



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE TECNOLOGIA



Victor Berezin Stelzer

## **Presença de retardantes de chama organofosforados em solo de aterro de inertes**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado como requisito parcial  
para a obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Ambiental  
à Faculdade de Tecnologia da  
Universidade Estadual de Campinas.

Orientador(a): Dra. Joyce Cristale

Limeira  
2020

**Autor:** Victor Berezin Stelzer

**Título:** Presença de Retardantes de Chama Organofosforados em Solo de Aterro de Inertes

**Natureza:** Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Ambiental

**Instituição:** Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas

**Aprovado em:** 28/08/2020.

## **BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Carmenlucia Santos Giordano Penteado – Avaliadora  
Faculdade de Tecnologia (FT/UNICAMP)

---

Prof. Dr. Enelton Fagnani – Avaliador  
Faculdade de Tecnologia (FT/UNICAMP)

---

Dra. Joyce Cristale (Orientadora)  
Faculdade de Tecnologia (FT/UNICAMP)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos analistas do CENA-USP, a mestranda Amanda Araújo da Silva, a Gabriela Santos da Cunha, a Orientadora Joyce Cristale e a família.

## Resumo

Os retardantes de chamas são substâncias químicas que visam retardar ou inibir o processo de queima de materiais, comumente polímeros. Os retardantes de chama organofosforados são substâncias químicas de origem antrópica usados mais comumente em móveis, colchões, tintas, papel de parede, tecidos, pisos vinílicos, eletrônicos, fluídos hidráulicos e outros produtos utilizados em processos químicos. Devido ao curto ciclo de vida dos eletrodomésticos, equipamentos eletrônicos, espumas e móveis, estudos ao redor do globo já reconhecem estes materiais, assim como o descarte incorreto destes resíduos, como importante fonte de retardantes de chama organofosforados no meio ambiente. Porém, pouco se pesquisou sobre sua presença em resíduos da construção civil (RCC) e os impactos ambientais relacionados. O objetivo do estudo foi avaliar a presença de retardantes de chama organofosforados em solo superficial de Aterro de resíduos inertes e da construção civil, a fim de verificar se estes locais são fontes importantes destes compostos para o meio ambiente. O plano de amostragem de solo superficial baseou-se na coleta em vários pontos localizados ao redor de duas células de resíduos inertes e uma célula de RCC classe A. A extração das amostras de solo foi realizada com auxílio de ultrassom e *clean-up* com cartuchos de florisil, para posterior análise por GC-MS/MS. O método apresentou boa linearidade instrumental, com todos os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) > 0,99. A repetibilidade da resposta analítica ficou na faixa de 3,4 a 12% para todos os compostos, e as recuperações variaram de 54 a 139% com coeficiente de variação entre 10 e 26%, e foi considerada adequada para os propósitos deste estudo. Em relação às amostras de solo analisadas, os resultados ficaram na faixa de <LQ a 251 ng g<sup>-1</sup>. Os compostos mais abundantes foram TBOEP, TPHP e EHDPHP, e a detecção em solo de aterro de inertes em regiões adjacentes aos RCC indicam a contaminação local com os compostos detectados. Com base nos resultados comparativos em relação a estudos de retardantes de chama organofosforados em solos realizados em diferentes países, é possível verificar que os níveis observados neste estudo foram semelhantes aos encontrados em outros aterros e áreas contaminadas. Apesar das concentrações observadas neste estudo serem abaixo das doses e

concentrações letais observadas em alguns estudos com organismos terrestres, alguns retardantes de chama organofosforados são conhecidos por seus efeitos crônicos à saúde humana, e por isso sua presença em solo merece atenção. Contudo, a presença desses compostos em aterro de resíduos inertes indica a necessidade de mais estudos sobre os riscos ambientais relacionados à disposição de RCC contendo estas substâncias, de modo a subsidiar tomadas de decisão no âmbito de legislações relacionadas ao gerenciamento destes resíduos.

**Palavras-chave:** retardantes de chama, ésteres organofosforados, resíduos da construção civil, aterro de inertes, solo.

## Abstract

Flame retardants are chemical substances used to slow down or inhibit the burning process of materials, commonly polymers. Organophosphorus flame retardants are chemicals of anthropic origin most commonly used in furniture, mattresses, paints, wallpaper, fabrics, vinyl floors, electronics, hydraulic fluids and some chemical processes. Due to the short life cycle of the household appliances, electronic equipment, foams and furniture, studies around the world recognize these materials, as well as the incorrect disposal of these waste, as an important source of organophosphorus flame retardants in the environment. However, little has been studied about its presence in construction materials and the environmental impact related to construction waste. The objective of the study was to evaluate the presence of organophosphorus flame retardants in soil samples from an inert waste landfill, in order to verify whether these sites are important sources of these compounds to the environment. The soil sampling was based on the collection of several points located around two inert waste areas and one class A construction waste area. The extraction of the soil samples was performed using an ultrasound bath and clean-up with florisil cartridges, for further analysis by GC-MS/MS. The method showed good instrumental linearity, with all determination coefficients ( $R^2$ )  $>0.99$ . The repeatability of the analytical response was in the range of 3.4 to 12% for all compounds, and the recoveries ranged from 54 to 139% with a relative standard deviation between 10 and 26%, and was considered adequate for the purposes of this study. In relation to the analyzed soil samples, the results were in the range of  $<LQ$  to  $251 \text{ ng g}^{-1}$ . The most abundant compounds were TPHP, TBOEP and EHDPHP, and their detection in inert landfill from regions adjacent to the construction waste indicated local contamination with these compounds. Based on the comparative outcome in relation to studies carried out in different countries concerning occurrence of organophosphorus flame retardants in soils, it is possible to verify that the levels observed in this study were similar to those found in other landfills and contaminated areas. Although the concentrations observed in this study are below the lethal doses and concentrations for terrestrial organisms observed in some studies, some organophosphorus flame retardants are known for their chronic effects on human health, and therefore their presence in soil deserves

attention. Therefore, the presence of these compounds in an inert waste landfill indicates the need for further studies on the environmental risks related to the disposal of construction waste containing these substances, in order to subsidize decision-making and new legislations related to the management of this type of waste.

## Sumário

1. Introdução .....	1
1.1. Definição de resíduos da construção civil .....	1
1.2. Retardantes de chamas .....	2
1.3. Breve Histórico dos Retardantes de Chama .....	3
2. OBJETIVO.....	6
3. Parte Experimental.....	6
3.4. Plano de Amostragem.....	8
3.5. Substâncias de interesse .....	11
3.6. Preparo das amostras .....	14
3.6.1. Limpeza dos materiais.....	14
3.6.2. Beneficiamento .....	15
3.6.3. Liofilização .....	15
3.6.4. Extração das amostras .....	15
3.6.5. Concentração 1 .....	18
3.6.6. <i>Clean-up</i> .....	19
3.6.7. Concentração 2 .....	19
3.6.8. Transferência para vial .....	20
3.7. Análise .....	20
3.7.1. Condições cromatográficas .....	20
3.7.3. Limite de Detecção e Limite de Quantificação.....	23
3.7.4. Recuperação .....	25
4. Resultados e Discussões .....	26
4.1. Resultados analíticos .....	26
4.2. Níveis observados nas amostras de solo.....	27
4.3. Relevância Ambiental.....	33
5. Conclusão .....	35
6. Referências .....	37
Anexo 1: Fluxogramas .....	46
Anexo 2: Exemplo de Cálculo .....	50
Anexo 3: Cromatogramas .....	51

**Tabelas**

Tabela 1 – Dados da coleta de amostras .....	9
Tabela 2 – Células do aterro de resíduos inertes de Limeira .....	10
Tabela 3 – Retardantes de Chama Organofosforados estudados .....	11
Tabela 4: Massa de amostra pesadas .....	17
Tabela 5: Tempo de retenção e condições de detecção (MS/MS).....	21
Tabela 6: Preparo da Curva de Calibração .....	22
Tabela 7: Curvas analíticas, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e repetibilidade da resposta analítica (R%) obtidos para cada analito .....	26
Tabela 8: Recuperação média (Rec), coeficiente de variação (CV), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método analítico .....	27
Tabela 9: Concentrações observadas nas amostras de solo ( $\text{ng g}^{-1}$ ) .....	28
Tabela 10: Frequência de Detecção .....	30
Tabela 11 – Média dos compostos ( $\text{ng g}^{-1}$ ) em solo de diferentes localidades	31
Tabela 12 – Informações toxicológicas dos compostos .....	34

## Figuras

Figura 1: Pontos de coleta do aterro de resíduos inertes de Limeira .....	9
Figura 2: Coleta do solo .....	9
Figura 3: Aterro de Inertes de RCC .....	10
Figura 4: Aterro de Inertes Mistos .....	11
Figura 5: Aterro de Inertes Selecionados .....	11
Figura 6: Peneiração das amostras.....	16
Figura 7: Amostras após o banho ultrassônico .....	17
Figura 8: Extratos das amostras de solo .....	17
Figura 9: Concentração das amostras da extração A .....	18
Figura 10: Concentração 2 da amostra 1.2 eluida.....	19
Figura 11: Extratos preparados para análise cromatográfica .....	20
Figura 12: Perfil de Distribuição dos compostos .....	30

**SIGLAS:**

**CV:** Coeficiente de variação

**EHDPHP:** 2-etilhexil difenil fosfato

**GC-MS/MS:** Cromatografia Gasosa acoplada à espectrometria de massas sequencial

**LD:** Limite de Detecção

**LQ:** Limite de Quantificação

**POP:** Poluentes Orgânicos Persistentes

**RCC:** Resíduos da Construção Civil;

**TBOEP:** tris(2-butoxietil) fosfato

**TCEP:** tris(2-cloroetil) fosfato

**TCIPP:** tris(2-cloroisopropil) fosfato

**TDCIPP:** tris(1,3-dicloroisopropil) fosfato

**TNBP:** tris (butil) fosfato

**TNBP-D27:** Tris(butil) fosfato-D27

**TPHP:** tris(fenil)fosfato

**TPHP-D15:** Tris(fenil) fosfato-D15

## 1. Introdução

A construção civil é um importante macrossetor da economia brasileira composta por diversas atividades que englobam distintos ramos do setor industrial, sendo responsável por considerável parcela do Produto Interno Bruto (PIB) (Mello e Amorim, 2007). Contudo, a construção civil também é uma atividade geradora de grandes quantidades de resíduos sólidos, podendo representar de 50 a 70% da massa desses resíduos, os quais precisam receber tratamento e destinação adequada a fim de não gerarem problemas relacionados à saúde e ao meio ambiente (BRASIL, 2011).

### 1.1. Definição de resíduos da construção civil

A Resolução CONAMA nº 307, de 5 de julho de 2002 e a Política Nacional do Resíduos Sólidos definem os Resíduos da Construção Civil (RCC) como todo e qualquer rejeito proveniente de demolições, reformas, reparos e construções, assim como os rejeitos provindos da preparação de materiais e escavação de terreno, como tijolos, solos, rochas, colas, tubulações, plásticos, etc. (BRASIL, 2002). Esses resíduos são classificados como reutilizáveis/recicláveis como agregado (Classe A); os recicláveis para outras destinações (Classe B); os recicláveis/recuperáveis, porém sem tecnologia desenvolvida ou viável, no quesito econômico, para a sua reutilização (Classe C); e os perigosos (Classe D), que são prejudiciais à saúde e/ou meio ambiente (BRASIL, 2002). Os resíduos considerados não-perigosos e inertes, quando não há tecnologias viáveis para sua reutilização tem a destinação final em aterros de resíduos Classe II B, onde a principal diferença para aterros de resíduos Classe II A (resíduos não-perigosos e não inertes) é a falta de material de impermeabilização do solo (BRASIL, 2004).

De maneira mais simples, os RCC possuem duas classificações: os não-perigosos, classificados como resíduos potencialmente recicláveis/reutilizáveis, como tijolos, pavimentos, telhas, argamassa, concreto, fiações elétricas, plásticos, vidros e gesso (resíduos classe A, B e C), onde o processo para sua reutilização depende da existência de tecnologias economicamente viáveis; e os

perigosos, classificados por resíduos químicos incorporados ou não ao material, cuja a contaminação pode ser prejudicial à saúde e/ou meio ambiente, como óleos, tintas, e materiais contaminados oriundos de reformas, construções e demolições (BRASIL, 2002).

A exigência do gerenciamento adequado desse tipo de material tem o principal foco de evitar o seu acúmulo em locais inapropriados, que geram problemas de ordem estética, social e ambiental, como a proliferação de vetores de doenças ou a diminuição do uso de recursos naturais ainda não explorados ou parcialmente explorados (Fagnani e Guimarães, 2017). Porém, o gerenciamento adequado dos resíduos possui obstáculos, como, por exemplo, a ausência da cultura de separação (BRASIL, 2011). Apesar da maioria dos RCC serem inertes e poderem ser tratados como não perigosos, alguns resíduos podem conter aditivos químicos tóxicos e a presença desses compostos em manejo inadequado deste material pode impactar o meio ambiente. Um exemplo dessas substâncias perigosas que podem estar presentes nos RCC são os retardantes de chamas (Duan et al., 2016).

## **1.2. Retardantes de chamas**

Os retardantes de chamas são substâncias químicas que visam retardar ou inibir o processo de queima de materiais, comumente polímeros, por meio de ações físicas, como a formação de uma camada carbonizada de proteção que envolve o material, ou por ações químicas, ao liberar gases não inflamáveis que diluem o oxigênio e gases inflamáveis do ambiente ao redor, ou substâncias que inibem as reações em cadeia exotérmicas que sustentam a chama (Fillman, Leonel, Pieroni, 2016; Martins et al, 2013). Os mais comuns possuem em sua composição componentes halogenados, como o Bromo (Martins, 2013). Devido ao longo tempo de permanência no meio ambiente e a toxicidade que alguns compostos bromados possuem, alguns destes foram qualificados como Poluentes Orgânicos Persistentes (POP)<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Nota: A Convenção de Estocolmo, cujo o texto foi aprovado no Brasil através do Decreto Legislativo nº 204, de 7 de maio de 2004, e promulgado pelo Decreto nº 5472, de 20 de junho de 2005, tem por objetivo estabelecer medidas para controle, eliminação e tratamento dos POP através de um Plano

Os POP são caracterizados como substâncias voláteis, altamente tóxicas e com alto potencial bioacumulativo (BRASIL, 2015a). Podem ser transportadas por longas distâncias, depositando-se longe da fonte original e, por serem classificados como POP, compostos de várias classes químicas estão presentes em diversos produtos, como agrotóxicos, eletroeletrônicos e RCC. Com a função de retardante de chamas nos RCC, estão presentes principalmente em espumas de isolamento térmico, tintas, pisos vinílicos, recobrimentos de epóxi, pisos de madeira, entre outros (BRASIL, 2015b). Através de várias discussões internacionais, em 2004 entrou em vigência a Convenção de Estocolmo que exige de seus países participantes a adoção de medidas que reduzam ou eliminem o uso e emissão dos POP.

### **1.3. Breve Histórico dos Retardantes de Chama**

Apesar da relativamente recente preocupação com a presença e os efeitos à saúde e ao meio ambiente dos retardantes de chamas, sua importância na sociedade vem desde a antiguidade, por egípcios em 450 a.C. onde acreditava-se que alume era utilizado para diminuir a combustibilidade da madeira. Assim como os egípcios, por volta de 200 a.C. os romanos utilizavam-se da mesma técnica, porém com uma mistura de alume e vinagre (Pieroni et al, 2017), e assim se manteve o uso de retardantes de chamas até 1638. Já no século XVII, uma mistura de gesso e argila eram usadas para reduzir a inflamabilidade em cortinas de teatro. Avançando para o século XVIII, os retardantes de chamas passam a ter aditivos químicos como sulfato ferroso em sua composição e bórax. Apesar de avanços com outros compostos químicos ao passar do tempo, como sulfato de amônio e estanho de sódio, os retardantes de chama ainda eram mais comumente usados em madeira e em têxteis (WHO, 2000). Porém, foi na década de 1970, com o crescente consumo de polímeros em eletroeletrônicos e na construção civil, somado ao fato desse material possuir alto potencial de inflamabilidade, surgem novos retardantes de chama mais adequados a esse tipo de material (Pieroni et al, 2017).

Atualmente os retardantes de chama podem ser divididos em três principais grupos, sendo eles os inorgânicos, compostos majoritariamente por hidróxidos de alumínio, representando 40,4% da produção mundial de

retardantes de chamas; os halogenados, que são produtos à base de clorados e bromados e representam, juntos, cerca de 31% da produção mundial de retardantes de chama; por fim, há o grupo dos organofosforados, cujo a produção mundial chega a 14,6% (Pieroni et al, 2017).

O hexabromociclododecano, o retardador de chama mais usado na construção civil, foi incluído no anexo A da Convenção de Estocolmo no ano de 2013 (Fillman, Leonel, Pieroni, 2016). Usado principalmente em espumas de poliestireno extrudidas e expandidas, o hexabromociclododecano é persistente no solo e sua longa vida útil, em torno de 50 anos, dificulta o gerenciamento deste tipo de resíduo (BRASIL, 2015c) que, conseqüentemente, possui uma baixa taxa de reciclagem (Nie et al., 2015), uma vez que o processo de trituração ou incineração pode liberar compostos na atmosfera (Duan et al, 2016). Este fato se deve à utilização aditiva deste retardante de chama, ou seja, como ele não é quimicamente ligado aos polímeros, apenas adicionado aos mesmos, ele é liberado facilmente dos produtos (Fillman, Leonel, Pieroni, 2016).

Analogamente ao hexabromociclododecano, os éteres difenílicos polibromados (PBDEs) são substâncias utilizadas como retardantes de chama que começaram a ser produzidas e empregadas em espumas de poliuretano e na indústria moveleira na década de 70 (Fillman, Leonel, Pieroni, 2016). Estes compostos também foram aplicados em matérias utilizados na construção civil, como resinas epóxi, pisos laminados, espumas de isolamento térmico, etc. (WS, 2006). Por serem compostos lipofílicos e hidrofóbicos, possuem alto potencial bioacumulativo, além de apresentar toxicidade aos organismos. Os PBDEs foram incluídos na lista de novos POP da Convenção de Estocolmo em 2009 (Fillman, Leonel, Pieroni, 2016).

Devido ao grande uso e importância do hexabromociclododecano e PBDEs na construção civil e outras aplicações, somado à necessidade de substituição desses compostos em função de seu gradual banimento no mercado mundial, os compostos organofosforados tem sido usados como alternativa aos retardantes de chama bromados, porém ainda não há muita informação referente ao seu comportamento ambiental e riscos, principalmente na construção civil (Fillman, Leonel, Pieroni, 2016).

#### **1.4. Retardantes de chama organofosforados**

Os retardantes de chama organofosforados são substâncias químicas de origem antrópica usados mais comumente em móveis, colchões, pisos vinílicos, eletrônicos, fluídos hidráulicos e outros produtos utilizados em processos químicos (Li et al, 2019; Hou et al, 2016). Estima-se que o uso de retardantes de chama organofosforados cresceu em torno de 950% entre 1999 e 2018, aumentando sua produção mundial de 0,1 milhões de toneladas para 1,05 milhões de toneladas (Li et al, 2019). Como a sua presença nos produtos é feita pela adição no material, ao invés de serem quimicamente ligados, estas substâncias organofosforadas podem lixiviar ao meio ambiente (Abou-Donia et al., 2016). Porém, apesar do excessivo aumento de produção dessas substâncias, ainda pouco se sabe sobre seu comportamento ambiental. Ainda assim, são substâncias consideradas como alternativa perante os compostos bromados quando há necessidade de utilização de retardantes de chama com atividade na fase de vapor (Veen e Boer, 2012).

Os retardantes de chama organofosforados podem ser divididos em três principais grupos: os inorgânicos, usados mais frequentemente como fósforo vermelho e amônio-polifosfato, e são os retardantes de chamas menos problemáticos em relação aos demais, nos quesitos de bioacumulação e toxicidade; os retardantes de chamas fosforados orgânicos (ou organofosforados) consistem em substâncias que possuem em sua estrutura molecular grupos ésteres, fosfonatos ou fosfinatos; o terceiro grupo consiste de retardantes de chama organofosforados halogenados, que combina as propriedades tanto dos componentes halogenados quanto dos componentes fosforados, além de possuir um maior tempo de vida devido a presença de halogênios (Veen e Boer, 2012).

Devido ao curto ciclo de vida dos eletrodomésticos e equipamentos eletrônicos (computadores, celulares, micro ondas, etc), estudos ao redor do globo já reconhecem estes dispositivos como principal fonte de retardantes de chama organofosforados no meio ambiente (Li et al, 2018). Apesar de sua identificação em amostras de solo, ar, particulado (poeiras e atmosférico) e água em aterros sanitários e postos de reciclagem estar principalmente ligada aos equipamentos elétricos, eletrônicos e espumas (Li et al, 2018; Li et al, 2019;

Cristale et al., 2019), pouco se pesquisou sobre sua presença em materiais provindos da construção civil.

Em recentes estudos no Brasil de Cristale et al. (2019) alguns retardantes de chama organofosforados foram quantificados em amostras de solo de um aterro controlado localizado na cidade de Araraquara-SP. A concentração nas amostras coletadas neste estudo estava na faixa de 0,39 a 192 ng g<sup>-1</sup>, onde os organofosforados encontrados foram tris(fenil)fosfato (TPHP), tris(2-butoxietil)fosfato (TBOEP), tris(2-cloroisopropil)fosfato (TCIPP), tris(1,3-dicloroisopropil)fosfato (TDCIPP), tris (butil) fosfato (TNBP), tris(2-cloroetil) fosfato (TCEP) e 2-etilhexil difenil fosfato (EHDPHP), porém, a procedência desses compostos foi dada principalmente às áreas de resíduos eletrônicos e resíduos volumosos (contendo altas quantidades de espumas de poliuretano). No entanto, apesar da crescente utilização destes compostos em materiais utilizados na construção civil, não foram encontrados na literatura dados sobre a presença de retardantes de chama organofosforados em aterros de inertes e da construção civil.

