

DISTRIBUIÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOCORADOS NAS ÁGUAS E SEDIMENTOS DA BACIA DO RIO PIRACICABA/SP - BRASIL**Marcelo Del Grande e Maria Olímpia Oliveira Rezende***

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos - SP

Odete Rocha

Departamento de Ecologia e Biologia Evolutiva, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 1365-905 São Carlos - SP

Recebido em 19/9/02; aceito em 6/2/03

DISTRIBUTION OF ORGANOCORINE COMPOUNDS IN WATER AND SEDIMENTS FROM PIRACICABA RIVER BASIN/ SP - BRAZIL. The great utilization of synthetic and persistent xenobiotic cumulative compounds is the main causes of the deterioration of aquatic ecosystems. The one of objective of this work was the determination of the organochlorine levels in the Piracicaba river basin, situated at the center of São Paulo state. Four PCBs congeners, PCP and HCB were determined by GC-ECD in two different matrices: water and sediments. The pattern of the compound distribution indicated a dominance of PCP, HCB and PCB-200. The results indicated contamination in the sampling points located in Campinas, Piracicaba, Santa Bárbara d'Oeste and Sumaré cities.

Keywords: organochlorines; chromatography; Piracicaba river.

INTRODUÇÃO

Nas regiões mais industrializadas e de alta densidade demográfica, o uso indiscriminado de compostos sintéticos persistentes e acumulativos, juntamente com as descargas de contaminantes, são os principais meios de degradação dos ecossistemas aquáticos tropicais e da biota neles presente. Muitos desses compostos são incorporados na cadeia alimentar. Neste trabalho foram estudados os níveis de pentaclorofenol, hexaclorobenzeno e quatro congêneres de bifenilas policloradas em águas e sedimentos da bacia do rio Piracicaba, na região central do estado de São Paulo.

Essa região, com uma população de aproximadamente 2.960.000 habitantes, é um verdadeiro modelo de "bacia desenvolvida", abrangendo 61 municípios. Contudo, a ocupação do solo ocorre de forma bastante heterogênea: 87% da população vive nos centros urbanos, 66% dos quais localizados nas cidades de Campinas, Piracicaba, Limeira, Americana e Rio Claro. Também, as atividades econômicas na bacia caracterizam-se pela heterogeneidade, com regiões tipicamente voltadas para o setor agrícola e outras, para o industrial. Ao longo do último século, a cobertura dos solos na bacia do Piracicaba tem sofrido alterações de grande envergadura, as quais causaram modificações significativas na paisagem original e na qualidade de suas águas. As culturas de cana-de-açúcar, de cítricos e pastagens são as mais importantes, tanto em termos econômicos quanto em extensão. As duas primeiras culturas fornecem matéria-prima para as indústrias de álcool e suco de laranja e foram responsáveis pelo crescimento populacional elevado, observado ao redor da bacia¹. Com uma superfície de 12.746 km² e com sentido geral de escoamento leste-oeste e noroeste, a bacia do rio Piracicaba tem suas nascentes nos estados de Minas Gerais (nas cabeceiras do rio Jaguari) e de São Paulo, onde os rios Atibainha e Cachoeira dão origem ao rio Atibaia. São importantes constituintes da bacia os rios Camanducaia, afluente paulista do Jaguari e o Corumbataí, contribuinte direto do Piracicaba em seu curso inferior antes da confluência à margem di-

reita do Tietê, do qual é o principal tributário dos rios Piracicaba e Capivari², e também os reservatórios de Atibainha, Cachoeira, Jaguari, Jacaréí, Salto Grande e Barra Bonita. Estima-se que em 2010, 11 cidades terão mais de 100 mil habitantes, contendo 90% da população³. Durante as décadas de 70 e 80 registrou-se a maior taxa de crescimento populacional do estado na bacia do rio Piracicaba, de 5,00% ao ano, comparado com 4,36% para a Região Metropolitana de São Paulo, para o mesmo período. A população estimada para o ano 2010 é de 7 milhões de habitantes⁴.

De acordo com a CETESB⁵, a bacia abastece 42 municípios, sendo que em 33 deles são utilizadas águas superficiais; em 4, mananciais subterrâneos e em 3, de sistema misto. Os rios da bacia recebem efluentes de cerca de 194 indústrias, além de efluentes domésticos de 40 municípios, dos quais somente 13 possuem algum sistema de tratamento de esgotos. Essa bacia tem sido qualificada como o principal vetor de desconcentração industrial metropolitana de São Paulo, respondendo hoje por 10% do Valor de Transformação Industrial do Brasil.

A bacia abrange a área declarada, por Decreto Estadual, como Área de Proteção Ambiental de Piracicaba. Os usos da água na região baseiam-se em abastecimento público, recepção de efluentes domésticos, recepção de efluentes industriais, abastecimento industrial e irrigação de plantações. As atividades industriais são baseadas em papel e celulose, alimentícia, sucro-alcooleiro, têxtil, curtumes, metalúrgicas, químicas e refinaria de petróleo (Paulínea)⁶. A Figura 1 apresenta unidades hidrográficas, limites, principais cidades da bacia do rio Piracicaba, assim como os pontos de amostragem escolhidos para este trabalho.

Os compostos organoclorados caracterizam-se por apresentarem um ou mais átomos de cloro em sua estrutura química. O hexaclorobenzeno (HCB) pode ser preparado por meio da cloração do benzeno⁷. O pentaclorofenol (PCP) é produzido em escala industrial, pela cloração de fenol ou pela hidrólise de HCB, e é utilizado como preservativo para madeiras e como agente antimicrobiano; como preservativo para controlar o crescimento de cupim e fungos; (na indústria de construção) para controlar mofo e bolor em superfícies como telhas e blocos de concreto; na indústria de couro, para fornecer proteção contra bolor em sapatos; na indústria de tintas, para

