



Métodos e Monitorização de Contaminantes Orgânicos em Lamas de ETAR

PEDRO IVAN DA SILVA TEIXEIRA

Outubro de 2021

Métodos e Monitorização de Contaminantes Orgânicos em Lamas de ETAR

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Biorrecursos

Pedro Ivan da Silva Teixeira

Orientação

Cristina Delerue-Matos, ISEP
Virgínia Cruz Fernandes, LAQV/REQUIMTE-ISEP
Diana Rede, LAQV/REQUIMTE

Porto

Outubro 2021

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à Doutora Cristina Delerue-Matos pela oportunidade de realizar a minha dissertação no Grupo de Reação e Análises Químicas.

Agradeço à Doutora Virgínia Cruz Fernandes e à Engenheira Diana Rede pela orientação, acolhimento, paciência e toda a ajuda prestada durante a realização desta dissertação.

Aos restantes membros do GRAQ pela simpatia durante estes meses em que desenvolvi o meu trabalho.

A todos os meus amigos que sempre me acompanharam e motivaram durante este percurso.

Um agradecimento especial a toda a minha família pelo apoio incondicional.

RESUMO

As lamas de depuração são um subproduto do tratamento de águas residuais que é produzido mundialmente. Como a sua composição em termos de matéria orgânica e nutrientes é muito interessante, estas podem ser reaproveitadas e aplicadas por exemplo para a valorização de solos agrícolas. Esta aplicação é uma prática comum, especialmente na Europa. Contudo, as lamas são vistas como uma fonte potencial de contaminação do solo.

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um método de extração QuEChERS para análise de 21 contaminantes orgânicos (pesticidas organoclorados (OCP), PCB, éteres difenólicos polibromados (PBDE) e pesticidas piretróides (PIR)) em lamas por cromatografia gasosa por captura de eletrões (GC-ECD), e de PAH em cromatografia líquida com detetores de conjunto de fotiodos e fluorescência (LC-PDA-FLD). O método foi desenvolvido para duas amostras de lamas de ETAR distintas (A e B), com possível destino para uso agrícola. As amostras de lamas foram também caracterizadas físico-quimicamente de acordo com o DL 276/2009, de 2 de outubro, para lamas destinadas ao uso agrícola. Foram analisados os parâmetros de pH, matéria seca (DM), matéria orgânica (OM), azoto Kjeldahl (N Kj), fósforo total (P total), Ca, Na, K, Mg e os metais pesados Zn, Cu, Cr e Ni. Os nutrientes e metais pesados foram quantificados através de espectroscopia de absorção atômica após digestão ácida das amostras, exceto para o N Kj e P total, cuja quantificação foi realizada através de espectrometria visível.

O método desenvolvido para análise de poluentes orgânicos persistentes (POP) e piretróides em GC-ECD resume-se numa extração com acetonitrilo (ACN) e sais de QuEChERS, seguida de uma etapa de limpeza por extração em fase sólida dispersiva (dSPE), em que foram usados amina primária secundária (PSA), C18, MgSO₄, carbono grafitizado (GCB) e Z-Sep. Na amostra A quantificou-se α -endossulfão (110 ± 7 µg/kg), PCB 118 (263 ± 49 µg/kg), BDE 28 (148 ± 31 µg/kg), cipermetrina (89 ± 12 µg/kg), deltametrina (275 ± 60 µg/kg), e BDE 183 (36 ± 2 µg/kg). Na amostra A também se encontrou p,p'-DDE <LOD e na amostra B p,p'-DDE e dieldrina entre LOD-LOD. Concluiu-se que a otimização da metodologia, nomeadamente na etapa de limpeza dSPE da matriz, é determinante para esta matriz complexa e heterogénea. O método de análise PAH por LC-PDA-FLD após extração QuEChERS permitiu analisar simultaneamente 13 PAH, tendo encontrado sucesso em quantificar 6 na amostra A e 7 na amostra B, entre 12 identificados. A concentração total de PAH nas amostras foi de 1,086 µg/g na amostra A, e de 0,851 µg/g na amostra B.

Relativamente aos valores limite de concentração de compostos orgânicos nas lamas destinadas à agricultura, o DL 276/2009, de 2 de outubro, prevê limites de PCB de 800 µg/kg e de PAH de 6 µg/g. O PCB 118 quantificado na amostra A e os Σ PAH quantificados nas amostras A e B encontram-se abaixo desses valores limites. Quanto aos metais pesados, o Zn, Cu, Cr e Ni encontram-se também abaixo dos valores limite legislados (Zn:2500 mg/kg, Cu:1000 mg/kg, Cr: 1000 mg/kg e Ni:300 mg/kg). Para ambas as amostras, os valores obtidos foram: Amostra A - Zn: 814 mg/kg, Cu: 270 mg/kg, Cr: 217 mg/kg e Ni: 50 mg/kg; Amostra B - Zn: 436 mg/kg, Cu: 320 mg/kg, Cr: 29 mg/kg e Ni: 13 mg/kg.

Os métodos de análise desenvolvidos e otimizados provaram-se relativamente eficientes na análise de múltiplos contaminantes orgânicos, tendo em conta a complexidade da matriz. É, então, possível aplicá-los para monitorização de contaminantes orgânicos em lamas de ETAR, com possível destino a aplicação agrícola. Alguns dos poluentes identificados, como os OCP, PBDE e PIR, não são contemplados no DL, enquanto os PCB, PAH e metais pesados, mesmo estando abaixo dos limites, representam riscos de exposição crónica a que os solos agrícolas estão sujeitos. Deste modo, conclui-se que é determinante o contínuo desenvolvimento e atualização de metodologias analíticas para identificação e quantificação de poluentes orgânicos em lamas para fins agrícolas e a importância de atualizar a legislação de forma a incluir outros contaminantes orgânicos.

Palavras-chave: POP; Piretróides; PAH; QuEChERS; Cromatografia

ABSTRACT

Sewage sludge is a by-product of wastewater treatment that is produced worldwide. As its composition in terms of organic matter and nutrients is very interesting, it can be reused and applied, for example, in agricultural soils. This application is common practice, especially in Europe. However, sludge is seen as a potential source of soil contamination by metals, pharmaceuticals, PAH, PCB, pesticides, microplastics, among others.

The aim of this work was the development of a QuEChERS extraction method for the analysis of 21 organic contaminants (OCPs, PCBs, PBDEs and PIRs) in sludge through GC-ECD, and of PAH through LC-PDA-FLD. The method was developed for two different WWTP sludge samples (A and B), with possible destination for agricultural use. The sludge samples were also physicochemically characterized according to the DL 276/2009, October 2nd, for sludge intended for agricultural use. The parameters pH, DM, OM, Kjeldahl N, total P, Ca, Na, K, Mg and the heavy metals Zn, Cu, Cr and Ni were analyzed. The nutrients and heavy metals were quantified through atomic absorption spectroscopy after acid digestion of the samples, except for Kjeldahl N and total P, whose quantification was performed by visible spectrometry.

The method developed for analysis of POPs and PIRs in GC-ECD consists of an extraction with ACN and QuEChERS salts, followed by a dSPE cleanup step, in which PSA, C18, MgSO₄, GCB and Z-Sep were employed. In sample A, α -endosulfan ($110 \pm 7 \mu\text{g/kg}$), PCB 118 ($263 \pm 49 \mu\text{g/kg}$), BDE 28 ($148 \pm 31 \mu\text{g/kg}$), cypermethrin ($89 \pm 12 \mu\text{g/kg}$), deltamethrin ($275 \pm 60 \mu\text{g/kg}$), and BDE 183 ($36 \pm 2 \mu\text{g/kg}$) were quantified. In sample A, p,p'-DDE <LOD was also found, and in sample B, p,p'-DDE and dieldrin were detected (LOD-LOQ). It was concluded that the optimization of the methodology, namely the dSPE cleanup step, is determinant for this complex and heterogeneous matrix. The PAH analysis method by LC-PDA-FLD after QuEChERS extraction allowed simultaneous analysis of 13 PAHs, having found success in quantifying 6 in sample A and 7 in sample B, among 12 identified. The total concentration of PAHs in the samples was $1,086 \mu\text{g/g}$ in sample A, and $0,851 \mu\text{g/g}$ in sample B.

Regarding the limit values for the concentration of organic compounds in sludge intended for agriculture use, the DL 276/2009 of October 2nd sets limits for PCBs of $800 \mu\text{g/kg}$ and PAH of $6 \mu\text{g/g}$. The PCB 118 quantified in sample A and the ΣPAH quantified in samples A and B are below these limit values. As for the heavy metals, Zn, Cu, Cr and Ni are also below the legislated limit values (Zn: 2500 mg/kg , Cu: 1000 mg/kg , Cr: 1000 mg/kg and Ni: 300 mg/kg). For both samples, the values obtained were: Sample A - Zn: 814 mg/kg , Cu: 270 mg/kg , Cr: 217 mg/kg and Ni: 50 mg/kg ; Sample B - Zn: 436 mg/kg , Cu: 320 mg/kg , Cr: 29 mg/kg and Ni: 13 mg/kg .

The developed and optimized analysis methods have proven to be relatively efficient in the analysis of multiple organic contaminants, considering the complexity of the matrix. It is then possible to apply them for monitoring organic contaminants in WWTP sludge, with possible destination for agricultural application. Some of the pollutants identified, such as OCPs, PBDEs and PIRs, are not contemplated in the DL, while PCBs, PAHs, and heavy metals, even if below the limits, represent risks of chronic exposure to which agricultural soils are subjected. In this way, we conclude that the continuous development and updating of methodologies for their identification and quantification and to reinforce the importance of updating the legislation in order to include other organic contaminants are determinant.

Keywords: POP; Pyrethroids; PAH; QuEChERS; Chromatography

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	Objetivos da dissertação.....	1
1.2.	Organização da dissertação.....	1
1.3.	Instituição de acolhimento.....	1
2.	ESTADO DA ARTE.....	3
2.1.	Tratamento de águas residuais e lamas de ETAR.....	3
2.1.1.	Etapas do tratamento de águas residuais.....	3
2.1.2.	Composição das lamas e legislação ambiental.....	5
2.1.3.	Economia circular e aplicações das lamas.....	9
2.2.	Contaminantes orgânicos presentes em lamas de ETAR.....	10
2.2.1.	Poluentes orgânicos persistentes.....	10
2.2.2.	Pesticidas Piretróides.....	15
2.2.3.	Métodos de análise de contaminantes orgânicos.....	15
3.	MATERIAL E MÉTODOS.....	17
3.1.	Amostras.....	17
3.2.	Caracterização físico-química.....	17
3.2.1.	pH.....	17
3.2.2.	Matéria seca.....	17
3.2.3.	Matéria orgânica.....	17
3.2.4.	Azoto Kjeldahl.....	18
3.2.5.	Fósforo total.....	18
3.2.6.	Metais e nutrientes.....	19
3.3.	Análise de contaminantes orgânicos em lamas.....	19
3.3.1.	Identificação de POP e PIR por GC-ECD.....	20
3.3.2.	Otimização da separação de POP por GC-ECD.....	21
3.3.3.	Extração QuEChERS e limpeza.....	22
3.3.4.	Otimização da limpeza na extração QuEChERS.....	23
3.3.5.	Validação do método analítico desenvolvido.....	24
3.3.6.	Análise de POP e PIR em lamas por GC-ECD.....	24
3.3.7.	Análise de PAH nas amostras de lamas por LC-PDA-FLD.....	25
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1.	Caracterização físico-química.....	27
4.2.	Análise de contaminantes orgânicos em lamas.....	29
4.2.1.	Identificação de POP e PIR por GC-ECD.....	29
4.2.2.	Otimização da separação de POP por GC-ECD.....	30
4.2.3.	Otimização da limpeza na extração QuEChERS.....	31
4.2.4.	Validação do método analítico desenvolvido.....	35
4.2.5.	Análise de POP e PIR em lamas por GC-ECD.....	38
4.2.6.	Análise de PAH nas amostras de lamas por LC-PDA-FLD.....	40
5.	CONCLUSÃO.....	43
6.	REFERÊNCIAS.....	45
Anexo A.	Dados para preparação dos padrões de metais e nutrientes para absorção atômica.....	49
Anexo B.	Dados para preparação das soluções para identificação de POP e piretróides em GC-ECD	50
Anexo C.	Dados da preparação da solução para otimização da separação de POP em GC-ECD.....	51
Anexo D.	Dados de preparação para a otimização da limpeza na extração QuEChERS.....	51

