1	0,8	20
1,2,3,7,8-PeCDF	9,9	<0,88	n.d
2,3,4,7,8-PeCDF	9	<0,8	n.d
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,9	0,3	n.d
1,2,3,6,7,8-HxCDF	3,4	0,3	n.d
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,3	0,44	n.d
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0,2	0,44	n.d
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,1	0,62	n.d
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,1	0,62	n.d
I - TEQ (NATO-CCMS)	13	0,2	2,3

As cinzas do bagaço, com teor de PCDD/F de 13 ng I-TEQ/kg, apresentaram concentrações inferiores às detectadas em amostras de cinzas de madeiras coletadas em fornos de queima de pequeno porte, na faixa de 4 a 1747 ng I-TEQ/kg, mediana 88 ng I-TEQ/kg (apud 1). Em amostras de cinzas de atividade vulcânica, foram encontradas concentrações de 5,3 ng I-TEQ/kg (apud 1). No caso de madeiras virgens, foram detectadas concentrações de 1,5 a 4 ng I-TEQ/kg. As concentrações de furanos predominam, conforme característica de processos de queima. O perfil de concentração dos homólogos decresce dos homólogos tetra-substituídos para os octa-substituídos, tanto para dioxinas quanto para furanos, no caso das cinzas de bagaço. A amostra de cinzas da queimada, coletada no campo, apresenta teores desprezíveis de PCDD/F. Para análise do carvãozinho havia apenas 1 g de amostra, desta forma, o limite de detecção ficou bastante prejudicado. Assim, a concentração real de PCDD/F deve ser superior ao valor detectado de 2,3 ng I-TEQ/kg (entretanto, mesmo considerando-se os congêneres 2,3,7,8-substituídos, com limite igual a três vezes o ruído, obteve-se, no máximo, 75 ng I-TEQ/kg).

6.4.2. PCB

As concentrações de PCBs, medidas em amostras de cinzas coletadas em Araraquara, são apresentadas na tabela 6.20.

Tabela 6.20: concentrações de PCBs em amostras de cinzas coletadas em Araraquara.

Composto	Concentração (µg/kg)		
	Cinzas do Bagaço	Cinzas da queimada 1	"Carvãozinho"
Tri-CB	3,5	22,5	288,7
Tetra-CB	1,6	33,2	360,4
Penta-CB	7,4	18,1	494,0
Hexa-CB	0,4	7,3	527,3
Hepta-CB	0,1	0,7	8,4
Octa-CB	0,02	0,12	n.d
Deca-CB	n.d	n.d	n.d
Total	13,0	82,0	1678,9
PCB-28	0,6	3,8	96,3
PCB-52	0,5	13,3	91,3
PCB-101	2,1	4,2	127,1
PCB-138	0,1	0,8	72,1
PCB-153	0,1	1,1	128,9
PCB-180	0,03	0,2	n.d
Soma	3,4	23,4	515,7

No caso dos PCBs, as concentrações no carvãozinho foram bastante elevadas, com o total de 1678,9 µg/kg. Os teores de PCBs nas cinzas das queimadas (total de 82,0 µg/kg) foram superiores aos encontrados nas cinzas do bagaço (total igual a 13,0 µg/kg), porém bem inferiores aos detectados na amostra de "carvãozinho".

6.4.3. PAH

Na tabela 6.21, são apresentados os dados correspondentes às determinações de PAHs nas amostras de cinzas.

Tabela 6.21: concentrações de PAHs em amostras de cinzas de palha de cana-de-açúcar.

	Concentração (mg/kg)		
	Cinzas do bagaço	Cinzas da queimada 1	"Carvãozinho"
Soma EPA	40	2	62

A concentração dos PAHs nas cinzas do bagaço, soma EPA igual a 40 mg/kg, foi bastante elevada se comparada com o valor de referência para solo de 1 mg/kg (apud 1), sendo da ordem de grandeza do teor encontrado no "carvãozinho".

Em comparação com as concentrações calculadas nas amostras de deposição, as amostras de cinzas apresentaram pouca contaminação. É importante salientar que na deposição, em razão da técnica de amostragem (amostragem passiva), há uma contribuição da contaminação do ar. No caso do PCDD/F, a poeira depositada, com 154 ng I-TEQ/kg em outubro e 78 ng I-TEQ/kg em novembro, apresentou concentrações bem mais elevadas do que qualquer das amostras de cinzas. Uma vez que os poluentes orgânicos ficam adsorvidos sobretudo nas partículas, é de grande significado a maior superfície e o menor diâmetro das partículas de deposição em comparação com as partículas de cinzas. Em razão do tamanho das partículas, a área total correspondente às amostras de cinzas é menor, resultando uma menor contaminação por quilograma de amostra.

6.5. Amostras de solo e folhas

Uma vez que em zonas de clima temperado observa-se um enriquecimento dos poluentes nas folhas e uma acumulação nas camadas superiores do solo⁽¹⁰⁾, foram coletadas amostras de solo e folhas em 3 regiões de matas nas proximidades de Araraquara. Foram escolhidos dois pontos de coleta nas proximidades de usinas de cana-de-açúcar e o terceiro ponto foi selecionado como ponto "branco" (Clube Náutico). Entretanto, deve-se considerar que nesta região não existe de fato um ponto zero, pois em todo o entorno ocorrem queimadas de palha de cana, de modo que os poluentes se espalham em todas as direções através do ar. O solo pode se comportar como sorvedouro de poluentes, que nele se depositam ao longo dos anos, correspondendo a isto uma maior concentração dos poluentes pesquisados.

6.5.1. PCDD/F

As concentrações de PCDD/Fs detectadas nas amostras coletadas em Araraquara são apresentados na tabela 6.22.

Tabela 6.22: concentrações de PCDD/Fs em amostras de solo e folhas coletadas em outubro de 1995 em Araraquara, em matas próximas ao Clube Náutico, à Usina Tamoio e à Usina Santa Cruz.

Composto	Concentração (ng/kg)					
	Clube Náutico		Usina Tamoio		Usina Sta Cruz	
	folhas	Solo	folhas	solo	folhas	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	n.d.	n.d.	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

Para PCDD/F, não se observou acumulação de poluentes nas camadas superiores do solo, coincidindo com o que ocorre em outras regiões tropicais⁽¹⁰⁾. As amostras de folhas apresentaram concentrações maiores do que as encontradas no solo. As concentrações foram inferiores às detectadas em amostras coletadas na Alemanha, nas folhas, 7 a 56 ng I-TEQ/kg, e nas camadas superiores do solo, 1,4 a 14 ng I-TEQ/kg. As amostras coletadas no Clube Náutico, considerado como ponto zero, apresentaram concentrações menores de PCDD/F, tanto para folhas quanto para solo, que as amostras coletadas nas imediações das usinas. No ponto "branco", em ambas as camadas, solo e folhas, observou-se um perfil de deposição, com predominância das octadioxinas. Nos outros dois locais, detectou-se nas folhas um perfil típico de ar, em que dominam as concentrações de furanos, o que é característico de folhas e de solos de florestas de regiões de climas temperados.

Ao mesmo tempo, foi coletada uma amostra de solo diretamente em um campo de cana, imediatamente após a queimada. Esta amostra continha ainda pedaços de cinzas. A concentração de PCDD/F foi muito baixa, 0,03 ng I-TEQ/kg, principalmente HpCDD e OCDD, não se tendo detectado TCDF. Assim, não se observou nenhuma contribuição direta da queimada para a contaminação dessa amostra de solo, em que pese ter sido coletada apenas uma amostra.

A amostra de folhas coletada nas proximidades da Usina Santa Cruz sobressai pelos elevados teores de dioxinas de graus mais baixos de cloração, em relação aos outros graus de cloração, assim como na amostra de cinzas do bagaço coletada nesta usina e também na amostra de deposição coletada em outubro no ponto 9, nas proximidades desta mesma usina.

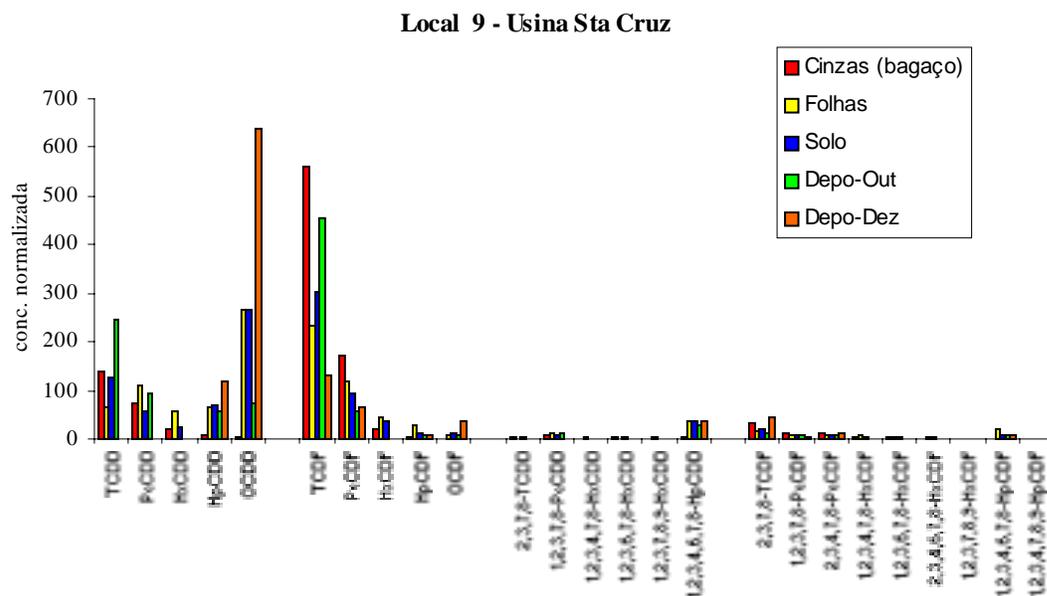


Figura 6.4: Perfis de distribuição dos homólogos PCDD/Fs e modelos de distribuição dos congêneres 2,3,7,8-substituídos das amostras de cinzas, folhas, solo e das amostras de deposição coletadas nas proximidades da Usina Sta Cruz.

6.5.2. PCB

As análises de PCB de amostras de solo e de folhas coletadas em Araraquara, em 1995, apresentaram os resultados expressos na tabela 6.23.

Tabela 6.23: concentrações de PCBs em amostras de solo e folhas coletadas em outubro de 1995 em Araraquara, em matas próximas ao Clube Náutico, à Usina Tamoio e à Usina Santa Cruz.

Composto	Concentração (µg/kg)					
	Clube Náutico		Usina Tamoio		Usina Sta Cruz	
	Folhas	Solo	Folhas	Solo	Folhas	Solo
Tri-CB	1,8	1,3	6,3	0,3	5,2	3,5
Tetra-CB	1,6	0,8	8,7	0,8	9,5	3,1
Penta-CB	4,8	0,9	24,3	1,5	6,4	2,1
Hexa-CB	2,8	0,4	9,2	0,5	3,3	1,5
Hepta-CB	1,1	0,1	3,8	0,1	0,6	0,2
Octa-CB	n.d	0,01	n.d	0,03	0,12	0,02
Deca-CB	n.d	n.d	n.d	0,004	0,01	n.d
Total	12,1	3,5	52,3	3,3	25,1	10,5
PCB-28	0,3	0,2	1,3	0,1	1,3	0,9
PCB-52	0,7	0,4	4,6	0,3	1,5	0,6
PCB-101	0,3	0,2	4,1	0,2	1,0	0,4
PCB-138	1,0	0,1	2,3	0,2	0,9	0,4
PCB-153	0,7	0,1	2,4	0,1	0,8	0,4
PCB-180	0,2	0,03	0,3	0,04	0,2	0,1
Soma	3,2	1,0	15,0	0,8	5,7	2,7

O teor de PCB na amostra coletada no Clube Náutico foi menor do que nas outras amostras.

6.5.3. PAH

Os teores de PAHs medidos nas amostras de solo e folhas coletadas em 1995, em Araraquara, são apresentados na tabela 6.24.