## **2. OBJETIVO**

Estudar a presença de retardantes de chama organofosforados em solo superficial de aterro de resíduos inertes e da construção civil, a fim de verificar se estes locais são fontes importantes destes compostos para o meio ambiente.

## **3. Parte Experimental**

### **3.1. Materiais e reagentes**

Os materiais utilizados encontram-se descritos a seguir:

- Bandejas de alumínio;
- Béquer (50; 100 e 250 mL);
- Caixa térmica;
- Cartuchos de Florisil (10g) (Phenomenex, USA);
- Espátulas de inox;
- Microseringas (50; 250 e 500 µL)

- Pá de aço inox;
- Papel alumínio;
- Pinças de inox;
- Pipeta Pasteur de vidro;
- Proveta de 10 e 1000 mL;
- Tubos de centrifuga de 50 mL;
- Tubos de ensaio de 12 mL e 20 mL;
- Vials de 2 mL.

### **3.2. Equipamentos**

- Banho Maria - HB10 Digital (IKA);
- Banho Ultrassônico - Ultronique (Ecosonics);
- Capela de Exaustão - Filterlux (Filtracom);
- Centrífuga - LaPa (Nova Instruments);
- Freezer (Continental);
- Mainfold (Agilent);
- Mufla - EDGCON 1P (FDG Equipamentos);
- Vórtex – AP56 (Phoenix Luterno)

### **3.3. Reagentes e Solventes**

- 2-Etilhexil difenil fosfato - Dr. Ehrenstorferç;
- Acetato de etila – Honeywell;
- Acetona HPLC – Honeywell;
- Água deionizada;
- Água ultrapura;
- Ciclohexano – Honeywell;
- Cilindro de Nitrogênio
- Extran neutro - Merck S.A;
- Tris(2-cloroisopropil) fosfato - Dr. Ehrenstorfer;
- Tris(2-cloroetil) fosfato - Dr. Ehrenstorfer;
- Tris(butil) fosfato - Dr. Ehrenstorfer;
- Tris(1,3-dicloroisopropil) fosfato - Dr. Ehrenstorfer;

- Tris(2-butoxietil) fosfato - Dr. Ehrenstorfer;
- Tris(fenil) fosfato - Dr. Ehrenstorfer;
- Tris(butil) fosfato-D27(TNBP-D27) - Cambridge Isotope Laboratories;
- Tris(fenil) fosfato-D15 (TPHP-D15) - Cambridge Isotope Laboratories;

### **3.4. Plano de Amostragem**

O plano de amostragem de solo superficial baseou-se na coleta em vários pontos localizados ao redor de duas células de resíduos classe II B e uma célula de RCC classe A de um aterro de inertes localizado na cidade de Limeira. Na Figura 1 pode ser observada a vista aérea da área amostrada, assim como a localização das células. A localização geográfica do aterro, a data de coleta e os dados meteorológicos no dia da coleta podem ser vistos na Tabela 1, indicando que a coleta foi realizada pelo menos 12 horas após a última chuva. Ainda assim, o aterro apresentou regiões úmidas, onde a coleta foi evitada. A coleta foi realizada através do uso de uma pá de aço inox e bandejas de alumínio nas regiões ao redor das células, conforme ilustrado na Figura 2, aproximadamente a 1 metro dos resíduos. A Tabela 2 e as Figuras 3, 4 e 5 apontam as regiões onde a coleta foi realizada. Logo após a coleta, as amostras de solo foram alocadas em caixa de isopor com gelo para o transporte até a Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas, e no mesmo dia da coleta foram armazenadas em Freezer a -20 °C.

**Tabela 1 – Dados da coleta de amostras**

Nº de amostras	7 amostras (célula 1, n = 3; célula 2, n = 3 e célula 3, n=1)				
Coordenadas:	22°37'59.5" S, 47°21'39" O				
Data da Coleta:	02/12/2019				
Dados Meteorológicos					
Última chuva	Data	Tmax (°C)	Tmin (°C)	Tmed (°C)	P (mm)
pré-coleta:	01/12/2019	30,1	20,3	24,7	8,9
Coleta:	Data	Tmax (°C)	Tmin (°C)	Tmed (°C)	P (mm)
	02/12/2019	27,6	17,5	22,6	0,0
Primeira chuva	Data	Tmax (°C)	Tmin (°C)	Tmed (°C)	P (mm)
pós-coleta:	05/12/2019	31,2	21,5	24,7	2,5

Tmax: Temperatura máxima; Tmin: Temperatura mínima; Tmed: Temperatura média.  
 Estação meteorológica: <https://www.ft.unicamp.br/~meteorologia/NOAAPRMO.TXT>



Fonte: Google Earth

**Figura 1:** Pontos de coleta do aterro de resíduos inertes de Limeira



**Figura 2:** Coleta do solo

**Tabela 2 – Células do aterro de resíduos inertes de Limeira**

Identificação:	Célula 1 (Figura 3)
Sinónímias:	1.1, 1.2 e 1.3
Nome Comum:	Inertes de RCC
Localização:	Próximo à entrada do aterro de inertes
Características:	Resíduos majoritariamente da construção civil provenientes de obras e demolições, ruas, avenidas e estradas nas proximidades
Quantidade amostrada:	3 bandejas (aprox. 1 kg cada)
Identificação:	Célula 2 (Figura 4)
Sinónímias:	2.1, 2.2 e 2.3
Nome Comum:	Inertes mistos
Localização:	Centro do aterro de inertes
Características:	Resíduos da construção civil, móveis, plásticos, etc.
Quantidade amostrada:	3 bandejas (aprox. 1 kg cada)
Identificação:	Célula 3 (Figura 5)
Sinónímias:	3.1
Nome Comum:	RCC Classe A
Localização:	Aproximadamente 100 m à direita da entrada
Características:	Resíduos da construção civil pré-selecionados e de boa qualidade reservados para reciclagem/reaproveitamento interno
Quantidade amostrada:	1 bandeja (aprox. 1 kg)

**Figura 3:** Aterro de inertes de RCC (Célula 1)



**Figura 4:** Aterro de inertes mistos (Célula 2)



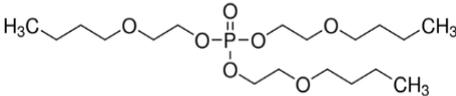
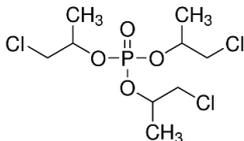
**Figura 5:** Aterro de RCC Classe A (Célula 3)

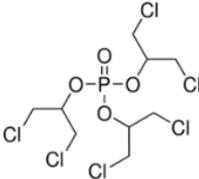
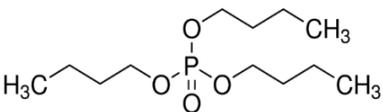
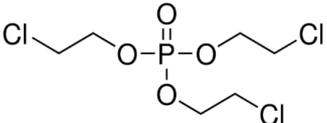
### 3.5. Substâncias de interesse

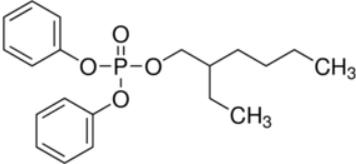
A Tabela 3 apresenta os Retardantes de Chama Organofosforados de interesse, os quais foram determinados nas amostras, bem como suas propriedades físico-químicas.

**Tabela 3** – Retardantes de Chama Organofosforados estudados

<b>Substância 1:</b>	<b>tris(fenil) fosfato (TPHP)</b>
Nº de CAS <sup>(1)</sup>	115-86-6
Formula molecular <sup>(1)</sup>	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> PO
Formula estrutural <sup>(1)</sup>	
Peso molecular <sup>(1)</sup>	326,28

Densidade <sup>(1)</sup>	1,2055 g cm <sup>-3</sup>
Solubilidade <sup>(2)</sup>	Solúvel em acetona, benzeno, clorofórmio e éter dietílico Solubilidade moderada em etanol 1 g L <sup>-1</sup> em água
Ponto de ebulição <sup>(1)</sup>	370°C
Estabilidade <sup>(1)</sup>	Estável
Pressão de vapor <sup>(1)</sup>	1,3 mm Hg (200 °C)
Log Pow <sup>(2)</sup>	4,61 – 4,76
Constante de Henry <sup>(2)</sup>	1,8 -3,6 x 10 <sup>-7</sup> atm·m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
Exemplos de aplicações	Cabos, colas, fluídos hidráulicos, resinas, PVC, equipamento eletrônico e como cabos elétricos
<b>Substância 2:</b>	
<b>tris(2-butoxietyl) fosfato (TBOEP)</b>	
Nº de CAS <sup>(1)</sup>	78-51-3
Formula molecular <sup>(1)</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> O <sub>7</sub> P
Formula estrutural <sup>(4)</sup>	
Peso molecular <sup>(2)</sup>	398,5 g mol <sup>-1</sup>
Densidade <sup>(2)</sup>	1,02 g mL <sup>-1</sup>
Solubilidade <sup>(2)</sup>	1,1 – 1,3 g L <sup>-1</sup> de água Miscível em petróleo
Ponto de Ebulição <sup>(2)</sup>	200 – 230 °C
Estabilidade <sup>(3)</sup>	Estável
Pressão de vapor <sup>(2)</sup>	0,28 x 10 <sup>-7</sup> mmHg
Log Pow <sup>(3)</sup>	3,75
Constante de Henry <sup>(3)</sup>	1,2x10 <sup>-11</sup> atm·m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
Exemplos de aplicações	Plastificante, retardador de chama, tinta, cola, agente anti-espuma, ceras, pisos vinílicos
<b>Substância 3:</b>	
<b>tris(2-cloroisopropil) fosfato (TCIPP)</b>	
Nº de CAS <sup>(1)</sup>	13674-84-5
Formula molecular <sup>(1)</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P
Formula estrutural <sup>(4)</sup>	
Peso molecular <sup>(3)</sup>	327,6 g mol <sup>-1</sup>
Densidade <sup>(1)</sup>	1.281 g cm <sup>-3</sup>
Solubilidade <sup>(2)</sup>	1,6 g L <sup>-1</sup> em água a 20 °C
Ponto de Ebulição <sup>(2)</sup>	235-248 °C
Estabilidade <sup>(2)</sup>	Sofre hidrólise lenta em condições alcalinas ou ácidas
Pressão de vapor <sup>(3)</sup>	9,23X10 <sup>-3</sup> mm Hg
Log Pow <sup>(3)</sup>	2,59
Constante de Henry <sup>(3)</sup>	5,96X10 <sup>-8</sup> atm·m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
Exemplos de aplicações	Espuma de poliuretano

<b>Substância 4:</b>	<b>tris(1,3-dicloroisopropil) fosfato (TDCIPP)</b>
Nº de CAS <sup>(1)</sup>	13674-87-8
Formula molecular <sup>(1)</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>4</sub> P
Formula estrutural <sup>(4)</sup>	
Peso molecular <sup>(4)</sup>	430,9 g mol <sup>-1</sup>
Densidade <sup>(1)</sup>	1.514 g mL <sup>-1</sup>
Solubilidade <sup>(2)</sup>	0,1 g L <sup>-1</sup> em água; Solúvel na maioria dos solventes orgânicos
Ponto de Ebulição <sup>(2)</sup>	236- 237 °C
Estabilidade <sup>(2)</sup>	Resistente à cloração em solução aquosa e ataque de bases; Hidrólise extremamente lenta
Pressão de vapor <sup>(3)</sup>	0,01 mmHg a 30 °C
Log Pow <sup>(2)</sup>	3,8
Constante de Henry <sup>(3)</sup>	2,61X10 <sup>-9</sup> atm·m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
Exemplos de aplicações	Espuma de poliuretano, plásticos, tecidos.
<b>Substância 5:</b>	<b>Tris(butil) fosfato (TNBP)</b>
No de CAS <sup>(1)</sup>	126-73-8
Formula molecular <sup>(1)</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P
Formula estrutural <sup>(4)</sup>	
Peso molecular <sup>(4)</sup>	266,31 g mol <sup>-1</sup>
Densidade <sup>(1)</sup>	0,978 a 20 °C
Solubilidade <sup>(2)</sup>	280 mg L <sup>-1</sup> a 25 °C em água
Ponto de Ebulição <sup>(2)</sup>	289,0 °C a 760 mm Hg
Estabilidade <sup>(2)</sup>	Em água, sofre hidrólise por uma reação catalisada por bases
Pressão de vapor <sup>(3)</sup>	13,7 mm Hg a 20 °C
Log Pow <sup>(2)</sup>	4,0
Constante de Henry <sup>(3)</sup>	1,41 x 10 <sup>-6</sup> atm·m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
Exemplos de aplicações	Plastificantes na fabricação de plásticos e resinas de vinil, extrator de metal, fluídos hidráulicos, agente antiespuma
<b>Substância 6:</b>	<b>Tris(2-cloroetil) fosfato (TCEP)</b>
No de CAS <sup>(1)</sup>	115-96-8
Formula molecular <sup>(1)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P
Formula estrutural <sup>(4)</sup>	
Peso molecular <sup>(4)</sup>	285,49
Densidade <sup>(1)</sup>	1,39 g mL <sup>-1</sup> a 25 °C
Solubilidade <sup>(2)</sup>	7,82 g L <sup>-1</sup> em água

Ponto de Ebulição <sup>(2)</sup>	330 °C
Estabilidade <sup>(2)</sup>	Estável. Incompatível com bases e oxidantes fortes.
Pressão de vapor <sup>(2)</sup>	< 10 mm Hg (25 °C)
Log Pow <sup>(2)</sup>	1,7
Constante de Henry <sup>(2)</sup>	$3.29 \times 10^{-6} \text{ atm}\cdot\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Exemplos de aplicações	Retardante de chamas na produção de resinas de poliéster, revestimento têxtil, compostos de PVC, éster de celulose
<b>Substância 7:</b>	<b>2-Etilhexil difenil fosfato (EHDPHP)</b>
No de CAS <sup>(1)</sup>	1241-94-7
Formula molecular <sup>(1)</sup>	$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$
Formula estrutural <sup>(4)</sup>	
Peso molecular <sup>(4)</sup>	362,4 g mol <sup>-1</sup>
Densidade <sup>(1)</sup>	1,090 g cm <sup>-3</sup> a 25 °C
Solubilidade <sup>(3)</sup>	1,9 mg L <sup>-1</sup> em água a 25 °C
Ponto de Ebulição <sup>(3)</sup>	375 °C
Estabilidade <sup>(3)</sup>	Estável à luz.
Pressão de vapor <sup>(3)</sup>	$1,88 \times 10^{-7} \text{ mm Hg}$ a 25 °C
Log Pow <sup>(3)</sup>	5,73
Constante de Henry <sup>(5)</sup>	$2,48 \times 10^{-7} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Exemplos de aplicações <sup>(5)</sup>	Retardante de chama, plastificante em PVC flexível, embalagens de alimentos

1. Informações retiradas de Molbase (2020a, b, c, d, e, f, g, h)
2. Informações retiradas da WHO (1991, 1998 e 2000)
3. Informações retiradas de Pubchem (2020a, b, c, d, e)
4. Informações retiradas de Sigma-aldrich (2020a, b, c, d, e)
5. Informações retiradas da EA (2009)

### 3.6. Preparo das amostras

#### 3.6.1. Limpeza dos materiais

Com o intuito de se evitar ou, ao menos, minimizar a contaminação das amostras por retardantes de chamas presentes no ambiente laboratorial, todo o material foi deixado em uma solução com detergente Extran neutro por pelo menos 2 horas previamente à sua utilização. Em seguida, foram enxaguados com água corrente e água deionizada, seguido de água Milli-Q e acetona. Todo material de vidro não volumétrico (tubos de centrifuga, vials, tubos de ensaio, etc.) foi muflado a 350 °C durante 8 horas para eliminar contaminantes orgânicos em nível traço que pudessem estar adsorvidos ao material.

### **3.6.2. Beneficiamento**

O beneficiamento das amostras de solo foi realizado com o auxílio de pinças de aço inox para remover manualmente impurezas como pedregulhos, vidros, plásticos, restos orgânicos, etc. Previamente ao beneficiamento das amostras, a bancada foi limpa com álcool etílico e papel toalha até que não fosse evidenciada nenhuma esqualidez, em seguida, a área de trabalho foi coberta com papel alumínio.

Durante todo o período de beneficiamento, foi verificada a presença de cacos de vidro, restos orgânicos, pedregulhos, espumas azulejos e cabos. Com exceção das espumas removidas nas amostras da célula 2, não foi observado nenhum outro material que sabidamente possua orgânicos em sua composição. Subsequente ao beneficiamento, as amostras foram novamente armazenadas em freezer até a liofilização.

### **3.6.3. Liofilização**

O processo de liofilização foi realizado por analistas do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP), em Piracicaba-SP, com o intuito de remover a umidade das amostras de solo. Esse processo, no qual as amostras estavam previamente congeladas, consiste na sublimação e posterior dessorção da água presente nas amostras, ou seja, a água congelada na amostra passa direto do estado sólido para o gasoso, e assim é removida da amostra. Dessa forma, a água pode ser eliminada das amostras sem afetar a qualidade ou quantidade das substâncias de interesse presentes no solo a ser analisado (Terroni et al., 2012).

### **3.6.4. Extração das amostras**

Na Figura 6 é observado o processo realizado previamente à extração, onde uma porção de cada amostra foi retirada, peneirada (malha de 1 mm de abertura), e macerada utilizando almofariz e pistilo.



**Figura 6:** Peneiração das amostras

A extração das amostras de solo foi realizada conforme método previamente validado de Cristale et al. (2019) e Cristale e Lacorte (2013).

Pesou-se aproximadamente 2 g de cada amostra, previamente macerada, diretamente em tubos de centrífuga. Na Tabela 4 é apresentado o peso de solo de cada uma das amostras. Dois brancos de procedimento foram realizados, os quais seguiram todas as etapas de extração descritas a seguir (com exceção da etapa de centrifugação, a qual não era necessária uma vez que o branco não utilizou matriz).

No dia anterior à extração, em cada uma das amostras, inclusive no branco (tubo de centrífuga vazio), foi adicionado 25  $\mu\text{L}$  de solução de surrogate<sup>2</sup> deuterado (4 mg  $\text{L}^{-1}$  em acetona). A solução de surrogate deuterado usado no estudo é uma solução composta de Tris(butil) fosfato-D27 (TNBP-D27) e Tris(fenil) fosfato-D15 (TPHP-D15), ambos a 4 mg  $\text{L}^{-1}$ . Estes compostos são análogos aos analitos TNBP e TPHP, porém ao invés de hidrogênio, possuem deutério em sua molécula.

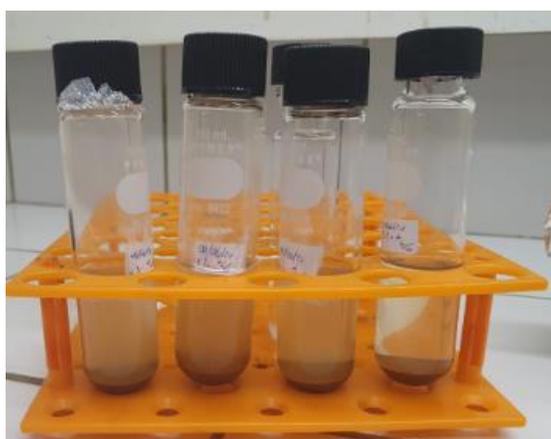
Para a extração utilizou-se 20 mL de solvente extrator (acetato de etila: ciclohexano 5:2 v/v). As amostras foram agitadas em vórtex por 1 minuto e deixadas por 10 minutos em banho ultrassônico para aumentar a eficiência de extração. Em seguida, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por mais 10 minutos para separar a fase líquida da sólida (Figura 7). Com uma pipeta pasteur de vidro (uma para cada amostra), transferiu-se o sobrenadante para tubos de

<sup>2</sup>Nota: Surrogates possuem um comportamento químico e físico que simula o comportamento dos demais compostos (Ribani et al., 2004).

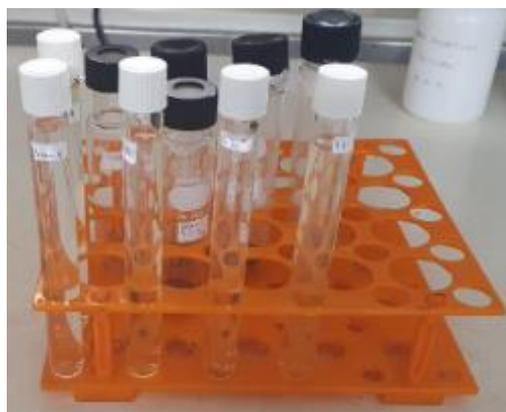
ensaio de 20 mL (identificados com o nome da respectiva amostra seguido da letra “A”) para posterior concentração (Figura 8).

**Tabela 4:** Massa de amostra pesadas

Identificação da amostra	Peso (g)
1.1	2,013
1.2	2,007
1.3	2,003
2.1	2,021
2.2	2,002
2.3	1,924
3.1-A	2,017
3.1- B	2,043
Fortificação 1	2,013
Fortificação 2	2,052
Fortificação 3	2,016



**Figura 7:** Amostras após o banho ultrassônico



**Figura 8:** Extratos das amostras de solo

O procedimento de extração foi repetido mais duas vezes, porém sem a adição do surrogate e utilizando 10 mL de solvente extrator. Ambos os

sobrenadantes de 10 mL foram alocados em um segundo tubo de ensaio de 20 mL, que foi identificado com o nome da amostra seguido da letra “B”.