Anexo E.	Dados de preparação para análise de POP e piretróides em GC-ECD	52
Anexo F.	Dados relativos à análise do pH, OM e DM.....	54
Anexo G.	Dados relativos à análise do N Kj e do P total	55
Anexo H.	Dados relativos à análise de metais e nutrientes por absorção atómica	56
Anexo I.	Leituras de Rt para os ensaios de identificação de POP e piretróides	65
Anexo J.	Dados das leituras e resultados da otimização da limpeza	67
Anexo K.	Dados da determinação do RE e ME.....	73
Anexo L.	Dados das curvas de calibração em solvente e na matriz	77
Anexo M.	Parâmetros de validação e dados da análise de POP e piretróides com o método desenvolvido.....	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama de fluxo de uma ETAR típica. (Majumder, Poornesh, M.B., & Mustafa, 2019) .	4
Figura 2.2. Estrutura química dos PCB.....	11
Figura 2.3. Estrutura química dos PBDE.....	13
Figura 3.1. Etapas da extração QuEChERS e limpeza para análise por GC-ECD.....	22
Figura 4.1. Cromatograma obtido para identificação de POP e PIR.....	29
Figura 4.2. Compostos com interferência nos ensaios de GC-ECD.....	30
Figura 4.3. Gráfico dos valores de RE para cada composto, para as limpezas 1, 2, 3 e 4.....	32
Figura 4.4. Gráfico dos valores médios de RE para os PCB, OCP, PBDE e PIR, para as limpezas 1, 2, 3 e 4.....	32
Figura 4.5. Gráfico dos valores médios de RE globais para as limpezas 1, 2, 3 e 4.....	33
Figura 4.6. Gráfico dos valores de ME para cada composto, para as limpezas 1, 2, 3 e 4.....	33
Figura 4.7. Gráfico dos valores médios de ME para os PCB, OCP, PBDE e PIR, para as limpezas 1, 2, 3 e 4.....	34
Figura 4.8. Gráfico dos valores médios de ME globais para as limpezas 1, 2, 3 e 4.....	34
Figura 4.9. Gráfico dos valores de RE para cada composto.....	35
Figura 4.10. Gráfico dos valores de médios de RE para os PCB, OCP, PBDE e PIR.....	35
Figura 4.11. Gráfico dos valores de ME para os vários compostos.....	36
Figura 4.12. Gráfico dos valores de médios de ME para os PCB, OCP, PBDE e PIR.....	36
Figura 4.13. Gráfico dos valores de ME para os vários compostos, calculado com os declives das curvas de calibração.....	37
Figura 4.14. Gráfico do ME para os PCB, OCP, PBDE e PIR, calculado com os declives das curvas de calibração.....	37
Figura 4.15. Picos do α -endossulfão na a) amostra A; b) amostra B. A linha rosa representa o perfil cromatográfico do padrão de 523 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (50 $\mu\text{g}/\text{L}$) em matriz.....	39
Figura 4.16. Gráfico dos resultados de RE dos PAH analisados em LC-PDA-FLD.....	40
Figura H.1. Gráficos das curvas de calibração para os nutrientes e metais.....	60
Figura L.1. Gráficos das curvas de calibração em solvente.....	83
Figura L.2. Gráficos das curvas de calibração em matriz.....	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição química típica de lamas primárias e secundárias. (Tchobanoglous , Burton, & Stensel, 2003).....	6
Tabela 2.2. Comparação de níveis de nutrientes em fertilizantes comerciais e lamas de águas residuais. (Tchobanoglous , Burton, & Stensel, 2003).....	6
Tabela 2.3. Conteúdo de metais típico de lamas de águas residuais. (Tchobanoglous , Burton, & Stensel, 2003).....	7
Tabela 2.4. Valores limite de metais pesados, compostos orgânicos e microrganismos nas lamas destinadas à aplicação na agricultura. (Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro)	8
Tabela 2.5. Normas de referência para análise às lamas. (Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro) .	8
Tabela 2.6. Estruturas químicas do DDT, DDD, DDE, HCH, dieldrina e endossulfão.	12
Tabela 2.7. Estruturas químicas de PAH.....	14
Tabela 2.8. Estruturas químicas de pesticidas piretróides.	15
Tabela 3.1. POP e piretróides analisados em GC-ECD.....	19
Tabela 3.2. PAH analisados em LC.	20
Tabela 3.3. Parâmetros de otimização da separação de POP por GC-ECD.	21
Tabela 3.4. Massas de GCB e Z-Sep em cada limpeza para análise visual.....	23
Tabela 3.5. Massas de GCB e Z-Sep em cada limpeza para otimização do RE e ME.....	24
Tabela 4.1. Resultados obtidos para os parâmetros de caracterização físico-química das amostras A e B.	27
Tabela 4.2. Resultados obtidos para o teor de metais pesados das amostras A e B.	27
Tabela 4.3. Valores médios dos parâmetros agronómicos e metais pesados em duas categorias de lamas de depuração, entre 2010 e 2015, adaptado de (Pedra & Castel-Branco, 2018) e resultados para as amostras A e B.....	28
Tabela 4.4. Metais pesados em lamas de depuração na Espanha e na China, e amostras A e B. Adaptado de (Liu & Sun, 2013).....	28
Tabela 4.5. Resultados de Rt para cada composto, para os ensaios da sua identificação por GC-ECD.	29
Tabela 4.6. Resultados dos ensaios de otimização da separação de POP em GC-ECD.....	30
Tabela 4.7. Coloração das amostras A e B para as diferentes limpezas na etapa de otimização visual.	31
Tabela 4.8. Parâmetros de validação dos compostos identificados com o método desenvolvido.....	38
Tabela 4.9. Compostos identificados com o método desenvolvido nas amostras A e B, C em µg/kg e SD.....	38
Tabela 4.10. Compostos identificados nas amostras A e B por LC-PDA-FLD e parâmetros de validação.....	41
Tabela A.1. Dados para preparação dos padrões de Ca.....	49
Tabela A.2. Dados para preparação dos padrões de Na, K e Mg.	49
Tabela A.3. Dados para preparação dos padrões de Cu, Cr e Ni.....	50
Tabela B.1. Dados da preparação das soluções para identificação de POP em GC-ECD.....	50
Tabela B.2. Dados da preparação das soluções intermédias de piretróides.....	50
Tabela B.3. Dados da preparação das soluções para identificação de POP em GC-ECD.....	51
Tabela C.1. Dados da preparação da solução para otimização da separação de POP.	51
Tabela D.1. Massa das amostras A e B para extração QuEChERS para testagem de limpezas.....	51
Tabela D.2. Massa de amostra composta para otimização da RE e ME, com as limpezas	51
Tabela D.3. Dados de preparação das soluções mãe de piretróides.	52
Tabela D.4. Dados de preparação da solução intermédia de piretróides.	52
Tabela D.5. Dados de preparação da solução de piretróides para a otimização da limpeza.....	52

Tabela D.6. Dados de preparação dos ensaios de PreSp.	52
Tabela D.7. Dados de preparação dos ensaios de PosSp e padrões.....	52
Tabela E.1. Massas de amostra para os ensaios de PreSp a 20 e 50 µg/L e dos extratos das amostras A e B.	53
Tabela E.2. Dados de preparação para os ensaios de PreSp a 20 e 50 µg/L.	53
Tabela E.3. Dados de preparação para os ensaios de PosSp e padrões a 20 e 50 µg/L.....	53
Tabela E.4. Dados de preparação de uma solução intermédia de piretróides.....	53
Tabela E.5. Dados de preparação das soluções para a curva de calibração em n-hexano.....	53
Tabela E.6. Dados de preparação das soluções para a curva de calibração em n-hexano.....	54
Tabela F.1. Dados relativos à análise do pH das amostras A e B.	54
Tabela F.2. Dados relativos à análise da DM das amostras A e B.	54
Tabela F.3. Resultados obtidos de DM para as amostras A e B.....	55
Tabela F.4. Dados relativos à análise da OM das amostras A e B.	55
Tabela G.1. Dados da titulação para análise de N Kj e resultados obtidos, para as amostras A e B....	56
Tabela G.2. Dados da análise de P total e resultados obtidos para as amostras A e B.....	56
Tabela H.1. Leituras de Abs para os padrões de Ca.....	56
Tabela H.2. Leituras de Abs para os padrões de Na.....	57
Tabela H.3. Leituras de Abs para os padrões de K.	57
Tabela H.4. Leituras de Abs para os padrões de Mg.....	57
Tabela H.5. Leituras de Abs para os padrões de Zn.....	58
Tabela H.6. Leituras de Abs para os padrões de Cu.....	58
Tabela H.7. Leituras de Abs para os padrões de Cr.	58
Tabela H.8. Leituras de Abs para os padrões de Ni.	59
Tabela H.9. Dados das curvas de calibração do Ca, Na K e Mg.....	59
Tabela H.10. Dados das curvas de calibração do Zn, Cu, Cr e Ni.	59
Tabela H.11. Dados das curvas de calibração do Zn, Cu, Cr e Ni.	60
Tabela H.12. Dados das amostras A e B para leitura por espectrometria de absorção atómica.....	61
Tabela H.13. fd e leituras de Abs para as amostras A e B na análise de Ca.....	61
Tabela H.14. C de Ca obtidas para as amostras A e B.	61
Tabela H.15. fd e leituras de Abs para as amostras A e B na análise de Na.	62
Tabela H.16. C de Na obtidas para as amostras A e B.....	62
Tabela H.17. fd e leituras de Abs para as amostras A e B na análise de K.	62
Tabela H.18. C de K obtidas para as amostras A e B.....	62
Tabela H.19. fd e leituras de Abs para as amostras A e B na análise de Mg.	63
Tabela H.20. C de Mg obtidas para as amostras A e B.....	63
Tabela H.21. fd e leituras de Abs para as amostras A e B na análise de Zn.....	63
Tabela H.22. C de Zn obtidas para as amostras A e B.	64
Tabela H.23. fd e leituras de Abs para as amostras A e B na análise de Cu.	64
Tabela H.24. C de Cu obtidas para as amostras A e B.....	64
Tabela H.25. fd e leituras de Abs para as amostras A e B na análise de Cr.	64
Tabela H.26. C de Cr obtidas para as amostras A e B.....	65
Tabela H.27. fd e leituras de Abs para as amostras A e B na análise de Ni.	65
Tabela H.28. C de Ni obtidas para as amostras A e B.....	65
Tabela I.1. Resultados de Rt para os POP, para os ensaios da sua identificação em GC-ECD.....	66
Tabela I.2. Resultados de Rt para os piretróides, para os ensaios da sua identificação em GC-ECD...	66
Tabela J.1. Leituras de área do padrão de 20 µg/L, para otimização da limpeza.	67
Tabela J.2. Leituras de área do PreSp a 20 µg/L para a limpeza 1.....	67
Tabela J.3. Leituras de área do PreSp a 20 µg/L para o limpeza 2.	68

Tabela J.4. Leituras de área do PreSp a 20 µg/L para a limpeza 3.....	68
Tabela J.5. Leituras de área do PreSp a 20 µg/L para a limpeza 4.....	69
Tabela J.6. Leituras de área do PosSp a 20 µg/L para a limpeza 1.....	69
Tabela J.7. Leituras de área do PosSp a 20 µg/L para a limpeza 2.....	70
Tabela J.8. Leituras de área do PosSp a 20 µg/L para a limpeza 3.....	70
Tabela J.9. Leituras de área do PosSp a 20 µg/L para a limpeza 4.....	71
Tabela J.10. Valores de RE para as limpezas 1, 2, 3 e 4.....	71
Tabela J.11. Valores de ME para as limpezas 1, 2, 3 e 4.....	72
Tabela J.12. Médias de RE dos PCB, OCP, PDBEs e PIR, para as limpezas 1, 2, 3 e 4.....	72
Tabela J.13. Médias de RE dos PCB, OCP, PDBEs e Pyr, para as limpezas 1, 2, 3 e 4.....	73
Tabela K.1. Leituras de área para o segundo padrão de 20 µg/L.....	73
Tabela K.2. Leituras de área para o padrão de 50 µg/L.....	73
Tabela K.3. Leituras de área para o segundo PreSp a 20 µg/L.....	74
Tabela K.4. Leituras de área para o PreSp a 50 µg/L.....	74
Tabela K.5. Leituras de área para o segundo PosSp a 20 µg/L.....	75
Tabela K.6. Leituras de área para o PosSp a 50 µg/L.....	75
Tabela K.7. Valores obtidos de RE.....	76
Tabela K.8. Valores de RE médios dos PCB, OCP, PBDE e piretróides.....	76
Tabela K.9. Valores calculados de ME.....	77
Tabela K.10. Valores de ME médios dos PCB, OCP, PBDE e piretróides.....	77
Tabela L.1. Valores de ME obtidos usando os declives das curvas de calibração.....	77
Tabela L.2. Valores médios de ME para os PCB, OCP, PBDE e piretróides, usando os declives das curvas de calibração.....	78
Tabela L.3. Leituras de área de cada composto para o padrão 1 em solvente.....	78
Tabela L.4. Leituras de área de cada composto para o padrão 2 em solvente.....	79
Tabela L.5. Leituras de área de cada composto para o padrão 3 em solvente.....	79
Tabela L.6. Leituras de área de cada composto para o padrão 4 em solvente.....	80
Tabela L.7. Leituras de área de cada composto para o padrão 5 em solvente.....	80
Tabela L.8. Leituras de área de cada composto para o padrão 6 em solvente.....	81
Tabela L.9. Leituras de área de cada composto para o padrão 7 em solvente.....	81
Tabela L.10. Leituras de área de cada composto para o padrão 8 em solvente.....	82
Tabela L.11. Pontos das curvas de calibração em solvente, para cada composto.....	82
Tabela L.12. Leituras de área de cada composto para o padrão 1 em matriz.....	84
Tabela L.13. Leituras de área de cada composto para o padrão 2 em matriz.....	84
Tabela L.14. Leituras de área de cada composto para o padrão 3 em matriz.....	85
Tabela L.15. Leituras de área de cada composto para o padrão 4 em matriz.....	85
Tabela L.16. Leituras de área de cada composto para o padrão 5 em matriz.....	86
Tabela L.17. Leituras de área de cada composto para o padrão 6 em matriz.....	86
Tabela L.18. Leituras de área de cada composto para o padrão 7 em matriz.....	87
Tabela L.19. Leituras de área de cada composto para o padrão 8 em matriz.....	87
Tabela L.20. Pontos das curvas de calibração em matriz, para cada composto.....	88
Tabela M.1. Parâmetros de validação das curvas em solvente e em matriz, em µg/L.....	90
Tabela M.2. Parâmetros de validação das curvas em matriz, em µg/kg.....	90
Tabela M.3. Dados de repetibilidade e reprodutibilidade para os compostos analisados.....	91
Tabela M.4. Compostos identificados nas amostras A e B, concentração em µg/L, LOD e LOQ.....	92
Tabela M.5. Compostos identificados nas amostras A e B, e concentração em ug/kg.....	92

NOMENCLATURA

Siglas e acrónimos:

ABS – Acrilonitrila butadieno estireno
ACN – Acetonitrilo
BPA – Bisfenol A
DDD – Diclorodifenildicloroetano
DDE – Diclorodifenildicloroetileno
DDT – Diclorodifeniltricloroetano
dSPE – Extração em fase sólida dispersiva
ECD – Detetor de captura de eletrões
ETAR – Estação de tratamento de águas residuais
FLD – Fluorescência
GC – Cromatografia gasosa
GCB – Carbono grafitizado
HBCD – Hexabromociclododecano
HCB – Hexaclorobenzeno
HCH – Hexaclorociclohexano
HPLC – Cromatografia líquida de alta pressão
LAS – Alquila benzenossulfonato linear
LC – Cromatografia líquida
MS – Espectrometria de massa
NP – Nonilfenol
NPD – Detetor de azoto e fósforo
NPE – Nonilfenol etoxilado
OCP – Pesticida organoclorado
PAE – Éster de ácido ftálico
PAH – Hidrocarboneto aromático policíclico
PBB – Bifenilo polibromado
PBDE – Éter difenílico polibromado
PC – Policarbonato
PCB – Bifenilo Policlorado
PCDD – Dibenzodioxina policlorada
PCDF – Dibenzofurano policlorado
PDA – Detetor de conjunto de fotodiodos
PE – Polietileno
PFC – Composto perfluorado
PHA – Polihidroxialcanoato
PIR – Pesticidas piretróides
POP – Poluente orgânico persistente
PP – Polipropileno
PS – Poliestireno
PSA – Amina primária secundária
PU – Poliuretano
PVC – Policloreto de vinilo

QuEChERS - *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*

TBBPA – Tetrabromobisfenol A

UV – Ultravioleta

Símbolos:

ΔV – Diferença de volume
Abs – Absorvância
C – Concentração
C_f – Concentração final
C_i – Concentração inicial
DM – Matéria seca
fd – Fator de diluição
Ht – *Hold time*
m – Massa
m_{ah} – Massa da amostra húmida
m_{ai} – Massa da amostra húmida
m_{as} – Massa da amostra seca
m_c – Massa do cadinho
m_{c+ai} – Massa do cadinho com amostra inorgânica
m_{c+as} – Massa do cadinho com amostra seca
ME – Efeito de matriz
ND – Não detetado
N K_j – Azoto Kjeldahl
OM – Matéria orgânica
RE – Recuperação
RSD – Desvio padrão relativo
R_t – Tempo de retenção
SD – Desvio padrão
T – Temperatura
t – Tempo
T/t – Taxa de temperatura
V – Volume
V_i – Volume inicial
V_f – Volume final
 \bar{x} – Média

1. INTRODUÇÃO

1.1. Objetivos da dissertação

O objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento de um método de extração QuEChERS com etapa de limpeza para análise de múltiplos contaminantes orgânicos (PCB, OCP, PBDE e PIR) em lamas por GC-ECD, e de PAH por LC-PDA-FLD. O método foi desenvolvido para duas amostras de lamas de ETAR distintas (A e B), com possível destino para uso agrícola.

As amostras de lamas foram também caracterizadas físico-quimicamente de acordo com a legislação ambiental portuguesa para lamas destinadas ao uso agrícola (DL 276/2009, de 2 de outubro).

O presente trabalho foi apresentado em 3 comunicações orais no (1) 14º Encontro de Jovens Investigadores da U.PORTO, 2021 (Teixeira, Rede, Delerue-Matos, & Fernandes, 2021), na (2) Conferência Internacional sobre Gestão e Reabilitação de Áreas Contaminadas (Rede, Teixeira, Oliveira, Delerue-Matos, & Fernandes, 2021) e na (3) 57th North American Chemical Residue Workshop (Diana, Teixeira, Oliveira, Delerue-Matos, & Fernandes, 2021).