Tabela 6.24: concentrações de PAHs em amostras de solo e folhas coletadas em matas na região de Araraquara, em outubro de 1995.

Composto	Concentração (µg/kg)					
	Usina Sta Cruz		Clube Náutico		Usina Tamoio	
	Folha	Solo	Folha	Solo	Folha	Solo
Naftaleno	714	560	90	24	63	185
Acenafteno	<0,5	<0,5	<0,5	1	<0,5	<0,5
Fluoreno	27	8	9	<0,5	5	<0,5
Fenantreno	442	606	83	19	55	161
Antraceno	62	16	78	2	19	10
Fluoranteno	365	112	42	10	37	104
Pireno	281	143	53	7	30	62
Benzo(a)antraceno	30	21	11	1	2	7
Criseno	119	75	35	2	8	17
Benzo(b)fluoranteno	53	59	8	2	4	13
Benzo(k)fluoranteno	23	19	4	2	1	5
Benzo(a)pireno	29	21	8	1	2	7

Dibenzo(a,h)antraceno	<0,5	2	1	<0,5	<0,5	<0,5
Benzo(g,h,i)perileno	34	42	12	3	<0,5	13
Indeno(1,2,3 cd)pireno	26	32	10	2	<0,5	10
Soma EPA*	2206	1717	445	76	226	593

Os teores de PAHs foram, com exceção dos valores encontrados nas proximidades da Usina Santa Cruz, menores que o valores de referência encontrado em amostras de solo em Baden-Württemberg, Alemanha⁽¹⁰⁾. Na Usina Santa Cruz, ficou evidente a influência da contínua queima de bagaço para geração de energia. O local de amostragem escolhido estava a cerca de 500 m de distância da chaminé. Na deposição de outubro, foram medidos neste local os maiores teores de PAHs, 120 mg (soma EPA)/kg. A contaminação das cinzas do bagaço (40000 µg/kg) está relacionada com a elevada concentração de PAHs no solo e na amostra de deposição coletada neste local.

7. CONCLUSÕES - ARARAQUARA

Nas tabelas 7.1, 7.2 e 7.3, são apresentados os dados 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 7.1: Dados comparativos de dioxinas e furanos em amostras de ar, deposição, solo e folhas, coletadas em várias regiões do Brasil e da Alemanha.

Ar	Brasil			Alemanha ⁸		
	Araraquara	São Paulo	Cubatão	região rural	região urbana	
(fg I-TEQ/m ³)	Queimada (pluma de fumaça)	Ambiente (atmosfera urbana)	Ambiente (atmosfera urbana)	Ambiente (Pq Est. da Serra do Mar e região industrial)	Ambiente	Ambiente
	42-267	16 -215	86 - 169	38-48	14 - 27	21 - 217
Deposição (pg I-TEQ/m ² . dia)	Araraquara (região urbana e rural)	São Paulo (Pq Ibirapuera, região urbana e industrial)	Cubatão (região urbana, industrial e Pq Est. da Serra do Mar)	região rural	região urbana	
	1-17	32 - 87	8 - 72	5 -7	8 - 84	
Solo (ng I-TEQ/kg)	Rio de Janeiro ¹⁰ região turística*	São Paulo Ara. Cub	Amazonas ¹⁰	Alemanha ¹⁰		
	0,03-1,8	0,1-1,2 2 - 583	0,02 - 1,12	5		
Folhas (ng I-TEQ/kg)	0,4-2,6	0,9 - 2,2 8 - 70	0,009 - 0,751	15-53		

* Itaipuaçu/ Serra de Mauá/ Saquarema

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

	Araraquara		São Paulo	Cubatão
Ar (ng/m ³)	Queimada (pluma de fumaça)	Ambiente (atmosfera urbana)	Ambiente (atmosfera urbana)	Ambiente (Pq Est. da Serra do Mar e região industrial)
	23-274	4 - 12	5-6	17-23
Deposição (µg/m ² .dia)	Araraquara (região urbana e rural)		São Paulo (Pq Ibirapuera, região urbana e industrial)	Cubatão (região urbana, industrial e Pq Est. da Serra do Mar)
	1 - 17		1 - 24	3-12
Solo (µg/kg)	Araraquara		Rio de Janeiro ¹⁰	Amazonas ¹⁰
	Araraquara	Cubatão	Região turística*	
	3-10	9,4 - 289,5	9,9 - 58,2	0,6 - 1,0
Folhas (µg/kg)	São Paulo	Cubatão	Região turística*	Amazonas ¹¹
	25	17,7 - 62,1	3,02 - 21,1	2,2 - 6,6

* Itaipuaçu/ Serra de Mauá/ Saraquarema

Na tabela 7.3, são apresentados os resultados das análises de PAHs, correspondentes às amostras coletadas em Araraquara, São Paulo e Cubatão.

Tabela 7.3: dados comparativos de PAHs de amostras de ar, deposição, solo e folhas, coletadas em Araraquara, São Paulo e Cubatão.

Ar	Araraquara		São Paulo	Cubatão
	Queimada (pluma de fumaça)	Ambiente (atmosfera urbana)	Ambiente (atmosfera urbana)	Ambiente (Pq Est. da Serra do Mar e região industrial)
(ng/m ³)	413-1794	9 - 110	38-137	33-167
Deposição (µg/m ² .dia)	Araraquara (região urbana e rural)		São Paulo (Pq Ibirapuera, região urbana e industrial)	Cubatão (região urbana, industrial e Pq Est. da Serra do Mar)
	0,5 - 48		9,9 - 26,9	0,8 - 76,6
Solo (µg/kg)	Araraquara			
	76-1717			
Folhas (µg/kg)	226 - 2206			

Em Araraquara, foram observados teores aumentados de PCDD/Fs, PCBs e, sobretudo, de PAHs nas amostras coletadas na pluma de fumaça das queimadas, em comparação com os valores encontrados na atmosfera urbana. Nas análises da atmosfera urbana de Araraquara, apenas uma das amostras revelou concentrações dos poluentes pesquisados tais que fazem supor a influência das queimadas de cana na qualidade do ar da cidade. As concentrações de dioxinas e furanos detectadas em Araraquara encontraram-se na mesma faixa de valores encontrados em regiões urbanas da Alemanha.

É importante considerar que dioxinas e furanos são termodinamicamente muito estáveis, sendo 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 destes poluentes é indesejável.

As concentrações dos contaminantes analisados nas amostras de deposição foram, de maneira geral, baixas. Nos meses de safra, com queimadas, foram, no entanto, maiores em termos de PCDD/F e de PAH do que nos meses sem queimadas.

Nas amostras de solo de matas, não se observou, nem pelas concentrações, nem pelo perfil de distribuição, enriquecimento destes poluentes, da mesma forma que em outras áreas de florestas tropicais⁽¹⁰⁾.

Como fonte pontual, com um perfil de distribuição de PCDD/F típico, foi identificada uma usina de cana, na qual constantemente era queimado bagaço. As cinzas do bagaço, o solo e as amostras de deposição coletadas neste local apresentaram valores elevados e um perfil muito semelhante.

8. SÃO PAULO

8.1. Atmosfera urbana

Para avaliar a poluição de "background" na cidade de São Paulo, no que se refere a dioxinas, furanos, PCBs e PAHs, foram coletadas amostras de ar no Parque do Ibirapuera e no terreno de Estádio Municipal de Beisebol. O Parque do Ibirapuera foi escolhido como ponto "branco", pois nas imediações não há fontes industriais e as fontes veiculares ficam relativamente distantes do ponto de coleta de amostras, e nas proximidades do Estádio Municipal de Beisebol localizava-se o incinerador municipal.

8.1.1. PCDD/F

As Concentrações de PCDD/F das amostras coletadas em São Paulo são apresentadas na tabela 8.1.

Tabela 8.1: concentrações de PCDD/Fs em amostras de atmosfera urbana coletadas em São Paulo, em outubro de 1995, em fg/Nm³.

Composto	Concentração (fg/Nm ³)	
	Beisebol	Ibirapuera
TCDD	990	498
PeCDD	968	670
HxCDD	518	413
HpCDD	573	90
OCDD	1772	1003
Soma TCDD-OCDD	4821	2672
TCDF	3410	2399
PeCDF	1807	1800
HxCDF	1372	562
HpCDF	1301	115
OCDF	307	106
Soma TCDF-OCDF	8196	4982
2,3,7,8-TCDD	<10	24
1,2,3,7,8-PeCDD	89	<24
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<27	42
1,2,3,6,7,8-HxCDD	79	26
1,2,3,7,8,9-HxCDD	36	47
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	315	90
2,3,7,8-TCDF	85	75
1,2,3,7,8-PeCDF	82	94
2,3,4,7,8-PeCDF	59	38
1,2,3,4,7,8-HxCDF	225	82
1,2,3,6,7,8-HxCDF	103	72
2,3,4,6,7,8-HxCDF	226	10
1,2,3,7,8,9-HxCDF	35	<7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	719	115
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	68	<7
I - TEQ (NATO-CCMS)	169	86
LD 2,3,7,8-TCDD	10	24

Estes valores situaram-se na faixa superior de concentrações encontradas em Baden-Württemberg, Alemanha, conforme se observa na tabela 8.2.

Tabela 8.2: concentrações de PCDD/Fs em amostras de atmosfera urbana de grandes cidades de Baden-Württemberg, Alemanha.

PCDD/F (fg I-TEQ/Nm ³)		Faixa de concentração	média	mediana
Local	Nº de amostras			
Karlsruhe	n=12	26-217	97	64
Stuttgart	n=12	43-117	58	47
Pforzheim	n=6	21-102	53	53
Heilbronn	n=6	47-107	80	80

8.1.2. PCB

As concentrações de PCBs das amostras da atmosfera urbana de São Paulo são apresentadas na tabela 8.3.

Tabela 8.3: concentrações de PCBs em amostras da atmosfera urbana de São Paulo, coletadas em outubro de 1995.

Composto	Concentração (ng/Nm ³)	
	Beisebol	Ibirapuera
Tri-CB	1,27	1,32
Tetra-CB	2,04	1,71
Penta-CB	1,62	1,42
Hexa-CB	0,88	0,92
Hepta-CB	0,17	0,12
Octa-CB	0,01	0,005
Deca-CB	n.d	n.d
Total	5,98	5,50
PCB-28	0,33	0,32
PCB-52	0,69	0,63
PCB-101	0,45	0,38
PCB-138	0,13	0,17
PCB-153	0,19	0,19
PCB-180	0,03	0,02
Soma	1,81	1,72

Os teores de PCBs de ambas as amostras situaram-se na faixa de 6 ng/Nm³.

8.1.3. PAH

As concentrações de PAHs destas amostras são apresentadas na tabela 8.4.

Tabela 8.4: concentrações de PAHs, em ng/Nm³, em amostras da atmosfera urbana de São Paulo, coletadas em outubro de 1995.

composto	Ibirapuera	Beisebol
Naftaleno	14	16
Acenafteno	<0,5	<0,5
Fluoreno	2	11
Fenantreno	12	74
Antraceno	1	6
Fluoranteno	4	12
Pireno	2	12
Benzo(a)antraceno	<0,5	<0,5
Criseno	1	2
Benzo(b)fluoranteno	<0,5	1
Benzo(k)fluoranteno	<0,5	<0,5
Benzo(a)pireno	<0,5	2
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,5	<0,5
Benzo(g,h,i)perileno	1	2
Indeno(1,2,3 cd)pireno	<0,5	<0,5
Soma EPA*	38	136

Conforme esperado, no Ibirapuera detectou-se a menor concentração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

8.2. Amostras de deposição

Em São Paulo, as amostras de deposição foram coletadas em 5 locais, a saber:

Cerqueira César - área residencial

Capuava - região industrial

Parque D. Pedro - região central

Ibirapuera - ponto zero

O Parque do Ibirapuera foi escolhido como ponto "branco" pois nas suas proximidades não há indústrias e as vias de tráfego ficam relativamente distantes. A estação de Cerqueira César fica no cruzamento de duas vias de tráfego intenso. Esta região é basicamente residencial e comercial, sem indústrias de porte nas proximidades. Capuava situa-se na região industrial de Santo André, a sudeste de São Paulo. Os dispositivos de coleta foram instalados sobre as estações de monitoramento da rede telemétrica da CETESB.