### 3.6.5. Concentração 1

Os extratos das amostras foram concentrados utilizando arraste de vapor mediante fluxo brando de nitrogênio ( $N_2$ ) e aquecimento, a fim de preparar o extrato para a posterior purificação (do inglês *clean-up*).

Para a concentração, colocaram-se os tubos contendo os extratos das amostras em um banho maria a  $45 \pm 2$  °C, conforme a Figura 9. A seguir, linhas de gás  $N_2$  foram posicionadas sobre os tubos, e os extratos foram concentrados até aproximadamente 10% de seu volume inicial.



**Figura 9:** Concentração das amostras após a extração

Em seguida, os extratos de uma mesma amostra (tubos A e B) foram reunidos (o conteúdo do tubo “B” foi transferido utilizando uma pipeta Pasteur de vidro para o respectivo tubo “A”). Para transferência quantitativa, o tubo B passou por uma lavagem com 3 porções de 400  $\mu$ L de solvente extrator, e o volume foi transferido para o respectivo tubo A. A seguir, a concentração foi realizada novamente até que o conteúdo reunido no tubo A evaporasse até aproximadamente 1mL.

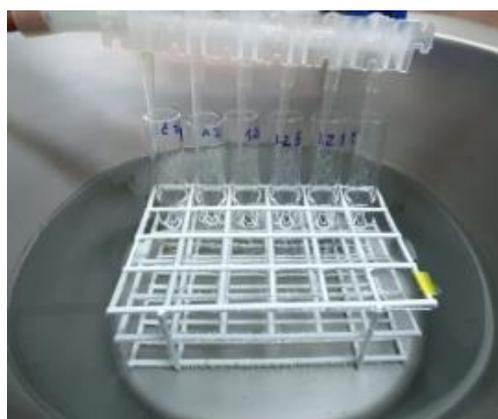
### 3.6.6. *Clean-up*

A seguir, realizou-se o *clean-up* dos extratos previamente concentrados utilizando cartuchos de Florisil de 60 mL. Esse processo permite separar o analito de interesse presente na amostra de seus interferentes, que ficam retidos na fase sólida do cartucho.

Para o *clean-up*, os cartuchos de Florisil foram primeiramente condicionados com aproximadamente 60 mL de solvente extrator. Em seguida, as amostras foram transferidas quantitativamente para o cartucho, com o auxílio de pipetas Pasteur de vidro. Então, a eluição foi realizada utilizando 60 mL de solvente extrator, e o eluato foi recolhido em 5 tubos de ensaio de 12 mL devidamente etiquetados.

### 3.6.7. Concentração 2

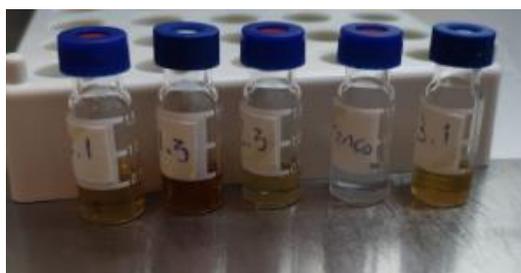
Após o *clean-up*, os 5 tubos de cada amostra foram concentrados (até 19cienc. 1 mL) utilizando N<sub>2</sub> conforme descrito anteriormente. Na Figura 10 pode ser observado o processo de concentração dos extratos obtidos após a etapa de *clean-up*. Por fim, os extratos foram reunidos em um mesmo tubo e novamente evaporados até cerca de 1 mL.



**Figura 10:** Concentração 2 da amostra 1.2 eluída

### 3.6.8. Transferência para vial

Por fim, os extratos foram transferidos quantitativamente para um vial de 2 mL, secos utilizando fluxo brando de N<sub>2</sub> e redissolvidos com 800 µL de acetato de etila (Figura 11). Após esta etapa, os extratos foram analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas sequencial (GC-MS/MS).



**Figura 11:** Extratos preparados para análise cromatográfica

O Anexo 1 apresenta os fluxogramas do procedimento experimental para a extração das amostras de solo com maiores detalhes.

## 3.7. Análise

### 3.7.1. Condições cromatográficas

A análise dos extratos foi realizada utilizando um Cromatógrafo Gasoso Trace GC Ultra (Thermo) acoplado a um espectrômetro de massas ITQ900 (Thermo) com analisador de massas tipo *ion trap*. O sistema é equipado com injetor que permite vaporização com temperatura programável (do inglês *programmable temperature vaporization* – PTV). O Injetor foi um PTV Straight Liner (120 × 2.75 mm, 1 mm d.i, Thermo), e amostrador automático (TriPlus). A coluna cromatográfica foi uma Zebron ZB5-MS de 30 m (comprimento) x 0.25 mm (d.i.) x 0.25 µm (filme) (Phenomenex, EUA), e a fase móvel foi gás hélio de alta pureza a uma vazão de 1,5 mL min<sup>-1</sup>. A programação de temperatura do forno da coluna foi ajustado para 60 °C por 6 minutos, e depois aquecido a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> até 230 °C e mantido nesta temperatura por 1 minuto. Em

seguida, o forno da coluna foi aquecido a uma taxa 20 °C min<sup>-1</sup> até 280 °C e mantido nesta temperatura por 14 minutos (Cristale et al., 2020).

A Tabela 5 mostra o tempo de retenção de cada composto, bem como as condições de detecção utilizadas (íon precursor e o íon produto). As energias de colisão foram ajustadas automaticamente pelo instrumento.

**Tabela 5:** Tempo de retenção e condições de detecção (MS/MS)

Composto	Tempo de Retenção	Transição 1 (quantificação)	Transição 2 (confirmação)
TNBP-D27*	18,63	103→83	
TNBP <sup>(1)</sup>	18,75	99→ 81	
TCEP <sup>(1)</sup>	20,22	249→ 187	143→117
TCIPP <sup>(1)</sup>	20,47	201→125	125→99
TDCIPP <sup>(2)</sup>	25,63	191→155	99→ 81
TBOEP <sup>(2)</sup>	26,14	125→99	99→ 81
EHDPHP <sup>(1)</sup>	26,29	251→155	251→215
TPHP-D15**	26,17	243→223	341→240
TPHP <sup>(2)</sup>	26,19	233→215	326→228

\*Surrogate nº 01; \*\*Surogate nº 02

### 3.7.2. Calibração e Repetibilidade

A calibração do sistema GC-MS/MS foi realizada utilizando oito concentrações, na faixa de 1,0 a 0,005 mg L<sup>-1</sup>. As curvas foram construídas utilizando no eixo y a razão entre a área do pico do composto / área do pico do surrogate (relação área), e no eixo x a respectiva concentração do analito. O surrogate TNBP-D27 foi utilizado para quantificar os compostos TNBP, TCEP, TCIPP e EHDPHP enquanto o surrogate TPHP-D15 foi utilizado para quantificar os compostos TDCIPP, TBOEP e TPHP.

A Tabela 6 ilustra o preparo da curva de calibração, a qual foi preparada partir de uma solução padrão a 4 mg L<sup>-1</sup> contendo os sete analitos organofosforados, e uma outra solução a 4 mg L<sup>-1</sup> contendo os dois surrogates deuterados (TNBP-D27 e TPHP-D15). Após as adições dos volumes correspondentes para o preparo da curva analítica, a solução dos vials foi evaporada utilizando fluxo brando de N<sub>2</sub> e em seguida redissolvidos em 800 µL de acetato de etila.

**Tabela 6:** Preparo da Curva de Calibração

Ponto da Curva	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração da Solução padrão (mg L <sup>-1</sup> )	Volume transferido (μL)	Volume transferido da solução de surrogate (μL)	Volume Final (μL)
P1	1,0	4,0	200	25	800
P2	0,5		100		
P3	0,25		50		
P4	0,1		20		
P5	0,05		10		
P6	0,025	0,4*	50		
P7	0,01		20		
P8	0,005		10		

\* A solução padrão contendo os sete analitos organofosforados na concentração 0,4 mg L<sup>-1</sup> foi preparada transferindo-se 100 μL da solução a 4 mg L<sup>-1</sup> em 900 μL de acetato de etila.

A Equação 1 ilustra a curva de calibração dos analitos.

$$\text{Equação 1} \quad Y = M \cdot X + C$$

Onde,

Y = razão entre a área do pico do composto / área do pico do surrogate

X = concentração do analito

M = Coeficiente angular da curva

C = Coeficiente linear da curva

A análise de repetitividade foi realizada para medir o grau de concordância entre os resultados medidos (Rebani et al., 2004). Para isso, injetou-se o ponto P2 da curva cinco vezes consecutivas no sistema GC-MS/MS. Através dos valores da relação áreas (resposta instrumental) obtidos para cada par analito/surrogate, calculou-se a média e o desvio padrão desses valores, separadamente. A Equação 2 ilustra o cálculo da repetitividade a partir dos valores de média e desvio padrão da resposta instrumental.

$$\text{Equação 2} \quad R(\%) = \frac{DP}{\bar{A}} \times 100$$

Onde,

R(%) = repetitividade

$\bar{A}$  = média (n=5) das relações áreas (pico do composto / pico do surrogate)

DP = Desvio padrão das razões áreas

### 3.7.3. Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Alguns dos retardantes de chama organofosforados incluídos neste estudo foram detectados nos brancos de procedimento. Por esta razão, metodologias diferentes foram utilizadas para calcular os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) em cada caso, conforme descrito a seguir.

- Compostos não detectados nos brancos de procedimentos

Para os compostos que não foram detectados no branco o LD foi determinado pelo método baseado em parâmetros da curva analítica (Ribani et al., 2004 e Inmetro, 2020), conforme a Equação 3.

**Equação 3** 
$$X_{LD} = 3,3 \times \frac{S}{S}$$

Onde,

$X_{LD}$ : concentração do analito referente ao limite de detecção ( $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ );

$s$ : estimativa do desvio padrão do coeficiente de correlação da equação ( $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ );

$S$ : coeficiente angular da curva analítica ( $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ ).

A estimativa do desvio padrão do coeficiente de correlação da equação foi determinado por regressão linear utilizando o software Excel através dos pontos da reta e a razão de área do ponto.

A Equação 4 apresenta o cálculo do LQ, calculado pelo mesmo procedimento, porém multiplicado por um fator de 10 ao invés de 3,3.

**Equação 4** 
$$X_{LQ} = 10 \times \frac{S}{S}$$

Onde,

$X_{LQ}$ : concentração do analito referente ao limite de quantificação ( $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ );

- Compostos detectados nos brancos de procedimentos

Para os analitos TNBP, TCIPP, TBOEP, EHDPHP e TPHP, que foram detectados nos brancos de procedimento, o LD foi determinado utilizando a resposta analítica obtida para os brancos (área do pico do composto dividida pela área do pico do surrogate) conforme a Equação 5:

$$\text{Equação 5} \quad Y_{LD} = \bar{Y}_b + 3 \times \overline{DP}_b$$

Onde,

$Y_{LD}$  = Resposta analítica referente ao Limite de Detecção ( $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ );

$\bar{Y}_b$  = Média da resposta analítica observada nos brancos

$\overline{DP}_b$  = Desvio padrão da média

O  $Y_{LD}$  foi substituído na equação da curva de calibração do respectivo composto para obter-se o LD em termos de concentração, conforme indicado na Equação 6.

$$\text{Equação 6} \quad X_{LD} = \frac{(Y_{LD} - C)}{M}$$

O LQ foi calculado de maneira similar, porém a média da resposta analítica do branco foi somada a dez vezes o desvio padrão desta média (Equação 7 e 8).

$$\text{Equação 7} \quad Y_{LQ} = \bar{Y}_b + 10 \times \overline{DP}_b$$

$$\text{Equação 8} \quad X_{LQ} = \frac{(Y_{LQ} - C)}{M}$$

Onde,

$Y_{LQ}$  = Resposta analítica correspondente ao LQ

$X_{LQ}$  = Concentração do analito referente ao LQ ( $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ );

Finalmente, todos valores de LD e LQ, previamente calculados em termos de concentração nos extratos ( $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ ), tiveram as unidades transformadas para  $\text{ng g}^{-1}$  (de solo) pela equação 9.

**Equação 9**

$$LD (\text{ng } g^{-1}) = \frac{LD (\text{ng } \mu\text{L}^{-1}) \times V_v}{S_e}$$

Onde,

$V_v$  = Volume total do extrato (800  $\mu\text{L}$ )

$S_e$  = Quantidade de amostra de solo extraída (2 g)

O Anexo 2 apresenta um exemplo de cálculo do LD e LQ para um dos compostos detectados no branco.

### 3.7.4. Recuperação

Para fins de controle de qualidade dos resultados analíticos, um ensaio de recuperação foi realizado para expressar o quanto as concentrações calculadas estão próximas do valor real (Ribani et al., 2004). O ensaio foi realizado em triplicata a partir da fortificação da amostra de solo da célula 3.1 com 100  $\mu\text{L}$  de uma solução padrão contendo os sete analitos a uma concentração de 4  $\text{mg L}^{-1}$ . A quantidade média de cada composto observada na amostra 3.1 (extraída em duplicata; 3.1<sup>a</sup> e 3.1B) foi subtraída das concentrações observadas nas amostras fortificadas, e o resultado dividido pelo valor de concentração correspondente a 100% de recuperação, o qual depende da quantidade de analito adicionada (400 ng) e do volume final do extrato da amostra (800  $\mu\text{L}$ ). A equação 9 apresenta o cálculo das recuperações.

**Equação 10**

$$REC = \frac{Y_{fort} - \overline{Y_{amostra}}}{0,5}$$

Onde,

$REC$  = Recuperação (%);

$Y_{fort}$  = Concentração quantificada na amostra fortificada ( $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ );

$\overline{Y_{amostra}}$  = Média da concentração quantificada na amostra 3.1 ( $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ );

0,5 = Valor correspondente a 100% de recuperação.

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1. Resultados analíticos

Na Tabela 7 é apresentado as equações das curvas de calibração para os compostos analisados e os valores de repetibilidade da resposta analítica obtidos.

**Tabela 7:** Curvas analíticas, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e repetibilidade da resposta analítica (R%) obtidos para cada analito

Nome	Equação da Reta	$R^2$	R%
TNBP	$Y = 0.0684793 + 18.468 * X$	0,9971	5,2%
TCEP	$Y = -0.00572552 + 0.742998 * X$	0,9983	6,6%
TCIPP	$Y = -0.00830211 + 3.64798 * X$	0,9996	4,1%
EHDPHP	$Y = -0.0215878 + 7.39456 * X$	0,9992	7,5%
TDCIPP	$Y = -0.0175707 + 0.800511 * X$	0,9989	3,4%
TBOEP	$Y = -0.0486729 + 1.94481 * X$	0,9997	12%
TPHP	$Y = -0.0143962 + 7.15192 * X$	0,9993	4,1%

De acordo com a Tabelas 7, o método apresentou boa linearidade, com todos os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) > 0,99, conforme recomendações da ANVISA (Ribani et al., 2004). A repetibilidade ficou na faixa de 3,4 a 12% para todos os compostos, estando apenas um composto acima dos 11% recomendados pelo Inmetro, 2020, indicando boa precisão do método instrumental.

A Tabela 8 evidencia os valores de recuperação, LD e LQ dos compostos. As recuperações variaram de 54 a 139%, com coeficiente de variação (CV) entre 10 e 26%, e foi considerada adequada para os propósitos deste estudo. Devido às elevadas concentrações de TBOEP observada nos brancos, resultando em LQ maiores que os níveis utilizados na fortificação, não foi possível avaliar a recuperação deste composto neste estudo. No entanto, cabe salientar que as condições de extração utilizadas neste estudo foram as mesmas utilizadas por Cristale et al. (2019), e que o método se mostrou eficaz para recuperação deste composto em amostras de solo, com recuperações de 123% e CV de 19%.

**Tabela 8:** Recuperação média (Rec), coeficiente de variação (CV), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método analítico

Nome	Rec	CV	LD (ng g <sup>-1</sup> )	LQ (ng g <sup>-1</sup> )
TNBP	93%	11%	5,9	19
TCEP	64%	15%	16	49
TCIPP	54%	16%	6,6	16
TDCIPP	139%*	15%*	8,0	24
TBOEP			183	493
EHDPPH	100%	18%	14	37
TPHP	112%	26%	7,7	17

\* Recuperações não puderam ser determinadas pois os níveis utilizados na fortificação foram inferiores ao LQ

O LD e LQ para os compostos TDCIPP e TCEP não tiveram valores detectados no branco e foram calculados através de regressão linear. Já os demais compostos tiveram valores detectados no branco, apesar de todos os cuidados tomados. A presença de retardantes de chama organofosforados em brancos de procedimento é frequente e consequente de sua presença em aparelhos e materiais usados no laboratório (Wang et al., 2020). Esta contaminação dos brancos também pode ser explicada pela contaminação do ar em ambientes fechados, uma vez que a quantidade de organofosforados presente no ar atualmente já é maior que a de seus antecessores, os PBDEs, conforme evidenciado por Hoffman et al. (2015) e Bradsma et al. (2014). Em geral o TBOEP é um dos organofosforados com maior presença na poeira doméstica (Bradsma et al., 2014)

#### 4.2. Níveis observados nas amostras de solo

A Tabela 9 ilustra os valores quantificados para cada amostra, de acordo com o composto. Os compostos TNBP e TCEP ficaram abaixo do nível de detecção em todas as amostras, o TDCIPP e o TBOEP tiveram resultados que variaram entre abaixo do nível de detecção a abaixo do nível de quantificação. Os cromatogramas dos compostos detectados estão disponíveis Anexo 3.

**Tabela 9:** Concentrações observadas nas amostras de solo (ng g<sup>-1</sup>)

Composto Amostra	TNBP	TCEP	TCIPP	TDCIPP	TBOEP	EHDPHP	TPHP
1.1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
1.2	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ
1.3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	108	40
2.1	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ
2.2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	251
2.3	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LD	96	21
3.1 – A	<LD	<LD	28	<LQ	<LQ	<LD	<LQ
3.1 – B	<LD	<LD	29	<LD	<LD	<LD	<LD

<LD: Concentração menor que o respectivo Limite de Detecção

<LQ: Concentração menor que o respectivo Limite de Quantificação

Os resultados ficaram na faixa de <LQ a 251 ng g<sup>-1</sup>. Esses valores foram semelhantes à faixa de concentração para os organofosforados quantificados por Cristale et al. (2019) (de 0,39 a 192 ng g<sup>-1</sup>) em amostras de solo de um aterro controlado em Araraquara-SP. Porém, nos estudos de Cristale et al (2019), os compostos mais abundantes foram TPHP, TBOEP, TCIPP e TDCIPP, enquanto neste estudo, EHDPHP encontra-se entre os mais abundantes e o TBOEP abaixo dos níveis de quantificações. Contudo, cabe destacar que o LQ do TBOEP neste estudo foi bastante superior ao LQ obtido no estudo de Cristale et al, 2019 (13 ng g<sup>-1</sup>). Ainda que elevados limites de detecção tenham sido obtidos neste estudo para o TBOEP, este composto foi detectado em 2 amostras (em níveis abaixo do LQ), indicando concentrações acima de 183 ng g<sup>-1</sup> (LD do TBOEP) e, dessa forma, este composto pode ser incluso como estando entre os organofosforados mais abundantes encontrados neste estudo. O TBOEP é utilizado em pisos vinílicos e em ceras para pisos, o que pode explicar os maiores níveis de TBOEP observados neste estudo (WHO, 2000).

A partir da análise dos resultados é possível perceber que na célula 3, local onde se alojavam RCC classe, o principal composto encontrado foi o TCIPP, observado na faixa de 28 a 30 ng g<sup>-1</sup>. Estas concentrações foram similares às reportadas por Cristale et al., 2019, que encontrou TCIPP na faixa de 7,2 a 43 ng g<sup>-1</sup> em solo de aterro controlado coletado em locais adjacentes a resíduos volumosos (colchões, estofados, etc.) e eletrônicos. Considerando que a célula 3 é composta majoritariamente de RCC selecionados e de boa qualidade para reciclagem interna, estes resultados sugerem que o TCIPP também pode

estar associado à construção civil, além de espumas de poliuretano. Porém, há necessidade de se analisar os próprios RCC para que essa hipótese possa ser confirmada.