1.2. Organização da dissertação

Esta dissertação encontra-se organizada em 5 capítulos. No capítulo 1 faz-se uma breve apresentação da instituição de acolhimento onde o trabalho da dissertação foi desenvolvido, apresentam-se os objetivos da dissertação e descreve-se a sua organização.

No capítulo 2 são apresentados os conceitos teóricos e o estado da arte relativamente ao tratamento de águas residuais e lamas de ETAR, as suas etapas, composição das lamas, legislação ambiental, aplicações de lamas de acordo com o conceito de economia circular, contaminantes orgânicos e poluentes orgânicos persistentes presentes em lamas e métodos para a sua análise.

No capítulo 3, são apresentadas as amostras e é descrita a parte experimental desenvolvida para as várias etapas do trabalho. No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos e é feita a sua discussão. No capítulo 5 são sintetizadas as conclusões relativas à dissertação e apresentadas perspectivas futuras.

1.3. Instituição de acolhimento

O trabalho correspondente a esta dissertação foi desenvolvido no Grupo de Reação e Análises Químicas (GRAQ), integrado no Laboratório Associado para a Química Verde (LAQV) da REQUIMTE (Rede de Química e Tecnologia), no âmbito do Mestrado em Biorrecursos do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

O GRAQ trabalha na área da química ambiental. Os principais tópicos de investigação incluem poluentes minerais e orgânicos e xenobióticos na água, solo, sedimentos, ar, organismos e alimentos, o seu impacto na qualidade ambiental, saúde humana e segurança alimentar, e a sua origem, destino, biodegradação e transporte no meio ambiente.

O grupo também trabalha em toxicologia ambiental, microbiologia, química, engenharia, avaliação de perigo e risco, controlo e remediação de solos, monitorização e tratamento de água, resíduos sólidos urbanos e industriais, bem como de substâncias tóxicas. Além disso, procura através da química analítica, desenvolver metodologias ou aprimorar métodos existentes para a análise dos contaminantes mencionados, com base nos princípios da Química Verde e da sustentabilidade.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Tratamento de águas residuais e lamas de ETAR

As águas residuais são um resíduo líquido descarregado por residências domésticas, propriedades comerciais, indústrias e agricultura, que podem conter alguns contaminantes que resultam da mistura de diferentes fontes. A composição das águas residuais reflete a sua origem, tendo geralmente uma elevada natureza orgânica (Majumder, Poornesh, M.B., & Mustafa, 2019).

Estas águas devem ser alvo de tratamento antes de serem descarregadas em meios hídricos, sendo esse tratamento realizado em Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR). Isto permite evitar problemas de eutrofização e contaminação química e eliminar microrganismos patogénicos e gases de odor desagradável. Deste modo, é produzido um efluente líquido seguro, que não prejudica o ecossistema (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003).

O tratamento de águas residuais em ETAR gera resíduos sólidos como gradados, areias e lamas. O aumento da quantidade de lamas de águas residuais é um problema global no contexto do crescimento populacional e de saneamento adequado. As práticas de tratamento e descarga de lamas são importantes para a proteção ambiental devido ao teor de poluentes orgânicos residuais, metais tóxicos e microrganismos patogénicos que podem causar problemas de saúde e precisam de ser removidos (Kelessidis & Stasinakis, 2012).

A qualidade das lamas e as tecnologias de tratamento utilizadas nas ETAR podem influenciar as suas características finais. O processo de tratamento pode ser mais ou menos complexo em função da sensibilidade do meio recetor, da reutilização do efluente, e mesmo da tecnologia disponível na ETAR. Portanto, o uso de vários processos para tratamento (físicos, mecânicos, químicos e biológicos) de águas residuais e lamas numa ETAR (físicos, mecânicos, químicos e biológicos) é a chave para alcançar a remoção de poluentes das lamas e estar em consonância com os requisitos legislativos rigorosos sobre descargas ou a sua reutilização (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003).

Apesar de poderem ser consideradas um resíduo, as lamas podem ser valorizadas como fontes de energia ou subprodutos, substituindo assim uma quantidade equivalente de materiais/energia que, de outra forma, precisariam de ser produzidos a partir de recursos não renováveis com impactos ambientais consideráveis (Gherghel, Teodosiu, & De Gisi, 2019).

2.1.1. Etapas do tratamento de águas residuais

O tratamento de águas residuais numa ETAR encontra-se dividido em quatro fases, sendo estas o pré-tratamento, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário. Ao longo deste processo são formados subprodutos que originam a fase sólida, sendo estes as lamas primárias e secundárias (biológicas). Estas lamas são sujeitas a tratamento de modo que sejam estabilizadas e o seu volume reduzido (Majumder, Poornesh, M.B., & Mustafa, 2019).

Na Figura 2.1 encontra-se representado um diagrama de fluxo de uma ETAR típica.

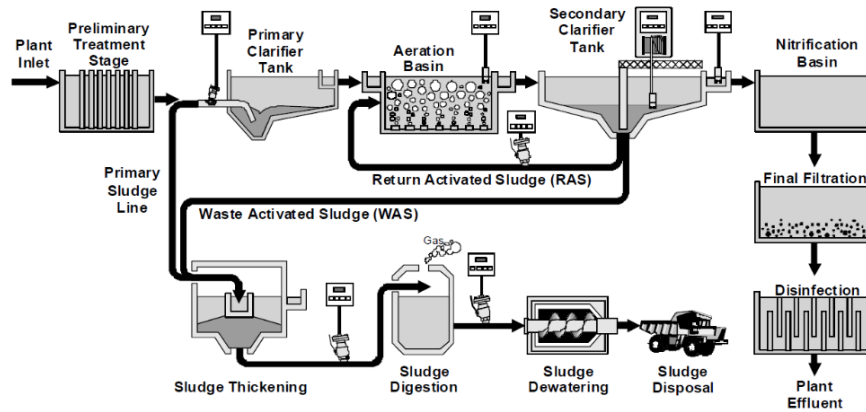


Figura 2.1. Diagrama de fluxo de uma ETAR típica. (Majumder, Poornesh, M.B., & Mustafa, 2019)

O tratamento preliminar consiste na remoção de sólidos “intratáveis” presentes no afluente, através dos processos de gradagem e desarenação. A gradagem consiste na remoção de sólidos em suspensão e flutuantes de grande dimensão, como por exemplo plásticos e pedaços de madeira. Este pré-tratamento é importante na prevenção de danos no equipamento dos processos subsequentes (Tchobanoglous , Burton, & Stensel, 2003).

O tratamento primário tem como objetivo a separação de sólidos, matéria orgânica, gorduras e óleos suspensos das águas residuais. Isto é conseguido através de processos de sedimentação, peneiração, remoção de areias, flotação e precipitação (Gherghel, Teodosiu, & De Gisi, 2019). Deste modo, as partículas flutuantes são removidas à superfície do tanque e os sólidos suspensos sedimentáveis são recolhidos no fundo do tanque, formando as lamas primárias. Esta etapa permite a remoção de 50-70% dos sólidos suspensos totais e de 25-40% da carência bioquímica de oxigénio (Tchobanoglous , Burton, & Stensel, 2003).

No tratamento secundário, realiza-se a decomposição da matéria orgânica biodegradável das águas residuais, por meio da atividade microbiana, originando as lamas secundárias, ou ativadas. Estes processos biológicos podem ser aeróbios ou anaeróbios. Esta etapa remove a maior fração de matéria orgânica e sólidos suspensos. A degradação da matéria orgânica por via aeróbia pode ser realizada em sistemas de biomassa suspensa, como no caso das lamas ativadas, reatores descontínuos sequenciais e sistemas de lamas granulares aeróbias, ou em sistemas de biomassa fixa, como nos leitos percoladores e nos sistemas de discos rotativos (Tchobanoglous , Burton, & Stensel, 2003).

O tratamento terciário permite a remoção de nutrientes, como azoto e o fósforo, bem como de sólidos suspensos e alguns poluentes que ficam no efluente após o tratamento secundário. É realizado através de operações como a desinfecção com uso de radiação ultravioleta (UV) ou por cloro ou ainda usando outras tecnologias como Oxidação Avançada. Este tratamento terciário não é realizado em todas as ETAR, nem todo o ano e pode ser realizado simultaneamente com a remoção de matéria orgânica. Quando feito em separado, este tratamento origina lamas terciárias, que não representam uma grande porção das lamas produzidas (Gherghel, Teodosiu, & De Gisi, 2019).

As lamas produzidas nas etapas de tratamento da fase líquida seguem para as etapas de tratamento da fase sólida. Embora a gestão ideal de uma grande ETAR deva fornecer condições para a separação dos fluxos primário e secundário, na prática atual os dois fluxos são misturados a montante da linha de lamas. A sequência de processos mais comum é o espessamento, estabilização (anaeróbia/aeróbia),

desidratação e tratamento térmico (secagem e/ou incineração), sendo este último apenas realizado em grandes ETAR (Gherghel, Teodosiu, & De Gisi, 2019).

O espessamento das lamas permite a diminuição do seu volume e a concentração dos sólidos. Isto é conseguido através da ação gravítica, flotação por ar dissolvido, mesas de espessamento ou tambor rotativo. Com este tratamento, são obtidas lamas com um teor de sólidos entre 0,8 e 4%, reduzindo o seu volume em cerca de 5 vezes (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003).

A estabilização das lamas tem como objetivo reduzir o teor de organismos patogénicos e de odores. Para as lamas espessadas, os métodos utilizados são a digestão aeróbia e anaeróbia. No caso de lamas já desidratadas, são empregues a estabilização química (alcalina) e a compostagem (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003).

A digestão anaeróbia é o método mais utilizado, uma vez que, além da remoção de patógenos, permite a conversão de sólidos voláteis em biogás, bem como a obtenção de biossólidos estáveis para desidratação mecânica. Além disso, devido à possibilidade de codigestão com resíduos orgânicos, a digestão anaeróbia é vista como uma tecnologia de alto custo-benefício, pois proporciona recuperação de energia na forma de metano (menores custos), com impacto ambiental limitado (Gherghel, Teodosiu, & De Gisi, 2019).

Os processos de compostagem envolvem o tratamento e a conversão das lamas num produto estabilizado, que pode ser utilizado como fertilizante orgânico ou produto de valor acrescentado. Uma limitação na utilização da compostagem de lamas é o cumprimento dos requisitos para fertilizantes orgânicos. Apesar disso, a compostagem das lamas é aplicada em grande escala (Gherghel, Teodosiu, & De Gisi, 2019).

A fase final do tratamento sólido é a de desidratação das lamas. Nesta etapa, pretende-se reduzir a humidade e volume, de modo a facilitar o transporte. A desidratação pode ser feita por via mecânica ou natural. Nos processos mecânicos são usados equipamentos como filtros de prensa, filtros de banda ou centrífugas, entre outros. Os processos naturais incluem a evaporação e percolação em leitos de secagem. Esta última etapa de tratamento da fase sólida pode reduzir o volume final das lamas em 90% (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003).

Deste modo, é possível a estabilização da matéria orgânica presente nas lamas, podendo ser valorizada através dos seus nutrientes ao nível agrícola, ou como fonte de energia. Na fase líquida, após o tratamento terciário obtêm-se efluentes que podem ser descarregados nos meios hídricos.

2.1.2. Composição das lamas e legislação ambiental

Muitos dos constituintes químicos das lamas, incluindo os nutrientes, são importantes na consideração do destino final dos sólidos processados e do líquido removido durante o processo (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003).

Na Tabela 2.1 encontram-se descritos dados típicos relativos às características de lamas primárias e secundárias.

Tabela 2.1. Composição química típica de lamas primárias e secundárias. (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003)

Parâmetro	Lamas primárias não tratadas		Lamas primárias digeridas		Lamas ativadas não tratadas
	Gama	Valor típico	Gama	Valor típico	Gama
Matéria seca DM, %	5-9	6,0	2-5	4	0,8-1,2
Matéria orgânica (% DM)	60-80	65	30-60	40	59-88
Lípidos (% DM)	6-35	----	5-20	18	5-12
Proteínas (% DM)	20-30	25	15-20	18	32-41
Azoto (N, % DM)	1,5-4	2,5	1,6-3,0	3,0	2,4-5,0
Fósforo (P ₂ O ₅ , % DM)	0,8-2,8	1,6	1,5-4,0	2,5	2,8-11
Potássio (K ₂ O, % DM)	0-1	0,4	0-3,0	1,0	0,5-0,7
Celulose (% DM)	8-15	10	8-15	10	----
Ferro (Fe, g/kg DM)	2,0-4,0	2,5	3,0-8,0	4,0	----
Sílica (SiO ₂ , % DM)	15-20	----	10-20	----	----
pH	5,0-8,0	6,0	6,5-7,5	7,0	6,5-8,0

A Matéria Orgânica (OM), também referida como sólidos voláteis, é normalmente composta por uma combinação de carbono, hidrogénio e oxigénio, com azoto em alguns casos. Os seus elementos constituintes englobam proteínas, hidratos de carbono e óleos e gorduras, incluindo, tipicamente, pequenas quantidades de um grande número de moléculas orgânicas sintéticas, com estruturas que variam entre simples a extremamente complexas (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003).

Os elementos azoto e fósforo, essenciais ao crescimento de microrganismos, plantas e animais são conhecidos como nutrientes, ou bioestimulantes. Outros nutrientes que aparecem, mas em menor quantidade nas lamas são o potássio, cálcio, magnésio e o enxofre. A valorização das lamas como fertilizantes, é baseado, principalmente, no seu conteúdo de azoto, fósforo e potássio (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003).

Na Tabela 2.2 encontram-se representados valores típicos de nutrientes em lamas de águas residuais.

Tabela 2.2. Comparação de níveis de nutrientes em fertilizantes comerciais e lamas de águas residuais. (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003)

Produto	Nutrientes, %		
	Azoto	Fósforo	Potássio
Fertilizantes típicos para uso em agricultura*	5	10	10
Valores típicos para lamas estabilizadas (% DM)	3,3	2,3	0,3

*As concentrações de nutrientes podem variar amplamente dependendo das necessidades dos solos e das culturas.

Metais pesados, tais como o Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni e Zn são importantes constituintes das lamas. Muitos destes metais são também classificados como poluentes prioritários, devido à elevada toxicidade em quantidades excessivas. No entanto, muitos são necessários para o crescimento de vida biológica, como o Fe, Cr, Cu e Zn. O seu conteúdo pode variar amplamente, de acordo com a origem dos efluentes tratados. (Tchobanoglous, Burton, & Stensel, 2003).

Na Tabela 2.3. encontram-se representados os valores do conteúdo de metais típicos em lamas de águas residuais.

Tabela 2.3. Conteúdo de metais típico de lamas de águas residuais. (Tchobanoglous , Burton, & Stensel, 2003)

Metais	Sólidos secos, mg/kg	
	Gama	Mediana
Arsénio	1,1-230	10
Cádmio	1-3410	10
Crómio	10-99000	500
Cobalto	11,3-2490	30
Cobre	84-17000	800
Ferro	1000-154000	17000
Chumbo	13-26000	500
Manganês	32-9870	260
Mercurio	0,6-56	6
Molibdénio	0,1-214	4
Níquel	2-5300	80
Selénio	1,7-17,2	5
Estanho	2,6-329	14
Zinco	101-49000	1700

As lamas de ETAR possuem microrganismos patogénicos, tornando importante a sua análise, de modo a evitar pôr em causa a saúde pública com contaminação dos solos e redes hídricas. Um dos patógenos mais comuns encontrados em lamas de ETAR é a *Salmonella spp.* Este género de bactérias contém uma grande variedade de espécies que podem causar doenças em todos os animais, incluindo os humanos, sendo a mais comum a intoxicação alimentar. Outro microrganismo muito comum, e cuja análise é importante, é a bactéria *Escherichia coli* (Tchobanoglous , Burton, & Stensel, 2003).