*e-mail: mrezende@iqsc.usp.br

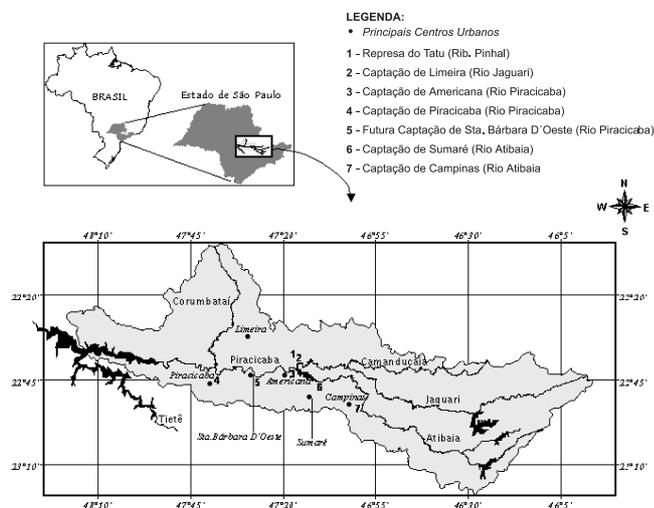


Figura 1. Pontos de amostragem, unidades hidrográficas e principais cidades da bacia do rio Piracicaba

proteção das mesmas e do látex⁸. PCP também pode ser usado como fungicida, bactericida, herbicida, molusquicida, algicida e inseticida. É corrosivo, tóxico e degradado pela luz solar e por microrganismos. Em pH 2,7 o PCP encontra-se apenas 1% ionizado, enquanto em pH 6,7 (pH de muitas águas naturais) pode estar 99% ionizado⁹.

O HCB é um fungicida seletivo usado para o tratamento de sementes, estável tanto em meio ácido como em alcalino, é praticamente insolúvel em água e solúvel em benzeno, clorofórmio, éter dietílico e hexano. Aparentemente não sofre reações fotoquímicas na atmosfera e nem hidrólise. Já foi evidenciado que o HCB pode representar risco carcinogênico ao homem¹⁰. Os pesticidas organoclorados são relativamente inertes quando comparados a outras classes de pesticidas, pois apresentam alta estabilidade devido às ligações carbono-cloro. Entretanto, são conhecidos por sofrerem desidrocloração, oxidação, descloração, rearranjo, hidrólise e reações fotoquímicas. As bifenilas policloradas (PCBs) possuem o grupo bifenila como unidade estrutural básica¹¹.

Na cloração das bifenilas formam-se muitos isômeros e congêneres, com diferentes números de átomos de cloro nos anéis (Figura 2).

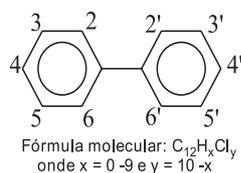


Figura 2. Estrutura molecular dos PCBs

Muitos desses produtos químicos não afetam e não produzem efeitos colaterais aos seres vivos e ao ecossistema. Outros, devido principalmente às suas propriedades físico-químicas ou a diferentes campos de aplicação, podem afetar ou serem afetados pelo ecossistema, produzindo um desequilíbrio ambiental. Atualmente, quase todas as 209 clorobifenilas teoricamente possíveis são sintetizadas em laboratórios. Os métodos mais viáveis incluem (a) fenilação ou arilação de compostos aromáticos¹²; (b) reação de condensação¹³ e (c) cloração da bifenila¹². Cada formulação é uma mistura complexa, diferindo no número de átomos de cloro (1-10) e nas posições relativas na estrutura molecular. Sua solubilidade em água geralmente diminui com o aumento do grau de cloração¹⁴.

Os PCBs pertencem a uma classe de compostos orgânicos muito estáveis, com baixa constante dielétrica e alta capacidade de troca de calor, propriedades consideradas ideais para o uso em transformadores e sistemas de refrigeração. Os PCBs estudados neste trabalho foram escolhidos em função das características distintas quanto ao número de cloros em cada congêner. Foram eles: 3, diclorobifenila, 2,2',4,6, tetraclorobifenila, 2,2',4,4',5,6, hexaclorobifenila e 2,2',3,3',4,5',6,6', octaclorobifenila.

Em 1983, através de uma instrução normativa, a Secretaria do Meio Ambiente disciplinou as condições de manuseio, transporte e armazenamento de PCBs e/ou resíduos contaminados com PCBs¹⁵.

A tendência bioacumuladora e os efeitos dos pesticidas e PCBs ao longo do tempo podem tornar-se um risco, fazendo-se necessário o acompanhamento e a quantificação desses em águas, solos, sedimentos, alimentos e atmosfera, como fundamento primordial para a proteção do meio ambiente¹⁶. Compostos organoclorados são reconhecidamente tóxicos à vida e biocumulativos nos tecidos da biota exposta às águas contaminadas¹⁷. Tais compostos, devido principalmente às propriedades físico-químicas, possuem grande afinidade por componentes celulares dos organismos vivos. Esses agentes poluentes podem ser eliminados do sistema aquático por volatilização, co-distilação, degradação ou como resíduos em peixes, aves e outros animais. Pesticidas de baixa solubilidade em água tendem a escapar da fase aquosa e aderir a substâncias lipofílicas que ocorrem no sistema ou, se suas pressões de vapor forem altas o suficiente, volatilizam gradualmente para a atmosfera. Compostos muito solúveis em água, e que são fracamente adsorvidos pelo material particulado lipofílico, podem ser mais facilmente transportados em solos e sistemas aquáticos. Já para os compostos pouco solúveis, ou hidrofóbicos, uma maior adsorção ao material orgânico particulado e transporte menos pronunciado seriam evidenciados¹⁸.

De acordo com Esteves¹⁹, o sedimento pode ser considerado como o compartimento resultante da integração de todos os processos que ocorrem em um ecossistema aquático. Do ponto de vista de ciclagem de matéria e fluxo de energia, o sedimento é um dos compartimentos mais importantes dos ecossistemas aquáticos continentais. Nele ocorrem processos biológicos, físicos e químicos, que influenciam o metabolismo de todo o sistema. Além disso, o sedimento, devido à sua composição química e biológica (por exemplo, restos de animais e vegetais) é de fundamental importância no estudo da evolução histórica de ecossistemas aquáticos e terrestres adjacentes. Ainda, é importante na avaliação da intensidade e formas de impactos a que os ecossistemas aquáticos estão ou estiveram submetidos.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostragens

A Tabela 1 apresenta a descrição e localização dos pontos amostrais e profundidades aproximadas dos corpos d'água.