As amostras foram coletadas durante dois meses em todos os 4 locais. Em função do regime de chuvas, foram escolhidos para coleta o mês de outubro de 1995, chuvoso, e agosto, como período de estiagem, em 1996.

8.2.1. PCDD/F

Os resultados de análise de PCDD/F das amostras de deposição de São Paulo são apresentados na tabela 8.5.

Tabela 8.5: concentrações de PCDD/F em amostras de deposição coletadas em São Paulo, em outubro de 1995 e em agosto de 1996, em pg I-TEQ/m².dia.

Composto	Concentração (pg/m ² dia)							
	Novembro/95				Agosto/96			
	D. Pedro	C. César	Ibirapuera	Capuava	D. Pedro	C. César	Ibirapuera	Capuava
TCDD	1164	331	408	6562	1147	895	637	4398
PeCDD	547	284	360	3583	802	624	340	2447
HxCDD	221	227	149	474	301	241	143	249
HpCDD	405	405	155	225	521	220	361	215
OCDD	1044	704	337	314	890	500	641	219
Soma TCDD-OCDD	3381	1952	1408	11158	3661	2480	2122	7529
TCDF	1592	544	678	2601	2310	1011	966	1347
PeCDF	797	278	286	1159	643	472	278	1055
HxCDF	282	138	180	290	135	173	116	308
HpCDF	77	51	51	55	40	30	14	49
OCDF	44	16	15	31	33	19	28	34
Soma TCDF-OCDF	2791	1027	1210	4136	3160	1704	1401	2793
2,3,7,8-TCDD	<22	<9	<14	<71	<15	<7	<8	<12
1,2,3,7,8-PeCDD	33	18	20	66	63	47	32	68
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<51	13	<45	45	12	5	<15	6
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<51	22	<45	48	24	17	13	18
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<51	20	<45	24	4	8	3	6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	202	161	73	89	230	104	186	103
2,3,7,8-TCDF	51	20	19	36	40	26	19	40
1,2,3,7,8-PeCDF	52	16	190	78	28	11	9	38
2,3,4,7,8-PeCDF	45	17	13	44	34	14	13	35
1,2,3,4,7,8-HxCDF	38	20	20	48	21	21	11	21
1,2,3,6,7,8-HxCDF	40	22	22	30	23	17	13	32
2,3,4,6,7,8-HxCDF	27	10	10	28	16	11	5	22
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.d	n.d	n.d	n.d	<6	<6	<2	<3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	66	26	48	48	25	30	14	38
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<13	10	7	7	4	<12	<6	3
I - TEQ (NATO-CCMS)	61	34	35	87	68	44	32	69
LD 2,3,7,8-TCDD	22	9	14	71	15	7	8	12

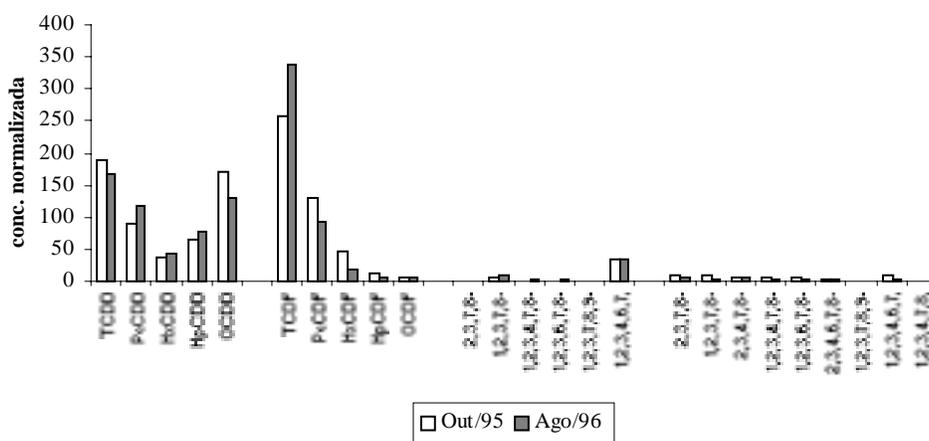
Ibirapuera e Cerqueira César apresentaram teores de dioxinas e furanos menores do que Parque Dom Pedro e Capuava. A poluição por PCDD/F das amostras de deposição situaram-se na faixa de concentração de amostras coletadas em grandes cidades de Baden-Württemberg, Alemanha, conforme se observa na tabela 8.6.

Tabela 8.6: concentrações de PCDD/Fs em amostras de deposição coletadas em grandes cidades da Alemanha , em pg I-TEQ/m².dia

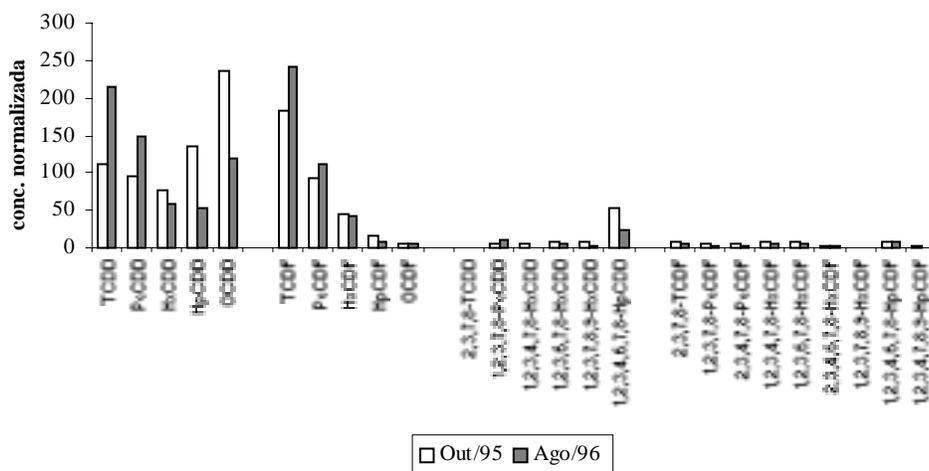
PCDD/F	deposição(pgI-TEQ/m ² d)			particulado	
	Faixa de concentração	média	mediana	mg/m ²	ngI-TEQ/kg
Karlsruhe n=12	10-84	40	38	97	441
Stuttgart n=12	8-47	35	24	82	459
Pforzheim n=3	28-39	33		85	409
Heilbronn n=6	9-60	23	18	99	252

A Figura 8.1 apresenta os perfis de distribuição dos homólogos PCDD/F das amostras de deposição coletadas em São Paulo em outubro de 1995 e em agosto de 1996.

Parque D. Pedro



Cerqueira César



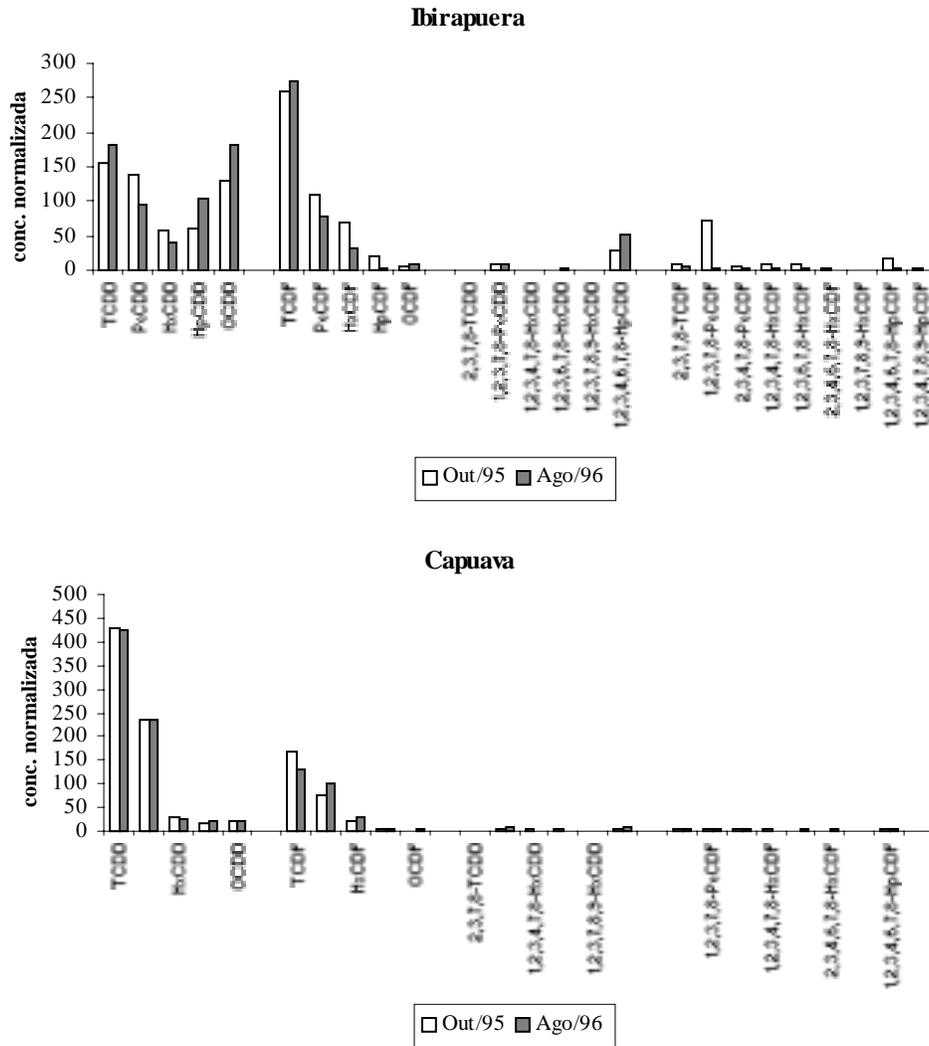


Figura 8.1: perfis de distribuição dos homólogos e modelos de distribuição dos congêneres PCDD/F em amostras de deposição coletadas em São Paulo

Em Capuava, observou-se nos dois meses um perfil de distribuição que se caracterizou por concentrações decrescentes dos grupos homólogos de menor grau de cloração para os de maior grau de cloração, tanto para dioxinas quanto para furanos.

Neste local, foram medidas as maiores concentrações de PCDD/F, 87 e 69 pgI-TEQ/m².dia, em outubro de 1995 e agosto de 1996, respectivamente.

8.2.2. PCB

As concentrações de PCBs destas amostras são apresentadas na tabela 8.7.

Tabela 8.7: concentrações de PCBs em amostras de deposição coletadas em São Paulo, em outubro de 1995 e em agosto de 1996, em ngI-TEQ/m².dia.

Composto	Concentração (ng/m ² .dia)							
	outubro/95				agosto/96			
	D. Pedro	C. César	Ibirapuera	Capuava	D. Pedro	C. César	Ibirapuera	Capuava
Tri-CB	1292	1924	1156	715	709	597	462	644
Tetra-CB	2774	7882	4516	1762	556	791	318	594
Penta-CB	2763	10088	5259	1370	423	514	291	479
Hexa-CB	1407	3534	2096	849	243	287	197	186
Hepta-CB	198	447	286	190	55	64	49	43
Octa-CB	9	9	6	4	6	3	2	4
Deca-CB	0,4	1	0,2	2	0,9	0,5	n.d	0,4
Total	15637	23885	13319	4891	1994	2256	1318	1951
PCB-28	258	375	228	143	171	184	90	129
PCB-52	769	1875	1126	453	142	229	106	150
PCB-101	722	2072	1155	319	86	119	70	109
PCB-138	271	758	436	155	47	49	34	30
PCB-153	257	663	367	164	55	57	45	39
PCB-180	24	58	35	19	12	14	8	8
Soma	2300	5801	3347	1253	514	652	352	465

Os teores de PCBs em outubro, em todos os 4 locais, foram significativamente maiores que em agosto. Embora os teores de PCDD/Fs em Capuava tenham apresentado valores maiores que nos outros locais, os teores de PCBs, situaram-se nas faixas mais baixas de concentração.

8.2.3. PAH

As concentrações de PAHs são apresentadas na tabela 8.8.