Outra questão relevante são os contaminantes orgânicos, alguns considerados POP, e são compostos tóxicos, persistentes e possuem tendência para a bioacumulação, representando um risco para a saúde pública e animal, ao entrar na cadeia alimentar. O tratamento destes contaminantes é essencial, devido às suas características carcinogénicas, mutagénicas e toxicidade aguda. Em lamas, os contaminantes orgânicos que exigem maior atenção são as dioxinas, os PCB e os PAH (Tchobanoglous , Burton, & Stensel, 2003). Esta classe de contaminantes será explorada em maior detalhe na secção 2.3 da dissertação.

Os métodos mais frequentemente usados para a gestão de lamas em excesso são a incineração, aterro, despejo no oceano, reutilização na agricultura (diretamente ou após compostagem) e reutilização para produção de cimento, tijolos e asfalto (Gherghel, Teodosiu, & De Gisi, 2019). Em 2016, das 119,17 mil toneladas de lamas produzidas em Portugal, 13,89 mil foram aplicadas em uso agrícola (Eurostat, 2016).

Do ponto de vista ambiental, o uso agrícola das lamas continua a ser uma das opções preferíveis devido ao conteúdo de nutrientes que pode ser recuperado. Em Portugal, para que a aplicação de lamas para uso em solos agrícolas seja admitida, é necessário satisfazer uma série de requisitos, entre os quais se encontram limites relativos ao teor de metais pesados, compostos orgânicos e microrganismos patogénicos, com o objetivo de evitar efeitos nocivos para o homem, para a água, para os solos, para a vegetação e para os animais (Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro).

Segundo o Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro, é obrigatória a análise de diversos parâmetros em lamas destinadas a utilização agrícola. Estes parâmetros consistem em parâmetros agronómicos: DM, OM, pH, N total, N nítrico e amoniacal, P total, K total, Mg total e Ca total; metais pesados (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg e Cr) e os microrganismos patogénicos *Salmonella spp.* e *Escherichia coli* (Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro).

Além destes parâmetros, as autoridades reguladoras competentes podem também exigir a realização de análises a contaminantes orgânicos, como alquilo benzenossulfonatos lineares (LAS), nonilfenóis (NP) e nonilfenóis etoxilados (NPE), PAH, PCB, dibenzodioxinas policloradas (PCDD) e dibenzofuranos policlorados (PCDF) (Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro).

Estes valores limites, designados no Anexo I do Decreto-lei nº 276/2009, de 2 de outubro, encontram-se apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Valores limite de metais pesados, compostos orgânicos e microrganismos nas lamas destinadas à aplicação na agricultura. (Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro)

Categoria	Parâmetros	Valores limite	Unidades
Metais pesados	Cádmio	20	mg/kg de matéria seca
	Cobre	1000	
	Níquel	300	
	Chumbo	750	
	Zinco	2500	
	Mercúrio	16	
	Crómio	1000	
Compostos orgânicos	LAS	5000	mg/kg de matéria seca
	NPE	450	
	PAH	6	
	PCB	0,8	
	PCDD PCDF	100	ng Equivalência Tóxica/kg
Microrganismos patogénicos	<i>Escherichia coli</i>	< 1 000	células/g de matéria fresca em 50 g de material original
	<i>Salmonella spp</i>	Ausente	

No Anexo II no Decreto-lei nº 276/2009, de 2 de outubro, encontram-se descritas as análises a efetuar às lamas destinadas a utilização agrícola. Os métodos de referência para análise dos parâmetros agronómicos, metais pesados e microrganismos patogénicos são os constantes das normas aplicáveis, de acordo com a Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Normas de referência para análise às lamas. (Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro)

Parâmetros	Unidades	Normas de referência	
		Título	Referência
Matéria Seca	%	Caracterização de lamas – determinação do teor em matéria seca e do teor em água	EN12880
Matéria orgânica	% na matéria seca	Caracterização das lamas — determinação da perda de massa por ignição.	EN12879
pH		Caracterização das lamas — determinação do valor do pH	EN12176
Azoto total	mg/kg de matéria seca	Caracterização das lamas — determinação do azoto Kjeldahl	EN13342
Metais pesados, fósforo, potássio	mg/kg de matéria seca	Caracterização das lamas — determinação dos elementos metálicos vestigiais e do fósforo — extração por água-régia.	EN13 346
<i>Salmonella spp.</i>	Presente/ausente em 50 g de matéria original	<i>Microbiology of food and animal feeding stuffs — Horizontal method for the detection of Salmonella spp.</i>	ISO 6579:2002
<i>Escherichia coli</i>	Número de células viáveis/g de matéria original	<i>Microbiology of food and animal feeding stuffs — Horizontal method for the enumeration of beta-glucuronidase-positive Escherichia coli — part 2: Colony-count technique at 44 degrees C using 5-bromo-4 chloro-3-indolyl beta-D-glucuronide.</i>	ISO 16649-2:2001

2.1.3. Economia circular e aplicações das lamas

Além das práticas de gestão de lamas mais comuns, o maior cuidado com a proteção ambiental, bem como a implementação de um modelo de economia circular, levou ao desenvolvimento de outras vias alternativas para aplicações de lamas (Gherghel, Teodosiu, & De Gisi, 2019).

A economia circular assenta na transição do modelo linear de produção de bens e serviços (extração de matéria-prima, produção, uso e descarte dos produtos) para um modelo circular, onde os materiais são devolvidos ao ciclo produtivo permanecendo na cadeia de valor o maior tempo possível. Para isto, utilizam-se várias estratégias como ecodesign, reparação, reutilização, reciclagem, etc. (Gherghel, Teodosiu, & De Gisi, 2019).

Devido a legislação que limita a deposição de resíduos em aterro e a aplicação de lamas no solo, é importante considerar a reutilização e reciclagem como possíveis opções ambientais sustentáveis para a gestão de lamas de ETAR. O reaproveitamento das lamas como matéria-prima em diferentes indústrias representa uma boa possibilidade de gestão de resíduos considerando o conceito de economia circular. Entre as várias aplicações emergentes das lamas no âmbito da economia circular, destacam-se a recuperação de nutrientes, proteínas e enzimas, a produção de adsorventes, materiais de construção e bioplásticos, e a valorização energética através de biocombustíveis. (Gherghel, Teodosiu, & De Gisi, 2019).

Os nutrientes presentes nas lamas, como o fósforo, azoto e potássio, significam um bom potencial de valorização quando recuperados. O fósforo pode ser recuperado através de processos de cristalização, adsorção e dessorção e tratamento químico húmido ou termoquímico. A cristalização permite recuperar o fósforo na forma de estruvite (fosfato de amónia e magnésio hexahidratado), podendo esta ser aplicada em fertilizantes, painéis resistentes ao fogo, materiais de base na indústria do fosfato e como material aglutinante em cimentos (Kumar & Pal, 2013)

As lamas de depuração podem ser consideradas uma fonte de proteínas devido ao seu teor de cerca de 61% de proteínas, 11% de hidratos de carbono, 1% de lípidos e 27% de outros componentes (Chen, Jiang, Yuan, Zhou, & Gu, 2007). A sua recuperação inclui as etapas de pré-tratamento (alcalino, ultrassónico ou térmico), filtração, precipitação da solução proteica e recuperação. Estas proteínas podem ser aplicadas como constituintes de ração animal, adesivos e espuma de extintores de incêndios. Um obstáculo a esta via de aproveitamento das lamas é a recuperação de metais pesados com as proteínas durante o processo, o que pode colocar em causa aplicações como suplementos de ração animal (Xiao, et al., 2017)

Nas lamas de depuração estão disponíveis vários tipos de enzimas, como por exemplo protease, glicosidase, desidrogenase, catalase, peroxidase, α -amilase e α -glucosidase. Estas enzimas são utilizadas em alimentos, detergentes, produtos farmacêuticos e indústrias químicas. Vários métodos podem ser utilizados para extrair enzimas de lamas, incluindo a agitação com aditivos (detergentes e resinas de troca catiónica), ultrassons e processos combinados. As enzimas recuperadas das lamas ainda não são utilizadas em larga escala, estando ainda a ser estudada a sua extração, a viabilidade técnico-económica, as abordagens amigas do ambiente e, no caso de aplicação na indústria alimentar, é necessário garantir a segurança alimentar (Balasubramanian & Tyagi, 2017)

A produção de adsorventes à base de lamas é vista como uma aplicação de grande potencial, com uso em remoção de poluentes em águas residuais. A sua preparação envolve um processo de pirólise das

lamas de modo a obter *char* como produto final, que é subsequentemente ativado por via física ou química. Outro método utilizado para produção de adsorventes a partir de lamas é o aquecimento por microondas (Lin, Cheng, & Chen, 2012)

Através de complexos orgânicos e compostos inorgânicos das lamas é possível obter produtos como agregados leves artificiais, escórias e tijolos. Os agregados leves artificiais são produzidos pela mistura de cinzas, água e um material aglutinante (como resíduos da destilação de álcool) numa peletizadora centrífuga. Para a produção de tijolos e cimento, as lamas podem ser usadas diretamente sem incineração. As cinzas obtidas da combustão de lamas podem ser usadas como aditivo em materiais de construção minerais, cimentos ou betão. (Gherghel, Teodosiu, & De Gisi, 2019).

Os bioplásticos, polihidroxialcanoatos (PHA), são produzidos na natureza por fermentação bacteriana de açúcares e lípidos. As lamas ativadas são fonte de microrganismos acumuladores de PHA, que utilizam os ácidos gordos voláteis em condições anaeróbicas para a sua produção. É possível recuperar estes bioplásticos através da introdução de uma fase de fermentação acidogénica antes da digestão anaeróbia. Estes plásticos biodegradáveis podem ser uma alternativa sustentável ao plástico tradicional, sendo utilizados como filmes para embalagens e produtos descartáveis e possuindo diversas aplicações na área médica (para restabelecimento e regeneração de tecidos moles e duros, andaimes de suporte para reparações nervosas e aplicações cardiovasculares) (Frison, Katsou, Malamis, Oehmen, & Fatone, 2015).

O biogás produzido através da digestão anaeróbia das lamas é a principal fonte de energia das ETAR. Este biogás tem um teor de metano de 50-70%, dióxido de carbono 30-50% e alguns vestígios de azoto, hidrogénio, sulfureto de hidrogénio e vapor de água (Tyagi & Lo, 2013). Deste modo, este biogás pode ser utilizado para a produção de eletricidade, calor e vapor e para veículos a gás combustível (Gherghel, Teodosiu, & De Gisi, 2019).

A partir das lamas, pode ser feita recuperação de hidrogénio, usando-se tratamentos termoquímicos, como a secagem, pirólise e gaseificação. Este combustível possui um elevado rendimento energético e origina água após a combustão, sendo menos poluente. Combinando o hidrogénio com o monóxido de carbono, forma-se gás de síntese, que é utilizado para gerar eletricidade ou na produção de combustíveis líquidos. Através da pirólise de lamas, é também possível produzir bio-óleos a temperaturas intermédias (Tyagi & Lo, 2013).

O biodiesel pode ser produzido a partir da fração lipídica das lamas de depuração, através da reação de transesterificação. De modo a melhorar a produção de biodiesel, é importante selecionar microrganismos com boa capacidade de produção de lípidos e usar métodos de pré-tratamento, como ultrassons, tratamento térmico ou hidrólise alcalina e ácida. As vantagens do uso de lamas para produção de biodiesel é a sua abundância e baixo custo (Tyagi & Lo, 2013).

2.2. Contaminantes orgânicos presentes em lamas de ETAR

2.2.1. Poluentes orgânicos persistentes

As lamas de ETAR podem estar contaminadas com contaminantes orgânicos, alguns deles considerados POP. Os POP são compostos orgânicos ambientalmente persistentes que se podem acumular em tecidos

humanos e de animais, são tóxicos e são capazes de um transporte atmosférico de longo alcance (Stokholm Convention, 2019).

Os POP são responsáveis por várias doenças letais e problemas ambientais. As diferentes doenças causadas por POP no ser humano passam por diabetes, obesidade, distúrbios endócrinos, cancro e problemas cardiovasculares e reprodutivos. Estes compostos afetam o ambiente através de interferências bióticas e abióticas. A poluição causada por POP degrada o equilíbrio ecológico acumulando em diversos seres marinhos e terrestres, com efeitos no sistema imune e endócrino e mudanças patológicas em tecidos, na fertilidade, reprodução e desenvolvimento (Alharbi, Basheer, Khattab, & Ali, 2018).

Devido a este problema, a *United Nations Environment Programme Stockholm Convention* foi desenvolvida em 2001 para restringir e, eventualmente, eliminar a produção uso e a libertação de POP, tendo vindo a ser atualizada. Estes compostos encontram-se divididos em dibenzodioxinas policloradas (PCDD) e dibenzofuranos policlorados (PCDF), PCB, OCP, PBDE bifenilos polibromados (PBBs) e compostos perfluorados (PFC). Outros contaminantes orgânicos persistentes relevantes são os PAH (Clarke & Porter, 2010).

2.2.1.1. Dibenzodioxinas e dibenzofuranos policlorados

As dibenzodioxinas policloradas (PCDD) e os dibenzofuranos policlorados (PCDF) são produzidos como subprodutos da produção química clorada e são contaminantes ambientais ubíquos. A exposição humana a curto prazo a estes compostos pode resultar em lesões na pele e alteração nas funções hepáticas. A exposição a longo termo encontra-se ligada a um comprometimento do sistema imunológico, nervoso, endócrino e reprodutor (Clarke & Porter, 2010).

Tanto os PCDD como os PCDF têm entre 1-8 átomos de cloro ligados a uma molécula de dibenzo-p-dioxina e dibenzofurano, respetivamente, resultando em 75 isómeros de PCDD e 135 de PCDF. As diferenças na estrutura química produzem níveis variados de toxicidade e mudanças nas propriedades químicas (Clarke & Porter, 2010).

Fontes destes contaminantes em lamas incluem incineradores de resíduos e uso de pentaclorofenol (como por exemplo no tratamento e preservação de madeira e em têxteis), sendo mais comum a sua presença em lamas urbanas do que rurais (Clarke & Porter, 2010).

2.2.1.2. Bifenilos policlorados

Os compostos bifenilos policlorados (PCB) são compostos aromáticos sintéticos, que consistem numa estrutura bifenílica com dois anéis de benzeno ligados, em que alguns dos átomos de hidrogénio foram substituídos por átomos de cloro (Clarke & Porter, 2010).

Na Figura 2.2 encontra-se representada a estrutura química dos PCB.

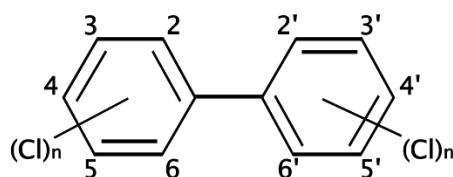


Figura 2.2. Estrutura química dos PCB.

Os PCB são reconhecidos compostos carcinogénicos e têm sido associados a condições da pele, fígado, gastrointestinais e sistemas imunitário e nervoso (IPCS, 1993). Estes compostos têm um grande número de configurações, que levam a vários graus de toxicidade, havendo 209 configurações individuais possíveis (Clarke & Porter, 2010).