As amostras de água e sedimento foram coletadas na segunda quinzena de abril de 2000 em seis pontos da bacia do rio Piracicaba, correspondentes aos locais de captação de água para o abastecimento público das cidades de Limeira, Americana, Piracicaba, Santa Bárbara d'Oeste, Campinas e Sumaré, todas no estado de São Paulo, mais um ponto controle, na Represa do Tatu, antiga usina da CESP no Ribeirão do Pinhal, em Limeira (Tabela 1).

Água

A água foi coletada superficialmente e armazenada em frascos de vidro âmbar, com capacidade para 5 litros, com tampas de teflon revestidas com papel alumínio. No momento da coleta foram determinados pH, oxigênio dissolvido, condutividade e temperatura por

Tabela 1. Descrição dos pontos de amostragem na bacia do rio Piracicaba

Pontos	Local/Rio	Localização	Profundidade aproximada do corpo d'água	Amostragem de água	Amostragem de sedimento
1	Represa do Tatu, Ribeirão do Pinhal	Seguindo pela via Anhanguera, sentido Americana – Limeira, 5 km após a GoodYear, Seguir 10 km por estrada de Terra (placa indicando Captação Limeira). Localiza-se 500 m antes da Captação de Limeira	4,0 m	Superficial, próximo à margem direita	Próximo à margem direita
2	Jaguari	Captação de Limeira, mesma descrição dada ao ponto 1	2,0 m	Superficial, próximo às bombas de captação da ETA (margem direita)	Próximo às bombas de captação da ETA (margem direita)
3	Piracicaba	Captação de Americana – No acesso para a GoodYear – sentido Ripasa, distante da via Anhanguera ~3km	2,3 m	Superficial, próximo às bombas de captação, na margem esquerda	Próximo às bombas de captação, na margem esquerda
4	Piracicaba	Captação de Piracicaba – Na cidade de Piracicaba, próximo à Rua do Porto	1,0 m	Superficial, na margem direita, próximo à entrada do canal de captação	Na margem direita, próximo à entrada do canal de captação
5	Piracicaba	Futura Captação de Sta Bárbara – Pela rodovia do Açúcar, seguindo pelo acesso para o Bairro Caiobi até o Recreio Cruzeiro do Sul	1,0 m	Superficial, próximo à margem esquerda	Próximo à margem esquerda
6	Atibaia	Captação de Sumaré – km 118 da Via Anhanguera, seguindo 15 km por estrada de terra para Paulínia	1,5 m	Superficial, no canal de captação, próximo às bombas, na margem esquerda	No canal de captação, próximo às bombas, na margem esquerda
7	Atibaia	Captação de Campinas Rod. D. Pedro, próximo ao acesso para Valinhos	2,0 m	Superficial, próximo às bombas de captação da ETA, na margem esquerda	Próximo às bombas de captação da ETA, na margem esquerda

meio de um multisensor de campo Horiba Water Checker U-10. As amostras foram preservadas adicionando-se H_2SO_4 (conc.) até $pH < 2$ e mantidas sob refrigeração por, no máximo, 28 dias²⁰.

Sedimento

As amostragens de sedimento (compostas por 3 coletas) foram realizadas com o auxílio de uma draga VanVeen. As amostras foram acondicionadas em frascos de vidro âmbar, com tampa de teflon revestidas com papel alumínio com capacidade para aproximadamente 1 kg. As amostras foram estocadas à temperatura de aproximadamente $-4^\circ C$ ²¹.

Métodos de extração dos organoclorados em água e sedimento

Água

Um litro de água natural (não filtrada) e pré-acidificada foi tratada com adicional 1 mL de ácido sulfúrico concentrado. Os pesticidas organoclorados foram extraídos com três porções de hexano (100, 50 e 50 mL, respectivamente) em um funil de separação de 2 L.

A fase orgânica combinada foi seca com Na_2SO_4 anidro e o solvente evaporado em rotaevaporador. Em seguida, o extrato foi

transferido para um frasco graduado de 1 mL com 2,0 g de Florisil ativado e eluído com 10 mL de hexano que foram, em seguida, evaporados até 1 mL em fluxo de nitrogênio para determinação de HCB e PCBs e PCP após derivatização, por GC/ECD.

Sedimento

Para extração de organoclorados no sedimento foi utilizada a técnica Soxhlet. Foram adicionados 150 mL de hexano tratado a 10 g de sedimento *in natura*, tendo o sistema permanecido em extração por 8 h. Em seguida, o extrato foi evaporado em um rotaevaporador até redução para 1 mL, repetindo-se o tratamento anterior.

Determinação da matéria orgânica em água e sedimento

Foram determinados o teor de carbono total (TC), carbono inorgânico (IC), carbono orgânico total (TOC) em águas e o teor de matéria orgânica (%) em sedimentos. Neste trabalho também foram quantificadas as substâncias húmicas, pois vários fatores que regem a distribuição e o comportamento dos pesticidas no ambiente aquático estão diretamente relacionados a essas substâncias.

Água

O conteúdo de matéria orgânica na água foi determinado por meio de equipamento TOC-5000 da Shimadzu²².

Sedimento

Amostras de 1 g *in natura* foram secas a 50 °C até massa constante, trituradas em almofariz e pistilo e peneiradas em malha de 250 µm para homogeneização. Foram submetidas à queima em mufla à temperatura de 550 °C por 4 h, e esfriadas em ambiente livre de umidade. A matéria orgânica perdida por ignição foi calculada por diferença de peso.

Extração e quantificação das substâncias húmicas (SH) dos sedimentos

As SH foram extraídas e quantificadas de acordo com o procedimento sugerido pela “International Humic Substances Society (IHSS)”²³.

Determinação de pH, OD, condutividade e temperatura das águas (*in situ*)

As determinações das características físicas e químicas da água, como pH, temperatura, oxigênio dissolvido e condutividade foram realizadas no local da coleta, com o auxílio de um multisensor Horiba, modelo Water Checker U-10.