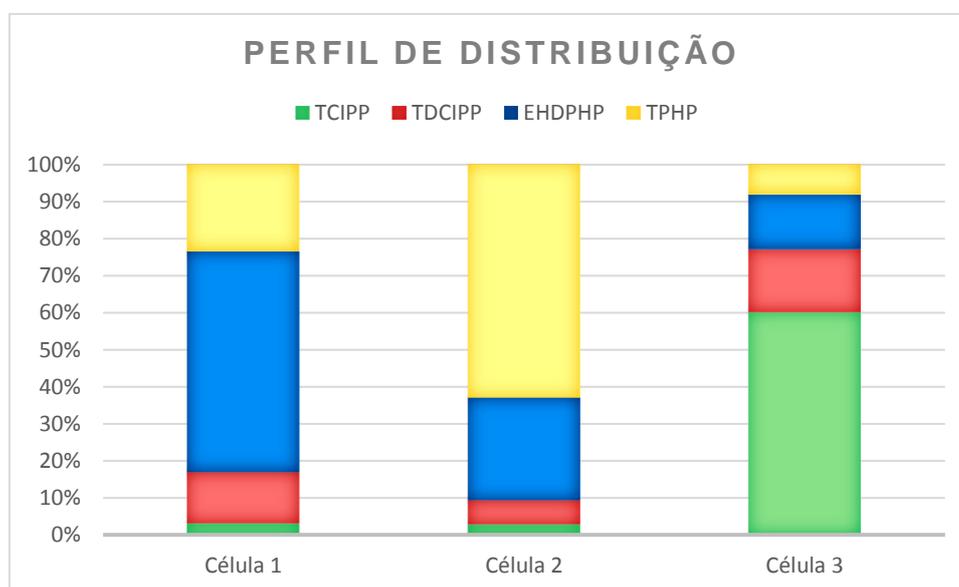
Os valores de TNBP e TCEP para todas as células ficaram abaixo do LD. Em um estudo anterior, estes compostos foram observados em poeira de ambientes interiores (casa, apartamentos e escolas) em concentrações menores que outros retardantes de chama organofosforados, o que indica uma baixa utilização destes compostos no Brasil (Cristale et al., 2017a). Além disso, as propriedades físico-químicas destes compostos também devem ter tido um papel importante nos resultados observados neste estudo. Para o TCEP, sua não detecção nas amostras de solo pode estar relacionada à alta solubilidade em água (em comparação aos demais compostos) e sua elevada capacidade de dessorção em solos (Cristale et al., 2017b), somado à chuva no dia anterior à coleta, que pode ter contribuído com a lixiviação do composto. Em um estudo realizado no Japão, água bruta de um local de eliminação de resíduos sólidos foi analisada e a concentração de TCEP nessas águas foi a maior entre todos os compostos (Wei et al., 2014). Além disso, o TCEP possui o menor Log Pow entre os compostos estudados, indicando menor tendência bioacumulativa e menor caráter lipofílico da molécula. Já o TNBP apesar de possuir maior potencial bioacumulativo (Log Pow >3), é uma molécula que sofre hidrólise que pode ser catalisada pela presença de bases (diferente do TCIPP ou o TDCIPP que também sofrem hidrólise, porém é lenta e em condições mais específicas, conforme comentado pela WHO, 1998). É importante destacar que o TNBP é conhecido pelo uso em fluídos hidráulicos, resinas de PVC, e extrator de metal (WHO, 1991), o que abre a possibilidade de se analisar resíduos automobilísticos em ferros-velhos para verificar a presença do mesmo.

O composto TPHP apareceu como a substância com maior frequência de detecção, seguido do EHPHP, TDCIPP, TCIPP e TBOEP (Tabela 10). A Figura 13 apresenta o perfil de distribuição dos compostos. Para melhor tratamento estatístico do perfil de distribuição, amostras com concentrações menores que LD e LQ foram consideradas como metade de seus respectivos LD e LQ. O TBOEP não foi considerado no perfil de distribuição dos compostos pois a discrepância de detectabilidade do método em relação aos demais compostos

prejudicou a correta visualização dessa avaliação. O TNBP e TCEP também não foram incluídos, uma vez que não foram detectados em nenhuma das amostras.

**Tabela 10:** Frequência de Detecção

Composto	Frequência de Detecção
TNBP	0 %
TCEP	0 %
TCIPP	38%
TDCIPP	50%
TBOEP	25%
EHDPHP	50%
TPHP	75%



**Figura 12:** Perfil de distribuição dos compostos

Apesar da presença do TPHP em todas as células, a sua contribuição foi maior na célula 2 (resíduos inertes mistos), onde havia presença de grandes quantidades de móveis, espumas, cabos e tecidos, materiais onde a presença de retardantes de chama já é conhecida (aplicações em espumas de poliuretano, plástico, tecidos, equipamentos eletrônicos, resinas, etc., segundo WHO, 1998). Apesar das células 1 e 3 serem majoritariamente de RCC, foi evidenciado a presença de alguns móveis e colchões em ambas as células (com maior presença na célula 1), portanto, não se pode concluir se a presença desses compostos em menores níveis e frequência de detecção nas células 1 e 3 deve-se à presença destes compostos em RCC ou se suas fontes estão relacionadas exclusivamente a estes outros materiais.

O EHDPHP foi detectado nas células 1 e 2, em níveis quantificáveis semelhantes, porém ficou abaixo do LD na célula 3. Este fato pode estar relacionado com presença de resíduos como PVC e embalagens de alimentos, os quais podem possuir este composto em sua composição (Environment Agency, 2009). Ainda assim, a distribuição de perfil indica uma contribuição na quantidade de resíduos muito maior de EHDPHP na célula 1, onde os resíduos são majoritariamente de RCC, do que na célula 2, onde a presença de materiais plásticos é maior que nas demais células.

Embora dados limitados de retardantes de chama organofosforados em solo tenham sido relatados, a Tabela 11 mostra um comparativo das médias de cada composto encontrado (considerando todas as células) com estudos realizados ao redor do mundo em áreas sob diferentes impactos antropogênicos.

**Tabela 11 – Média dos compostos ( $\text{ng g}^{-1}$ ) em solo de diferentes localidades**

Pais	Solo	TCIPP	TDCIPP	TBOEP	EHDPHP	TPHP	TNBP	TCEP	Ref.
Brasil*	ATI	9,6	14	130	34	42	ND	ND	Este estudo
Brasil	ATC	7,2	20,5	54	3,1	28,7	1,5	4,4	Cristale et al., 2019
Turquia	SI	17,07	NR	NR	NR	2,07	NR	1,56	Karakus et al., 2018
Nepal	SU	103	33,4	NR	32,2	35,8	18,1	29,5	Yadav et al., 2018
China	SU	34	13	15	8	8	3	10	Luo et al., 2018
	SI	34	14	21	13	6	8	15	
China	SA	NR	0,0468	NR	NR	10	0,451	0,360	Li et al., 2019a
China	SU	6,62	NR	3,41	NR	2,23	NR	2,29	He et al., 2019
China	PDRE	899	146	NR	NR	10700	27	NR	Ge et al., 2020
Vietnã	SA	<4	<2	NR	<2	<3	NR	<2	Matsukami et al., 2017
	SC	28	19	NR	<2	720	NR	3,2	
Alemanha	SA	4,46	NR	7,5	NR	NR	NR	9,45	Fries and Mihajlović, 2011
EUA	SU	4.45	0,32	0,44	0,10	0,25	NR	NR	Li et al., 2019b

ATI: Aterro de resíduos inertes; ATC: Aterro controlado; PMRE: Parque de desmantelamento de resíduos eletrônicos; SI: Solo industrial; SU: Solo urbano; SA: Solo agrícola; SC: Solo contaminado; ND: Não detectado; NR: Não reportado.

\* No cálculo das concentrações médias de cada composto, valores abaixo do LD foram substituídos por LD/2, e os valores abaixo do LQ foram substituídos por LQ/2.

Pela Tabela 11 percebe-se que os países asiáticos (China e Nepal) apresentam em geral um maior nível de contaminação de solo que países localizados em outros continentes, considerando tanto áreas próximas a fontes de retardantes de chama organofosforados (áreas industriais e parques de desmantelamento de resíduos eletrônicos) quanto em áreas urbanas. As concentrações observadas neste estudo foram superiores às reportadas em áreas agrícolas na Alemanha e em áreas urbanas ao redor de um aeroporto no estado de Nova York (Estados Unidos).

A concentração média das amostras de TCIPP são similares às encontradas no Brasil em um aterro controlado, em áreas de disposição/receptação de resíduos volumosos e eletrônicos (Cristale et al., 2020). Analogamente, se comparado à concentração média de TCIPP das amostras coletadas na célula 3 ( $29 \text{ ng g}^{-1}$ ), essa concentração é similar a estudos com solo urbano e industrial na China e no Vietnã. Vale destacar o TCIPP, assim como o TDCIPP, apresentam níveis em parques de desmantelamento de resíduos eletrônicos chineses quase 10 vezes maiores que em áreas urbanas do país, evidenciando os elevados níveis de contaminação na China.

Em comparação aos demais estudos, evidencia-se que as concentrações de EHDPHP e TPHP são mais próximas aos dos estudos de Yadav et al., 2018, que coletou solo urbano de 4 cidades do Nepal. Ainda assim, as concentrações dos compostos no solo urbano do Nepal demonstraram-se superiores a solos urbanos e contaminados ao redor do globo, com exceção da China, indicando altos níveis de contaminação de solo por retardantes de chama organofosforados no Nepal. Também, chama a atenção que os níveis de organofosforados em solos de aterros no Brasil são comparáveis aos níveis em solo urbano e industrial na China, porém bem inferiores aos níveis encontrados em aterros chineses.

Com base nos resultados gerais para estudos em solos, é possível verificar que, com exceção do TCIPP (célula 3) e TDCIPP, que possuem valores similares a solos urbanos, industriais e contaminados de países asiáticos, o aterro de inertes estudado apresenta concentrações de retardantes de chama organofosforados maiores que as reportados em áreas afastadas de fontes pontuais destes compostos. Estes resultados indicam que o manejo de RCC no Brasil pode resultar em contaminação local por estes compostos. No entanto,

não há dados de retardantes de chama organofosforados em solo urbano e agrícola no Brasil para servir de base de comparação aos níveis encontrados neste estudo.

### **4.3. Relevância Ambiental**

Uma vez que foi evidenciada a presença de compostos de origem antropogênica em células de resíduos inertes, é possível afirmar que o ambiente está poluído com TCIPP, TDCIPP, TBOEP, EHDPHP e TPHP. Os aterros de disposição de resíduos volumosos e eletrônicos foram identificados como fonte de retardantes de chamas em vários continentes (Tonge et al., 2019). Através da disposição em aterros, emissões para a atmosfera e lixiviação para águas subterrâneas são facilitadas por abrasão de resíduos poliméricos, que acabam liberando partículas para o ar e lixiviado (Tonge et al., 2019).

Em relação aos retardantes de chama organofosforados, é importante ressaltar o potencial de contaminação de água subterrânea por lixiviação no local. Substâncias com determinadas propriedades físico-químicas, como elevada solubilidade em água e alta meia-vida no solo, tendem mais a atingirem o lençol freático, potencializando o risco de contaminação (Milhome et al., 2009). Entre os compostos estudados, TCEP normalmente é o composto com maiores concentrações em meio aquático, seguido por TCIPP e TDCIPP (Wei et al., 2014). Em relação à detecção de TCIPP e TDCIPP em amostras do aterro, deve-se levar em consideração que, conforme visto por Cristale et al., 2019, ambos os compostos foram detectados em poços de monitoramento de um aterro controlado, indicando que as concentrações de TCIPP e TDCIPP encontradas neste estudo podem implicar em contaminação de águas subterrâneas.

Em relação à poluição atmosférica vale ressaltar que retardantes de chama organofosforados já foram observados em amostras de vários tipos particulados (poeiras e atmosféricos), de vários ambientes como escolas, hotéis, hospitais, lojas, etc. (Wei et al., 2014). Em um estudo realizado nos Estados Unidos, por Weschler e Shields, 1986, amostras de particulado em diferentes escritórios foram analisadas e foi reportado um valor médio de 15 ng TBOEP/m<sup>3</sup> no ar (WHO, 2000). Além disso, Li et al., 2019 verificou a emissão de organofosforados em tratamentos térmicos e de queima aberta em resíduos

eletrônicos, evidenciando que tais processos emitiram TNBP, TCEP, TCIPP, TDCIPP, TPHP e EHDPP nas faixas de  $3,70 \times 10^4$  a  $3,65 \times 10^5$  ng g<sup>-1</sup>.

A realização de uma avaliação de risco a organismos terrestres em relação aos níveis de contaminação observadas neste estudo é dificultada pela falta de dados ecotoxicológicos para esses compostos. Deste modo, os valores de toxicidade apresentados a seguir são apenas para fins comparativos em relação aos níveis máximos de concentração observados neste estudo. A Tabela 12 apresenta alguns valores toxicológicos dos compostos para diferentes organismos terrestres. Outro fator importante a se destacar foi a grande quantidade de aves de rapina presentes nas mediações do aterro. Porém, não foi possível comparar os valores encontrados em relação à toxicidade oral aguda em aves, uma vez que o único composto que foi encontrado um valor de toxicidade para aves (galinha) é o TNBP, com DL<sub>50</sub> >2000 µg kg<sup>-1</sup> (WHO, 1992).

**Tabela 12 – Informações toxicológicas dos compostos**

Composto	Maior concentração encontrada neste estudo (µg g <sup>-1</sup> )	CL <sub>50</sub> – Minhocas (µg g <sup>-1</sup> solo)	DL <sub>50</sub> – Ratos Oral (µg g <sup>-1</sup> pc)	DL <sub>50</sub> – Ratos Dérmico (µg g <sup>-1</sup> pc)
TCIPP	0,030	97 <sup>(1)</sup>	>2000 <sup>(1)</sup>	>5000
TDCIPP	0,031	130 <sup>(1)</sup>	>2000 <sup>(1)</sup>	>2000
TBOEP	NA	544 <sup>(2)</sup>	>2000 <sup>(1)</sup>	NE
EHDPP	0,108	NE	15800 <sup>(2)</sup>	NE
TPHP	0,251	NE	>5000 <sup>(1)</sup>	>7900* <sup>(1)</sup>

NA: Não aplicável; NE: Não encontrado; pc: Peso corpóreo

\*DL<sub>50</sub> – coelhos;

<sup>(1)</sup> Informações retiradas da WHO (1991, 1998 e 2000)

<sup>(2)</sup> informações retiradas da ECHA (2020)

Apesar de todas as concentrações encontradas neste estudo estarem bastante abaixo das doses/concentrações letais, estudos com outros organismos terrestres, tais como plantas, invertebrados e microrganismos decompositores são necessários para que se possa obter dados suficientes para uma avaliação de risco ao ecossistema terrestre associado aos níveis observados (European Chemicals Bureau, 2003). Além disso, alguns organofosforados são conhecidos por seus efeitos crônicos à saúde humana, por exemplo, estudos demonstram que TNBP apresenta propriedades neurotoxicológicas após exposição crônica (WHO, 1998; Wei et al., 2015).

Outros efeitos crônicos observados à exposição aos retardantes de chama são dermatite por contato para TPHP, níveis hormonais reduzidos na tireoide após exposição a TDCIPP e efeitos cancerígenos nos rins, fígado e tireoide para organofosforados clorados (Wei et al., 2015). Também vale ressaltar que alguns retardantes de chama organofosforados apresentam tendência bioacumulativa ( $\text{Log } P_{ow} > 3$ ), como já foi observado em estudos com peixes, tecido adiposo humano e pele de porcos em relação aos compostos TNBP, TCEP e TDCIPP (WHO, 1992; 1998 e Hou, Rui; Xu, Yiping e Wang, Zijian, 2016).

Em um estudo de contaminação em aves que frequentam áreas de aterros sanitários realizado por Tonge et al., 2020, foi evidenciado a presença de organofosforados na gordura, músculos, sangue e ovos dessas aves. A presença em maior concentração na gordura das aves, indica um caráter lipofílico da molécula, que é uma característica comum em compostos com  $\text{log } P_{ow} > 3$  (Milhome et al., 2009) e o impacto de aterros sanitários na biota local.

Desta forma, mais atenção deve ser dada à disposição final de materiais utilizados na construção civil de origem sintética que podem conter retardantes de chama organofosforados, os quais tem sido cada vez mais empregados sem haver, até o momento, um pleno conhecimento dos impactos ambientais decorrentes do descarte destes materiais em aterros de inertes.

## 5. Conclusão

A metodologia utilizada neste estudo permitiu avaliar a presença de retardantes de chama organofosforados em solo superficial em um aterro de inertes.

O método analítico demonstrou-se adequado para os propósitos deste estudo, com repetibilidade na faixa de 3,4 a 12%, e recuperações na faixa de 54 a 139%, com coeficiente de variação entre 10 e 26%, para todos os compostos.

Foi encontrada a presença de retardantes de chama organofosforados entre <LQ a 251 ng g<sup>-1</sup>, onde TPHP, EHDPHP e TBOEP tiveram maiores concentrações e TPHP teve a maior frequência de detecção.

Com base nos resultados comparativos para estudos em solos ao redor do globo, é possível verificar que, com exceção do TCIPP e TDCIPP, o aterro de inertes estudado apresenta concentrações de retardantes de chama

organofosforados maiores que as reportadas em outros países em áreas afastadas de fontes pontuais destes compostos.

Os resultados também indicaram que a contaminação do ambiente do aterro com os compostos TCIPP, TDCIPP, TBOEP, EHDPHP e TPHP foram em níveis abaixo das doses e concentrações agudas encontradas para alguns organismos de habitat terrestre. No entanto, mais dados ecotoxicológicos e de comportamento ambiental destes compostos são necessários para que se possa determinar quais são os níveis seguros/aceitáveis destes contaminantes em solo.

Finalmente, a presença de compostos tóxicos potencialmente lixiviáveis em aterro de resíduos inertes indica a necessidade de medidas adicionais que podem ser tomadas, como a impermeabilização do solo e a coleta de lixiviado, para se possa proteger água subterrânea local de potenciais poluentes. Além disso, há a necessidade de se realizar mais estudos relacionados a aditivos químicos presentes em RCC, assim como suas consequências ao meio ambiente, os quais poderão ser utilizados para subsidiar tomadas de decisão no âmbito de políticas públicas relacionadas ao gerenciamento de resíduos sólidos contendo estas substâncias.

## 6. Referências

2-ETHYLHEXYL DIPHENYL PHOSPHATE. Molbase, 2020h. Disponível em: <http://www.molbase.com/moldata/37957.html>. Acesso em: 15 de março de 2020.

2-ETHYLHEXYL DIPHENYL PHOSPHATE. PubChem, 2020e. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31357>. Acesso em: 15 de março de 2020.

ABOU-DONIA, Mohamed B. *et al.* Organophosphorus Flame Retardants (OPFR): Neurotoxicity. **Journal of Environment and Health Sciences**, p. 1-30, 11 maio 2016.

BRANDSMA, Sicco H. *et al.* Organophosphorus flame retardants (PFRs) and plasticizers in house and car dust and the influence of electronic equipment. **Chemosphere**, v.116, p. 3-9, 2 abr. 2014.

BRASIL - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NORMA BRASILEIRA - ABNT NBR nº 10004, de 30 de maio de 2004**. Resíduos sólidos – Classificação. Disponível em: <https://analiticaqmcresiduos.paginas.ufsc.br/files/2014/07/Nbr-10004-2004-Classificacao-De-Residuos-Solidos.pdf>. Acesso em: 30/08/2020

BRASIL -MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. *Análise e revisão da legislação nacional referente aos poluentes orgânicos persistentes (POP)*. Convenção de Estocolmo. Brasília: MMA, 2015. 84p.

BRASIL -MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. *Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes*. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/convencao-de-estocolmo> Acesso em: 13 de Janeiro, 2020

BRASIL -MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. *Inventário Nacional de áreas contaminadas com Poluentes Orgânicos Persistentes (POP)*. Convenção de Estocolmo. Brasília: MMA, 2015. 92 p.

BRASIL - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. *Plano Nacional de resíduos sólidos*. Brasília, 2012. Disponível em:

[https://www.mma.gov.br/estruturas/253/publicacao/253\\_publicacao02022012041757.pdf](https://www.mma.gov.br/estruturas/253/publicacao/253_publicacao02022012041757.pdf) Acesso em: 15 de janeiro de 2020.

BRASIL -MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. *Resolução Conama*. Julho, 2002. Disponível em: [https://www.mma.gov.br/estruturas/a3p/arquivos/36\\_09102008030504.pdf](https://www.mma.gov.br/estruturas/a3p/arquivos/36_09102008030504.pdf) Acesso em: 13 de janeiro. 2020

CASTELO BRANCO, Jeffer. Convenção de Estocolmo Sobre Poluentes Orgânicos Persistentes: *In*: CASTELO BRANCO, Jeffer. **Impactos Ambientais, Sociais e Econômicos Associados**. 2016. Dissertação (Mestre em Ciências) - Universidade Federal de São Paulo, 2016.

CHOI, Ki-In; LEE, Suk-Hui; OSAKO, Masahiro. Leaching of brominated flame retardants from TV housing plastics in the presence of dissolved humic matter. **Chemosphere**, v.74, p. 460-466, 1 nov. 2008.

CRISTALE, Joyce *et al.* Occurrence and human exposure to brominated and organophosphorus flame retardants via indoor dust in a Brazilian city. **Environmental Pollution**, v. 237p. 695-703, 15 jun. 2018.

CRISTALE, Joyce *et al.* Occurrence of flame retardants in landfills: A case study in Brazil☆. **Environmental Research**, v.168 p. 420-427, janeiro. 2019.

CRISTALE, Joyce; SANTOS, Izabela Oliveira; FAGNANI, Enelton. Organophosphate esters by GC–MS: An optimized method for aquatic risk assessment. **Journal of Separation Science**, p. 1-8, 11 nov. 2020.

DUAN, Huabo *et al.* Characterization of brominated flame retardants in construction and demolition waste components: HBCD and PBDEs. **Science of the Total Environment**, v.572, p. 77-85, 3 ago. 2016.

EA – ENVIRONMENTAL AGENCY (Bristol). Environmental risk evaluation report: 2-Ethylhexyl diphenyl phosphate (CAS no. 1241-94-7). 2009. Disponível em:

[https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment\\_data/file/290842/scho0809bqty-e-e.pdf](https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290842/scho0809bqty-e-e.pdf) . Acesso em: 07 de agosto de 2020

ECHA – European Chemical Agency. Tris (2-butoxyethyl) phosphate, 2020. Disponível em: <https://echa.europa.eu/pt/registration-dossier/-/registered-dossier/14166/6/4/2>. Acesso em 10 de agosto de 2020

FAGNANI, Enelton; GUIMARÃES, José Roberto. Waste management plan for higher education institutions in developing countries: The Continuous Improvement Cycle model. **Journal of Cleaner Production**, v. 147, p. 108-118, 17 jan. 2017.