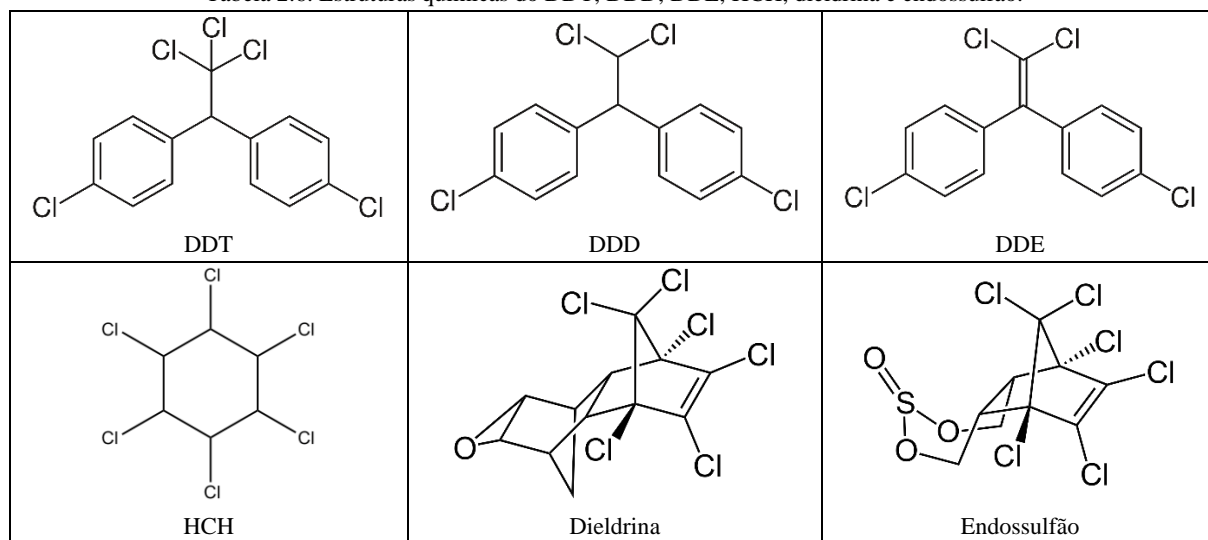
Apesar de terem sido banidos na maioria dos países nas décadas de 70 e 80, é estimado que tenham sido produzidas 1 milhão de toneladas, estando um terço desta quantidade ainda em circulação. Os PCB eram muito utilizados devido à sua estabilidade química e física, resistência elétrica, baixa volatilidade e resistência à degradação a altas temperaturas, em aplicações como fluídos dielétricos em capacitores e transformadores (Clarke & Porter, 2010).

2.2.1.3. Pesticidas organoclorados

Os pesticidas organoclorados (OCP) referem-se a compostos orgânicos que contêm cloro no anel aromático e que eram usados para controlo de pragas. Este termo inclui um vasto leque de substâncias, não estando confinado a compostos de um determinado tipo de estrutura química ou grupo funcional (Clarke & Porter, 2010).

Um importante membro deste grupo é o diclorodifeniltricloroetano (DDT), que forma dois metabolitos, sendo estes o diclorodifenildicloroetano (DDD) e o diclorodifenildicloroetileno (DDE). Partindo do DDT, outros pesticidas mais tóxicos foram formados, como a aldrina, dieldrina, lindano, clordano e heptacloro, hexaclorociclohexano (HCH), hexaclorobenzeno (HCB), endossulfão e metoxicloro (Clarke & Porter, 2010). Na Tabela 2.6 encontram-se representadas as estruturas químicas de alguns OCP.

Tabela 2.6. Estruturas químicas do DDT, DDD, DDE, HCH, dieldrina e endossulfão.



A maioria dos OCP não são usados devido aos efeitos perigosos que provocam na saúde humana, como hipertensão, desordem cardiovascular e disrupção endócrina, e à contaminação persistente do ambiente, sendo, porém, ainda detetados mundialmente. (Jayaeaj, Megha, & Sreedev, 2017). Os OCP podem entrar nas ETAR a partir de descargas industriais ou como um componente do escoamento urbano nos sistemas de águas residuais (Clarke & Porter, 2010).

2.2.1.4. Éteres difenílicos polibromados

Os éteres difenílicos polibromados (PBDE) são uma classe de retardadores de chama bromados (BFR) que são usados como aditivos de plástico, em têxteis, circuitos eletrónicos e outros materiais (Clarke & Porter, 2010). Na Figura 2.3 encontra-se representada a estrutura química dos PBDE.

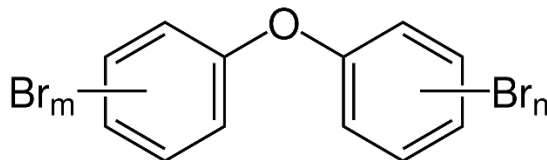


Figura 2.3. Estrutura química dos PBDE.

Existem 209 congêneres de PBDE, sendo numerados de acordo com o sistema da IUPAC. Os PBDE foram vendidos em formulações comerciais com mistura de congêneres, nomeadas pelo seu homólogo mais prominente, sendo as três principais a pentaBDE (BDE 47, 99, 100, 153 e 154), octaBDE (BDE 183) e decaBDE (BDE 209). (Clarke & Porter, 2010).

Os riscos associados à exposição aos congêneres mais bioativos de PBDE incluem a disrupção hormonal da tiroide, defeitos de desenvolvimento neurológico e cancro (McDonald, 2002). Como resultado a UE banuiu as 3 principais formulações comerciais de aplicações elétricas. A pentaBDE e a octaBDE foram banidas em 2004, e a decaBDE banida em 2009. (Hermabessiere, et al., 2017).

2.2.1.5. Bifenilos polibromados

Os bifenilos polibromados (PBB) são uma classe de BFR, sendo os seus produtos comerciais misturas nomeadas através do homólogo dominante presente (de forma semelhante ao sistema usado para PBDE). A sua produção foi eliminada internacionalmente, tendo sido produzidos os últimos PBB em França em 2000 (Clarke & Porter, 2010).

Diferentes formulações comerciais eram utilizadas como retardadores de chama em produtos como plásticos de acrilonitrila butadieno estireno (ABS), revestimentos e lacas, espuma de poliuretano (PU), termoplásticos e termoendurecíveis, como polietileno (PE), resinas epóxi, poliestireno (PS) e policloreto de vinilo (PVC), e elastómeros e celulósicos (Clarke & Porter, 2010).

2.2.1.6. Compostos perfluorados

Os compostos perfluorados (PFC) são uma família de produtos químicos sintéticos que têm sido usados desde os anos 50 em produtos resistentes ao calor, óleos, manchas, gordura e água. Aplicações comuns incluem o revestimento de painéis antiaderentes, membranas respiráveis para roupa, carpetes e tecidos resistentes a manchas, bem como componentes de espuma de combate a incêndio e surfactantes (Clarke & Porter, 2010).

Os dois grupos mais comuns de PFC são os perfluorohexanossulfonatos (PFAS), perfluoroalquilcarboxilatos (PFAC). Estes químicos sintéticos são empregues como compostos base na preparação de fluoropolímeros (Clarke & Porter, 2010).

A acumulação de PFC tem sido detetada mundialmente em animais marinhos e em tecidos humanos. A resposta toxicológica à exposição pode incluir disrupção endócrina (Lau, Butenhoff, & Rogers, 2004).

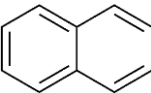
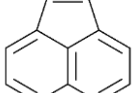
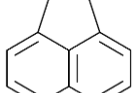
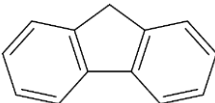
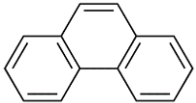
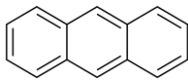
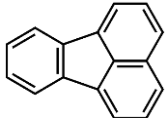
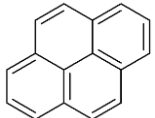
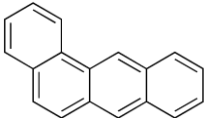
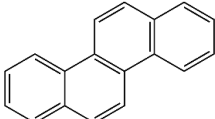
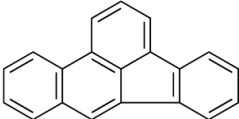
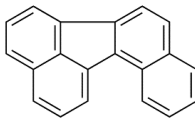
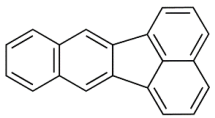
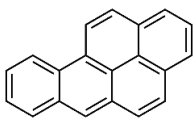
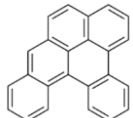
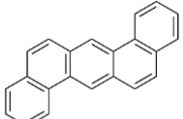
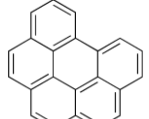
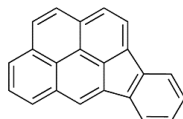
As estruturas químicas dos PFC tornam-nos muito resistentes à degradação no ambiente. As ligações de carbono-flúor são extremamente fortes, mesmo relativamente a outros halogénios usados frequentemente (Clarke & Porter, 2010).

2.2.1.7. Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) são compostos orgânicos hidrofóbicos que tendem a ser bioacumulados em organismos. Alguns PAH têm sido identificados como carcinogénicos, mutagénicos e classificados como poluentes de elevada prioridade pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e pela UE. Deste modo, os PAH são uns dos alvos mais comuns relativamente a estudos com lamas de ETAR (Adeniji, Okoh, & Okoh, 2017).

Os PAH possuem entre dois e sete anéis de carbono ligados, podendo ter grupos substituídos, e variam entre o naftaleno ($C_{10}H_8$, dois anéis) ao coroneno ($C_{24}H_{12}$, sete anéis). Encontram-se classificados em dois grupos, os de baixa massa molecular e os de elevada massa molecular. Os de baixa massa molecular incluem o naftaleno, o acenafteno, o acenaftileno, o fluoreno, o antraceno e o fenantreno e têm uma estrutura principal de dois a três anéis benzenóides (com pelo menos um anel de benzeno), enquanto os de elevada massa molecular têm estruturas moleculares de quatro ou mais anéis benzenóides, como é o caso do fluoranteno, do pireno, do benzo(a)pireno e dos benzofluorantenos (Adeniji, Okoh, & Okoh, 2017). Na Tabela 2.7 encontram-se representadas as estruturas dos 16 PAH prioritários da EPA, do dibenzo[a,l]pireno, e do benzo[j]fluoranteno. (Oliveira, et. al 2015)

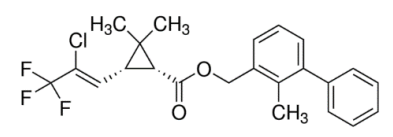
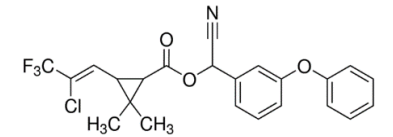
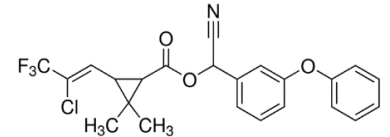
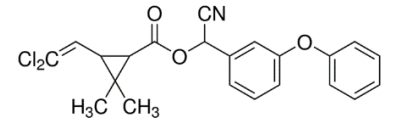
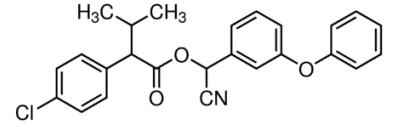
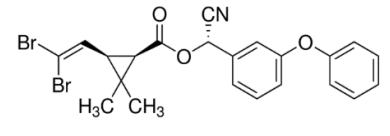
Tabela 2.7. Estruturas químicas de PAH.

 Naftaleno	 Acenaftileno	 Acenafteno
 Fluoreno	 Fenantreno	 Antraceno
 Fluoranteno	 Pireno	 Benzo(a)antraceno
 Criseno	 Benzo[b]fluoranteno	 Benzo[j]fluoranteno
 Benzo[k]fluoranteno	 Benzo[a]pireno	 Dibenzo[a,l]pireno
 Dibenz[a,h]antraceno	 Benzo[ghi]perileno	 Indeno[1,2,3-c,d]pireno

2.2.2. Pesticidas Piretróides

Os pesticidas piretróides (PIR) são uma classe de inseticidas sintéticos. A sua estrutura química é baseada em piretrinas, encontradas naturalmente em flores de *Chrysanthemum cineraraefolium*. A maioria dos piretróides são moléculas quirais e existem como uma mistura de enantiómeros. Os principais PIR disponíveis comercialmente incluem: a aletrina, a bifentrina, a ciflutrina, a cialotrina, a cipermetrina, a deltametrina, a permetrina, o fenvalerato, a esmetrina e a tetrametrina (Saillenfait, Ndiaye, & Sabaté, 2015). Na Tabela 2.8 encontram-se representadas as estruturas químicas de alguns PIR.

Tabela 2.8. Estruturas químicas de pesticidas piretróides.

 <p>Bifentrina</p>	 <p>Cialotrina</p>	 <p>Permetrina</p>
 <p>Cipermetrina</p>	 <p>Fenvalerato</p>	 <p>Deltametrina</p>

Os PIR estão entre os pesticidas usados mais frequentemente podendo ser utilizados em controlo de pragas na agricultura bem como em ambientes interiores, como casas e armazéns. Também são encontrados em champôs, produtos para tratamento da pele, roupas e tecidos como repelentes de contacto de artrópodes, podendo acabar acumulados em lamas de ETAR (Saillenfait, Ndiaye, & Sabaté, 2015).

Os metabolitos principais destes compostos têm sido detetados frequentemente na população humana, confirmando a ampla exposição em crianças e adultos. A informação sobre o efeito da exposição crónica ainda é limitada, porém existem indicações relativas a efeitos hormonais, reprodutores e neurológicos (Saillenfait, Ndiaye, & Sabaté, 2015).

2.2.3. Métodos de análise de contaminantes orgânicos

A análise de contaminantes orgânicos em lamas engloba diversas dificuldades, principalmente devido à complexidade da matriz. Algumas técnicas de extração usadas mais frequentemente incluem extração líquida pressurizada, extração assistida por microondas e extração assistida por ultrassons. De uma forma geral, a extração por solvente é seguida de uma etapa de limpeza, por extração sólido-líquido, para reduzir interferências de matriz. Têm sido introduzidas mais recentemente, novas abordagens para a análise desta matriz, como é o caso do método de extração *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe* (QuEChERS) (Ponce-Robles, et al., 2017; Ramos, Homem, & Santos, 2019).

O método QuEChERS surgiu na área da análise múltipla de pesticidas em produtos da indústria alimentar e agrícola. Devido à eficiência na extração de compostos orgânicos de uma grande gama de polaridades, o método tem sido utilizado em aplicações na área ambiental, como em amostras de solos (Correia-Sá, et al., 2012; Fernandes, Domingues, Mateus, & Delerue-Matos, 2012) e lamas (Ponce-Robles, et al., 2017), para a análise de variados contaminantes. Este método consiste numa extração com

uso de sais e um solvente orgânico (geralmente ACN), seguido de uma etapa de limpeza dSPE com adsorventes. O passo de limpeza é essencial para remover outros compostos extraídos que possam interferir com análises subsequentes (Ponce-Robles, et al., 2017).

Diferentes combinações de adsorventes têm sido propostas. Combinações de PSA para remover açúcares e ácidos gordos; C18, para remover interferências apolares tais como lípidos; e GCB, para remover pigmentos, têm sido frequentemente aplicadas com bons resultados. Mais recentemente, materiais comercializados como Z-Sep (partículas de sílica revestidas com zircônio (Zr)) e Z-Sep+ (partículas de sílica revestidas com Zr e C18) têm sido introduzidos com o objetivo de melhorar a limpeza de extratos de matrizes ricas em gordura (Ponce-Robles, et al., 2017).