Tabela 8.8: concentrações de PAHs em amostras de deposição coletadas em São Paulo, em outubro de 1995 e em agosto de 1996, em ngI-TEQ/m².dia.

Composto	Concentração (ng/m ² .dia)							
	outubro/95				agosto/96			
	Ibirapuera	C. César	D. Pedro	Capuava	Ibirapuera	C. César	D. Pedro	Capuava
Naftaleno	1156	4261	2549	2311	4857	6170	6224	2468
Acenafteno	n.d	n.d	n.d	n.d	153	204	204	97
Fluoreno	201	669	746	669	1068	1344	2085	631
Fenantreno	1372	5608	8200	5489	6456	9005	17330	4460
Antraceno	229	n.d	1062	457	n.d	n.d	n.d	n.d
Fluoranteno	659	1317	2039	1427	784	1019	3738	850
Pireno	578	1011	1341	1156	510	816	2039	612
Benzo(a)antraceno	1487	114	425	114	n.d	n.d	163	n.d
Criseno	2911	333	386	333	127	120	120	60
Benzo(b)fluoranteno	2836	n.d	85	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Benzo(k)fluoranteno	5312	44	41	89	39	57	57	30
Benzo(a)pireno	2287	57	n.d	286	39	36	36	655
Dibenzo(a,h)antraceno	2656	n.d	82	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Benzo(g,h,i)perileno	2516	229	n.d	n.d	146	218	291	n.d
Indeno(1,2,3 cd)pireno	2745	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Soma EPA*	26943	13645	16955	12331	14179	18990	32288	9863

As concentrações de PAHs em Capuava foram as mais baixas dentre as encontradas nos 4 locais monitorados, da mesma forma que o observado nas análises de PCBs e em contraposição ao que se observou no caso de PCDD/F.

8.2.4. Contaminação da poeira

Na tabela 8.9 são apresentadas, de forma resumida, as concentrações de PCDD/Fs, PCBs e PAHs, nas amostras de poeira coletadas em outubro de 1995 e em agosto de 1996.

As concentrações de PAHs são apresentadas na tabela 8.9.

Tabela 8.9: concentrações de PCDD/Fs, PCBs e PAHs nas amostras de poeira depositada em São Paulo, em outubro de 1995 e em agosto de 1996.

	Dom Pedro	C. César	Ibirapuera	Capuava
Poeira depositada (mg poeira/m².dia)				
Outubro	15	9	23	13
Agosto	10	14	10	12
PCDD/F (ngI-TEQ/kg de poeira)				
Outubro	4062	3589	1515	6896
Agosto	7045	3161	3055	5786
PCB (mg/kg de poeira)				
Outubro total	1049	2536	582	388
Outubro soma	154	616	146	99
Agosto total	207	163	127	163
Agosto soma	53	47	34	39
PAH (soma EPA, sem acenaftileno) (mg/kg de poeira)				
Outubro	1138	1449	1177	977
Agosto	3356	1376	1365	822

A taxa de poeira depositada em São Paulo manteve-se entre 9 e 23 mg/m².dia, correspondendo a valores entre 5 a 10 vezes menores que os observados em Baden-Württemberg, Alemanha (conforme valores expressos na tabela 8.6). Com isto, os teores de PCDD/F seriam, em comparação, 5 a 10 vezes mais altos.

Para PCBs, as concentrações ficaram na faixa de 130 a 2500 mg/kg de poeira e para PAHs, na faixa de 600 a 2300 mg/kg de poeira.

8.3. Conclusões - São Paulo

A cidade de São Paulo, considerando-se o pequeno número de amostras de ar e de deposição analisadas, situou-se em termos de PCDD/F, nos mesmos níveis de concentração encontrados em cidades européias. As concentrações de PAHs foram maiores que as detectadas na região de Araraquara.

Os PCBs na atmosfera urbana ficaram na mesma faixa de concentração em todas as medições (6 e 5,5 ng/Nm³). Assim, em função de os valores serem muito próximos e os perfis de distribuição muito semelhantes, a classe dos PCBs não foi muito adequada para identificação e caracterização das fontes de emissão. Na literatura⁽⁵⁾, são relatados valores entre 0,8 e 3,9 ng/m³, encontrados no ar da Suécia e entre 0,05 e 5 ng/m³, nos Estados Unidos.

9. CUBATÃO

9.1. Atmosfera urbana

As amostras de ar ambiente foram coletadas no Vale dos Pilões, considerado o ponto "branco", e na região industrial de Vila Parisi.

9.1.1. PCDD/F

Os resultados de concentração de PCDD/F são apresentados na tabela 9.1.

Tabela 9.1: concentrações de PCDD/Fs em amostras de ar ambiente, coletadas em Cubatão, Vila Parisi, em 28/12/95 e no Vale dos Pilões, em 8/12/95, em fg/Nm³.

Composto	Concentração (fg/Nm ³)	
	V. Pilões	V. Parisi
TCDD	189	306
PeCDD	n.d	110
HxCDD	n.d	n.d
HpCDD	406	434
OCDD	763	970
Soma TCDD-OCDD	1358	1820
TCDF	765	1564
PeCDF	317	573
HxCDF	175	279
HpCDF	57	76
OCDF	64	87
Soma TCDF-OCDF	1378	2578
2,3,7,8-TCDD	<11	<7
1,2,3,7,8-PeCDD	<16	<14
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<49	<49
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<49	<49
1,2,3,7,8,9-HxCDD	<49	<49
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	255	238
2,3,7,8-TCDF	38	88
1,2,3,7,8-PeCDF	27	34
2,3,4,7,8-PeCDF	36	51
1,2,3,4,7,8-HxCDF	40	49
1,2,3,6,7,8-HxCDF	45	27
2,3,4,6,7,8-HxCDF	23	9
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.d	n.d
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	51	36
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	<10	<7
I - TEQ (NATO-CCMS)	38	48
LD 2,3,7,8-TCDD	11	7

9.1.2. PCB

Os resultados de PCBs são apresentados na tabela 9.2.

Tabela 9.2: concentrações de PCB em amostras da atmosfera urbana de Cubatão, coletadas em Vila Parisi, em 28/12/95 e no Vale dos Pilões, em 8/12/95.

Composto	Concentração (ng/Nm ³)	
	V. Pilões	V. Parisi
Tri-CB	7,4	3,5
Tetra-CB	3,8	9,0
Penta-CB	3,2	4,5
Hexa-CB	2,2	4,9
Hepta-CB	0,3	0,8
Octa-CB	0,01	0,02
Deca-CB	0,001	n.d
Total	16,9	22,8
PCB-28	1,9	0,7
PCB-52	1,6	3,4
PCB-101	1,0	2,2
PCB-138	0,3	0,8
PCB-153	0,4	1,0
PCB-180	0,1	0,1
Soma	5,4	8,2

9.1.3. PAH

Os resultados de análise de PAHs são apresentados na tabela 9.3.

Tabela 9.3: concentrações de PAHs, em ng/Nm³, em amostras da atmosfera urbana de Cubatão, coletadas em Vila Parisi, em 28/12/95 e no Vale dos Pilões, em 8/12/95.

Composto	V.Pilões	V.Parisi
Naftaleno	19	23
Acenafteno	<0,5	<0,5
Fluoreno	1	13
Fenantreno	7	59
Antraceno	<0,5	14
Fluoranteno	2	23
Pireno	3	16
Benzo(a)antraceno	<0,5	<0,5
Criseno	<0,5	6
Benzo(b)fluoranteno	<0,5	3
Benzo(k)fluoranteno	<0,5	2
Benzo(a)pireno	<0,5	4
Dibenzo(a,h)antraceno	<0,5	<0,5
Benzo(g,h,i)perileno	<0,5	3
Indeno(1,2,3 cd)pireno	<0,5	2
Soma EPA*	33	167

Com exceção dos PAHs, não se observou nenhuma diferença significativa entre os resultados obtidos nas análises de amostras de ar coletadas no Vale dos Pilões e em Vila Parisi.

9.2. Amostras de deposição

As amostras de deposição em Cubatão foram coletadas ao longo de 3 meses em 4 locais diferentes: no Centro, no Vale dos Pilões, considerado o ponto zero, no Vale do Mogi e em Vila Parisi, na região industrial, estando o Vale do Mogi na extremidade do vale, ao pé das montanhas, a oeste, e Vila Parisi no centro da área industrial.

As temperaturas médias e a precipitação média nos meses de coleta são apresentadas na tabela 9.4.

Tabela 9.4: precipitação e temperaturas médias em Cubatão, em 1995.

Média	Temperatura (°C), 18 horas	Precipitação (mm/dia)
Outubro	24	13
Novembro	25	3
Dezembro	26	10

Durante os 3 meses, a temperatura manteve-se mais ou menos constante. Novembro, em comparação com os outros dois meses, foi o mês menos chuvoso.

9.2.1. PCDD/F

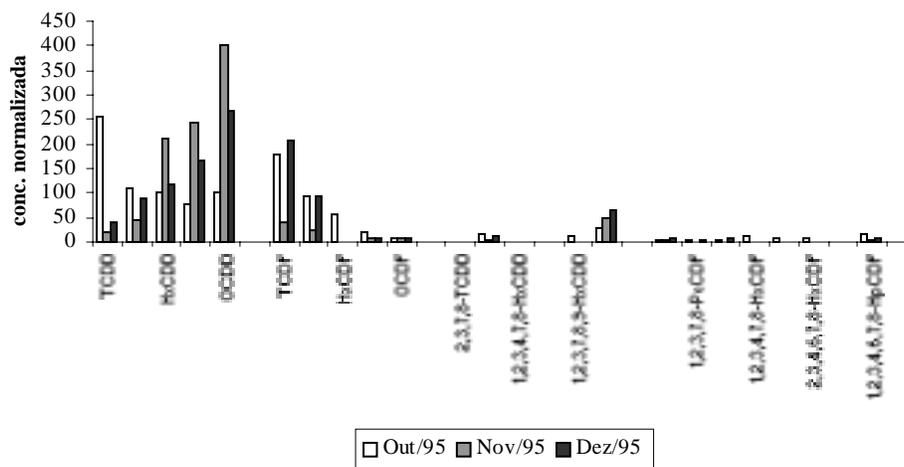
As concentrações de PCDD/F medidas nas amostras de deposição são apresentadas na tabela 9.5.

Tabela 9.5: concentrações de PCDD/F nas amostras de deposição coletadas em Cubatão nos meses de outubro, novembro e dezembro de 1995.