FILLMAN G.; LEONEL G.; PIERONI C. M.; Retardantes de chama bromados: uma revisão. Química Nova. Rio Grande, Vol. 40, No. 3, 317-326, 2017 – Disponível em: <http://static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/RV20160247.pdf> Acesso em: 20 de janeiro 2020

GE, Xiang *et al.* Halogenated and organophosphorous flame retardants in surface soils from an e-waste dismantling park and its surrounding area: Distributions, sources, and human health risks. **Environment International**, v. 139, p. 1-10, 15 jul. 2020.

HE, Jiahui *et al.* Large-scale distribution of organophosphate esters (flame retardants and plasticizers) in soil from residential area across China: Implications for current level. **Science of the Total Environment**, v. 694, p. 133997, 20 dez. 2019.

HOFFMAN, Kate *et al.*, Monitoring Indoor Exposure to Organophosphate Flame Retardants: Hand Wipes and House Dust. Estados Unidos, 1 de fevereiro de 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.1408669>. Acesso em: 12 de agosto de 2020

HOU, Rui; XU, Yiping; WANG, Zijian. Review of OPFRs in animals and humans: Absorption, bioaccumulation, metabolism, and internal exposure research. **Chemosphere**, v. 153, p. 78-90, 1 fev. 2015.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. *Orientação sobre validação de métodos analíticos*. Abril, 2020. Disponível em: [http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc\\_organismos.asp?torganismo=calibensaio](http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?torganismo=calibensaio) Acesso em: 5 de agosto 2020

KURT-KARAKUS, Perihan. Organophosphate ester (OPEs) flame retardants and plasticizers in air and soil from a highly industrialized city in Turkey. **Science of the Total Environment**, p. 555-565, 1 jun. 2018.

LI, Huiru *et al.* Brominated and organophosphate flame retardants along a sediment transect encompassing the Guiyu, China e-waste recycling zone. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 58-67, 7 jan. 2019.

LI, Li *et al.* Long-term emissions of hexabromocyclododecane as a chemical of concern in products in China. **Environment International**, v. 91, p. 291-300, 19 maio 2016.

LI, Wenhui; WANG, Yu; KANNAN, Kurunthachalam. Occurrence, distribution and human exposure to 20 organophosphate esters in air, soil, pine needles, river water, and dust samples collected around an airport in New York state, United States. **Environment International**, p. 105054, out. 2019a.

LI, Xinhong. Organophosphate Flame Retardants in Soils of Zhejiang Province, China: Levels, Distribution, Sources, and Exposure Risks. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 78, p. 206–215, 23 out. 2019b.

LI, Ting-Yu *et al.* Organophosphate flame retardants emitted from thermal treatment and open burning of e-waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 367, p. 390-396, 5 abr. 2019c.

LUO, Qing *et al.* Levels, distribution, and sources of organophosphate flame retardants and plasticizers in urban soils of Shenyang, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 31752–31761, 13 set. 2018.

MARTINS, Priscila Alves; VALERA, Ticiane Sanches; TENORIO, Jorge Alberto Soares. *Estudo de sistemas retardantes de Chama sem Bromo para ABS. Polímeros*. São Carlos, v. 24, n. 5, p. 572-578, out. 2014. Disponível em [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282014000500009&lng=pt&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282014000500009&lng=pt&nrm=iso). Acesso em 5 de fevereiro. 2020.

MARTINS, Priscila. *Uso de aditivos não tóxicos como retardantes de chama em ABS*. São Paulo, 2013. Disponível em: [https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-26062014-220239/publico/Dissertacao\\_PriscilaAMartins.pdf](https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-26062014-220239/publico/Dissertacao_PriscilaAMartins.pdf) Acesso em: 09 de fevereiro de 2020

MATSUKAMI, Hidenori *et al.* Concentrations of polybrominated diphenyl ethers and alternative flame retardants in surface soils and river sediments from an electronic waste-processing area in northern Vietnam, 2012-2014. **Chemosphere**, v. 167, p. 291-299, 1 jan. 2017.

MELLO, Luiz Carlos Brasil de Brito; AMORIM, Sérgio Roberto Leusin de. *O subsector de edificações da construção civil no Brasil: uma análise comparativa em relação à União Europeia e aos Estados Unidos*. Prod., São Paulo, v. 19, n. 2, p. 388-399, 2009. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-65132009000200013&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-65132009000200013&lng=en&nrm=iso). Acesso em 23 de março, 2020.

MILHOME et al. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. Brasil, setembro de 2009. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-41522009000300010](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522009000300010) Acesso em: 9 de Agosto de 2020

NIE, Zhiqiang Nie *et al.* Environmental risks of HBCDD from construction and demolition waste: a contemporary and future issue. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 17249–17252, 1 out. 2015.

RIBANI, Marcelo et al . Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. Quím. Nova, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-780, Oct. 2004. Disponível em:

[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422004000500017&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000500017&lng=en&nrm=iso). Acesso em: 10 Ago. 2020.

ROTT, Eduard; STEINMETZ, Heidrun; METZGERA, Jörg W. Organophosphonates: A review on environmental relevance, biodegradability and removal in wastewater treatment plants. **Science of The Total Environment**, v. 615, p. 1176-1191, 15 fev. 2018.

TCPP, mixture of isomers. Sigma-Aldrich, 2020b. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/tcppmixtureofisomers327571367484511?lang=pt&region=BR>. Acesso em: 15 de março de 2020.

TDCPP. Sigma-Aldrich, 2020c. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/tdcpp430901367487811?lang=pt&region=BR>. Acesso em: 15 de março de 2020.

TERRONI, Henrique Cesar *et al.* LIOFILIZAÇÃO. **UNILAGO**, p. 271 - 284. 2012.. Disponível em: <http://www.unilago.edu.br/revista/edicaoanterior/Sumario/2013/downloads/2013/LIOFILIZA%C3%87%C3%83O.pdf> Acesso em: 15 de junho. 2020

TONGUE, Andrew D.W. *et al.* Flame retardant concentrations and profiles in wild birds associated with landfill: A critical review. **Environmental Pollution**, v. 248, p. 646-658, maio 2019.

TRIBUTYL PHOSPHATE. Molbase, 2020e. Disponível em: <http://www.molbase.com/moldata/27673.html#>. Acesso em: 15 de março de 2020.

TRIBUTYL PHOSPHATE. PubChem, 2020d. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31357>. Acesso em: 15 de março de 2020.

TRIBUTYL PHOSPHATE. Sigma-Aldrich, 2020d. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/tris2butoxyethylphosphate398477851311?lang=pt&region=BR>. Acesso em: 15 de março de 2020.

TRIPHENYL PHOSPHATE. Molbase, 2020a. Disponível em: <http://www.molbase.com/en/cas-115-86-6.html>. Acesso em: 15 de março de 2020.

TRIS (2-BUTOXYETHYL) PHOSPHATE. Molbase, 2020b. Disponível em: <http://www.molbase.com/moldata/46316.html>. Acesso em: 15 de março de 2020.

TRIS (2-BUTOXYETHYL) PHOSPHATE. PubChem, 2020a. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6540>. Acesso em: 15 de março de 2020.

TRIS (2-BUTOXYETHYL) PHOSPHATE. Sigma-Aldrich, 2020a. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/tris2butoxyethylphosphate398477851311?lang=pt&region=BR>. Acesso em: 15 de março de 2020.

TRIS(1,3-DICHLORO-2-ISOPROPYL) PHOSPHATE. PubChem, 2020c. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/26177>. Acesso em: 15 de março de 2020.

TRIS(1,3-DICHLOROISOPROPYL) PHOSPHATE. Molbase, 2020d. Disponível em: <http://www.molbase.com/moldata/34224.html#>. Acesso em: 15 de março de 2020.

TRIS(1-CHLORO-2-PROPYL) PHOSPHATE. Molbase, 2020c. Disponível em: <http://www.molbase.com/moldata/6673.html#>. Acesso em: 15 de março de 2020.

TRIS(1-CHLORO-2-PROPYL) PHOSPHATE. PubChem, 2020b. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/26176>. Acesso em: 15 de março de 2020.

TRIS(2-CHLOROETHYL) PHOSPHATE. Molbase, 2020f. Disponível em: <http://www.molbase.com/moldata/67766.html#>. Acesso em: 15 de março de 2020.

TRIS(2-CHLOROETHYL) PHOSPHATE. Sigma-Aldrich, 2020e. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/tris2butoxyethylphosphate398477851311?lang=pt&region=BR>. Acesso em: 15 de março de 2020.

UNICAMP. Resumo climatológico mensal. Limeira, 2020. Disponível em: <https://www.ft.unicamp.br/~meteorologia/NOAAPRMO.TXT> Acesso em: 05 de janeiro. 2020

VEEN, Ike van der; BOER, Jacob de. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. **Chemosphere**, v. 88, p. 1119–1153, 25 abr. 2012.

WANG, Xin *et al.* A review of organophosphate flame retardants and plasticizers in the environment: Analysis, occurrence and risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 731, p. 139071, 5 maio 2020.

WEI, Gao-Ling *et al.* Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure. **Environmental Pollution**, v. 196, p. 29-46, jan. 2015.

WHO -WORLD HEALTH ORGANIZATION (Geneva). Environmental Health Criteria 111: Triphenyl phosphate, 1998. Disponível em: [https://www.who.int/ipcs/publications/ehc/who\\_ehc\\_209.pdf?ua=1](https://www.who.int/ipcs/publications/ehc/who_ehc_209.pdf?ua=1). Acesso em: 9 ago. 2020.

WHO -WORLD HEALTH ORGANIZATION (Geneva). Environmental Health Criteria 112: TRI.n.BUTYL PHOSPHATE. 1991. Disponível em: [https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/39857/WHO\\_EHC\\_112\\_eng.pdf;jsessionid=...](https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/39857/WHO_EHC_112_eng.pdf;jsessionid=...) Acesso em: 9 ago. 2020

WHO -WORLD HEALTH ORGANIZATION (Geneva). Environmental Health Criteria 209: FLAME RETARDANTS: TRIS(CHLOROPROPYL) PHOSPHATE AND TRIS(2-CHLOROETHYL) PHOSPHATE. 1998. Disponível em: [https://www.who.int/ipcs/publications/ehc/who\\_ehc\\_209.pdf?ua=1](https://www.who.int/ipcs/publications/ehc/who_ehc_209.pdf?ua=1). Acesso em: 9 ago. 2020.

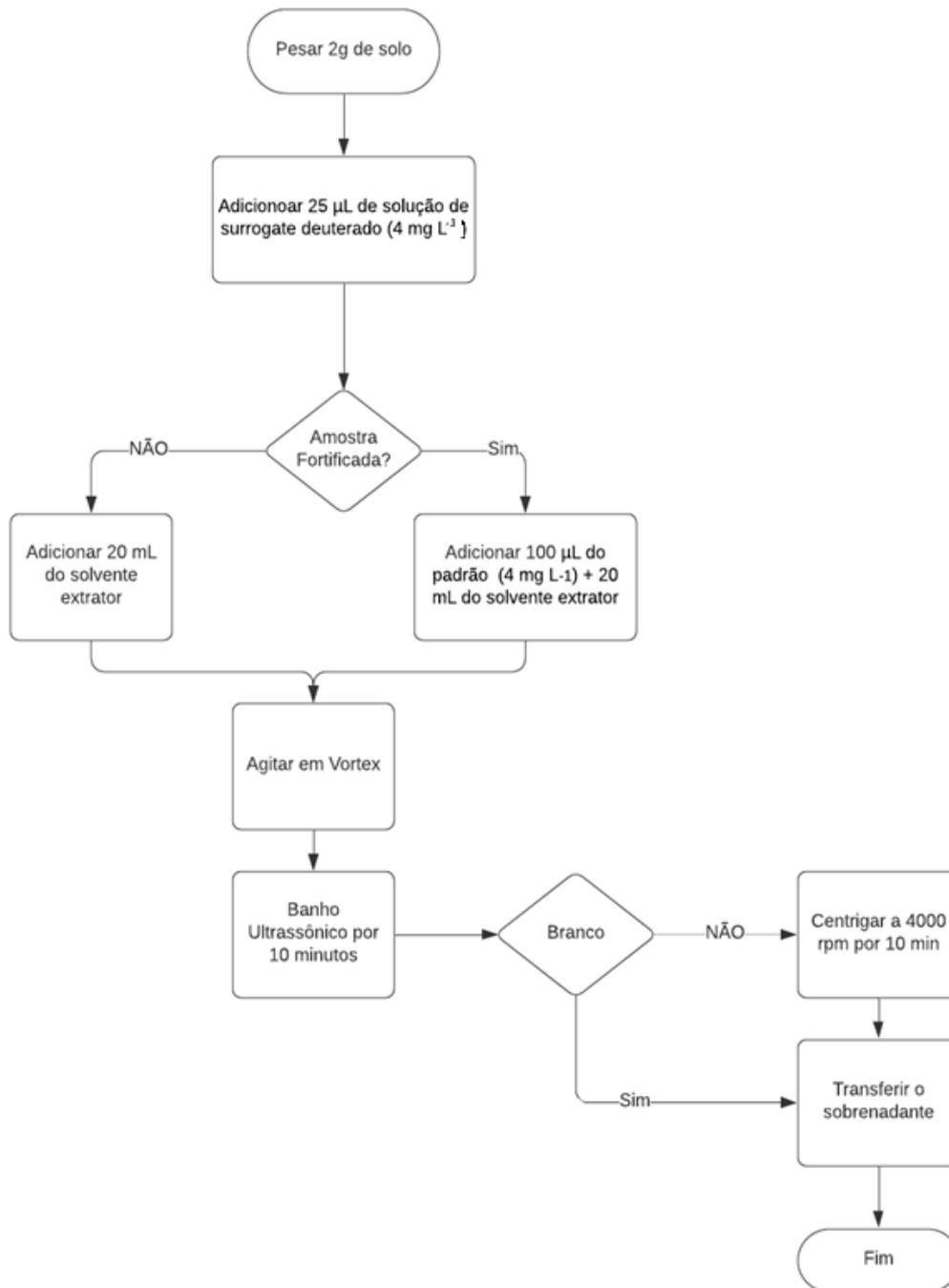
WHO -WORLD HEALTH ORGANIZATION (Geneva). Environmental Health Criteria 218: FLAME RETARDANTS: TRIS (2-BUTOXYETHYL) PHOSPHATE, TRIS (2-ETHYLHEXYL) PHOSPHATE AND TETRAKIS (HYDROXYMETHYL)

WHO -WORLD HEALTH ORGANIZATION (Geneva). *Flame Retardants: A General Introduction*. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm#PartNumber:1> Acesso em: 9 agosto 2020.

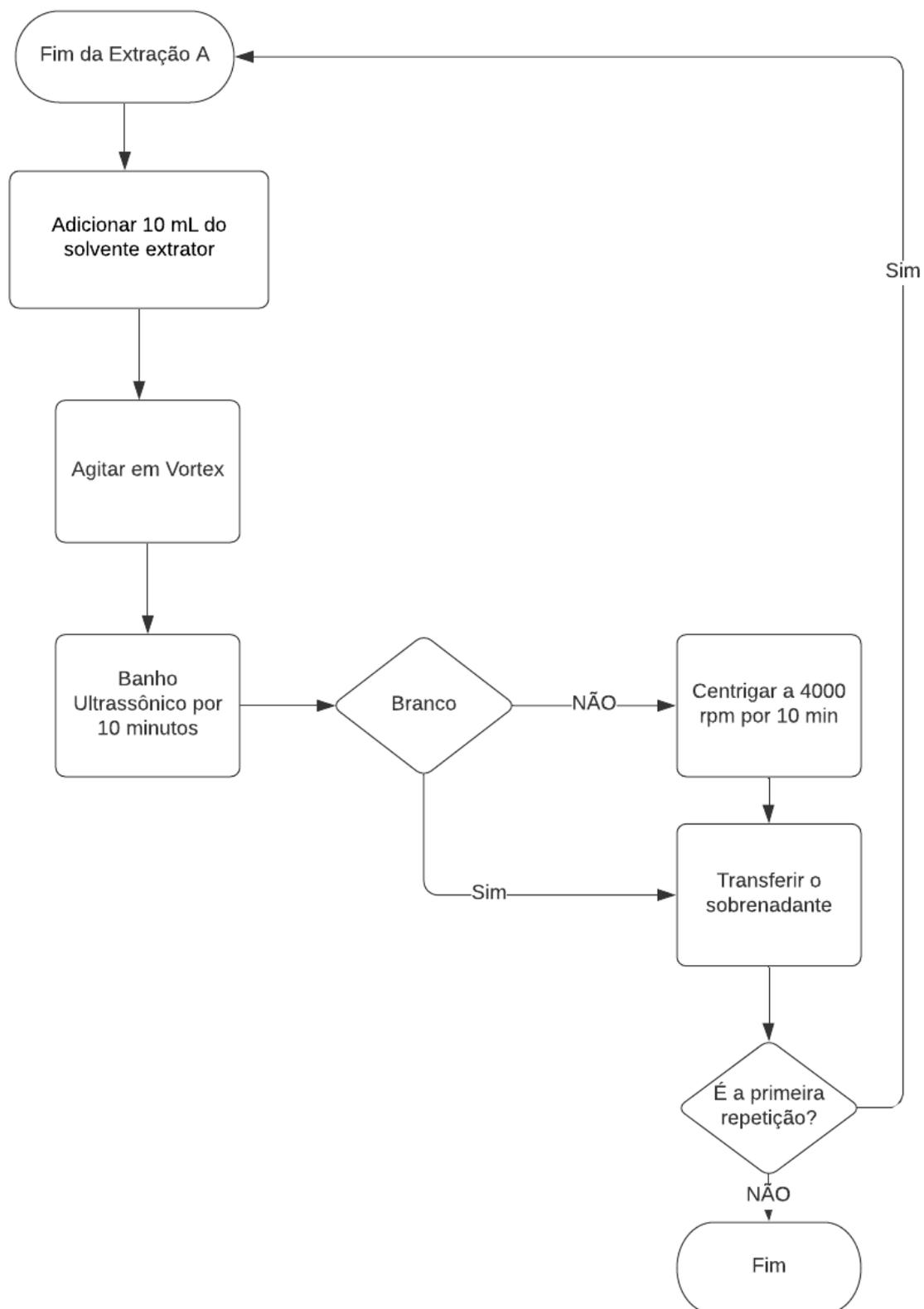
YADAV, Ishwar Chandra *et al.* Organophosphate ester flame retardants in Nepalese soil: Spatial distribution, source apportionment and air-soil exchange assessment. **Chemosphere**, v. 190, p. 114-123, 1 jan. 2018.