A cromatografia gasosa (GC) com detetores sensíveis, como captura de eletrões (ECD), azoto e fósforo (NPD), espectrometria de massa (MS) e MS-MS são técnicas utilizadas em análises de quantidades vestigiais de pesticidas em solos. Além da GC, um bom complemento é a cromatografia líquida (LC) de alta pressão (HPLC), LC-MS ou LC-MS-MS (Lozowicka, Rutkowska, & Jankowska, 2017).

Uma das maiores dificuldades na análise de quantidades vestigiais de contaminantes orgânicos é o efeito da matriz e a sua influência na determinação quantitativa e qualitativa. O efeito da matriz depende da natureza dos compostos (tamanho molecular, polaridade, estabilidade térmica, volatilidade, etc.) e da concentração do analito. Vários métodos foram propostos para corrigir estes efeitos, incluindo diluição, padrões internos e uma limpeza da amostra, porém o mais comum é realizar calibrações com adição de matriz (Lozowicka, Rutkowska, & Jankowska, 2017).

No caso dos PAH, os métodos mais comuns são a GC e a LC. Métodos de LC incluem HPLC com detetores de UV e fluorescência (FLD) em série, MS, detetor de conjunto de fotodiodos (PDA), PDA e FLD combinados ou detetor de FLD apenas. No caso da GC podem ser usados detetores de ionização de chama, MS, ou MS com extração térmica. Os métodos de HPLC estão mais padronizados devido à facilidade em determinar compostos termolábeis, semivoláteis, menos voláteis ou não voláteis. Também são mais sensíveis, específicos e reprodutíveis que outros métodos baseados em GC (Adeniji, Okoh, & Okoh, 2017).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Amostras

Neste trabalho, foram analisadas amostras de lamas provenientes de duas ETAR distintas. As amostras foram recolhidas na etapa final do tratamento da fase sólida, durante a desidratação.

Estas amostras, designadas de A e B, foram recolhidas a 21 de janeiro de 2020, tendo sido posteriormente conservadas a -20 °C.

3.2. Caracterização físico-química

A caracterização físico-química das amostras foi realizada de acordo com o Decreto-Lei n.º 276 de 2 de outubro de 2009, tendo sido analisados os parâmetros para lamas destinadas a utilização agrícola (Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro). Os parâmetros de caracterização das amostras A e B foram o pH, DM, OM, metais Zn, Cu, Cr, Ni e os nutrientes Ca, Na, K e Mg, azoto Kjeldahl (N Kj) e P total.

3.2.1. pH

A análise de pH das amostras A e B foi realizada de acordo com o método *SW-846 Test Method 9045D: Soil and Waste pH*, da EPA (EPA, 2004).

Para cada amostra foram realizadas 3 réplicas. Foi adicionada água desionizada às amostras (pesadas com uso de uma balança analítica), sendo estas agitadas durante 5 minutos e deixadas em repouso durante 15 minutos. O pH foi lido com uso de um medidor de pH (AS218) com eletrodo combinado de vidro, mergulhado no sobrenadante, à temperatura ambiente.

3.2.2. Matéria seca

A determinação do teor de DM das amostras A e B foi realizada de acordo com a norma EN-12457-4, do CEN (CEN, 2002).

Os ensaios foram realizados na estufa, usando cadinhos de porcelana, previamente calcinados (devido à utilização da mesma amostra para determinação da DM e OM). Foi medida a massa (m) dos cadinhos sem amostra (m_c), da amostra húmida (m_{ah}), e dos cadinhos com amostra após secagem (m_{c+as}) a 105 °C, com uso de uma balança analítica. Foram realizadas 3 réplicas para cada amostra, e 3 repetições de pesagens da amostra seca para cada réplica (para verificar se a massa era constante), sendo as amostras colocados no exsiccador entre repetições.

As amostras secas foram posteriormente usadas para os ensaios de determinação da OM.

3.2.3. Matéria orgânica

A determinação do teor de OM das amostras A e B foi realizada de acordo com o procedimento do livro *Laboratory Guide for Conducting Soil Tests and Plant Analysis* (Jones, 2001).

As amostras secas obtidas em 3.2.2. foram usadas para determinar a OM. Assim, colocaram-se as amostras na mufla (Nabertherm L24) a 450 °C durante 4 horas. No final registou-se a massa dos cadinhos com amostra após degradação da matéria orgânica (m_{c+ai}), com uso de uma balança analítica e de modo a obter a massa de matéria inorgânica (m_{ai}). Foram realizadas 3 réplicas para cada amostra, e 3 repetições de pesagens da amostra inorgânica para cada réplica, sendo as amostras colocados no exsiccador entre repetições.

3.2.4. Azoto Kjeldahl

A determinação do N Kj (N orgânico e amoniacal) das amostras A e B foi realizada pelo método de Kjeldahl (NEMI, 1997). A digestão das amostras foi efetuada no digestor VELP Scientifica DK 6, e na etapa de destilação usou-se o destilador Tecator Kjeltex System 1002 Distilling Unit.

A digestão das amostras húmidas ocorreu em tubos de digestão Kjeldahl, com 12 mL de H₂SO₄ e 2 pastilhas de catalisador, segundo um programa de 30 min. a 180 °C, 15 min. a 250 °C e 1 h a 420 °C. Para este ensaio, foram feitas 2 réplicas para cada amostra e foi preparado também um branco.

Após digestão, seguiu-se a etapa de destilação. Adicionou-se água desionizada (75 mL) e NaOH 40 % em excesso (50 mL) às amostras, que foram então destiladas durante 4 minutos e recolhidas num matraz contendo H₃BO₃ 2 % em excesso (20 mL) e 2 gotas de indicador misto (vermelho de metilo e azul de metileno). Foi observada a mudança de cor do indicador de rosa para verde.

Após a digestão, procedeu-se à titulação da amostra usando uma solução padrão de HCl 0,01980 mg/L, até mudança de cor para rosa, sendo anotado o volume de titulante gasto (ΔV).

3.2.5. Fósforo total

A determinação do P total nas amostras A e B foi realizada por espectrofotometria do visível no espectrofotómetro HACH DR 2000, com um passo prévio de digestão ácida.

A digestão ácida das amostras frescas foi feita usando HNO₃ e HCl 1:3 (água régia), em placas de aquecimento, até que não fosse observada a formação de fumos castanhos (óxidos) (8 mL inicial de ácido com incrementos adicionais de 4 mL). Para ambas as amostras foram realizadas 2 réplicas, e foi também preparado um branco. A digestão teve a duração de 1,5 horas.

Após arrefecimento, as amostras foram diluídas a 30 mL, neutralizadas com NaOH 1 N (1 gota de indicador de fenolfetaleína), e aferidas a 50 mL. Adicionou-se então H₂SO₄ 5 N até descoloração, e 8 mL de reagente combinado (2,5 mL H₂SO₄ 5 N; 2,5 mL tartarato de Sb e K; 7,5 mL molibdato de amónio; 15 mL ácido ascórbico). As amostras foram agitadas e repousaram 10 minutos enquanto se observou a mudança de cor para azul.

Após a preparação das amostras, fez-se o zero ao equipamento com o branco preparado e foram lidas as concentrações (C) de P das amostras diretamente (diluídas 10x), a 530 nm. Para cada réplica efetuaram-se 3 leituras.

3.2.6. Metais e nutrientes

A quantificação dos metais Zn, Cu, Cr, Ni e dos nutrientes Ca, Na, K e Mg nas amostras A e B foi realizada por espectrometria de absorção atômica no espectrómetro Analytik Jena contraAA 700, com um passo prévio de digestão ácida. A digestão ácida das amostras foi efetuada de acordo com o método *Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils*, da EPA (EPA, 1996).

A digestão ácida das amostras frescas foi feita usando HNO₃ 1:1, em placas de aquecimento a 95 ± 5 °C, até que não fosse observada a formação de fumos castanhos (10 mL inicial de ácido com incrementos adicionais de 5 mL). Para ambas as amostras foram realizadas 3 réplicas. A digestão teve a duração de 4 horas. Após repouso, as amostras digeridas foram filtradas e aferidas a 10 mL usando água desionizada.

Para análise das amostras por espectrometria de absorção atômica, foram preparados padrões para as curvas de calibração de cada elemento, sendo que para o Zn foi utilizada uma curva realizada previamente após sua validação. Para o Na, K e Mg, e para o Cu, Cr e Ni, foram preparados padrões mistos. Os padrões foram preparados de modo a terem uma matriz de 0,5 % HNO₃ e 0,1 % CsCl, ou 1 % La(NO₃)₃ no caso do Ca, para diminuição das interferências. A concentração final (Cf) de cada reagente, os volumes iniciais (Vi) e as concentrações das soluções mãe (Ci), bem como o volume final (Vf) para cada padrão, encontram-se tabelados no Anexo A.

Após a preparação dos padrões foram lidas as suas absorvâncias (Abs) e as das amostras, sendo estas diluídas com o fator de diluição (fd) adequado. Nas leituras das réplicas de cada amostra efetuaram-se 4 repetições para os nutrientes e 3 repetições para os metais.

3.3. Análise de contaminantes orgânicos em lamas

O desenvolvimento do método de análise de contaminantes orgânicos em lamas por cromatografia teve várias etapas. No caso dos POP e PIR foram efetuados ensaios para identificação dos tempos de retenção (Rt) de cada composto, com soluções padrão (100 µg/L) por GC-ECD. Depois da identificação, foi realizada a otimização da separação dos POP que apresentavam Rt próximos. Após estas etapas, foi otimizada a etapa de limpeza para a extração QuEChERS. O método foi validado e empregue na análise das amostras A e B.

Na Tabela 3.1 apresentam-se os POP e PIR analisados.

Tabela 3.1. POP e piretróides analisados em GC-ECD.

Grupo		Composto
POP	PCB	PCB28
		PCB118
		PCB153
		PCB180
	OCP	o-HCH
		α-Endossulfão
		p,p'-DDE
		Dieldrina
		p,p'-DDD

	PBDE	BDE 28
		BDE47
		BDE100
		BDE 99
		BDE154
		BDE 153
		BDE183
PIR	Bifentrina	
	Cialotrina	
	Cipermetrina	
	Fenvalerato	
	Deltametrina	

Relativamente à determinação de PAH, a quantificação foi realizada por LC. Foram realizados ensaios de recuperação para validação do método e os extratos das amostras obtidos pelo método QuEChERS foram analisados. Os PAH analisados encontram-se representados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. PAH analisados em LC.

Grupo	Composto
PAH	Naftaleno
	Acenafteno
	Fluoreno
	Fenantreno
	Antraceno
	Fluoranteno
	Pireno
	Benz[a]antraceno
	Criseno
	Benzo[b+j]fluoranteno
	Benzo[k]fluoranteno
	Benzo[a]pireno
	Dibenz[a,h]antraceno

3.3.1. Identificação de POP e PIR por GC-ECD

Para identificação de POP e PIR, foram preparadas soluções padrão (100 µg/L), em viais de 1,5 mL, em que os compostos foram divididos em grupos, constituídos por compostos com Rt afastados de modo a evitar sobreposição de picos cromatográficos, facilitando a sua identificação, com base nos Rt reportados num trabalho por (Dorosh, Fernandes, Moreira, & Delerue-Matos, 2021). As soluções dos POP foram preparadas em n-hexano e as dos PIR em ACN. As soluções foram analisadas por GC, num cromatógrafo GC-2010 da Shimadzu, com deteção por captura de eletrões, equipado com uma coluna capilar Zebtron ZB-5MS da Phenomenex (30m*0,25mm*0,25µm) a um fluxo constante de helio de 1,0 mL/min. A injeção foi realizada em modo *splitless* e à temperatura de 250°C e a deteção à temperatura de 300°C. No Anexo B, encontram-se representados os dados para preparação das soluções para identificação de POP e PIR.

Para a leitura em GC-ECD, transferiram-se as soluções preparadas para *viais* com *insert*. No caso dos pesticidas PIR, as soluções preparadas em ACN foram previamente secas em azoto, retomadas em n-hexano e homogeneizadas com agitador vortéx. As leituras foram realizadas em duplicado, para cada grupo de compostos.

3.3.2. Otimização da separação de POP por GC-ECD

De modo a alcançar uma melhor separação entre POP com Rt semelhantes, foram realizados vários ensaios em que se alteraram os parâmetros de taxa de aumento de temperatura (T/t), temperatura (T) e *tempo de temperatura constante* (Ht) do cromatógrafo. No Anexo C encontram-se os dados da preparação da solução para otimização da separação de POP em GC-ECD (solução com os compostos com interferência).

Na Tabela 3.3. encontram-se representados os parâmetros T/t, T e Ht para cada método empregue na otimização da separação de POP por GC-ECD. Encontra-se também representado o tempo (t) de cada passo e o tempo total ao longo de cada método.

Tabela 3.3. Parâmetros de otimização da separação de POP por GC-ECD.

Método	Passo	T/t (°C/min)	T (°C)	Ht (min)	t (min)	Σt (min)
0	0	---	40	1	0	1
	1	15	120	1	5,33	7,33
	2	10	150	1	3,00	11,33
	3	10	180	1	3,00	15,33
	4	20	200	1	1,00	17,33
	5	7	290	10	12,86	40,19
1	0	---	40	1	0	1
	1	15	120	1	5,33	7,33
	2	10	150	1	3,00	11,33
	3	10	180	1	3,00	15,33
	4	20	200	1	1,00	17,33
	5	7	290	20	12,86	50,19
2	0	---	40	1	0	1
	1	15	120	1	5,33	7,33
	2	10	150	1	3,00	11,33
	3	10	180	1	3,00	15,33
	4	10	200	1	2,00	18,33
	5	5	290	20	18,00	56,33
3	0	---	40	1	0	1
	1	15	120	1	5,33	7,33
	2	10	150	1	3,00	11,33
	3	5	180	1	6,00	18,33
	4	5	200	1	4,00	23,33
	5	5	290	20	18,00	61,33
4	0	---	40	1	0	1
	1	10	120	1	8,00	10,00
	2	10	150	1	3,00	14,00
	3	5	180	2	6,00	22,00
	4	3	200	1	6,67	29,67
	5	3	220	1	6,67	37,33
	6	5	290	20	14,00	71,33
5	0	---	40	1	0	1
	1	5	120	1	16,00	18,00
	2	5	150	1	6,00	25,00
	3	5	180	2	6,00	33,00
	4	3	200	1	6,67	40,67
	5	3	220	1	6,67	48,33
	6	5	290	20	14,00	82,33

3.3.3. Extração QuEChERS e limpeza

Para realização da análise de contaminantes orgânicos em lamas de ETAR, é necessária uma primeira etapa de extração, que é realizada previamente à análise por cromatografia. Neste trabalho, foi utilizado o método de extração QuEChERS baseado no método desenvolvido por (Fernandes, Domingues, Mateus, & Delerue-Matos, 2012).

Na Figura 3.1. encontra-se representado um esquema do método QuEChERS empregue nas extrações realizadas para análise cromatográfica.