Determinação cromatográfica

Alíquotas de 1 µL dos extratos foram injetadas no cromatógrafo a gás Hewlett Packard 5890, série II e injetor split, equipado com detector por captura de elétrons, nas seguintes condições:

- Coluna: SBP5 (coluna capilar de sílica fundida, 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, revestida por um filme de 0,25 µm)
- Temperatura do injetor: PCP, HCB e PCBs (270 °C)
- Temperatura do detector: PCP, HCB e PCBs (320 °C)
- Programação: PCP (160-280 °C), HCB (180-280 °C), PCBs (170-250 °C)
- Volume de injeção: 1,0 µL
- Split: 1:15
- Gás de arraste: H₂, 1 mL min⁻¹
- Gás auxiliar: N₂, 1 mL min⁻¹

Método de derivatização do PCP

A 1 mL de extrato, ou solução padrão, foi adicionado o mesmo volume de solução etérea de diazometano. Após aproximadamente 30 min, até evaporação do éter, o produto derivatizado foi determinado por GC/ECD.

Limites de detecção e quantificação

A definição para limite de detecção (LOD) adotada em 1975 estabelece que: “limite de detecção expressa a concentração deriva-

da da menor medida que pode ser detectada com razoável certeza para dado método analítico”, ou seja, o LOD é a mais baixa concentração de um determinado analito que se pode detectar por determinado procedimento analítico.

Os LOD e os limites de quantificação (LOQ) foram determinados com base na definição IUPAC^{24,25}, pelas curvas analíticas de cada composto:

(I) LOD = 3,3. (σ/S)

(II) LOQ = 10. (σ/S)

onde: σ = desvio padrão da menor concentração obtida

S = coeficiente angular da reta

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação da sensibilidade: limites de detecção e quantificação

Na Tabela 2 apresentam-se os resultados obtidos para os limites de detecção e quantificação^{24,25}.

Tabela 2. Limites de detecção e quantificação para os organoclorados

Organoclorados	LOD(ng/L)	LOQ (ng/L)
PCP	4,8	14,9
HCB	4,0	14,0
PCB-5	9,3	28,2
PCB-50	3,9	12,0
PCB-154	29,8	90,2
PCB-200	62,8	190,5

Eficiência dos métodos analíticos

Para avaliação do método de extração em sedimentos, foram utilizados 10,0 g de sedimento da represa do Tatu (ponto 1), o qual foi escolhido como controle por não receber esgotos industriais ou domésticos. Para análise em água, foi utilizado 1 L de água purificada pelo sistema Milli-Q (milipore) com adição de 0,001 L de cada solução padrão dos organoclorados estudados nas concentrações de 20, 50 e 100 µg/kg, submetendo-se as misturas aos mesmos procedimentos analíticos das amostras ambientais.

Os testes de recuperação foram efetuados separadamente seguindo-se a metodologia de extração para cada matriz. Os resultados observados neste trabalho mostram que os métodos utilizados para extração dos organoclorados em águas e sedimentos podem ser considerados satisfatórios, pois todos apresentaram valores de recuperação dentro da faixa sugerida na literatura e aceitos internacionalmente (70 - 120%)²⁶. A Tabela 3 apresenta a média total de recuperação dos organoclorados em cada matriz.

Características físicas e químicas das águas da bacia do rio Piracicaba

Os trechos dos rios estudados são classificados de acordo com a

Tabela 3. Médias de recuperação (%) dos organoclorados em sedimento e água

Matriz	Organoclorados/ Recuperação Total (%)					
	PCP	HCB	PCB-5	PCB-50	PCB-154	PCB-200
Sedimento	113,5±3,5	76,6±5,8	96,4±2,9	94,2±3,1	83,7±6,8	89,3±4,2
Água	99,7±4,7	81,7±6,4	97,8±2,7	96,3±3,2	86,8±7,3	93,7±3,6

Tabela 4. Algumas características físicas e químicas das águas da bacia do rio Piracicaba/SP (abril/2000)

Pontos de amostragem	pH	T(°C)	COND. (mS/cm)	OD (mg/L)	TC (mg/L)	TOC (mg/L)	TIC (mg/L)
P1	6,83	22,8	0,039	7,03	8,42	5,27	3,14
P2	6,83	21,8	0,082	7,19	10,28	4,88	5,39
P3	6,71	22,0	0,126	6,42	18,58	10,68	7,90
P4	6,63	21,8	0,233	1,89	22,32	11,23	11,09
P5	6,40	21,7	0,233	1,07	76,89	69,13	7,75
P6	6,50	23,7	0,322	5,58	24,59	11,11	13,48
P7	5,83	20,5	0,114	8,30	14,42	7,04	7,37

Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo²⁷, como corpos d'água de classe 2.

De acordo com a resolução CONAMA n° 20, de 18 de junho de 1986, artigo 1°, item III²⁸, as águas doces de classe 2 são destinadas:

- ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- à proteção das comunidades aquáticas;
- à recreação de contato primário;
- à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
- à criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana.

A mesma resolução, em seu artigo 5°, estabelece para as águas de classe 2 os seguintes limites ou condições físicas:

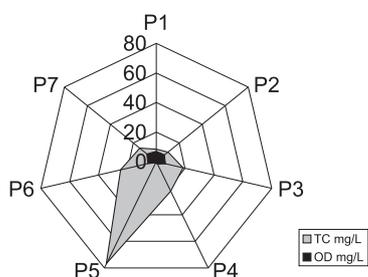
- OD: em qualquer amostra, não inferior a 5 mg/L O₂;
- pH: 6,0 a 9,0;

Substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos):
PCP: 0,01 mg/L; HCB: 0,1 µg/L; PCBs: 0,001 µg/L

Nos meses que antecederam as amostragens, houve uma grande incidência de chuvas na região. Durante os dias de coleta, porém, não ocorreram chuvas, mas, a influência da precipitação refletiu-se nos resultados obtidos. Foram determinados *in situ* os parâmetros, pH, condutividade, OD e temperatura. Em laboratório foram determinados TC, TOC e TIC (Tabela 4).

O pH manteve-se dentro do esperado para águas naturais, em média 6,5. A temperatura variou de 20,5 °C a 23,7 °C. O menor valor de condutividade foi observado para as águas da represa do Tatu, enquanto os maiores valores foram encontrados em Piracicaba, Santa Bárbara e Sumaré (0,233 mS/cm – P4 e P5; 0,322 mS/cm – P6) indicando maior quantidade de íons dissolvidos nessas águas. Esses mesmos pontos apresentaram as menores concentrações de OD. Esses locais também apresentaram as maiores concentrações de TC, TOC e TIC, ocorrendo um grande aumento em Santa Bárbara d'Oeste na ordem de 76,89 mg/L (TC), 69,13 (TOC) e 7,75 (TIC). Esses resultados refletem algum despejo pontual de matéria orgânica, pois se refletiram no consumo de oxigênio. A Figura 3 apresenta a distribuição de TC e OD ao longo dos pontos amostrais.