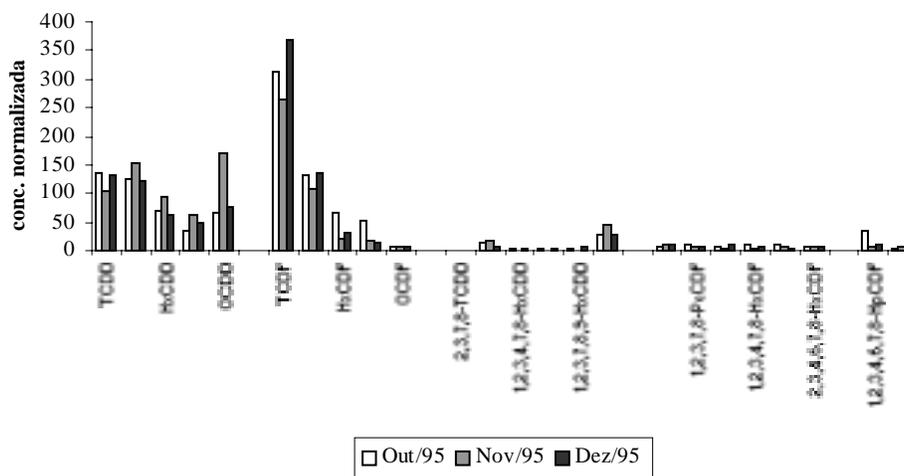
Composto	Concentração (pg/m ² .dia)											
	Outubro/95				Novembro/95				Dezembro/95			
	Pilões	Mogi	Parisi	Centro	Pilões	Mogi	Parisi	Centro	Pilões	Mogi	Parisi	Centro
TCDD	301	579	376	190	56	208	147	143	28	392	261	218
PeCDD	128	539	384	131	120	304	317	151	62	359	225	213
HxCDD	119	300	285	172	542	185	195	209	84	188	136	411
HpCDD	90	150	93	289	626	121	568	295	118	146	233	275
OCDD	121	287	437	490	1034	340	2065	521	189	229	393	560
Soma TCDD-OCDD	759	1854	1576	1272	2377	1158	3292	1319	482	1315	1248	1676
TCDF	208	1351	746	272	107	522	350	177	147	1102	450	393
PeCDF	109	565	366	173	58	216	155	174	65	407	214	204
HxCDF	66	284	191	89	n.d	39	84	67	n.d	92	94	52
HpCDF	26	232	87	38	17	37	64	8	5	46	19	12
OCDF	8	37	59	29	21	14	21	15	5	16	25	18
Soma TCDF-OCDF	417	2469	1499	602	203	827	673	442	223	1662	802	678
2,3,7,8-TCDD	<11	<13	<19	<8	<8	<9	<11	<7	<9	<8	<8	<8
1,2,3,7,8-PeCDD	18	57	62	9	15	32	<11	21	8	23	18	19
1,2,3,4,7,8-HxCDD	<4	16	13	<2	<32	<7	<32	<44	<26	8	<8	<29
1,2,3,6,7,8-HxCDD	<4	20	28	18	<32	<7	<32	<44	<26	12	<8	<29
1,2,3,7,8,9-HxCDD	12	22	14	11	<32	<7	<32	<44	<26	16	<8	<29
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	34	118	60	138	129	90	252	136	47	78	105	135
2,3,7,8-TCDF	7	34	35	8	6	18	12	<6	7	35	11	24
1,2,3,7,8-PeCDF	6	50	26	10	4	14	12	14	3	21	14	10
2,3,4,7,8-PeCDF	7	35	23	10	5	9	12	6	5	30	14	12
1,2,3,4,7,8-HxCDF	14	41	23	13	<5	9	12	9	<5	16	15	7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	11	50	26	11	<5	12	9	10	<5	14	14	7
2,3,4,6,7,8-HxCDF	8	26	16	6	<5	11	18	11	<5	16	17	8
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.d	n.d	n.d	n.d	<5	n.d	n.d	n.d	<5	n.d	n.d	Nd
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	17	155	59	30	11	14	28	8	5	33	18	12
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1	20	6	<3	<4	14	8	<2	<4	<5	<9	<4
I - TEQ (NATO-CCMS)	18	72	61	19	13	28	17	19	8	40	24	23
LD 2,3,7,8-TCDD	11	13	19	8	8	9	11	7	9	8	8	8

As concentrações no ponto "branco", Vale dos Pilões, foram, conforme esperado, as menores. Os teores na região industrial variaram de 17 a 72 pg I-TEQ/m².dia. Em novembro, com a menor precipitação, as concentrações foram menores que em outubro e em dezembro.

Vale dos Pilões



Vale do Mogi



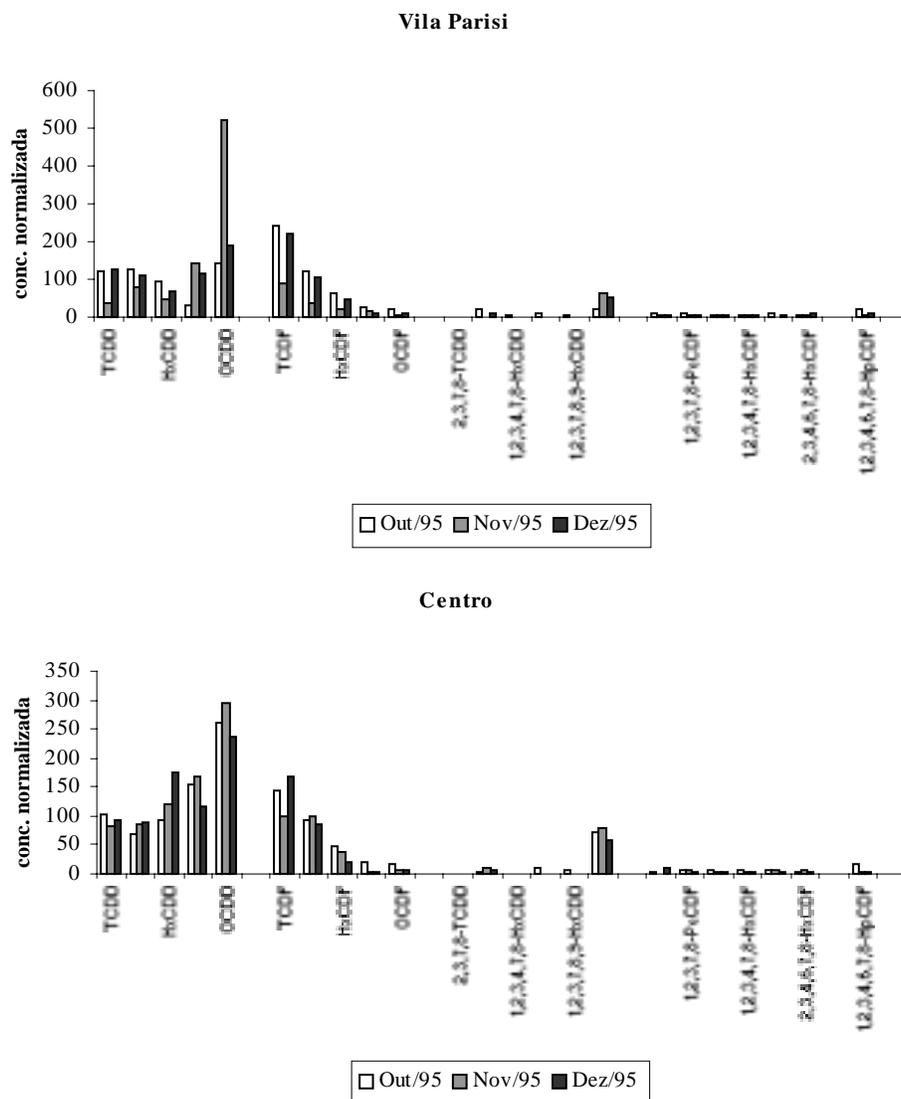


Figura 9.1: perfis de distribuição dos homólogos e modelos de distribuição dos congêneres PCDD/Fs em amostras de deposição coletadas em Cubatão.

Nos meses mais chuvosos, observou-se que não apenas as partículas maiores se depositaram, porém também o material particulado precipitado com as chuvas. Encontrou-se nestes dois meses perfis semelhantes aos de ar, com maiores proporções dos compostos PCDD/F com menor grau de cloração que foram lavados pela chuva. Em novembro, observa-se um perfil mais típico de deposição, onde dominam as HpCDD e OCDD.

9.2.2. PCB

As concentrações de PCBs nas amostras de deposição são apresentadas na tabela 9.6.

Tabela 9.6: concentrações de PCBs em amostras de deposição coletadas em Cubatão nos meses de outubro, novembro e dezembro de 1995.

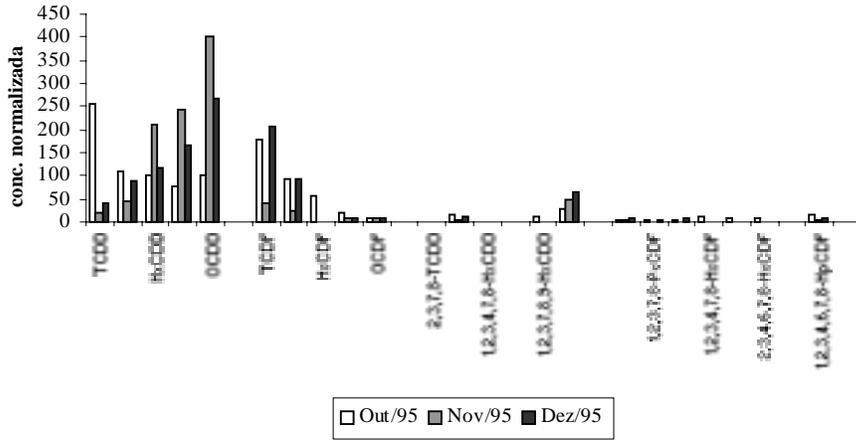
	Concentração (ng/m ² dia)											
	Outubro/95				Novembro/95				Dezembro/95			
	Pilões	Mogi	Parisi	Centro	Pilões	Mogi	Parisi	Centro	Pilões	Mogi	Parisi	Centro
Tri-CB	652	603	965	825	794	924	1226	1380	484	554	582	958
Tetra-CB	1851	1403	2250	1555	1014	1186	1312	1332	1378	1003	888	2266
Penta-CB	1656	1378	2211	1415	941	1301	1429	1237	1179	1106	795	2441
Hexa-CB	1374	1046	1266	1046	663	953	895	761	539	814	530	1756
Hepta-CB	307	197	225	173	135	173	208	142	130	156	104	319
Octa-CB	7	5	8	5	5	6	11	4	5	5	4	12
Deca-CB	0,5	0,2	0,2	0,4	0,4	n.d	n.d	0,3	n.d	n.d	n.d	0,3
Total	11693	4633	6926	5019	3553	4544	5081	4856	3715	3638	2904	7752
PCB-28	139	140	199	168	147	166	209	240	82	122	120	196
PCB-52	551	338	663	452	358	434	426	259	507	286	303	833
PCB-101	446	379	598	388	259	324	368	322	326	290	203	613
PCB-138	272	189	232	178	130	198	159	134	94	158	93	325
PCB-153	272	190	222	187	135	200	204	150	101	164	109	355
PCB-180	50	25	32	20	22	25	38	18	23	23	16	62
Soma	1731	1260	1945	1392	1050	1346	1404	1124	1133	1043	844	2384

As concentrações, em termos de PCB total, ficaram entre 2904 e 11693 µg/m².dia. As amostras coletadas no Vale dos Pilões não diferiram significativamente, no que diz respeito aos teores de PCBs, das amostras coletadas nos demais locais.

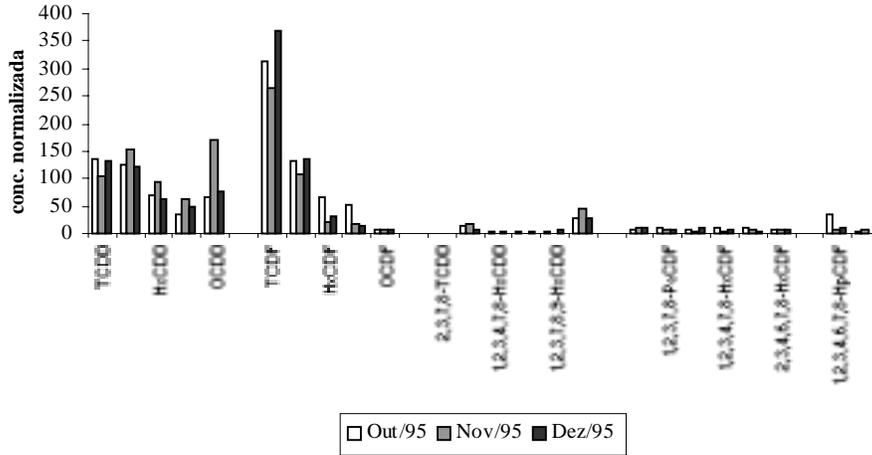
Neste caso, também se observaram diferenças entre os perfis obtidos nos meses mais chuvosos e no mês mais seco, apesar de praticamente não se terem observado diferenças em termos de concentração. Os meses mais chuvosos, outubro e dezembro, mostraram um perfil em que os máximos se concentraram nas bifenilas tetra e pentacloradas. No mês mais seco, novembro, encontraram-se elevados teores dos PCBs com menor grau de cloração. Este fato se contrapõe ao comportamento do PCDD/F, que para menos chuva mostra um perfil de deposição, com mais HpCDD/OCDD no particulado. As espumas de poliuretano (meio de coleta) funcionam sobretudo para os PCBs de baixo grau de cloração como um excelente amostrador passivo. Os elevados teores de PCB de baixo grau de cloração no mês

de novembro, mais seco, podem ter resultado de um elevado teor de PCB no ar, pois não houve lavagem por meio da chuva e com isto a amostragem passiva foi reforçada.