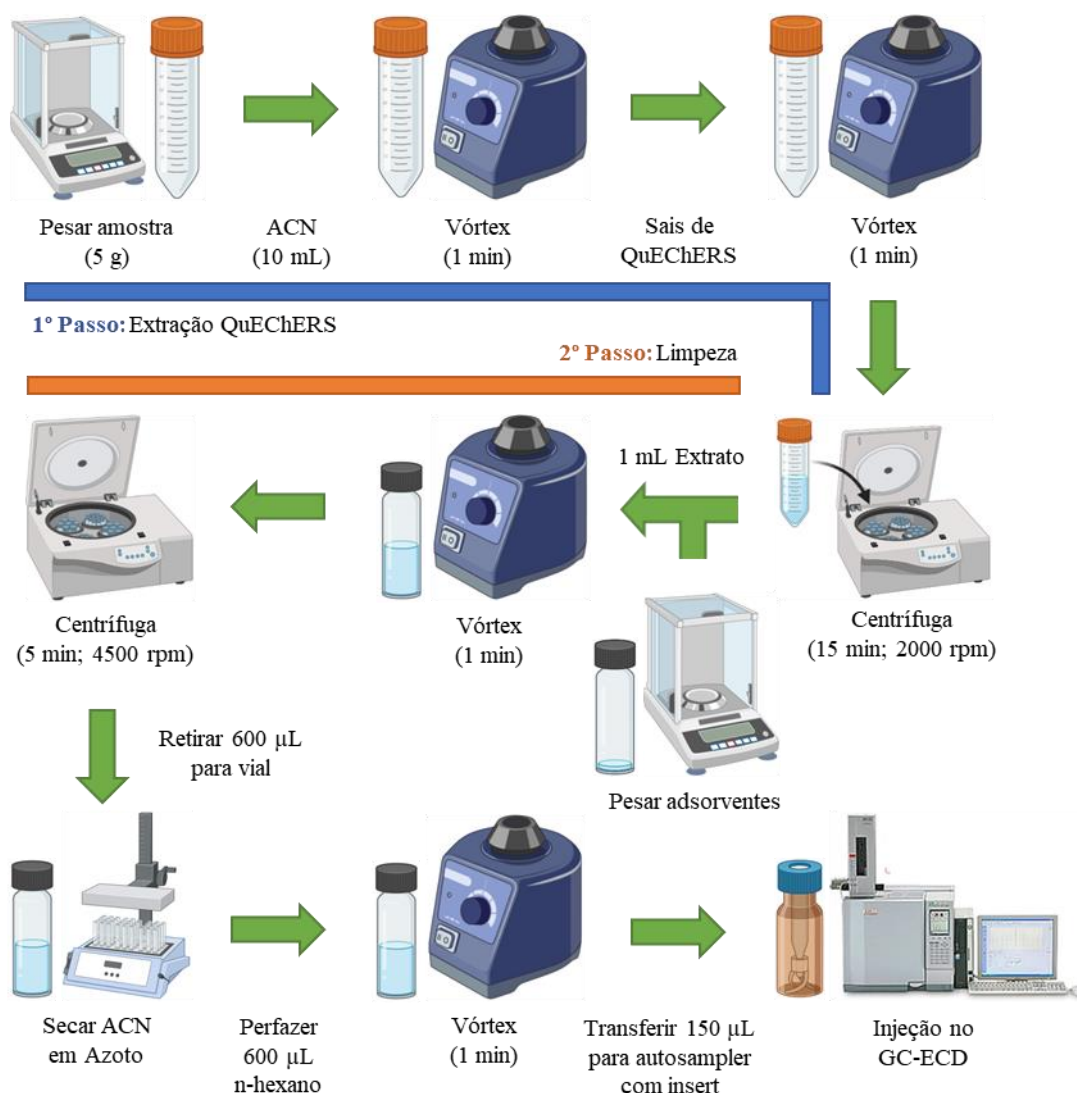


Figura 3.1. Etapas da extração QuEChERS e limpeza para análise por GC-ECD.

Num frasco de vidro pesaram-se 5 g de amostra aos quais se adicionaram 10 mL de ACN. Misturou-se usando um vórtex (VWR Analog Vortex Mixer). Adicionaram-se os sais de QuEChERS EN Method (4 g $MgSO_4$, 1 g NaCl, 1 g Citrato trissódico dihidratado e 0,5 g Hidrogenocitrato dissódico sesquihidratado), da Agilent Technologies (Califórnia) num tubo de vidro de 50 mL, misturou-se no vórtex e centrifugou-se (centrífuga Sigma 2-16). No caso da análise dos PAH, após a centrifugação, filtrou-se 1 mL de sobrenadante para um vial (1,5 mL), usando um filtro de seringa PTFE (13 mm 0,22 µm; seringa Injekt Luer Solo 2 mL, B. Braun), e injetou-se o extrato obtido, em ACN, no LC-PDA-FLD.

Para a análise de POP e PIR foi necessário proceder à limpeza do sobrenadante obtido após centrifugação. Assim, adicionou-se uma alíquota de sobrenadante a um frasco de vidro contendo a mistura de sais adsorventes. Misturou-se no vórtex e centrifugou-se. O sobrenadante foi recolhido num vial de 1,5 mL, secou-se em corrente de azoto, redissolveu-se em n-hexano e o extrato obtido foi injetado no GC-ECD. A composição da mistura de sais usada na limpeza dos extratos foi otimizada conforme se descreve no ponto 3.3.4. Em todos os ensaios, sempre que os extratos não eram utilizados foram armazenados a -20 °C.

3.3.4. Otimização da limpeza na extração QuEChERS

De modo a remover os interferentes e não danificar o equipamento de GC-ECD foi realizada a limpeza dos extratos através de dSPE, sendo otimizada a mistura de sais adsorventes. Foram testadas várias misturas de adsorventes em que foi variada a massa de GCB (SampliQ Carbon SPE Bulk Sorbent da Agilent Technologies) e Z-Sep (Supel QuE Z-Sep), numa base de 50 mg PSA, 50 mg C18, 150 mg MgSO₄.

Primeiramente, foram feitos ensaios preliminares de análise qualitativa visual, procurando-se reduzir a intensidade da cor amarela, característica do extrato e representativa de componentes matriciais. As massas de amostra A e B usadas para os extratos das duas amostras para testagem das várias misturas encontram-se no Anexo D.

Na Tabela 3.4 encontram-se descritas as massas de GCB e Z-Sep para cada limpeza testada para análise visual, para as amostras A e B.

Tabela 3.4. Massas de GCB e Z-Sep em cada limpeza para análise visual.

Limpeza	Amostra A		Amostra B	
	m _{GCB} (mg)	m _{Z-Sep} (mg)	m _{GCB} (mg)	m _{Z-Sep} (mg)
i	3	0	3	0
ii	10	0	6	0
iii	20	0	10	0
iv	20	10	10	10
v	50	0	50	0

Nota: Todas as limpezas continham também 50 mg PSA, 50 mg C18 e 150 mg MgSO₄

Após a análise visual dos extratos, procedeu-se à avaliação da eficiência do método através de estudos de recuperação (RE) e efeito de matriz (ME), continuando o processo de otimização da mistura de sais.

Para a otimização e desenvolvimento do método de extração, foram realizados ensaios de avaliação da eficiência do método e foram efetuados ensaios de pré-*spiking* (PreSp) e pós-*spiking* (PosSp) com os contaminantes orgânicos, que consistem em pequenas alterações às etapas apresentadas na Figura 3.1. Os ensaios de PreSp consistiram na adição de contaminantes à amostra sólida após a sua pesagem em tubo de vidro, e a sua secagem em corrente de azoto, antes da adição de ACN. Nos ensaios de PosSp foi feita a adição de contaminantes em *vial* com *insert*, evaporou-se em corrente de azoto e redissolveu-se em 150 µL de extrato de amostra. Os estudos para avaliação do método de extração dos PAH foram realizados no solvente de extração (ACN) sendo o último passo de troca de solvente excluído do procedimento.

A RE consiste na comparação da concentração de contaminante obtido no final da extração no ensaio PreSp relativamente à concentração obtida no ensaio PosSp, enquanto o ME consiste na comparação da concentração de contaminante obtida no ensaio PosSp, relativamente ao padrão correspondente. Estes ensaios foram realizados com uma amostra composta das lamas A e B (5 g total) de modo a terem a mesma matéria seca, cujas massas se encontram descritas no Anexo D.

Na Tabela 3.5. encontram-se representadas as massas de GCB e Z-Sep para cada limpeza testada da metodologia avaliada através dos estudos de RE e ME, para uma amostra composta das lamas A e B.

Tabela 3.5. Massas de GCB e Z-Sep em cada limpeza para otimização do RE e ME.

Limpeza	mGCB (mg)	mZ-Sep (mg)
1	10	10
2	5	15
3	5	20
4	5	25

Nota: Todas as limpezas continham também 50 mg PSA, 50 mg C18 e 150 mg MgSO₄.

Os ensaios de PreSp, PosSp e os padrões foram preparados de modo que os contaminantes tivessem uma concentração de 20 µg/L, como está representado no Anexo D. Os vários ensaios para as 4 limpezas foram efetuados em duplicado, no GC-ECD.

3.3.5. Validação do método analítico desenvolvido

Após otimização da etapa de limpeza, o método foi validado utilizando as condições otimizadas tendo em conta vários parâmetros analíticos. Foram realizados em duplicado ensaios em dois níveis de concentração (20 e 50 µg/L) para os estudos da RE e ME.

Foram também realizadas curvas de calibração na matriz (105, 209, 314, 418, 523, 628, 837, 1046 µg/kg amostra seca) e em solvente (n-hexano) (10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 µg/L) a 8 níveis de concentração de modo a determinar o ME numa maior gama (através da comparação dos declives das duas retas (matriz vs solvente)) e obter as concentrações de contaminantes nas amostras, por interpolação. Realizaram-se estudos de precisão do método, através da avaliação do desvio padrão relativo (RSD), sendo estes o estudo da repetibilidade no mesmo dia, e reprodutibilidade em dias diferentes. O método foi validado segundo as normas europeias *Eurachem*.

Todas as injeções no GC-ECD foram realizadas em duplicado, com exceção da curva em n-hexano, as quais foram realizadas em triplicado. No Anexo E, encontram-se representados os dados de preparação do segundo ensaio de PreSp, PosSp e padrão a 20 µg/L e o de 50 µg/L (209 e 523 µg/kg amostra seca), bem como os dados de preparação das curvas de calibração na matriz da amostra e em n-hexano

3.3.6. Análise de POP e PIR em lamas por GC-ECD

Para análise de POP e PIR aplicando o método otimizado, obtiveram-se extratos de cada uma das amostras (A e B) e foi realizada a análise por GC-ECD. No Anexo E, encontram-se representados os dados de preparação dos extratos das amostras.

3.3.7. Análise de PAH nas amostras de lamas por LC-PDA-FLD

Foram realizados ensaios de PreSp e PosSp a 3 níveis de contaminação, bem como leituras dos padrões, de modo a determinar a RE e o ME. Realizaram-se curvas de calibração em ACN com concentrações entre 0,13-700,3 µg/L.

Os PAH foram quantificados de acordo com o método desenvolvido por (Oliveira, Slezakova, Delerue-Matos, Pereira, & Morais, 2015), usando o cromatógrafo de LC da Shimadzu equipado com detetores de PDA e FLD. A separação dos compostos foi realizada numa coluna de C18 (CC 150/4 Nucleosil 100–5 C18 PAH, 150 x 4,0 mm; 5 µm tamanho de partícula; Macherey–Nagel), à temperatura ambiente.

O volume de amostra injetado foi de 15 µL. Foi utilizada uma mistura de água ultrapura e ACN como fase móvel. A composição inicial foi de 50:50 água/ACN, e foi programado um gradiente linear para 100% ACN com a duração de 15 minutos, e 13 minutos finais de Ht. O tempo total por ensaio foi de 40 minutos com um caudal de 0,8 mL/min. O sistema cromatográfico foi operado através do software LC Solution Shimadzu. As injeções foram realizadas em duplicado (Oliveira, Slezakova, Delerue-Matos, Pereira, & Morais, 2015).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização físico-química

Através dos ensaios para caracterização físico-química das lamas A e B foram obtidos resultados relativos ao pH, DM, OM, N Kj, P total, Ca, Na, K, e Mg, e aos metais pesados Zn, Cu, Cr e Ni.

Na Tabela 4.1. encontram-se os resultados obtidos para o pH, DM, OM, N Kj, P total, e os nutrientes Ca, Na, K, e Mg, em base seca, para as amostras A e B, estando representada a média (\bar{x}) e desvio padrão (SD) obtidos. As leituras de pH, e massas para determinação de OM e DM encontram-se no Anexo F.

Tabela 4.1. Resultados obtidos para os parâmetros de caracterização físico-química das amostras A e B.

Parâmetro	Amostra A		Amostra B	
	\bar{x}	SD	\bar{x}	SD
pH	8,42	0,05	6,08	0,05
DM (%)	24,07	0,19	15,49	0,69
OM (%)	68,7	0,2	85,1	1,2
N Kj (mg/g)	8,3	-----	10,7	0,4
P (mg/g)	14,3	0,1	18,6	1,2
Ca (mg/g)	3,5	0,2	2,2	0,1
Na (mg/g)	1,4	0,1	0,8	0,1
K (mg/g)	1,7	0,1	3,4	0,2
Mg (mg/g)	4,4	0,1	4,7	0,2

Através dos resultados obtidos representados na Tabela 4.1. é possível verificar que a amostra B possui maior teor de OM ($85,1 \pm 1,2$ %), N Kj ($10,7 \pm 0,4$ mg/g), P ($18,6 \pm 1,2$ mg/g), K ($3,4 \pm 0,2$ mg/g) e Mg (4,7 mg/g) que a amostra A. O menor teor de DM (15,49 %) da amostra B deve-se ao facto de a etapa de secagem não ter sido ainda terminada no momento da recolha da amostra.

Na Tabela 4.2. encontram-se os resultados obtidos para o teor de metais pesados nas amostras A e B, em base seca, estando representada a média (\bar{x}) e desvio padrão (SD) obtidos, bem como os valores limites legislados para aplicação em solo agrícola, em Portugal. No Anexo G encontram-se os dados relativos às análises de N Kj e do P total e, no Anexo H, estão descritos os dados relativos às análises de metais e nutrientes por absorção atómica.

Tabela 4.2. Resultados obtidos para o teor de metais pesados das amostras A e B.

Parâmetro	Amostra A		Amostra B		Valores Limite
	\bar{x}	SD	\bar{x}	SD	
Zn (mg/kg)	814	52	436	44	2500
Cu (mg/kg)	270	13	320	17	1000
Cr (mg/kg)	217	7	29	1	1000
Ni (mg/kg)	50	1	13	1	300

Como é possível observar na Tabela 4.2., para ambas as lamas, os valores obtidos de teor dos metais pesados Zn, Cu, Cr, e Ni, encontram-se abaixo dos valores limite, concluindo-se que de acordo com esses parâmetros, as amostras analisadas são adequadas para uso em solos agrícolas. A amostra B possui notavelmente menos Zn, Cr e Ni que a amostra A, tendo um valor de Cu superior, porém próximo (320 ± 17 mg/kg na B 270 ± 13 mg/kg na A).

Na Tabela 4.3. encontram-se representados valores médios dos parâmetros agronómicos, metais pesados e compostos orgânicos de lamas de depuração utilizadas na valorização agrícola em Portugal, entre 2010 e 2015, e os resultados obtidos para as amostras A e B.

Tabela 4.3. Valores médios dos parâmetros agronómicos e metais pesados em duas categorias de lamas de depuração, entre 2010 e 2015, adaptado de (Pedra & Castel-Branco, 2018) e resultados para as amostras A e B.