Esses resultados refletem as condições a que os organismos presentes nesse sistema aquático estão expostos.

**Figura 3.** Distribuição de TC e OD ao longo dos pontos amostrais

Características físicas e químicas dos sedimentos da bacia do rio Piracicaba

Foram determinados pH, teor de umidade (U), conteúdo de matéria orgânica (MO) geral e de ácidos húmicos (AH), em particular, nos sete pontos da bacia. Foi observado decréscimo na porcentagem de MO da represa do Tatu a Sumaré. Os resultados (Tabela 5) mostram que em 4 pontos (represa do Tatu, Limeira, Americana e Campinas) os valores de MO estão acima de 10%.

Tabela 5. Algumas características físicas e químicas dos sedimentos da bacia do rio Piracicaba/SP (abril/2000)

Pontos de amostragem	pH	MO %	U %	AH %
P1	5,95	15,49	63,78	2,45
P2	6,36	14,86	56,50	0,73
P3	6,08	10,74	63,69	0,29
P4	5,97	3,56	30,39	0,52
P5	5,94	1,31	26,67	0,53
P6	6,46	1,16	52,22	0,26
P7	6,25	12,30	62,28	0,55

O pH situou-se entre 5,94 e 6,36, com pequenas variações ao longo dos locais de amostragem. Em Santa Bárbara (P5) e na represa do Tatu (P1) foram encontradas a menor e a maior porcentagens de umidade no sedimento, respectivamente 26,67 e 63,78%. Esses resultados indicam características de cada sedimento, ou seja, a capacidade de retenção de matéria orgânica que está diretamente relacionada com as condições geológicas de cada ponto, o que pode influenciar nas interações com os organoclorados.

O ponto com a maior porcentagem de AH foi a represa do Tatu (P1) com 2,45%, enquanto que a menor porcentagem foi encontrada em Sumaré (P6) com 0,26%. Esses resultados são um indicativo de que os fatores transporte e carreamento causados em rios de correnteza dificultam a sedimentação, ao contrário do que acontece em lagoas ou represas.

A Figura 4 apresenta a correlação entre MO e AH nos pontos amostrais.

Resíduos de organoclorados nas águas da bacia do rio Piracicaba

Os resultados obtidos (Tabela 6) indicaram a presença de dois compostos em Sumaré (PCP e HCB) e apenas um organoclorado em Campinas (PCP). As concentrações obtidas para o PCP variaram de 15,0 a 22,3 ng/L, enquanto que o HCB foi quantificado em 17,1 ng/L. HCB foi detectado em todos os pontos, estando acima do valor recomendado pela OMS em Sumaré, enquanto que o PCP não foi detec-

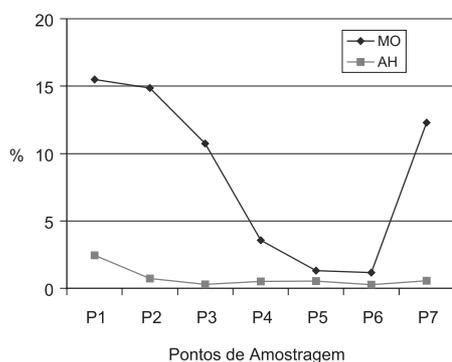


Figura 4. Correlação entre MO x AH nos pontos amostrais

tado apenas em Limeira e Americana. Todas as bifenilas foram detectadas em um ponto, no mínimo, porém, abaixo dos LOQ. Esses valores indicam que, em Sumaré e Campinas, ocorreram as maiores contaminações por PCP e HCB.

A Figura 5 apresenta a ocorrência de cada organoclorado e a ocorrência de todos os organoclorados nas amostras de água. Destaca-se a presença de PCP e HCB com maior incidência em Sumaré e Campinas (pontos P6 e P7, respectivamente).

A concentração de agentes tóxicos na água não é constante, pois o lançamento de efluentes industriais, agrícolas e de esgotos domésticos é intermitente, ou seja, não é contínuo. Dessa forma, a presença desses compostos na água pode variar ao longo de um mesmo dia e, em uma escala maior, sazonalmente, visto que a precipitação tem papel importante na diluição e também no transporte dos poluentes.

Estudos realizados por Muir e Eduljee²⁹ mostram concentrações de PCP de 0,008 a 200 µg/L em amostras de água, em vários rios da Europa, durante vários anos da década de 90. Zuin *et al.*⁷ determinaram PCP e HCB em águas naturais de áreas afetadas por resíduos de organoclorados na Baixada Santista, encontrando valores de 5,5 a 26,6 ng/L para o PCP e 2,0 a 311,7 ng/L para o HCB. Os valores encontrados no presente trabalho indicaram uma média de 27,2 ng/L para o PCP e de 18,8 ng/L para o HCB.

As Figuras 6 e 7 apresentam cromatogramas das amostras de água e das soluções padrão de HCB e PCBs.

Resíduos de organoclorados nos sedimentos

Os níveis de concentração dos organoclorados nas amostras de sedimentos variaram de 0 a 43,56 µg/kg (Tabela 7). Os compostos presentes foram detectados em diferentes proporções e concentrações, porém em Americana (P3) e Sumaré (P6) apresentaram-se as

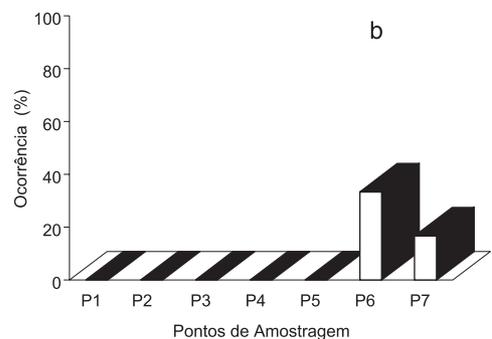
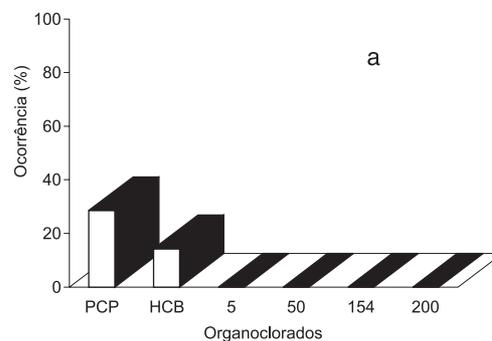


Figura 5. Ocorrência de cada organoclorado (a) e ocorrência de todos os organoclorados nos pontos de coleta nas amostras de água (b). Os números 5, 50, 154 e 200 referem-se aos congêneres de PCBs

maiores ocorrências, com incidência de 100%. Em Piracicaba (P4) apenas o PCB-154 não foi detectado.