## Anexo 1: Fluxogramas

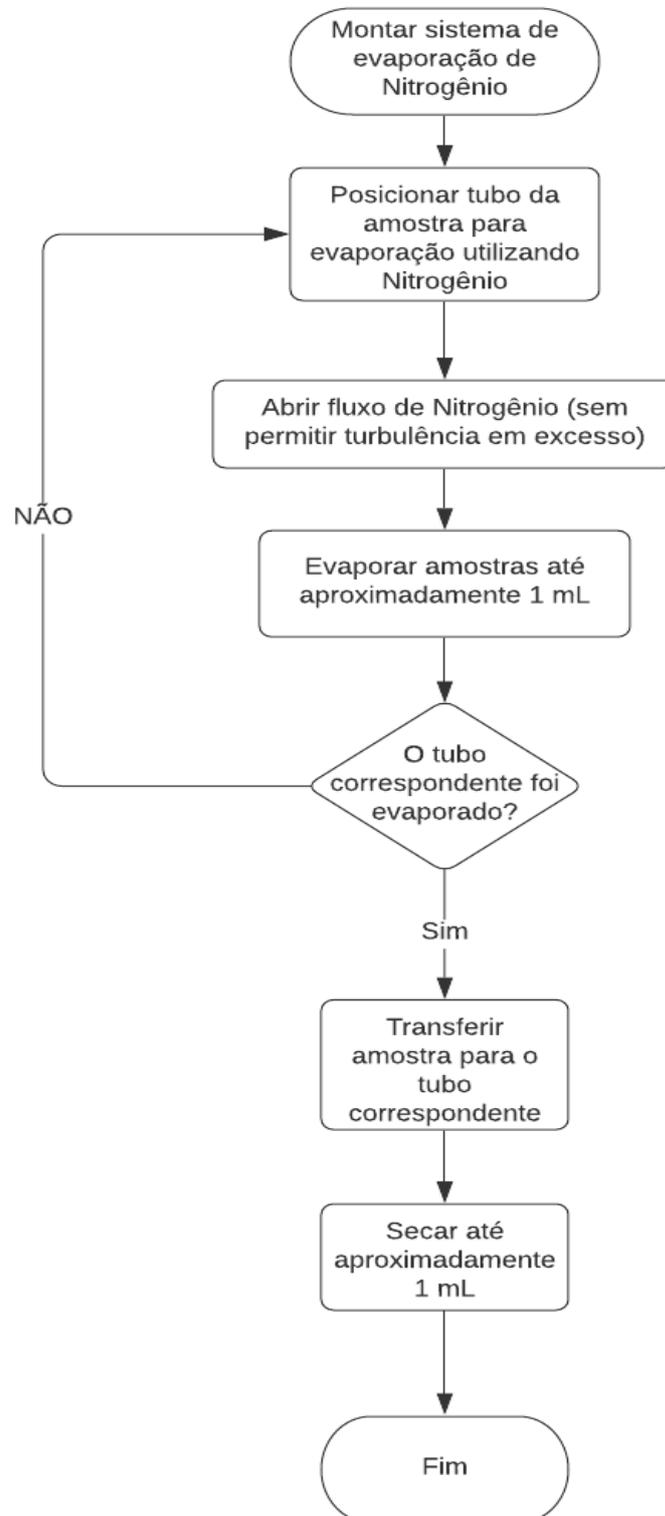
Fluxograma 1. Procedimento de Extração (Etapa A)



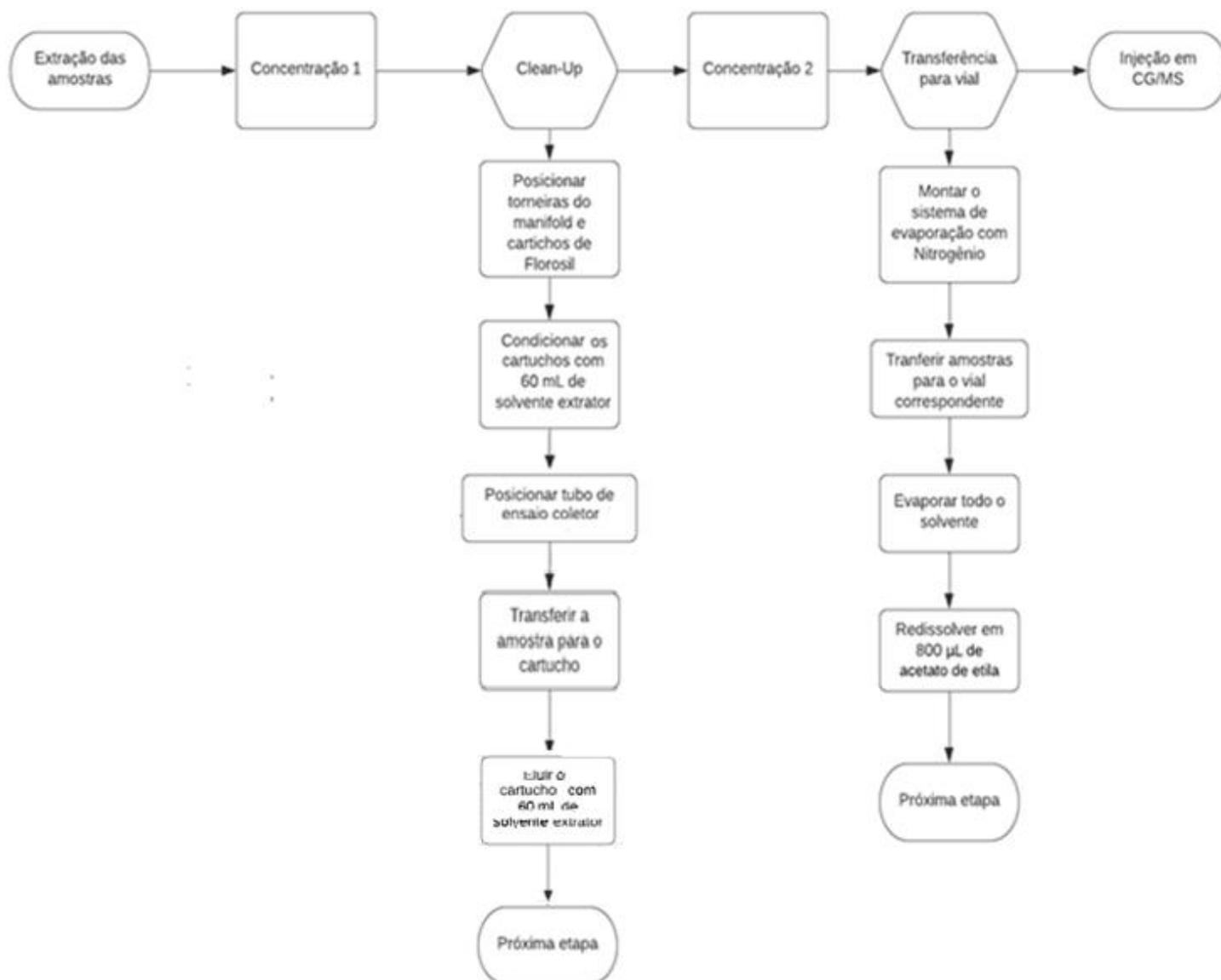
Fluxograma 2. Procedimento da Extração (Etapa B)



Fluxograma 3. Procedimento das Concentrações 1 e 2



Fluxograma 4. Procedimento Experimental Completo



## Anexo 2: Exemplo de Cálculo

Exemplo de cálculo de LD e LQ para TNBP a partir da curva de calibração

Média da resposta analítica do branco = 0,09006

Desvio padrão = 0,0833

Substituindo os valores nas equações 5 e 6, respectivamente, temos:

$$Y_{LD} = \bar{Y}_b + 3 \times \overline{DP}_b = 0,09006 + (3 \times 0,0833) = 0,33989$$

Substituindo valor Equação 6 temos:

$$X_{LD} = \frac{(0,33989 - 0,0684793)}{18,468}$$

$$X_{LD} = 0,0147 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$$

Substituindo valor do LD na Equação 9, temos:

$$LD \text{ (ng g}^{-1}\text{)} = \frac{0,0147 \text{ (ng } \mu\text{L}^{-1}\text{)} \times 800}{S_e}$$

Para fins de cálculo, considerou-se  $S_e \approx 2\text{g}$ . Portanto:

$$LD_{\text{TNBP}} = 5,879 \text{ ng g}^{-1}$$

Para o LQ, utilizou-se as equações 7 e 8, respectivamente:

$$Y_{LQ} = \bar{Y}_b + 10 \times \overline{DP}_b = 0,09006 + (10 \times 0,0833) = 0,92284212$$

Substituindo valor Equação 8, temos:

$$X_{LQ} = \frac{(0,92284212 - 0,0684793)}{18,468}$$

$$LQ = 0,04626 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$$

Substituindo valor do LQ na Equação 9, temos:

$$LQ \text{ (ng g}^{-1}\text{)} = \frac{0,04626 \text{ (ng } \mu\text{L}^{-1}\text{)} \times 800}{2}$$

$$LQ_{\text{TNBP}} = 18,505 \text{ ng g}^{-1}$$

### Anexo 3: Cromatogramas

Cromatogramas das amostras detectáveis (>LD)

#### TCIPP

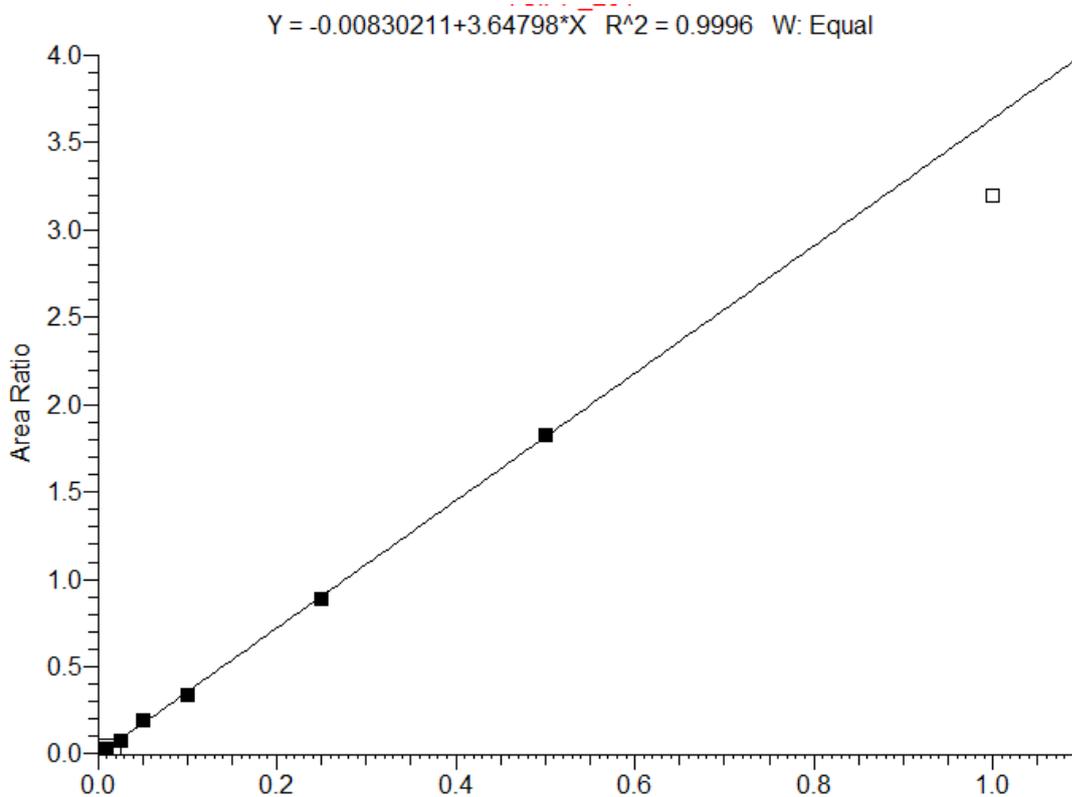
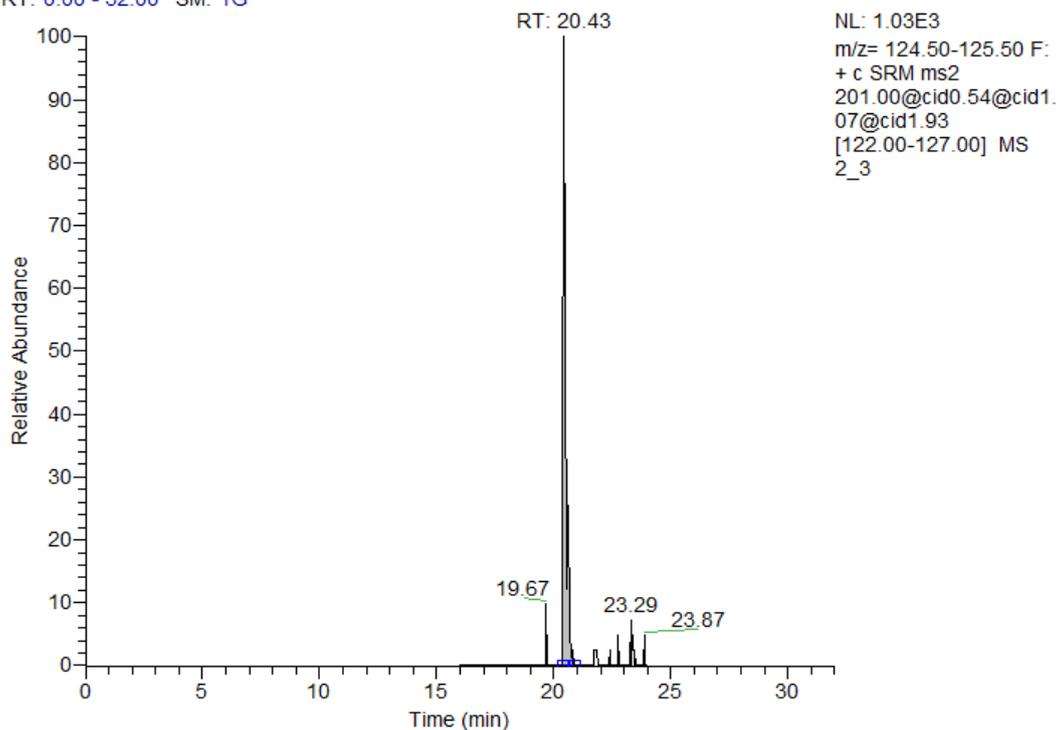


Figura 1. Curva de Calibração – TCIPP

2.3 (Manual Integration)

7/24/2020 9:15:40 PM

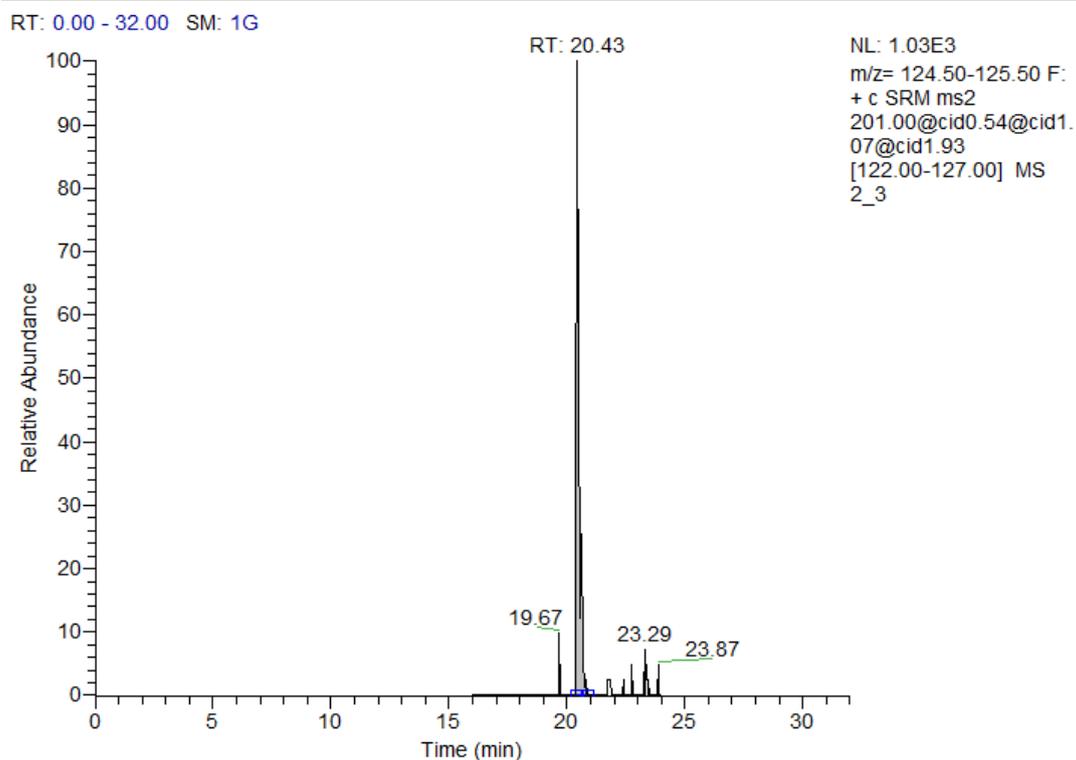
RT: 0.00 - 32.00 SM: 1G



**Figura 2. Cromatograma da Amostra 2.3 – TCIPP**

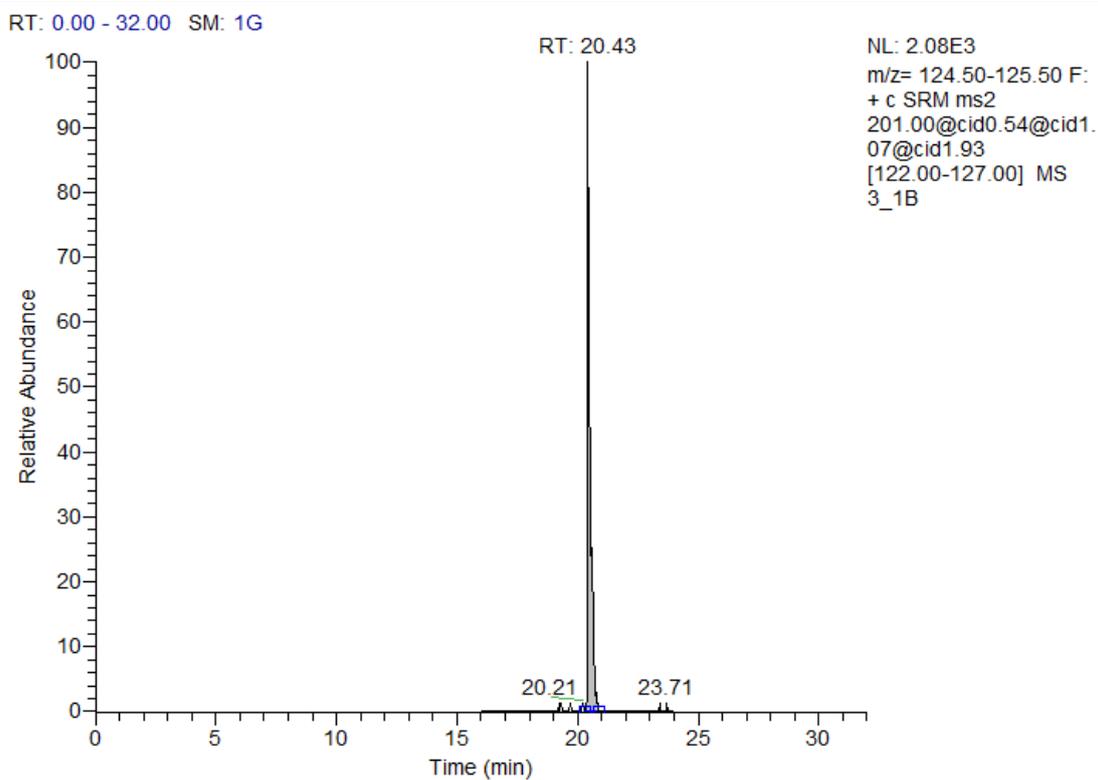
2\_3 (Manual Integration)

7/24/2020 9:15:40 PM

**Figura 3. Cromatograma da Amostra 3.1A – TCIPP**

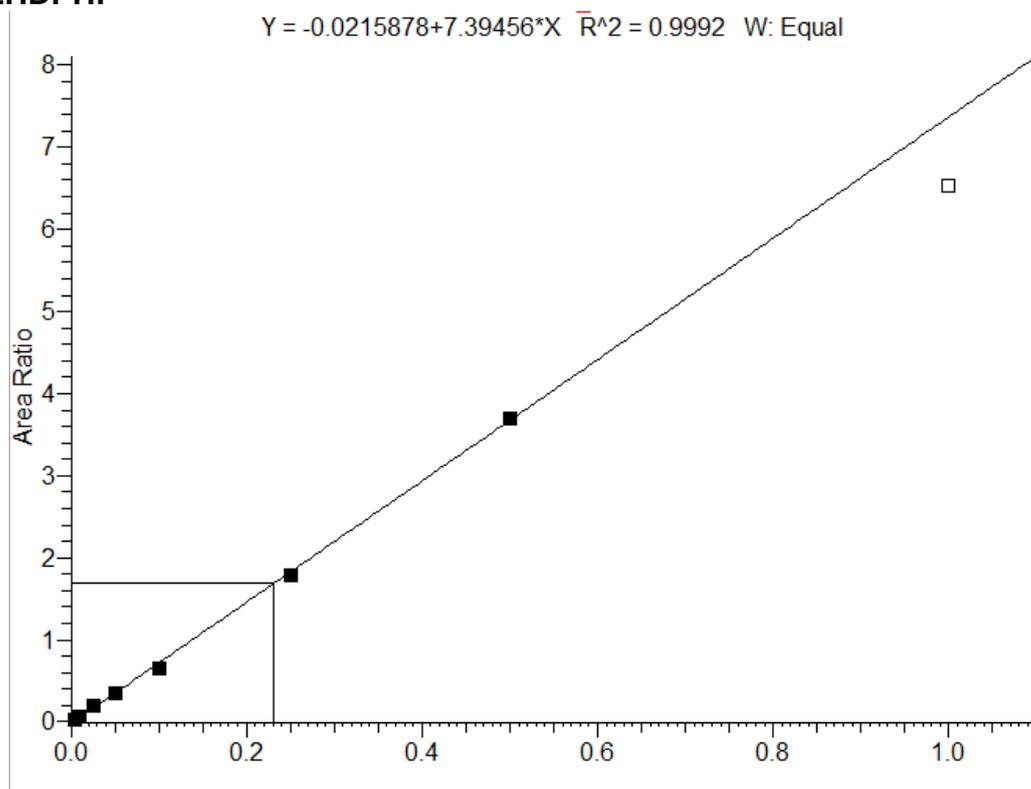
3\_1B (Manual Integration)

7/24/2020 5:24:08 AM



**Figura 4.** Cromatograma da Amostra 3.1B – TCIPP

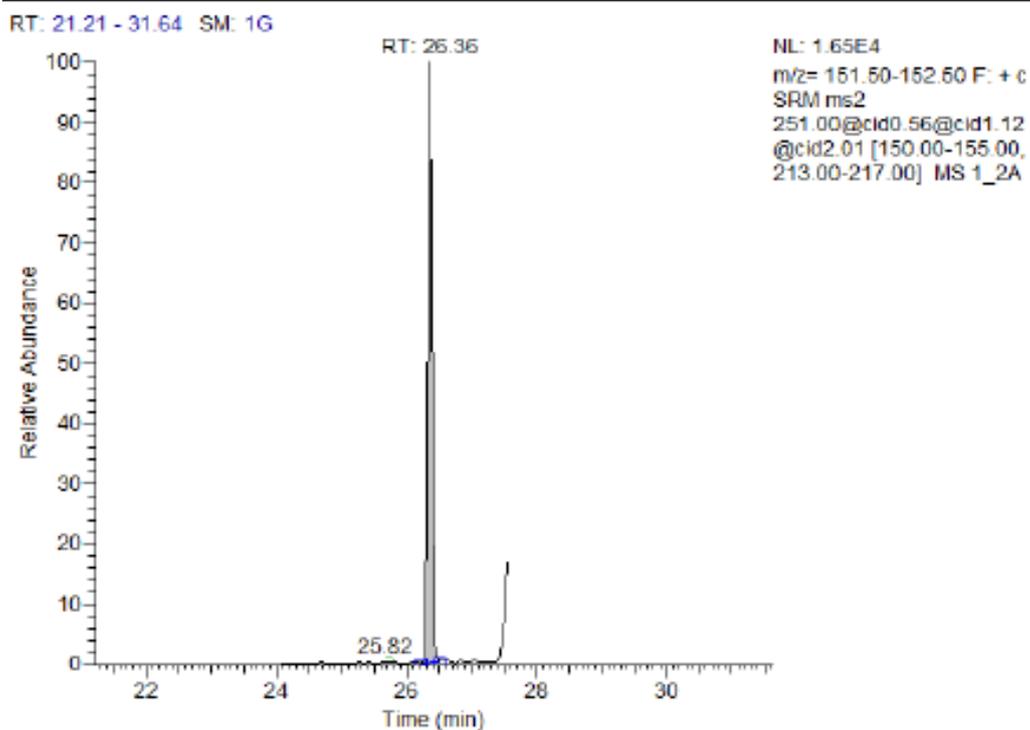
**EHDPHP**



**Figura 5.** Curva de Calibração – EHDPHP

1\_2A (Manual Integration)