Vale dos Pilões



Vale do Mogi



Vila Parisi

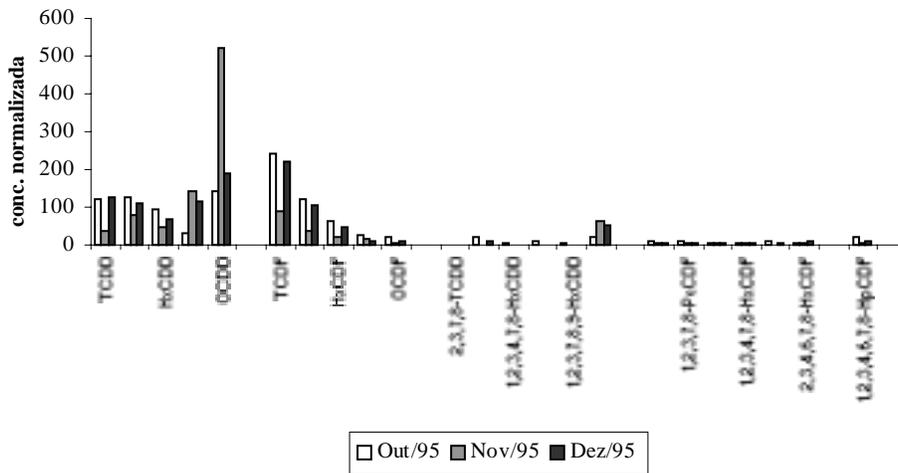


Figura 9.2: perfis de distribuição de PCBs em amostras de deposição coletadas em Cubatão.

9.2.3. PAH

As concentrações de PAHs nas amostras de deposição são apresentadas na tabela 9.7.

Tabela 9.7: concentrações de PAHs nas amostras de deposição coletadas em Cubatão nos meses de outubro, novembro e dezembro de 1995.

Composto	Concentração (ng/m ² dia)											
	Outubro/95				Novembro/95				Dezembro/95			
	Pilões	Mogi	Parisi	Centro	Pilões	Mogi	Parisi	Centro	Pilões	Mogi	Parisi	Centro
Naftaleno	268	939	1006	1207	3171	2676	694	346	909	1111	635	1208
Acenafteno	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	48	n.d	n.d	159	n.d	n.d
Fluoreno	93	870	497	n.d	248	743	248	34	168	2446	1439	320
Fenantreno	914	8643	7978	2659	1869	5692	1954	314	1201	21123	12457	3069
Antraceno	53	1911	637	n.d	991	1388	n.d	n.d	n.d	5831	2762	n.d
Fluoranteno	255	7748	4893	1019	330	1982	661	51	n.d	15436	7312	708
Pireno	67	4829	3487	537	n.d	637	212	44	n.d	8499	3896	460
Benzo(a)antraceno	53	3186	2124	212	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	4062	1896	n.d
Criseno	77	4788	3552	154	114	229	114	23	140	6138	4412	347
Benzo(b)fluoranteno	42	3228	2294	n.d	n.d	119	59	n.d	77	3069	2631	94
Benzo(k)fluoranteno	21	2261	1644	62	n.d	87	29	3	37	2302	2660	69
Benzo(a)pireno	n.d	2018	1434	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	2232	1116	115
Dibenzo(a,h)antraceno	n.d	329	247	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	209	209	43
Benzo(g,h,i)perileno	n.d	2549	1911	n.d	n.d	186	n.d	n.d	n.d	1726	1726	230
Indeno(1,2,3-cd)pireno	n.d	3186	2549	n.d	n.d	248	n.d	n.d	n.d	2302	3836	177
Soma EPA*	1844	46483	34253	5851	6724	13986	4019	814	2531	76647	46987	6841

As concentrações de 15 dos PAHs considerados prioritários pela EPA variaram entre 814 e 76647 ng/m².dia. O ponto "branco", Pilões, foi nitidamente menos contaminado que os outros locais de amostragem, no centro e na área industrial.

9.2.4. Contaminação da poeira depositada

As concentrações de PCDD/F, PCB e PAH, calculadas na poeira depositada em Cubatão, são apresentadas na tabela 9.8.

Tabela 9.8: concentrações de PCDD/Fs, PCBs e PAHs na poeira depositada em Cubatão nos meses de outubro, novembro e dezembro de 1995.

	Pilões	Centro	Parisi	Mogi
mg poeira/m².dia				
outubro	7	21	99	75
novembro	37	79	6	14
dezembro	11	24	58	49
PCDD/F (ng I-TEQ/kg poeira)				
outubro	1667	607	417	655
novembro	25	161	2085	1299
dezembro	519	638	280	562
PCB (mg/kg poeira)				
outubro (total)	1577	239	70	62
outubro (soma)	233	66	20	17
novembro (total)	97	61	924	314
novembro (soma)	29	14	255	93
dezembro (total)	349	322	50	75
dezembro (soma)	106	99	15	21
PAH (soma EPA, mg/kg poeira)				
outubro	249	278	346	622
novembro	183	10	731	967
dezembro	238	284	813	1578

A deposição de partículas, variando de 7 a 99 mg/m².dia, não foi especialmente elevada considerando-se que se trata de uma região industrial com muitas fontes de emissão de gases e de partículas. O comportamento, no que se refere ao teor de particulado no Vale dos Pilões e no Centro, foi diferente do que se observou em Vila Parisi e no Vale do Mogi. No Vale dos Pilões e no Centro, a concentração de particulado foi maior no mês de novembro enquanto em Parisi e Mogi, justamente neste mês, foi detectada a menor concentração de particulado. O teor de PCDD/F calculado na poeira variou de 25 a 2000 ng I-TEQ/kg de poeira. O teor de PCB ficou entre 50 e 1500 mg/kg de poeira (mediana 170 mg/kg poeira). As concentrações de PAHs ficaram na faixa de 10 a 1500 mg/kg poeira (mediana 315 mg/kg poeira).

9.3. Amostras de solo e folhas

No que diz respeito às determinações de compostos orgânicos no solo, mostrou-se de especial interesse a fábrica da Rhodia em que se produzia pentaclorofenol (PCP) e que possuía um incinerador de lixo para os resíduos de processo. No solo, nas proximidades do rio Pilões, foram encontrados teores de 3 a 30 µg/kg PCP⁽¹⁵⁾. Na produção de PCP, pode-se encontrar até 2500 mg OCDD, 520 mg de HeptaCDD e 173 mgHexaCDD por kg de PCP⁽¹⁶⁾.

Para amostragem, foram escolhidos 3 locais diferentes nas matas próximas às instalações industriais da Ultrafertil (Av. Bernardo Geisel Filho, s/n. - vegetação rasteira, camada de humus de cerca de 1 cm, quando da amostragem começou a chover), próximo à

Eletropaulo (geração de energia, localizada logo abaixo da Serra do Mar, a vegetação é nativa, com árvores de porte intermediário, a camada de humus neste local é de cerca de 1,5 cm) e próximo à Carbocloro (próxima à fábrica da Rhodia, atualmente inativa, na Estrada Piaçagüera, km 59,5, a camada de humus é de cerca de 0,5 cm e as amostras de solo coletadas estavam misturadas com um pouco de areia) . Foram coletadas amostras da superfície (folhas) e da camada de solo.

9.3.1. PCDD/F

Os resultados são apresentados na tabela 9.9, 9.10 e 9.11.

Tabela 9.9: concentrações de PCDD/Fs em amostras de solo e folhas coletadas nas proximidades da fábrica da Ultrafertil em Cubatão.

Composto	Concentração (ng/kg)							
	Folhas				Solo			
	MAU11	MAU12	MAU13	MAU14	MAU21	MAU22	MAU23	MAU24
TCDD	28	25	35	31	11	5	4	4
PeCDD	39	39	50	49	32	9	7	12
HxCDD	60	55	58	70	95	33	18	20
HpCDD	81	117	66	114	712	249	78	43
OCDD	156	324	148	320	3797	1311	404	242
Soma TCDD-OCDD	364	560	356	585	4648	1607	511	321
TCDF	124	140	131	126	25	10	25	30
PeCDF	128	105	107	126	53	21	18	26
HxCDF	44	44	38	53	59	21	16	16
HpCDF	35	39	25	35	26	8	11	13
OCDF	21	27	12	25	49	15	18	8
Soma TCDF-OCDF	351	354	312	365	213	76	88	93
2,3,7,8-TCDD	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
1,2,3,7,8-PeCDD	4	3	4	5	3	0,59	0,36	0,65
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2	2	2	2	4	1,4	0,49	0,58
1,2,3,6,7,8-HxCDD	5	5	3	4	11	2,8	0,98	0,58
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3	2	2	3	5	2,8	0,49	0,86
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	42	66	37	58	387	112,64	37,81	22,29
2,3,7,8-TCDF	8	6	5	7	2	0,4	1,3	1,4
1,2,3,7,8-PeCDF	9	4	7	5	11	1,2	0,9	0,2
2,3,4,7,8-PeCDF	11	8	5	9	42	1,3	1,7	1,4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	6	5	5	5	6	3	2	2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	5	5	5	6	4	2	2	1,7
2,3,4,6,7,8-HxCDF	5	3	3	3	n.d	0,5	1,4	1,8
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2	1	1	1	1,8	1	n.d	n.d
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	24	24	17	23	21	6	8	7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2	3	2	2	3	0,9	n.d	0,8
I - TEQ (NATO-CCMS)	12	10	8	11	34	5	2,9	2,5

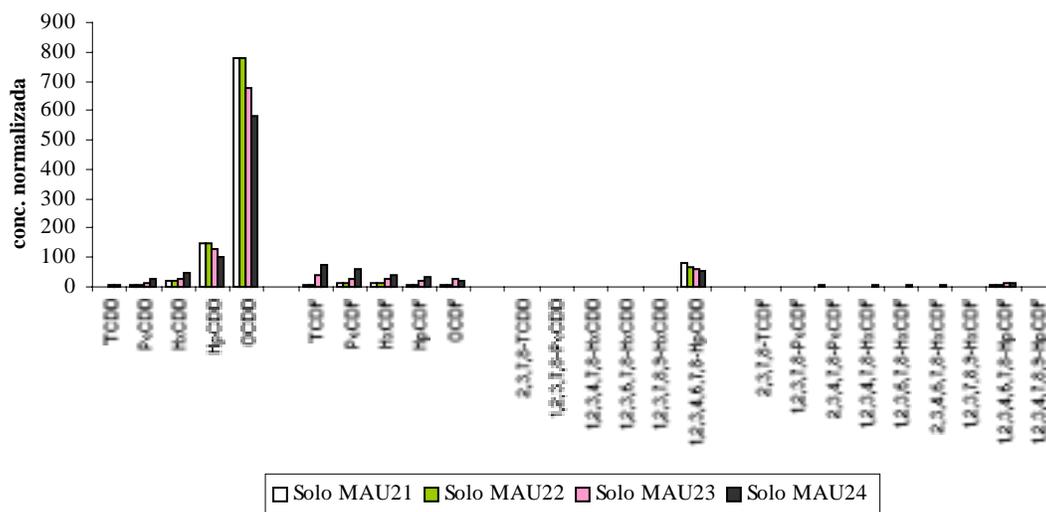
Tabela 9.10: concentrações de PCDD/Fs em amostras de solo e folhas coletadas nas proximidades da Eletropaulo em Cubatão.