Em um ecossistema aquático como o da bacia do rio Piracicaba, os sedimentos refletem o aporte de uma grande quantidade de substâncias químicas, inclusive tóxicas. PCP esteve presente em todos os pontos, mas HCB não foi detectado apenas em Campinas. Em Americana e Sumaré houve ocorrência de todos os organoclorados.

Os sedimentos mais afetados foram os de Americana, Piracicaba, Santa Bárbara d'Oeste e Sumaré, P3, P4, P5 e P6, respectivamente.

A Figura 8 apresenta a ocorrência de cada organoclorado e a ocorrência total de organoclorados nas amostras de sedimentos.

Na represa do Tatu (P1) e em Limeira (P2), onde foram encontradas as maiores porcentagens de MO e AH, foram detectadas as menores concentrações dos organoclorados. Estudos realizados por Meletti³⁰ indicaram a presença das maiores concentrações de MO na represa do Tatu e em Limeira. Esses resultados são coerentes quando

Tabela 6. Concentração de organoclorados nas amostras de água (abril/2000)

Pontos de amostragem	PCP (ng/L)	HCB (ng/L)	PCB-5 (ng/L)	PCB-50 (ng/L)	PCB-154 (ng/L)	PCB-200 (ng/L)
P1	<LOQ	<LOQ	nd	<LOQ	<LOQ	<LOQ
P2	nd	<LOQ	nd	nd	nd	nd
P3	nd	<LOQ	nd	nd	nd	nd
P4	<LOQ	<LOQ	nd	nd	nd	nd
P5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	nd	nd	nd
P6	15,0	17,1	nd	nd	<LOQ	<LOQ
P7	22,3	<LQ	nd	nd	nd	nd
LOQ	14,9	14,0	28,2	12,0	90,2	190,5

nd = não detectado; LOQ = limite de quantificação

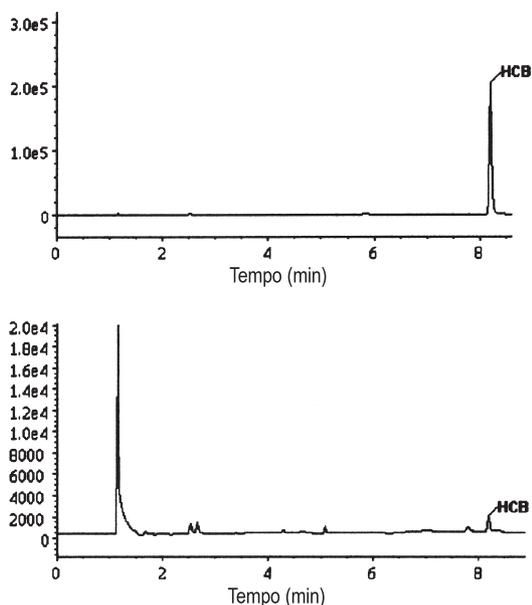


Figura 6. Cromatograma do padrão de HCB ($t_r = 8,218$); 1mg/L e cromatograma da amostra de água do P6 - Sumaré - HCB ($t_r = 8,225$)

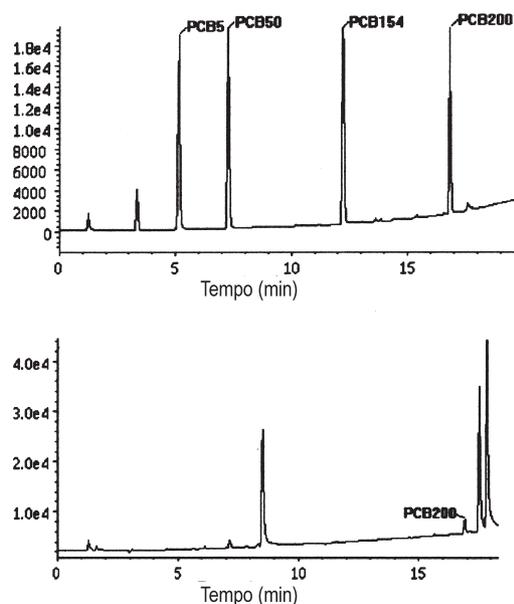


Figura 7. Cromatograma dos padrões de PCBs (PCB5 - $t_r = 5,214$), (PCB50 - $t_r = 7,342$), (PCB154 - $t_r = 12,291$) e (PCB200 - $t_r = 16,906$), 1mg/L e cromatograma da amostra de água do P6 - Sumaré - PCB200 ($t_r = 16,937$)

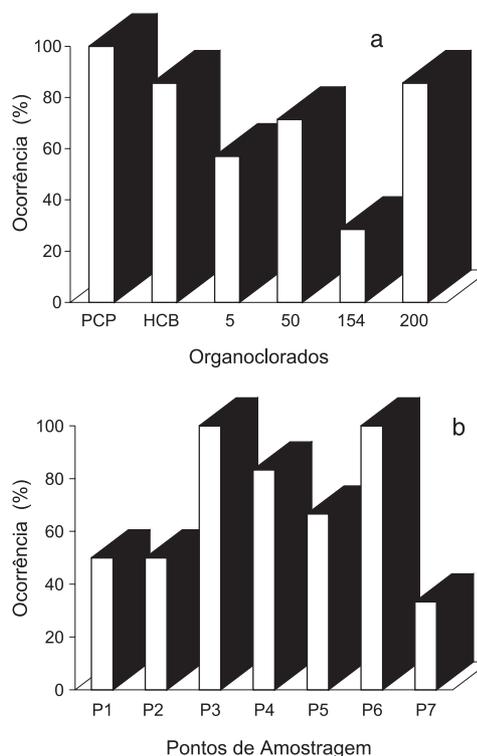


Figura 8. Ocorrência de cada organoclorado (a) e ocorrência de todos os organoclorados nos pontos de coleta nas amostras de sedimento (b). Os números 5, 50, 154 e 200 referem-se aos congêneres de PCBs