7/24/2020 6:13:34 PM



**Figura 5.** Cromatograma da amostra 1.2 – EHDPHP

1\_3 (Method Settings)

7/24/2020 0:59:08 PM

RT: 21.21 - 31.64 SM: 1G

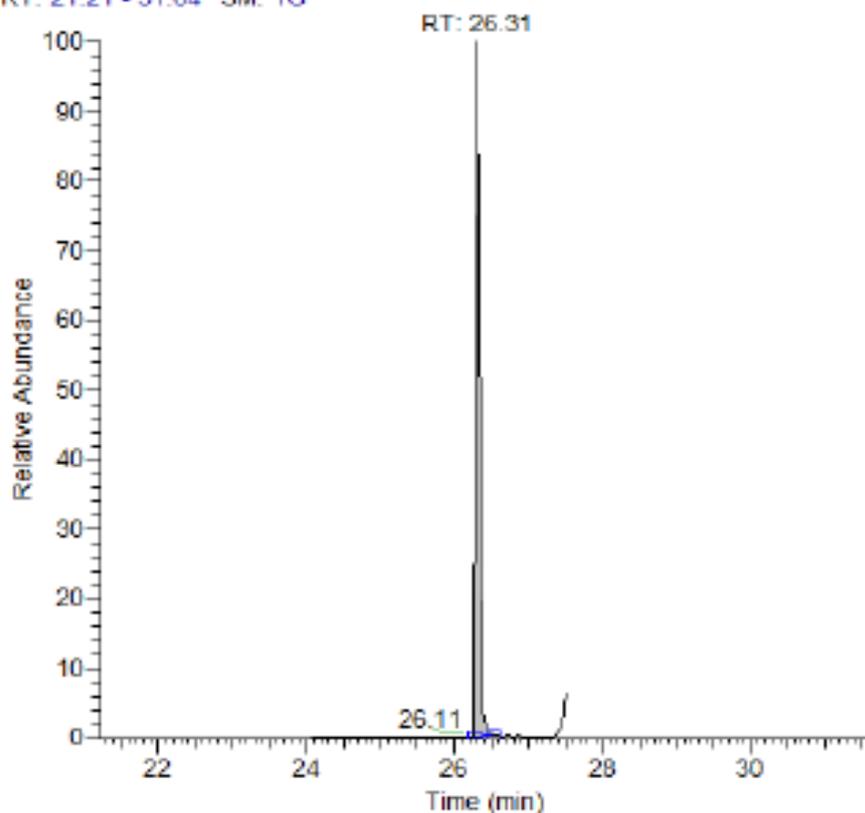


Figura 6. Cromatograma da amostra 1.3 – EHDPHP

2\_1 (Manual Integration)