Composto		Concentração (ng/kg)								
		Folhas					Solo			
		MAE11	MAE12	MAE13	MAE14	MAE1M	MAE21	MAE23	MAE24	MAE2M
TCDD		32	30	30	22	33	79	31	9	21
PeCDD		33	50	51	34	37	339	98	42	39
HxCDD		37	51	151	98	110	3238	733	394	398
HpCDD		170	165	855	539	199	2312	1184	2484	2066
OCDD		584	565	2997	2614	2018	2726	5736	10516	12440
Soma TCDD-OCDD		856	861	4085	3307	2697	8694	7782	13444	14964
TCDF		60	65	76	53	76	36	56	39	47
PeCDF		81	71	121	81	62	107	95	31	59
HxCDF		33	31	36	27	46	157	117	91	102
HpCDF		16	17	55	29	32	168	243	143	120
OCDF		16	24	70	32	36	203	237	140	150
Soma TCDF-OCDF		206	207	357	221	251	671	748	444	478
2,3,7,8-TCDD		n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
1,2,3,7,8-PeCDD		2	4	6	3	3	38	6	4	4
1,2,3,4,7,8-HxCDD		2	2	7	4	5	187	32	18	19
1,2,3,6,7,8-HxCDD		3	5	16	7	9	187	72	58	41
1,2,3,7,8,9-HxCDD		2	2	11	6	6	249	48	18	30
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		91	84	436	272	283	1154	606	1141	1113
2,3,7,8-TCDF		2	2	4	3	4	2	5	1	3
1,2,3,7,8-PeCDF		3	5	6	3	3	7	3	2	2
2,3,4,7,8-PeCDF		5	4	7	4	5	9	5	n.d	7
1,2,3,4,7,8-HxCDF		4	3	6	4	7	9	9	3	5
1,2,3,6,7,8-HxCDF		3	3	4	2	3	9	9	3	6
2,3,4,6,7,8-HxCDF		2	3	4	2	3	4	7	5	4
1,2,3,7,8,9-HxCDF		1	1	1	1	2	6	n.d	n.d	2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		11	10	31	16	17	88	98	89	59
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		1	0,4	2	1	2	8	8	n.d	n.d
I - TEQ (NATO-CMS)		7	8	20	12	13	105	37	36	41

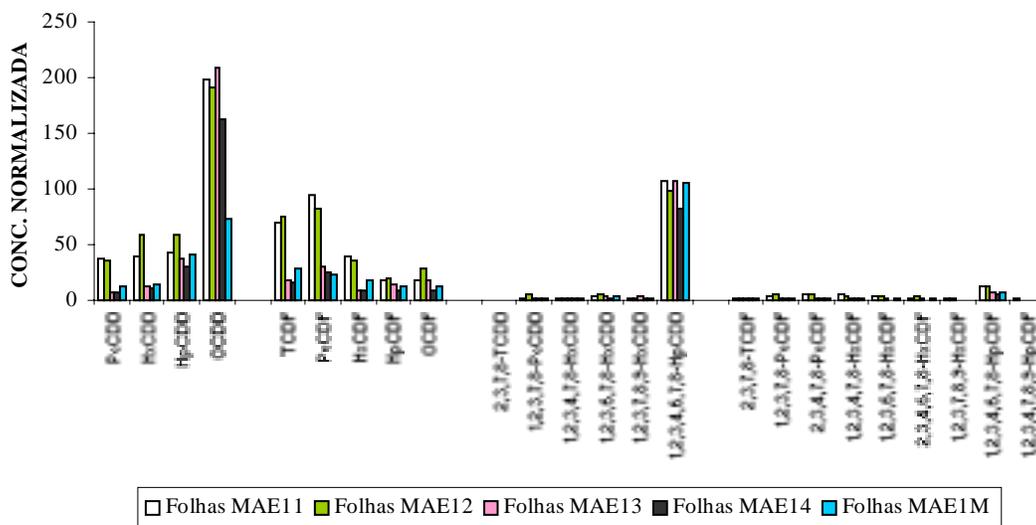
Tabela 9.11: concentrações de PCDD/Fs em amostras de solo e folhas coletadas nas proximidades da Carbocloro em Cubatão.

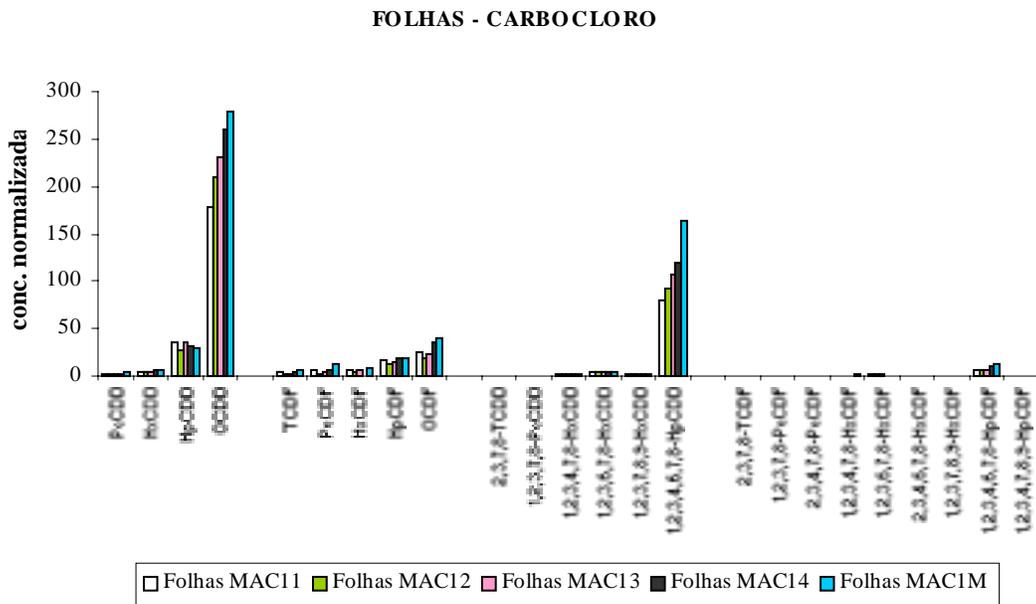
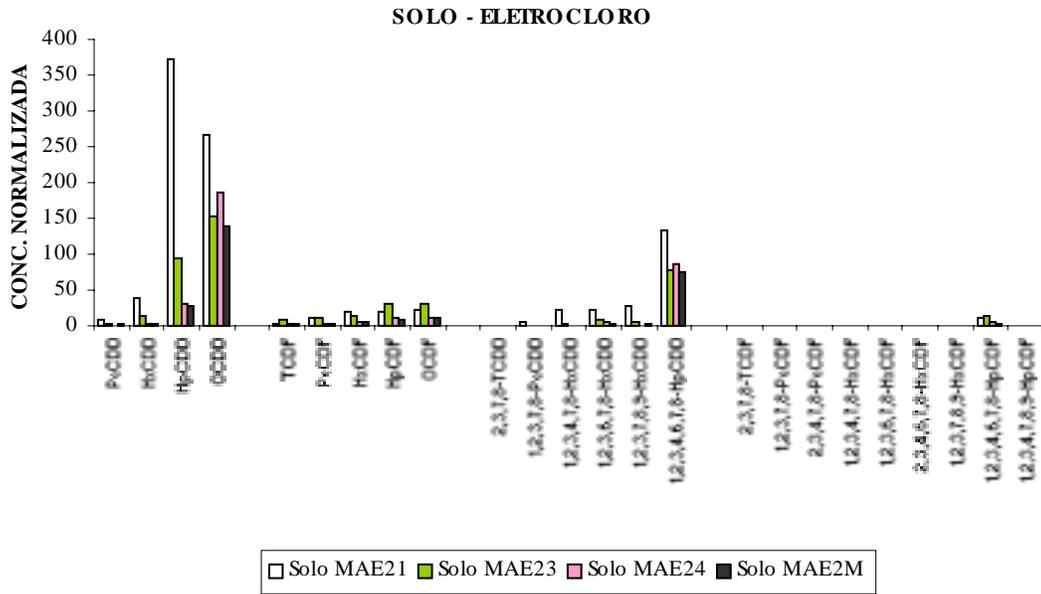
Composto	Concentração (ng/kg)								
	Folhas					Solo			
	MAC11	MAC12	MAC13	MAC14	MAC1M	MAC21	MAC22	MAC24	MAC2M
TCDD	26	32	34	23	21	39	59	67	105
PeCDD	56	81	85	76	48	210	340	267	385
HxCDD	441	570	708	377	196	3585	4819	3046	3519
HpCDD	2267	4222	4697	3215	1833	6601	8657	22999	53574
OCDD	9133	14481	13791	7822	3919	29179	35274	97839	87413
Soma TCDD-OCDD	11922	19386	19314	11514	6018	39614	13875	124219	144996
TCDF	62	35	58	49	38	23	62	79	90
PeCDF	79	49	90	86	82	130	127	517	111
HxCDF	77	93	114	9	55	476	453	1470	1127
HpCDF	202	270	302	220	130	685	1740	1718	2417
OCDF	330	381	487	436	262	804	2015	3785	534
Soma TCDF-OCDF	749	829	1052	800	568	2116	2382	3785	4279
2,3,7,8-TCDD	n.d	1	n.d	n.d	1	1	2	4	3
1,2,3,7,8-PeCDD	9	17	12	10	6	22	35	29	39
1,2,3,4,7,8-HxCDD	18	24	41	19	8	299	202	169	132
1,2,3,6,7,8-HxCDD	53	71	95	46	22	332	688	367	352
1,2,3,7,8,9-HxCDD	36	53	61	27	12	299	405	282	308
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1003	1869	2170	1485	1080	3098	3886	10354	22685
2,3,7,8-TCDF	4	3	4	3	2	1	4	3	5
1,2,3,7,8-PeCDF	4	2	5	4	3	10	8	4	14
2,3,4,7,8-PeCDF	5	3	4	4	4	24	9	10	4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	5	8	8	7	7	18	18	28	89
1,2,3,6,7,8-HxCDF	18	25	31	7	4	18	18	28	76
2,3,4,6,7,8-HxCDF	3	5	7	5	3	24	18	22	76
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.d	n.d	n.d	2	1	n.d	5	5	13
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	93	119	142	120	78	246	690	647	1043
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.d	13	7	n.d	n.d	n.d	32	44	47
I-TEQ (NATO-CCMS)	41	64	70	43	27	187	244	388	583

SOLO - ULTRAFÉRTIL



FOLHAS - ELEIRO CLORO





SOLO - CARBOCLORO

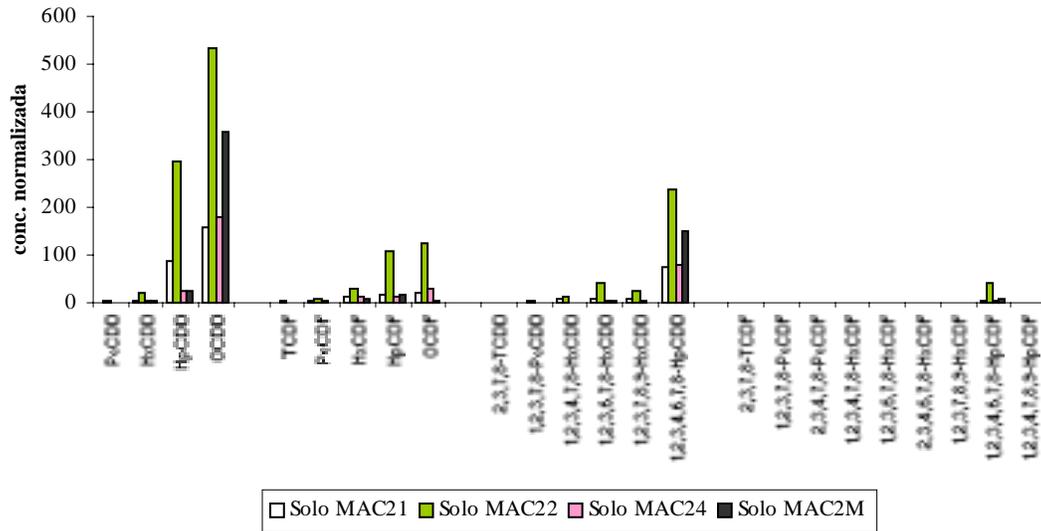


Figura 9.3: Perfis de distribuição dos homólogos e modelos de distribuição dos congêneres PCDD/F em amostras de folha e solo coletadas em Cubatão.

9.3.2. PCB

Na tabela 9.12, 9.13 e 9.14, são apresentados os resultados das análises de PCBs em amostras de solo e folhas coletadas nas proximidades da Ultrafertil, da Eletropaulo e da Carbocloro, respectivamente, em Cubatão.