comparados aos deste trabalho. Contudo, em represas ou lagoas a sedimentação é mais efetiva do que em rios, onde os sedimentos são constantemente “lavados” e o processo de sedimentação é menor. A maior porcentagem de MO no ponto 1 (represa do Tatu) pode ser naturalmente originária, ou formada durante um longo período, comandada por inúmeras variáveis, como tamanho das partículas do sedimento, carreamento, fatores climáticos e características geológicas. O ponto 2 (rio Jaguari), por sua vez, recebe as águas da represa do Tatu, que podem ser as grandes contribuintes para os aportes de MO e AH. Análises realizadas em 1995 e 1996³⁰ indicaram que o sedimento da represa do Tatu é basicamente composto por argila. No rio Jaguari foram observadas maiores quantidades de areia do que argila; o mesmo repetindo-se para os rios Piracicaba e Atibaia. Isso é indicativo de que as próprias características geológicas e sedimentares, juntamente com correntes de água e processos climatológicos, dificultam as interações e, conseqüentemente, interferem nos processos de sedimentação dos xenobióticos.

Tabela 7. Concentração de organoclorados nas amostras de sedimento (abril/ 2000)

Pontos de amostragem	PCP ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	HCB ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	PCB-5 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	PCB-50 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	PCB-154 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	PCB-200 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
P1	0,28	0,11	nd	nd	nd	1,47
P2	0,12	0,22	nd	nd	nd	1,14
P3	2,08	0,44	4,15	6,50	10,51	10,63
P4	1,60	0,85	1,62	2,82	nd	2,88
P5	3,57	2,57	0,45	nd	nd	4,60
P6	0,41	0,43	5,74	11,88	27,47	43,56
P7	8,95	nd	nd	0,66	nd	nd

nd = não detectado

Os níveis de PCBs encontrados em sedimentos (valor médio = 5,31 µg/kg) podem ser considerados relativamente altos quando comparados aos encontrados por Montone³¹ na costa Antártica. Contudo, Fernández e colaboradores³² detectaram concentrações de 55,9 a 1730 µg/kg no rio Jarama, região de Madri – Espanha, sendo que as atividades agrícolas, industriais e de extração mineral têm causado significante deterioração na qualidade da água desse rio. Já Strandberg *et al.*³³, em recente artigo, registraram concentrações de 3,9 a 580 µg/kg para PCBs no Golfo de Bothnia na Suécia, em uma região com aproximadamente 2 milhões de habitantes. Os valores encontrados para o HCB³⁴ mostram concentrações de aproximadamente 3 µg/kg na costa da Bélgica (nesse trabalho: 0,56 µg/kg – valor médio). Em amostragens realizadas em locais altamente impactados, detectou-se uma concentração de, no máximo, 15,68 µg/kg³⁵ para o PCP.

As comparações com locais impactados (ou não) podem ser úteis. O ideal seria que fossem estabelecidos parâmetros referentes à qualidade de sedimentos. Assim, uma comparação com concentrações estabelecidas seria de extrema importância. Ainda não existem na literatura valores estabelecidos para qualidade de sedimentos no tocante a organoclorados.

A Figura 9 apresenta cromatogramas do padrão de PCP e amostra de sedimento de Santa Bárbara d'Oeste (P5).

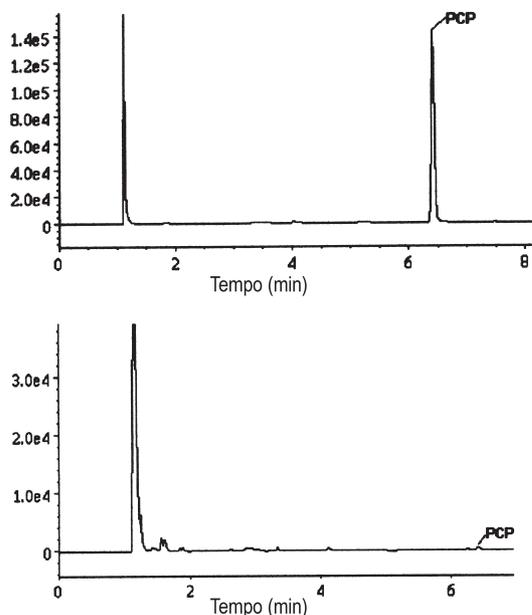


Figura 9. Cromatograma do padrão de PCP ($t_r = 6,432$); 1mg/L e cromatograma da amostra de sedimento do P5 - Santa Bárbara d'Oeste - PCP ($t_r = 6,441$)

Nas amostras analisadas em águas e sedimentos houve grandes variações nas concentrações dos resíduos, sendo maiores nos sedimentos. Na Tabela 8 estão apresentadas as médias das concentrações dos organoclorados nos diferentes compartimentos da bacia do rio Piracicaba.

Tabela 8. Média das concentrações dos resíduos de organoclorados nos diferentes compartimentos da bacia do rio Piracicaba

Compartimento	Média das Concentrações dos Organoclorados
Água (µg/L)	0,022 ± 0,01
Sedimento (µg/kg)	3,740 ± 1,08

Comparando-se as médias das concentrações dos organoclorados das águas e dos sedimentos verifica-se que a concentração em sedimento é cerca de 170 vezes mais alta do que em água. As diferenças não foram significativas entre os locais de coletas. Porém, entre as amostras de águas e sedimentos a diferença foi expressiva.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que as metodologias utilizadas para determinação de traços de organoclorados em águas e sedimentos mostraram-se satisfatórias, com porcentagens de recuperação aceitas internacionalmente. Os limites de detecção e quantificação, apesar de estabelecidos na faixa de ng/L, não foram suficientes para quantificar os organoclorados em amostras de água em determinados pontos. As propriedades físicas e químicas das águas da bacia indicaram valores de OD em Piracicaba, Santa Bárbara d'Oeste e Sumaré abaixo dos estabelecidos pelo CONAMA. Esses mesmos pontos também apresentaram as maiores concentrações de TC, TOC e TIC. Nas amostras analisadas em águas e sedimentos houve grandes variações nas concentrações dos resíduos. Os organoclorados predominantes foram PCP e HCB, embora o PCB-200 estivesse presente em boa parte das amostras. Levando-se em conta os resultados, conclui-se que a bacia do rio Piracicaba apresenta comprometimento, ou seja, os resultados indicaram a presença dos organoclorados nos dois compartimentos, principalmente em sedimentos. Além disso, de acordo com a Organização Mundial da Saúde, o valor estabelecido como Padrão de Potabilidade em água para o HCB é de 10,0 ng/L (em vigor a partir de 23/01/92). Em Santa Bárbara d'Oeste, Sumaré e Campinas foram detectadas concentrações acima desses valores.