7/24/2020 7:44:40 PM

RT: 21.21 - 31.64 SM: 1G

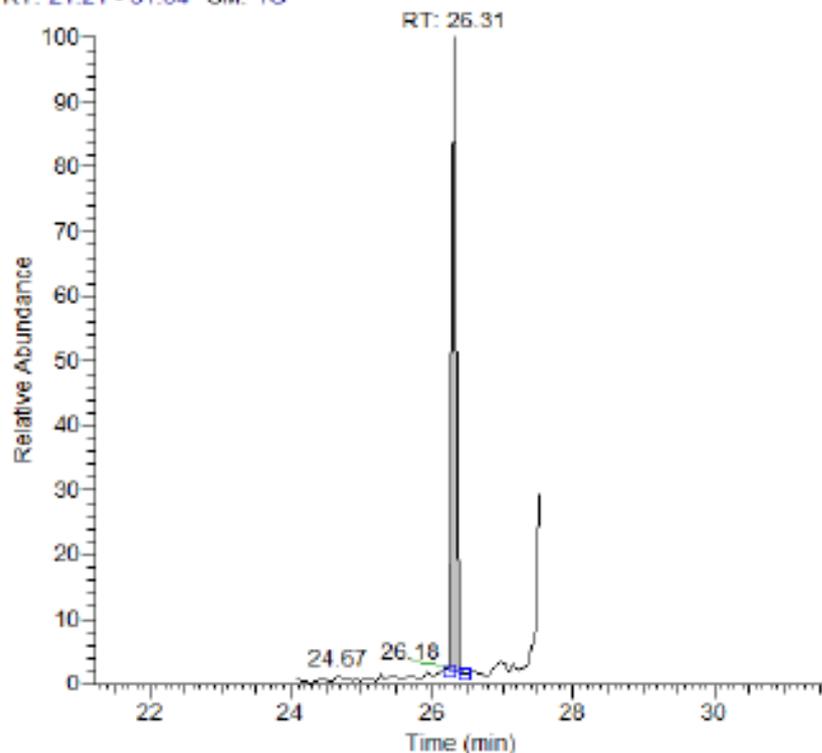


Figura 7. Cromatograma da amostra 2.1 – EHDPHP

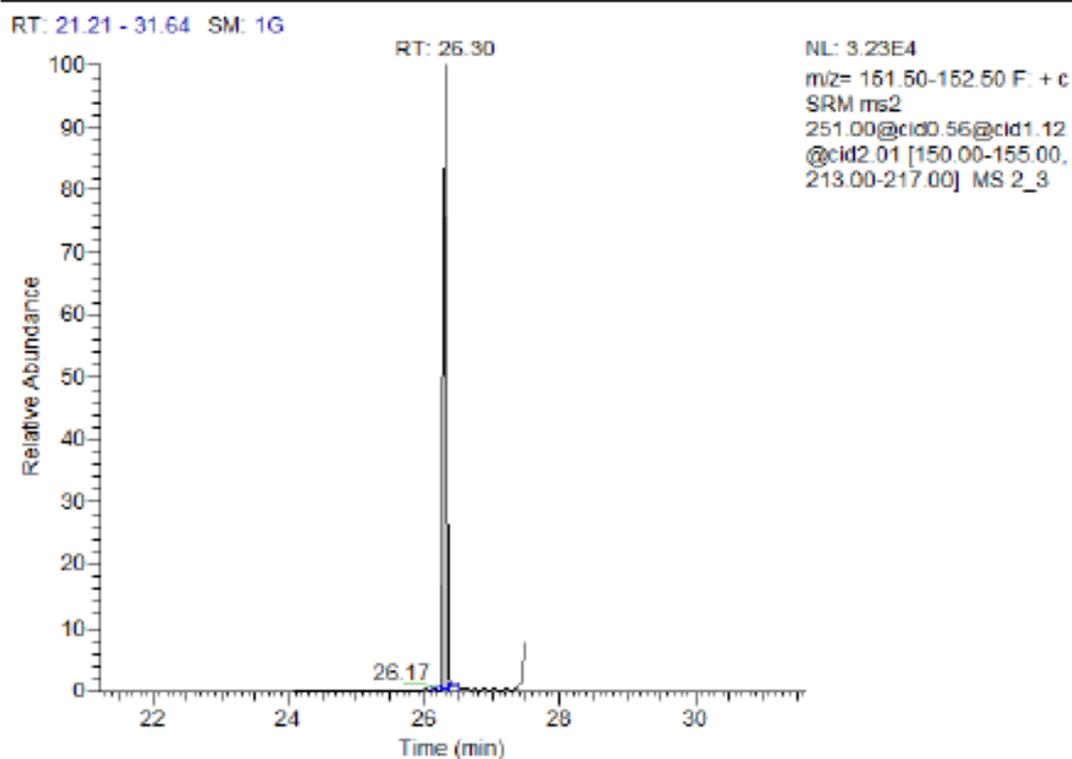


Figura 8. Cromatograma da amostra 2.2 – EHDPHP

### TPHP

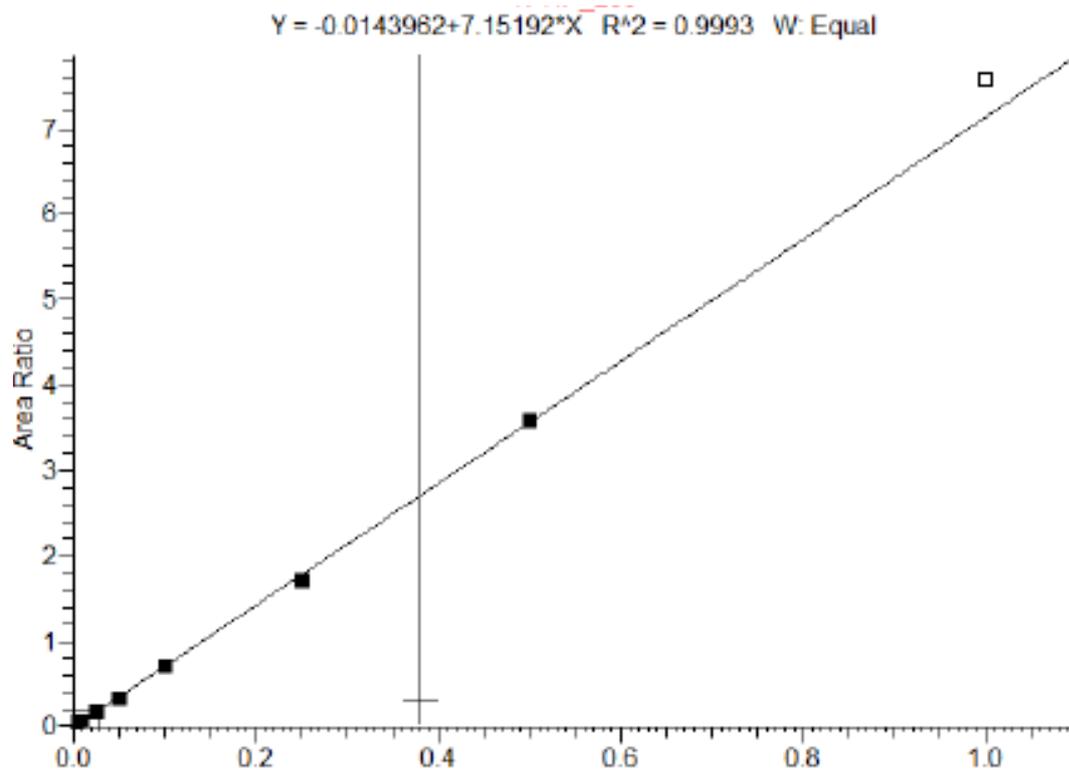


Figura 9. Curva de Calibração – TPHP

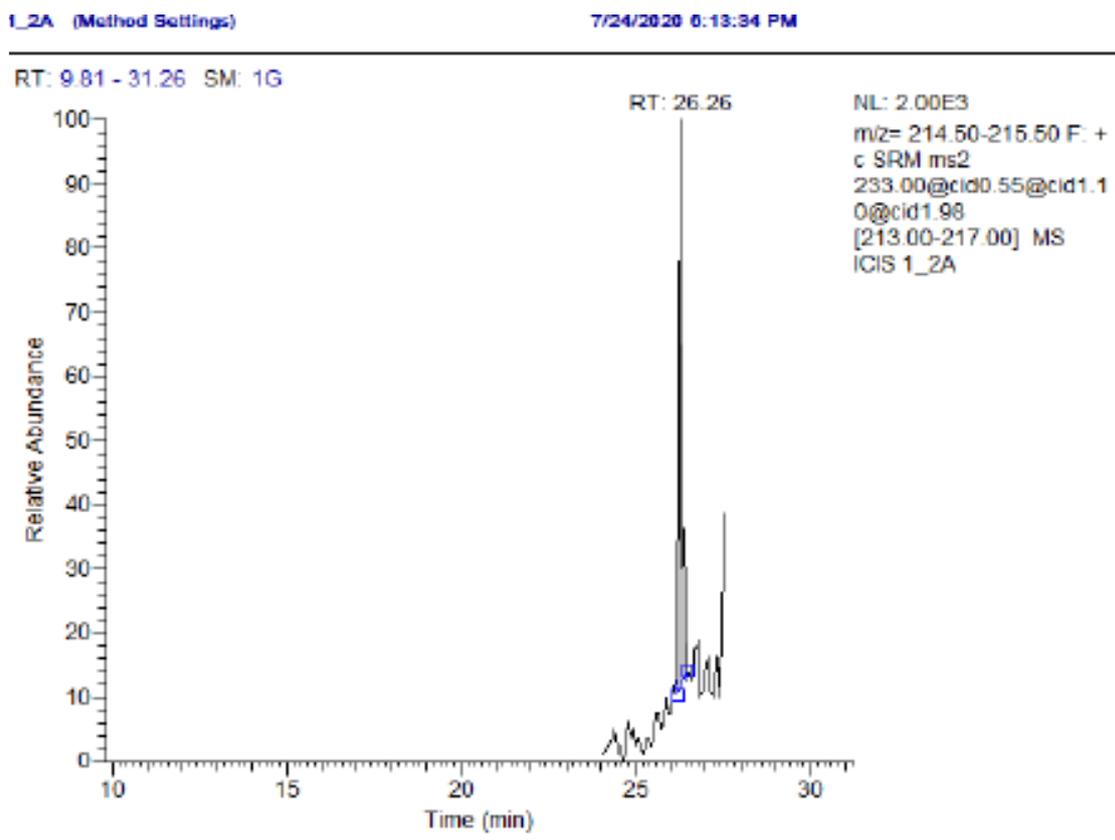


Figura 10. Cromatograma da amostra 1.2 – TPHP

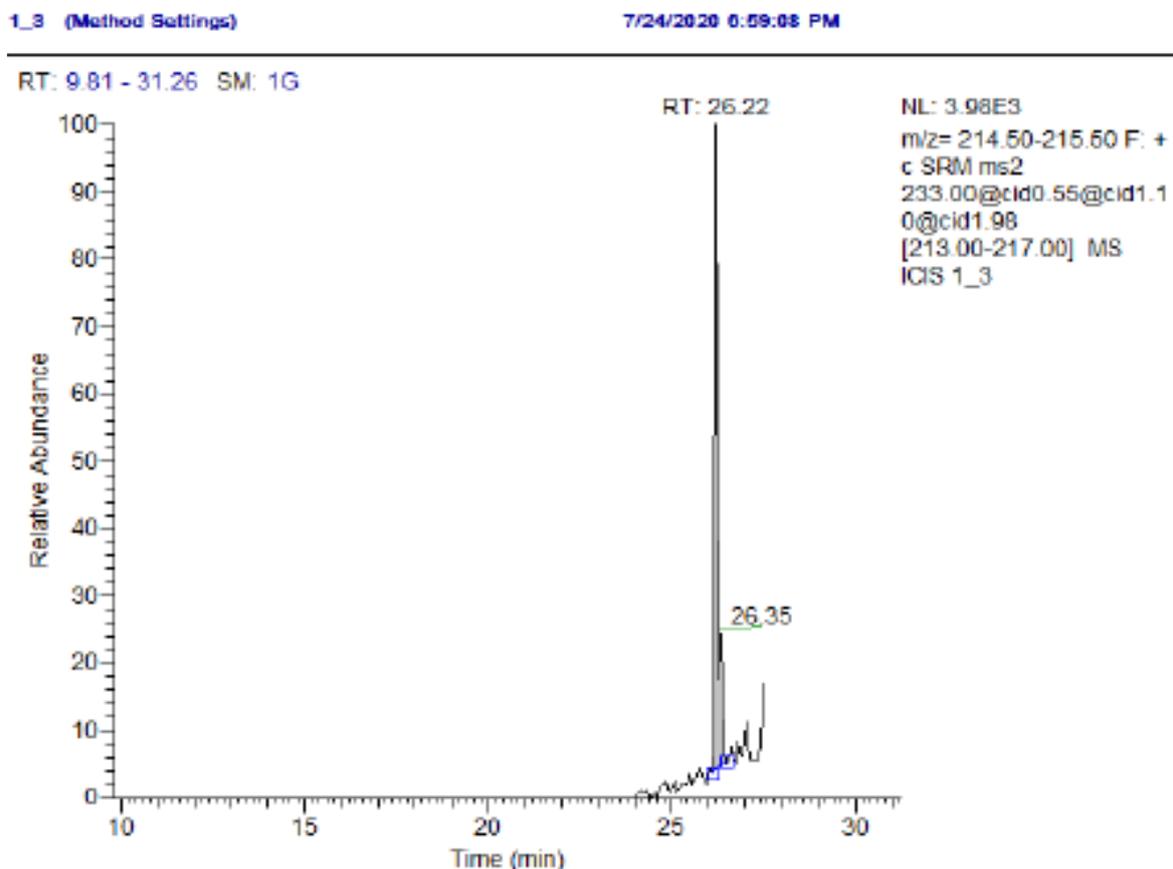


Figura 11. Cromatograma da amostra 1.3 – TPHP

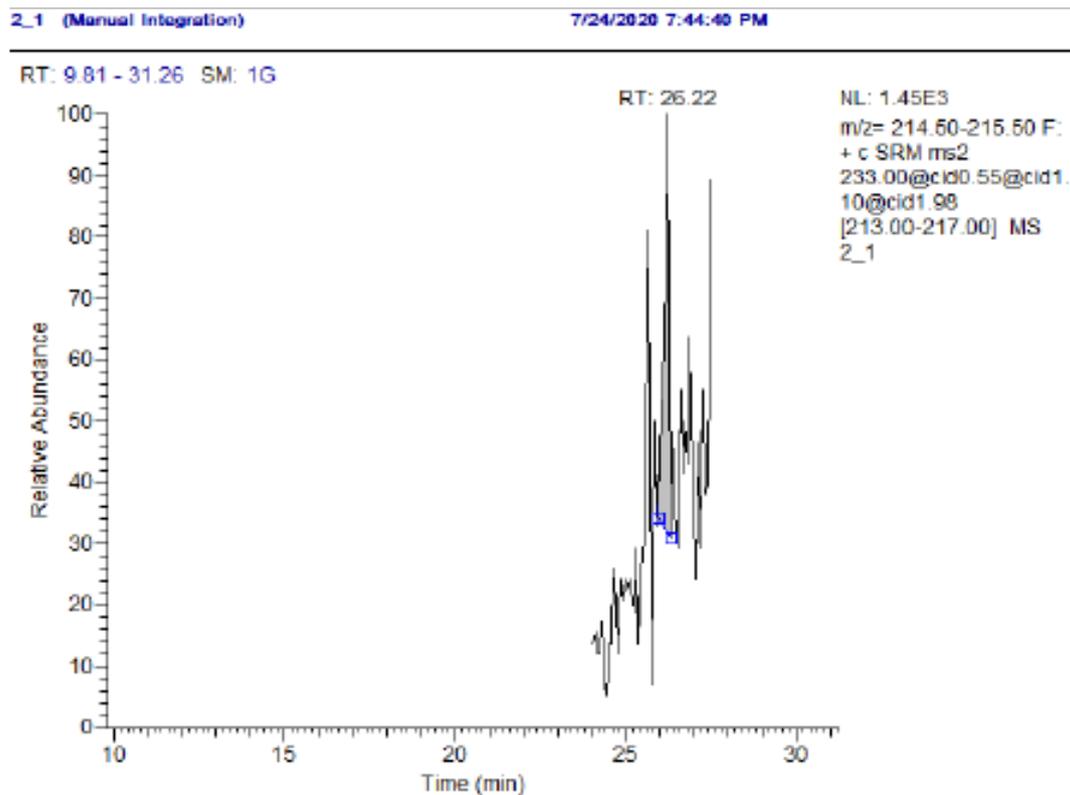


Figura 12. Cromatograma da amostra 2.1 – TPHP

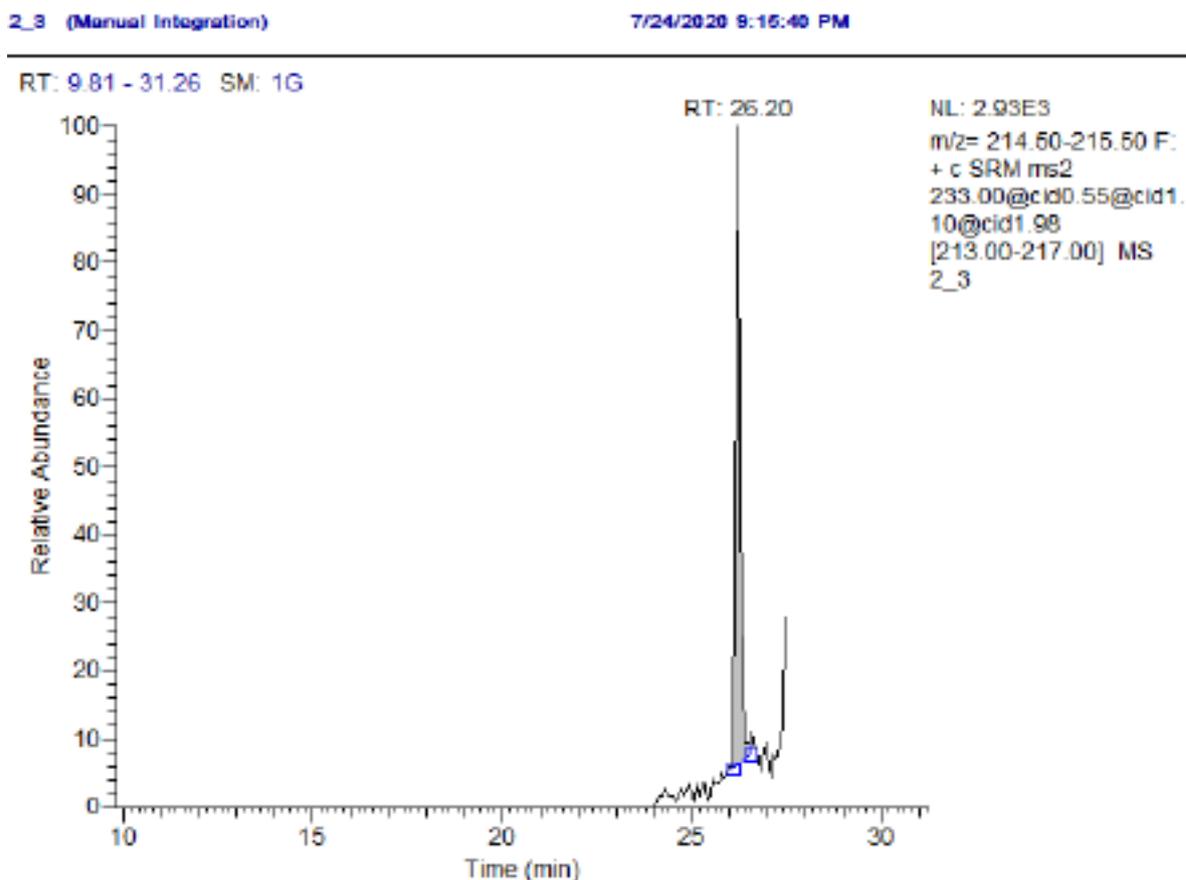


Figura 13. Cromatograma da amostra 2.3 – TPHP

## TBOEP

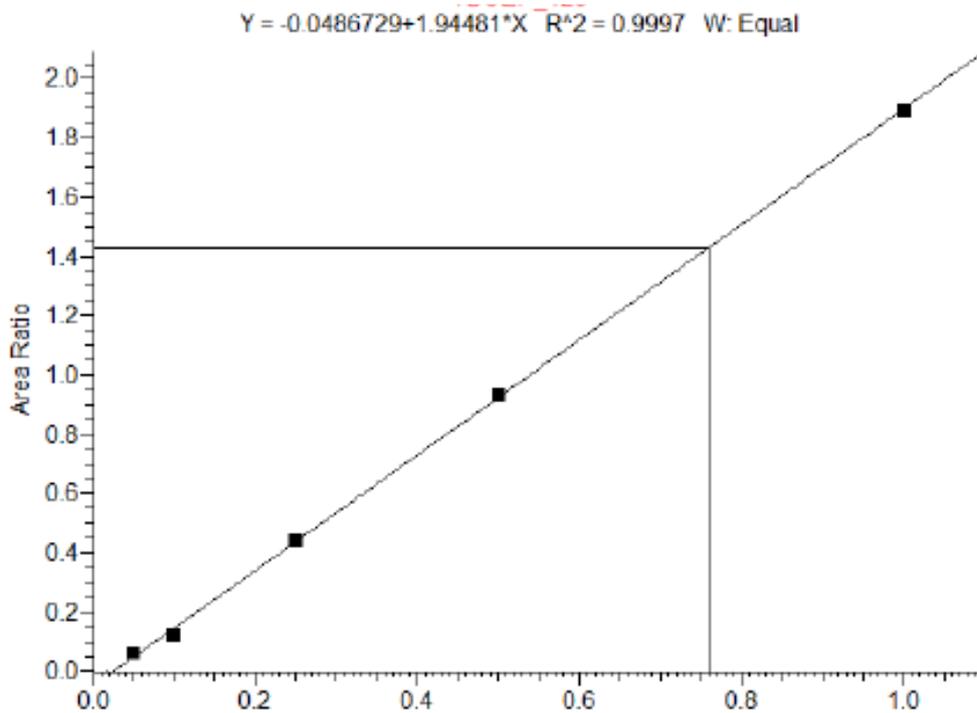


Figura 14. Curva de Calibração – TBOEP

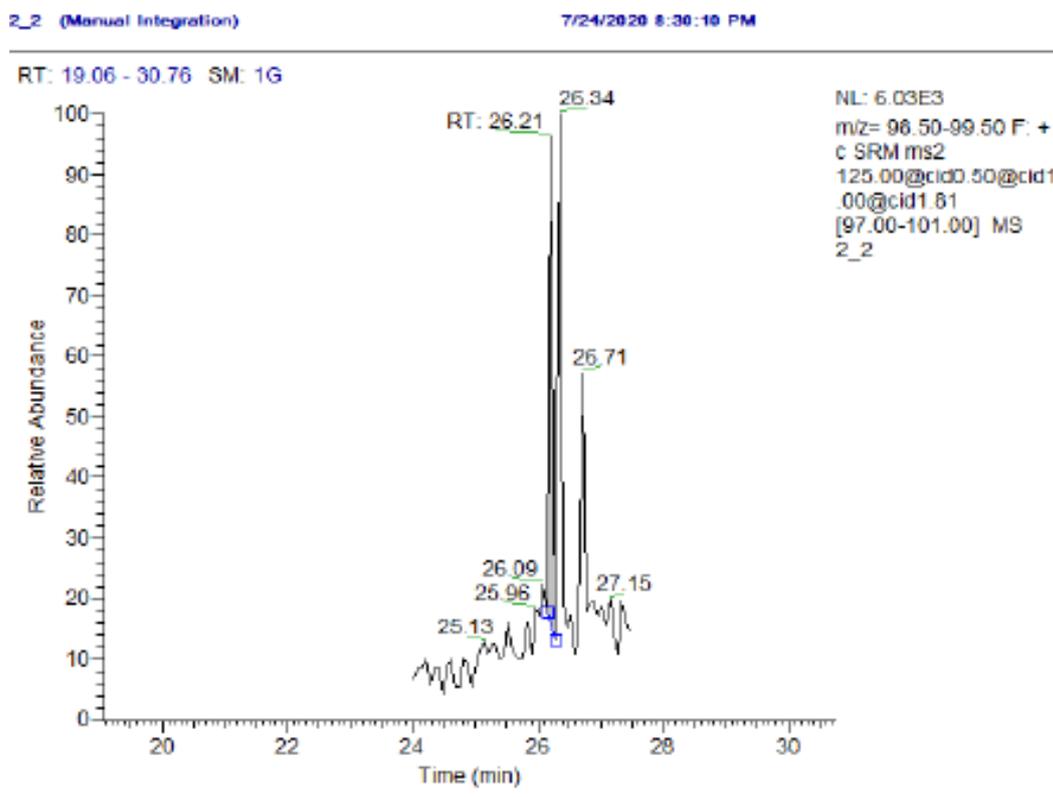


Figura 15. Cromatograma da amostra 2.2– TBOEP

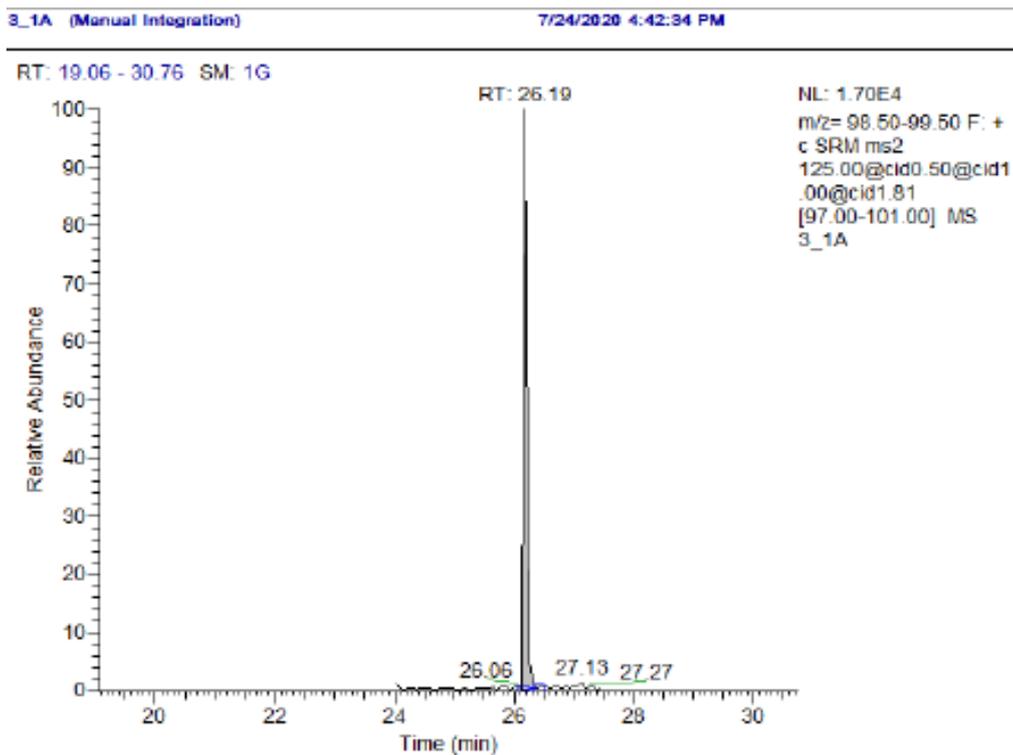


Figura 16. Cromatograma da amostra 3.1A– TBOEP

### TDCIPP

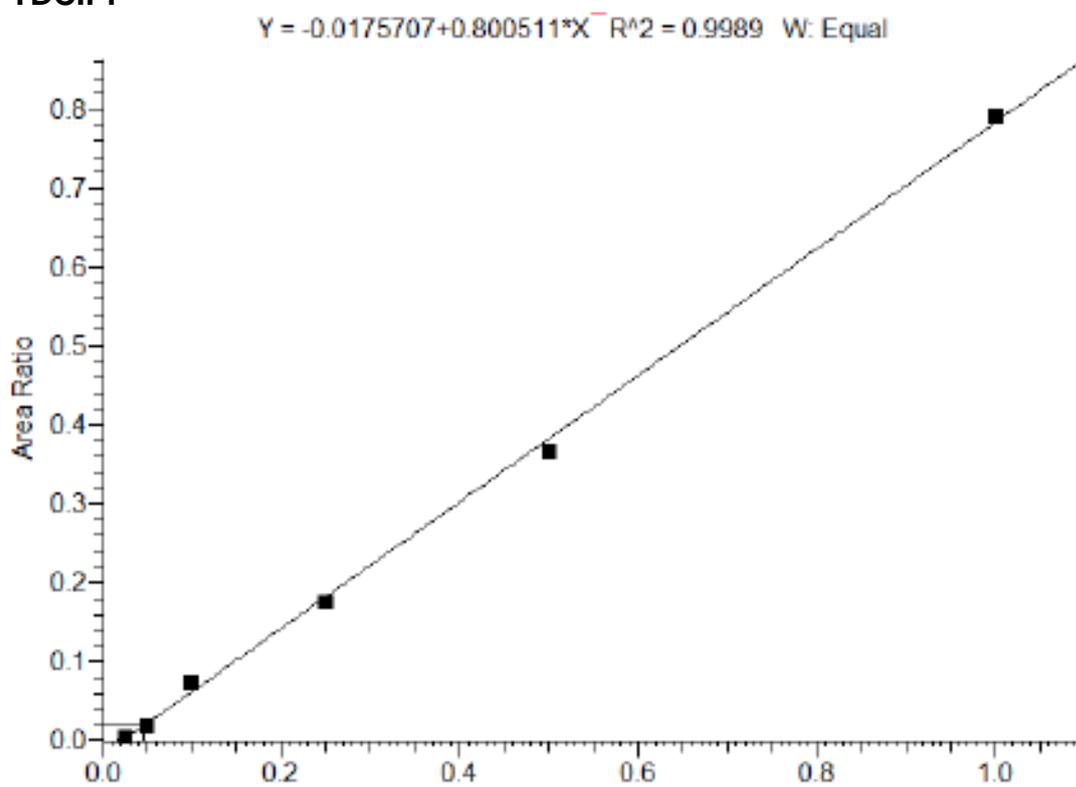


Figura 17. Curva de Calibração– TDCIPP

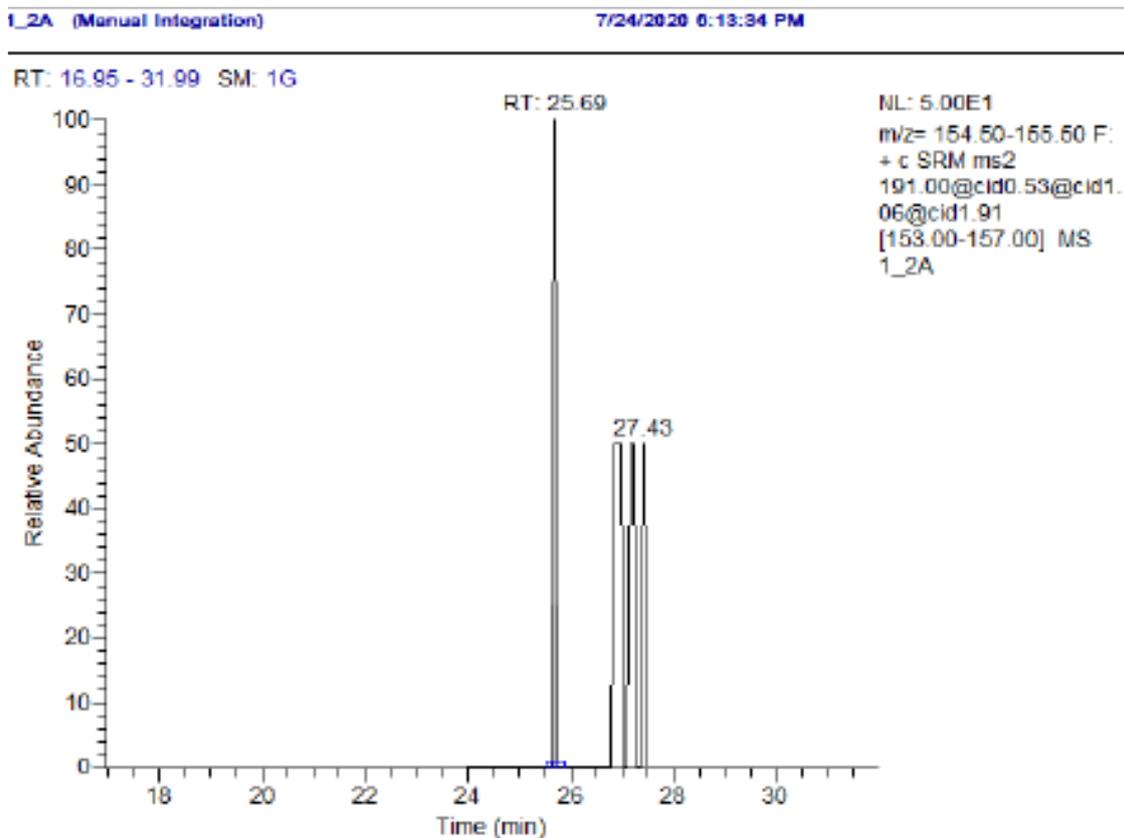


Figura 17. Cromatograma da amostra 1.2 – TDCIPP

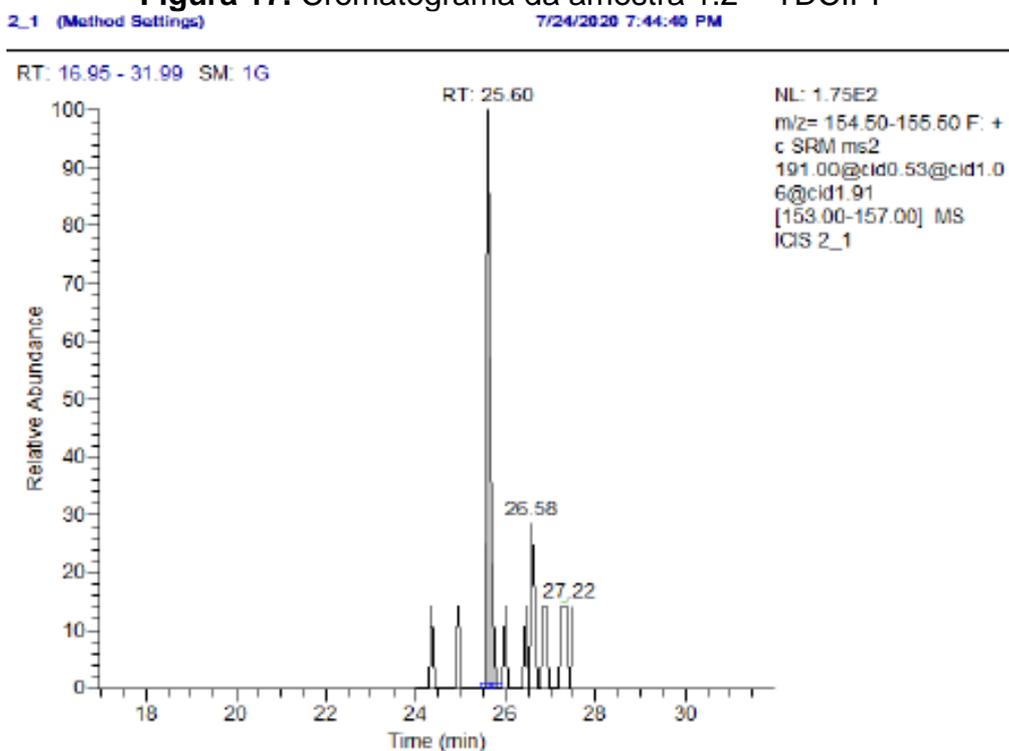
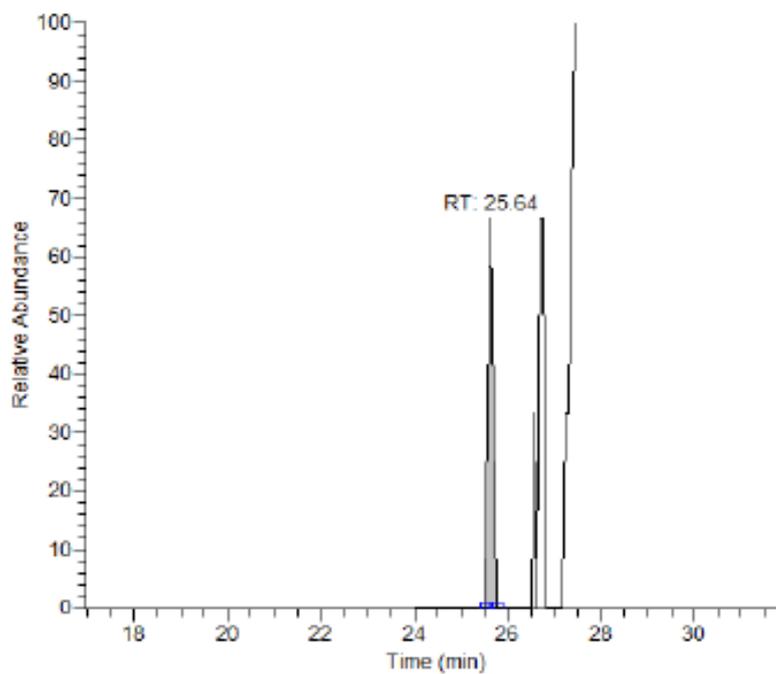


Figura 18. Cromatograma da amostra 2.1 – TDCIPP

2\_3 (Manual Integration)

7/24/2020 9:15:40 PM

RT: 16.95 - 31.99 SM: 1G



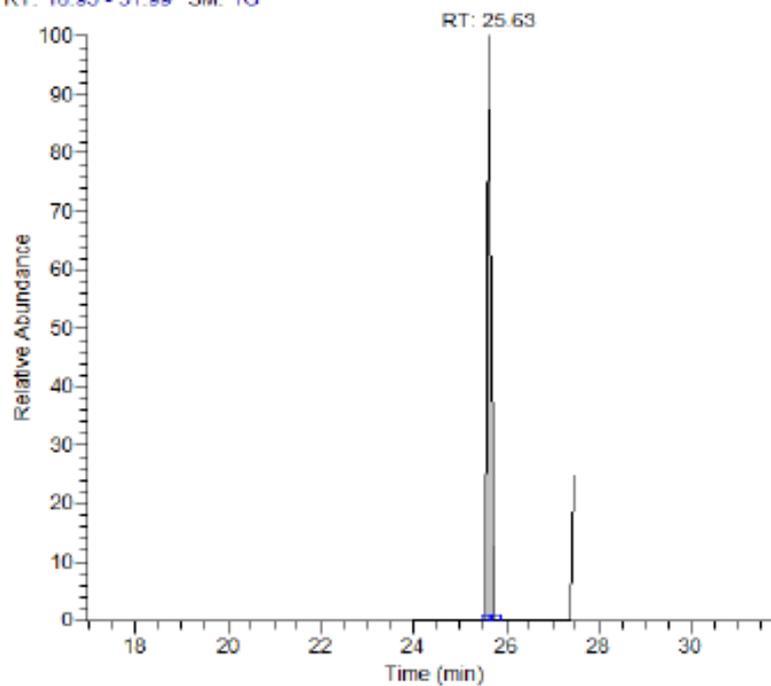
NL: 7.50E1  
m/z= 154.50-155.50 F:  
+ c SRM ms2  
191.00@cid0.53@cid1.  
06@cid1.91  
[153.00-157.00] MS  
2\_3

**Figura 19.** Cromatograma da amostra 2.3 – TDCIPP

3\_1A (Manual Integration)

7/24/2020 4:42:34 PM

RT: 16.95 - 31.99 SM: 1G



NL: 1.00E2  
m/z= 154.50-155.50 F:  
+ c SRM ms2  
191.00@cid0.53@cid1.  
06@cid1.91  
[153.00-157.00] MS  
3\_1A

**Figura 20.** Cromatograma da amostra 3.1A – TDCIPP