Tabela 9.12: concentrações de PCBs em amostras de solo e folhas coletadas nas proximidades da Ultrafertil em Cubatão.

Composto	Concentração (µg/kg)							
	Folhas				Solo			
	MAU11	MAU12	MAU13	MAU14	MAU21	MAU22	MAU23	MAU24
Tri-CB	2,8	1,8	2,7	2,4	1,6	1,1	2,9	3,5
Tetra-CB	3,9	3,1	3,3	2,7	1,5	1,7	7,4	2,3
Penta-CB	4,6	4,7	5,1	3,0	2,4	2,1	3,9	2,6
Hexa-CB	6,2	7,2	6,3	5,3	5,0	3,3	4,0	3,0
Hepta-CB	3,4	2,9	3,4	5,3	2,5	1,1	0,6	1,6
Octa-CB	0,3	0,3	0,3	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1
Nona-CB	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,04	n.d	n.d
Deca-CB	0,2	0,3	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2
Total	21,7	20,4	21,4	19,5	13,4	9,4	19,0	13,2
PCB-28	0,6	0,4	0,8	0,6	0,4	0,3	0,9	1,3
PCB-52	0,9	0,7	0,5	0,7	0,5	0,6	1,7	0,5
PCB-101	1,0	1,1	1,2	0,5	0,5	0,5	0,9	0,7
PCB-138	1,4	1,7	1,2	1,3	1,1	1,0	1,3	1,0
PCB-153	1,8	2,3	1,8	1,7	0,9	0,9	1,1	0,7
PCB-180	0,9	0,8	1,0	1,4	0,6	0,3	0,2	0,6
Soma	6,6	7,1	6,6	6,1	4,1	3,5	6,1	4,8

Tabela 9.13: concentrações de PCBs em amostras de solo e folhas coletadas nas proximidades da Eletropaulo em Cubatão.

Composto	Concentração (µg/kg)								
	Folhas					Solo			
	MAE11	MAE12	MAE13	MAE14	MAE1M	MAE21	MAE23	MAE24	MAE2M
Tri-CB	2,9	2,7	3,0	4,6	3,5	n.d.	3,8	1,6	4,7
Tetra-CB	3,7	4,2	5,9	6,8	5,3	1,4	5,1	3,4	5,0
Penta-CB	3,8	5,2	5,0	6,9	6,9	5,1	3,7	4,5	9,0
Hexa-CB	4,1	4,3	5,6	3,9	5,4	5,3	8,5	9,1	11,8
Hepta-CB	2,4	1,7	2,8	2,7	2,6	5,0	1,8	5,2	3,8
Octa-CB	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,6	0,5
Nona-CB	0,2	0,2	0,5	0,2	0,4	3,4	0,0	1,2	0,2
Deca-CB	0,4	0,4	0,9	0,4	0,5	2,5	0,5	0,9	0,6
Total	17,7	19,0	24,1	25,8	24,8	22,1	23,6	26,4	35,6
PCB-28	0,6	0,6	0,6	1,2	0,7	n.d.	1,4	0,4	1,7
PCB-52	0,5	0,5	n.d.	1,0	1,0	0,1	1,3	0,9	1,2
PCB-101	0,5	0,6	0,7	1,3	1,2	0,9	0,7	0,8	2,3
PCB-138	0,7	0,7	0,9	0,8	1,0	2,2	2,6	3,0	3,7
PCB-153	1,1	1,4	1,2	0,8	1,5	1,5	2,6	2,3	3,0
PCB-180	0,6	0,5	0,7	0,7	0,7	1,1	0,6	1,6	1,0
Soma	4,1	4,3	4,1	5,7	6,1	5,6	9,3	9,0	12,9

Tabela 9.14: concentrações de PCBs em amostras de solo e folhas coletadas nas proximidades da Carbocloro em Cubatão.

Composto	Concentração (µg/kg)								
	Folhas					Solo			
	MAC11	MAC12	MAC13	MAC14	MAC1M	MAC21	MAC23	MAC24	MAC2M
Tri-CB	2,5	1,7	3,3	3,3	4,4	7,4	1,5	5,8	5,1
Tetra-CB	5,5	2,7	5,1	5,4	7,2	16,2	7,3	13,6	14,9
Penta-CB	12,0	7,7	10,1	10,3	8,9	26,0	35,0	53,5	49,8
Hexa-CB	23,8	16,8	20,4	19,3	19,6	52,1	91,8	125,8	123,0
Hepta-CB	12,4	10,0	11,4	13,0	8,3	32,1	59,4	67,9	72,5
Octa-CB	1,4	1,2	1,0	1,0	1,0	2,3	5,6	11,2	10,6
Nona-CB	3,0	1,4	1,9	2,5	0,9	2,4	2,3	3,1	3,1
Deca-CB	5,8	3,7	7,4	7,4	3,6	4,7	6,1	6,7	10,5
Total	66,5	45,3	60,4	62,1	53,9	143,2	208,8	287,6	289,5
PCB-28	0,6	0,4	0,9	0,8	1,2	2,0	0,2	2,1	1,8
PCB-52	1,3	0,6	1,3	2,1	2,1	7,0	2,4	4,3	4,6
PCB-101	3,0	1,6	2,2	2,8	1,9	6,3	9,1	14,1	11,4
PCB-138	4,7	3,4	4,5	4,3	5,5	15,1	15,9	36,8	36,0
PCB-153	6,8	5,4	5,2	5,5	6,3	13,3	26,9	36,9	31,5
PCB-180	3,0	2,9	2,9	2,8	2,2	8,4	17,7	19,2	20,5
Soma	19,5	14,4	16,9	18,2	19,2	52,1	72,1	113,3	105,9

No caso dos PCBs, o solo coletado nas proximidades da Carbocloro, com 232 µg/kg, é significativamente mais contaminado que o solo dos outros locais amostrados.

9.4. CONCLUSÃO - CUBATÃO

Os pontos de amostragem de deposição em Cubatão se localizaram ao longo de uma linha imaginária que se estende de sudeste a nordeste. Na extremidade a sudeste fica o Vale dos Pilões, seguido pelo Centro. A nordeste, separada por uma pequena montanha, fica Vila Parisi e seguindo em direção à outra extremidade do vale fica o Vale do Mogi. Considerando-se os poluentes PCDD/F e PAH, percebe-se um aumento contínuo das concentrações ao longo desta linha imaginária. O Vale dos Pilões, como ponto "branco", apresentou as menores concentrações. Estas foram aumentando em direção ao Centro e Vila Parisi, na área industrial, atingindo as maiores concentrações no Vale do Mogi, nas bordas da região industrial. Para PCBs, encontraram-se concentrações igualmente altas no ponto "branco" e na região industrial. Uma representação gráfica desta situação é apresentada na figura 9.4.

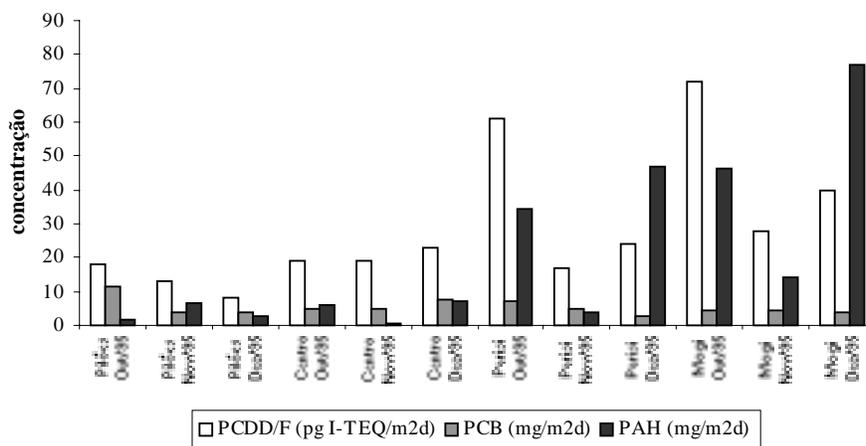


Figura 9.4: concentrações de PCDD/Fs, PCBs e PAHs em Cubatão, em amostras de deposição coletadas nos meses de outubro, novembro e dezembro de 1995.

Dados do Relatório de Qualidade do Ar publicado pela CETESB mostram que há duas direções preferenciais de vento na região de Cubatão. Com baixas temperaturas, o vento descreve uma caminho entre Vale do Mogi e Vila Parisi de direção sul. Para temperaturas elevadas, os ventos sopram de sudoeste para nordeste. Esta direção foi a preferencial nos meses de coleta de amostra, de outubro a dezembro, concorrendo para um enriquecimento das concentrações no Vale do Mogi.

Ao contrário do que se verificou nas amostras de solo contaminadas, apresentando perfil de pentaclorofenol nas proximidades da Carbocloro e da Eletrocloro, nas amostras de ar e de deposição não se observou contaminação significativa por PCDD/F, PCB e PAH.

Os perfis de PCDD/F das amostras de deposição variaram significativamente nos meses mais chuvosos em comparação com os meses mais secos, principalmente por deposição

seca nos amostradores. Assim, foram encontrados perfis de dioxinas com elevado grau de cloração agregadas às partículas. No caso dos PCBs, principalmente os grupos homólogos de maior grau de cloração foram encontrados nas partículas coletadas nos meses mais chuvosos. No mês de novembro, mais seco, predominaram os PCBs de menor grau de cloração, transferidos para o particulado por amostragem passiva.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CETESB. *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, 1996.
2. KRAUSS, Thomas. *Untersuchungen zu organischen Schadstoffgehalten in Komposten*. Tübingen, 1994. 201p.. Tese (Doutorado) - Eberhard - Karls-Universität Tübingen.
3. KÖRNER, Wolfgang. *Untersuchungen zur Toxikokinetik von polyhalogenierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen*. Tübingen, 1995. 185p.. Tese (Doutorado) Eberhard-Karls- Universität Tübingen.
4. 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)*
5. Environmental Health Criteria 2, Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls, WHO Geneva, 1976
6. HAHN, H. *Verhalten von Schadstoffen bei der Müllaufarbeitung*. Tübingen, 1974 - Eberhard-Karls-Universität Tübingen.
7. MENDONÇA, M. C. G.. *Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em Aerossóis Atmosféricos - Quantificação de Baixas Concentrações por Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho*. São Paulo, 1991. 95p.. Tese (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
8. KRAUß, 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.
9. 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, N° 4: 639-648,1996.
10. SHE, J. *Polyhalogenierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane Untersuchungen über Quellen, Ausbreitung und Verbleib*. Tübingen, 1992. 165p.. Tese (Doutorado) - Eberhard-Karls-Universität Tübingen.
11. MAHNKE, Katrin. *Untersuchungen zur Entstehung und Verbreitung Organischer Schadstoffe (PCDD/F, PCB und PAH) in den Tropfen und Subtropfen*. 1997. 208p.. Tese (Doutorado) Eberhard-Karls- Universität Tübingen.
12. 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.

13. KONIECZINSK, J.; OGIERMAN, L.; PASON, A.; ZELINSK, Z.. Luftverschmutzung durch Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe bei Waldbrand. **Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft**, **56**: 33-36, 1996
14. CETESB. *Resultados Analíticos das Amostras Coletadas em Diferentes Pontos do Local Denominado Lixão Municipal e Circunvizinhos*. Cubatão, 1994.
15. RÖMPP CHEMIE LEXICON, HRSG: J. Falbe, 9. Auflage, Band 4, S. 3258-9, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1995).
16. GROSJEAN, D.. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Los Angeles Air from Samples Collect on Teflon, Glass and Quartz Filters*. **Atmospheric Environment**, vol. **17**, N°**12**: 2565 - 2573, 1983.

11. EQUIPE DE TRABALHO

Almir Zancul - CGDAR

Marcos Hirata Kobori - CGDAR

Katrin Mahnke - Universidade de Tübingen

Carlos Roberto Sachi - EQQA

Jesuíno Romano - EQQ

Maria Helena Ribeiro de Barros Martins - EQQA

Maria Lúcia Gonçalves Guardani - EQQT

Viviane A. Oliveira Ferreira - EQQA

Relatório elaborado por Maria Cristina Neuscheffer de Oliveira