Todos esses valores fornecem indícios de contaminação na bacia, especialmente em alguns pontos, como em Piracicaba, Santa Bárbara d'Oeste, Sumaré e Campinas.

AGRADECIMENTOS

Os autores do trabalho agradecem ao técnico do Departamento de Ecologia e Biologia Evolutiva da UFSCar, Sr. A. S. Soares, pelas coletas. Ao CNPq e à FAPESP – processo # 98/13723-9 – pela bolsa de mestrado concedida e pelo financiamento à pesquisa.

REFERÊNCIAS

1. <http://www.cetesb.sp.gov>, acessada em Janeiro 2002.
2. Cesar Neto, J. C.; *Política de Recursos Hídricos: Instrumento de Mudança*, EDUSP: São Paulo, 1998, p. 72.
3. Falótico, M. H. B.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2001.
4. Programa de Investimentos para Recuperação e Proteção das Bacias (P.I.R.B.) dos Rios Piracicaba e Capivari. *Consórcio Intermunicipal das Bacias dos Rios Piracicaba e Capivari*. CETESB, São Paulo, Brasil, 1992.
5. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; *Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo - 1995*. CETESB, São Paulo, Brasil, 1996. (Série Relatórios).
6. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; *Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo - 1998*. CETESB, São Paulo, Brasil, 1999. (Série Relatórios).
7. Zuin, V. G.; Airoidi, F. P. S.; Nascimento, N. R.; Landgraf, M. D.; Rezende, M. O. O.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 25.
8. Eduljee, G.; *Sci. Total Environ.* **1999**, *232*, 193.
9. Kirk, R. E.; Othmer, D. F.; *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley; New York, 1979, p. 867.
10. *The Agrochemicals Handbook*, The Royal Society of Chemistry, Nottingham, 1987, p. 227.
11. Schimidt, H.; Schultz, G.; *Anal. Chem.* **1981**, *207*, 338.
12. Jenking, R. L.; Mccollong, R.; Booth, C. F.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1931**, *22*, 31.

13. Risebrough, R. W.; Reiche, P.; Peakall, D. B.; Herman, S. G.; Kirven, M. N.; *Nature* **1968**, *264*, 738.
14. Waid, J. S.; *PCBs and the environment*, Boca Raton: CRC, 1987, p. 144.
15. Brasil; Instrução Normativa SEMA/STC/CRS/ N.001, de 15 de Junho de 1983. **Diário Oficial da União**, Brasília, D.F., 15 junho de 1983, Seção 01, p. 1, 10.403.
16. Kipis, R. H.; *Application Principle and practices*, Haskell, P.T., ed.: Clarendon Press: Oxford, 1985, p. 190.
17. Alcock, R. E.; Behnisch, P. A.; Jones, K. C.; Hagenmaier, H.; *Chemosphere* **1998**, *37*, 1457.
18. Weber, J. B.; *Adv. Chem. Phys.* **1972**, *111*, 55.
19. Esteves, F. A.; *Fundamentos de Limnologia*, Interciência: Rio de Janeiro, 1988, p. 575.
20. EPA; *Test methods for evaluating solid waste physical/chemical methods*, Springfield: U. S. Department of Commerce, 1989, p. 715.
21. Mudrock, A.; Macknight, S.; *Handbook of techniques for Aquatic Sediments Sampling*, Boca Raton: CRC, 1991, p. 210.
22. Reeve, R. N.; Barnes, J. D., eds. *Environmental Analysis (Analytical Chemistry by Open Learning)*; John Wiley & Sons: London, 1994, p. 263.
23. Schnitzer, M. Em *Soil Organic Matter*; Schnitzer, M.; Khan, S. U., eds.; Elsevier: Amsterdam, 1978, p. 1.
24. Long, L. G.; Winwford, J. D.; *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 712.
25. Krull, I.; Swartz, M.; *LC-GC* **1998**, *16*, 922.
26. Veningerová, M.; Prachar, V.; Kovacicová, J. U.; *J. Chromatogr.* **1997**, *774*, 333.
27. Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo; *Estabelecimento de Metas Ambientais e Reenquadramento dos Corpos d'Água: Bacia do Rio Piracicaba. Proposta para Discussão*, São Paulo: Brasil, 1994.
28. <http://www.lei.adv.br/020.86.htm>, acessada em Abril 2002.
29. Muir, J.; Eduljee, G.; *Sci. Total Environ.* **1999**, *236*, 41.
30. Meletti, P. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1997.
31. Montone, R. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1995.
32. Fernández, M.; Cuesta, S.; Jiménez, O.; García, M. A.; Hernández, L. M.; Marina, M. L.; González, M. J.; *Chemosphere* **2000**, *41*, 801.
33. Strandberg, B.; Bandh, C.; Bavel, B. V.; Bergqvist, P. A.; Broman, D.; Ishaq, R.; Näf, C.; Rappe, C.; *Chemosphere* **2000**, *40*, 1205.
34. Cleemann, M.; Riget, F.; Paulsen, G. B.; Klungsoyr, J.; Dietz, R.; *Sci. Total Environ.* **2000**, *245*, 87.
35. Airoidi, F. P. S.; Gomes, V. O.; Nascimento, N. R.; Rezende, M. O. O.; *International Colloquium on Process Related Analytical Chemistry in Environmental Investigations*, Gramado, Brasil, 1996.