Parâmetro	Lamas a)	Lamas b)	Amostra A	Amostra B
pH	11,4	7,03	8,42	6,08
DM (%)	29,3	27,6	24,07	15,49
OM (%)	51,9	60,5	68,7	85,1
N Kj (mg/g)	39,4	32,8	8,3	10,7
P (mg/g)	15,1	10,4	14,3	18,6
K (mg/g)	3,02	4,73	1,7	3,4
Mg (mg/g)	3,81	3,08	4,4	4,7
Zn (mg/kg)	612	307	814	436
Cu (mg/kg)	200	60	270	320
Cr (mg/kg)	89	43	217	29
Ni (mg/kg)	37	28	50	13

a) Lamas provenientes do tratamento de águas residuais urbanas; b) Lamas provenientes do tratamento local de efluentes referentes a resíduos da preparação e processamento de frutos, produtos hortícolas, etc.

Através valores representados na Tabela 4.3., é possível verificar que para as lamas provenientes do tratamento de águas residuais urbanas, foram registados em Portugal, em média, um maior valor de pH, N Kj, P e Mg que para lamas provenientes do tratamento de águas de meios agrícolas, que registaram maior valores de K comparativamente. Relativamente aos metais pesados, foram também registados maiores valores médios de Zn, Cu, Cr e Ni nas lamas provenientes de tratamento de águas residuais urbanas.

Os resultados obtidos nas amostras A e B para os metais pesados são coerentes com os valores médios registados em Portugal, visto que a amostra A, originária de meio urbano, obteve maiores valores de Zn, Cr e Ni relativamente à amostra B de meio rural, tendo valores próximos no caso do Cu, porém superiores para a amostra B. Quanto aos parâmetros agronómicos, tal como nos valores médios nacionais, a amostra B de meio rural, obteve valores superiores de K e OM relativamente à amostra A, tendo esta obtido um maior valor de pH. Deste modo, é possível atribuir estas diferenças entre características das lamas à sua origem.

Na Tabela 4.4. encontram-se representados valores dos metais pesados em lamas de depuração, referentes à localidade de Múrcia, em Espanha e à média na China, em comparação com os obtidos para as Amostras A e B.

Tabela 4.4. Metais pesados em lamas de depuração na Espanha e na China, e amostras A e B. Adaptado de (Liu & Sun, 2013)

Lamas	Zn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)
Amostra A	814	270	217	50
Amostra B	436	320	29	13
Múrcia, Espanha	487	204	38	17
China	1270	533	222	79

De acordo com a Tabela 4.4. é possível verificar que os valores de metais pesados obtidos para as amostras A e B são coerentes com os valores encontrados em Múrcia, na Espanha e na China, encontrando-se na mesma ordem de grandeza.

4.2. Análise de contaminantes orgânicos em lamas

4.2.1. Identificação de POP e PIR por GC-ECD

Os testes para determinação dos Rt dos POP e dos PIR em GC-ECD, com a sua separação em grupos, permitiram a sua identificação. Na Figura 4.1., encontra-se representado o cromatograma obtido com todos os grupos de compostos analisados.

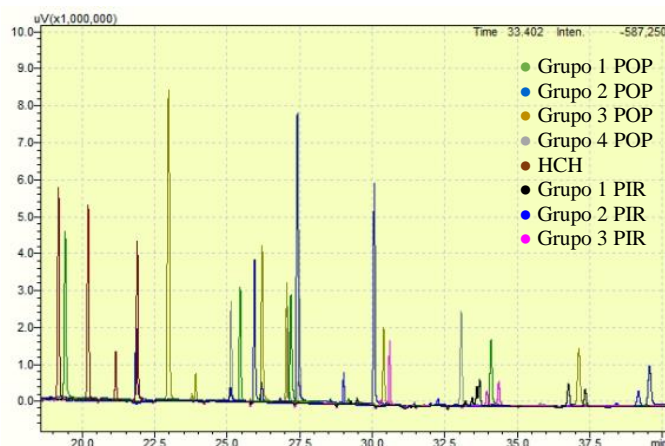


Figura 4.1. Cromatograma obtido para identificação de POP e PIR.

Na Tabela 4.5. encontram-se os resultados de Rt para os POP e PIR dos ensaios de identificação dos compostos. No Anexo I encontram-se os valores das leituras individuais de Rt para cada composto, em cada grupo, bem como a sua média aritmética (\bar{x}).

Tabela 4.5. Resultados de Rt para cada composto, para os ensaios da sua identificação por GC-ECD.

Composto	Rt (min)
PCB28	21,861
α -HCH	21,900
α -Endossulfão	25,448
p,p'-DDE	25,944
Dieldrina	26,201
PCB118	27,095
BDE 28	27,194
p,p'-DDD	27,422
PCB153	27,497
Bifentrina	29,014
PCB180	30,073
Cialotrina 1	30,296
BDE47	30,390
Cialotrina 2	30,600
BDE100	33,066
Cipermetrina 1	33,955
BDE 99	34,094
Cipermetrina 2	34,368
Fenvalerato 1	36,764
BDE154	37,124
Fenvalerato 2	37,346
Deltametrina 1	38,420
Deltametrina 2	39,177
BDE 153	39,565
BDE183	-----

A separação dos compostos em grupos facilitou a identificação dos compostos pelo seu Rt, devido à grande diferença de Rt dentro de cada grupo. Não foi observado o pico do BDE 183, devido a um tempo de corrida insuficiente, sendo que isto foi corrigido nos ensaios seguintes.

4.2.2. Otimização da separação de POP por GC-ECD

Após os ensaios para identificação dos POP e PIR por GC-ECD, foram verificadas algumas sobreposições entre compostos (método 0). As sobreposições encontradas foram entre o PCB 28 e o o-HCH, e entre o PCB 118, BDE 28, p,p'-DDD, PCB 153. No caso do BDE 183, foi também verificado que o tempo de corrida do método 0 não foi suficiente para que o composto fosse detetado. Na Figura 4.2. encontram-se representados os compostos com interferência nos ensaios de GC-ECD.

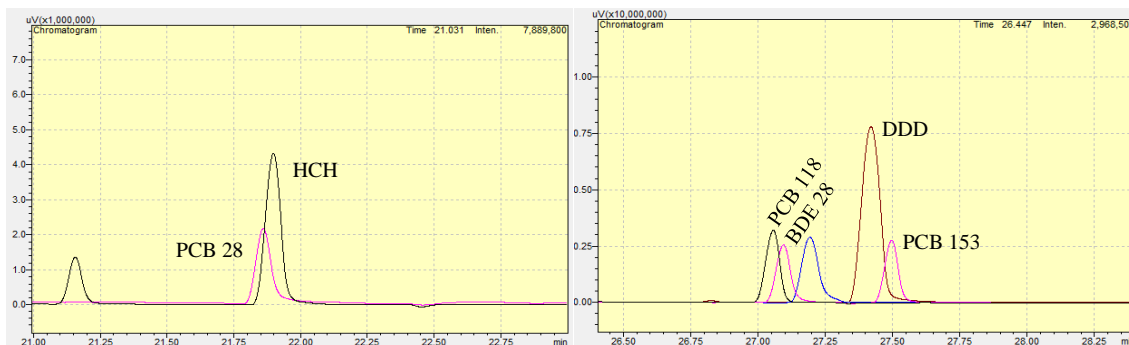
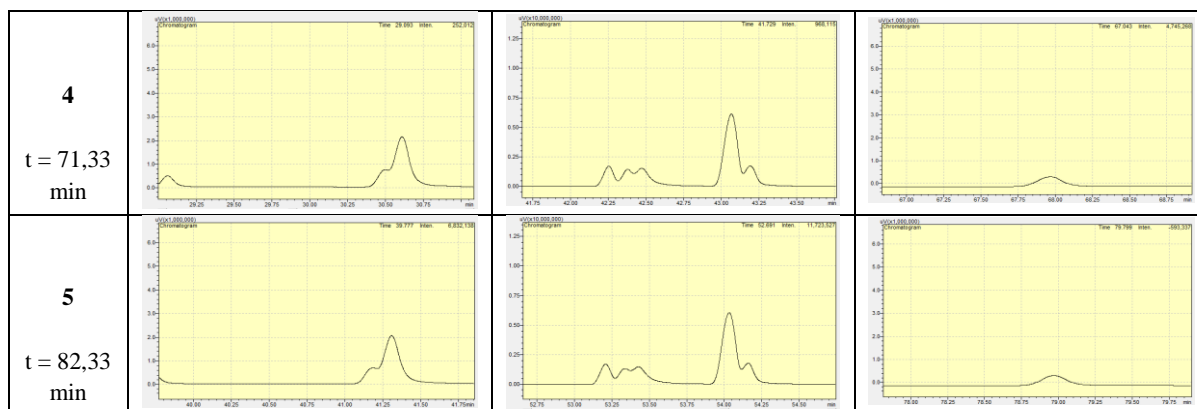


Figura 4.2. Compostos com interferência nos ensaios de GC-ECD

Na Tabela 4.6. encontram-se representados os resultados obtidos da otimização da separação de POP, para os vários métodos empregues, bem como cada t de corrida, em GC-ECD.

Tabela 4.6. Resultados dos ensaios de otimização da separação de POP em GC-ECD

Método	PCB 28 e o-HCH	PCB 118, BDE 28, p,p'-DDD e PCB 153	BDE 183
0 t = 40,19 min			Ausente
1 t = 50,19 min			
2 t = 56,33 min			
3 t = 61,33 min			



Com base nos resultados da Tabela 4.6. optou-se pelo uso das condições do método 3 para os ensaios seguintes, visto que foi conseguida uma melhor separação entre os compostos, de modo a permitir a sua integração, e tendo um t de corrida menor que os métodos 4 e 5.

4.2.3. Otimização da limpeza na extração QuEChERS

Na Tabela 4.7. encontram-se os resultados da primeira etapa de otimização da limpeza, em que foi avaliada visualmente a coloração das amostras A e B obtida após aplicação de diferentes limpezas (composições das limpezas descritas na Tabela 3.4.).

Tabela 4.7. Coloração das amostras A e B para as diferentes limpezas na etapa de otimização visual.

Amostra	Limpeza				
	i	ii	iii	iv	v
A					
B					

Pela análise da Tabela 4.7., é possível concluir que quanto maior a quantidade de GCB na limpeza, menor a coloração amarela exibida pela amostra, demonstrando a remoção de interferentes (limpeza (v) com 50 mg de GCB quase transparente). Porém, o uso de quantidades elevadas de GCB pode resultar na adsorção de compostos orgânicos alvo. Deste modo, na limpeza (iv) testou-se a combinação de GCB com Z-Sep. Como é possível observar na Tabela 4.7., esta limpeza também permitiu reduzir a intensidade de cor em ambos os extratos. Por essa razão optou-se por continuar os testes combinando diferentes quantidades dos dois adsorventes partindo de 10 mg GCB e 10 mg Z-Sep (composições descritas na Tabela 3.5.).

A avaliação da eficiência da extração para os ensaios subsequentes de otimização foi feita através de estudos de RE (Figura 4.3.-4.5.) e ME (Figura 4.6.-4.8.). No Anexo J, encontram-se tabelados os dados das leituras de área do padrão, dos ensaios de PreSp e PosSp, e os valores de RE e ME calculados.

Na Figura 4.3. encontram-se representados graficamente os valores de RE obtidos para os vários compostos orgânicos, para as limpezas 1, 2, 3 e 4.

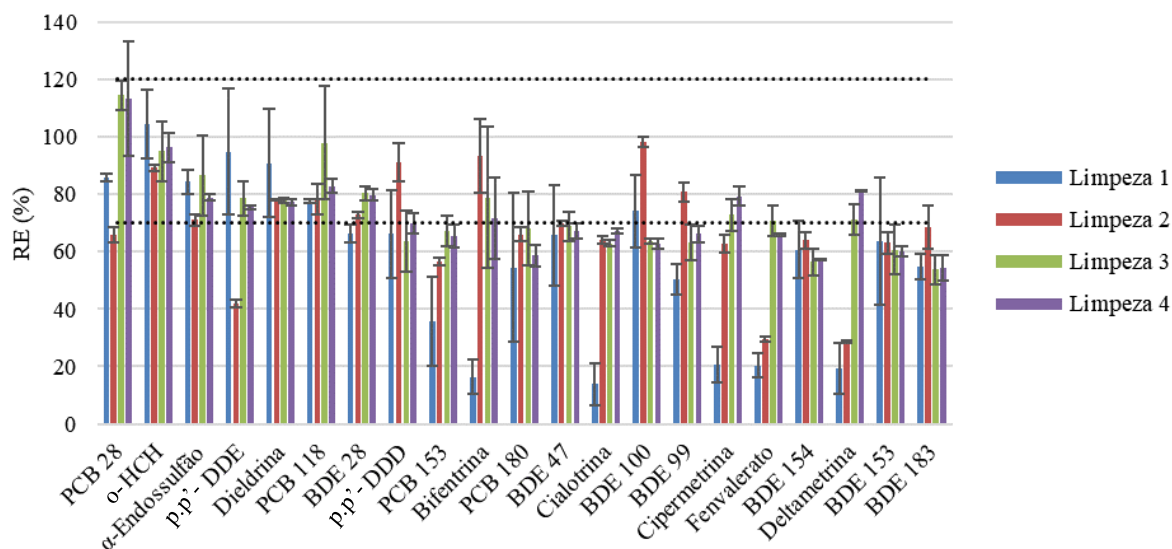


Figura 4.3. Gráfico dos valores de RE para cada composto, para as limpezas 1, 2, 3 e 4.

Na Figura 4.4. encontram-se representados graficamente os valores médios de RE obtidos para os PCB, OCP, PBDE e PIR para as limpezas 1, 2, 3 e 4.

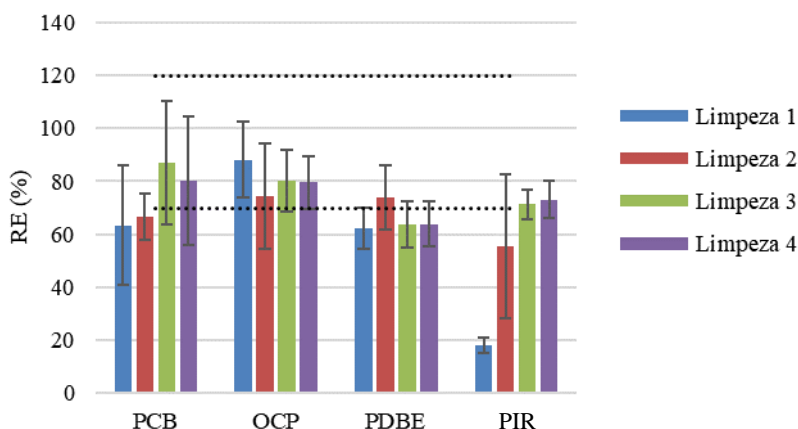


Figura 4.4. Gráfico dos valores médios de RE para os PCB, OCP, PBDE e PIR, para as limpezas 1, 2, 3 e 4.

Nas Figuras 4.3. e 4.4. é possível observar que a maior quantidade de Z-Sep nas limpezas 3 e 4 beneficiou a RE dos PCB e dos PIR. A elevada quantidade de GCB na limpeza 1 prejudicou a RE média dos PCB, PBDE e, principalmente, dos PIR. Para a limpeza 1 foram obtidos RSD entre 12,7-35,7%, para a limpeza 2 de 13,4-48,8%, a limpeza 3 de 8,0-26,9% e a limpeza 4 de 9,5-30,4%.

Através destes dados é possível verificar que o aumento da quantidade de Z-Sep nas limpezas 3 e 4 permitiram uma melhoria na eficiência da extração dos PCB e mais notavelmente nos PIR, traduzindo-se num incremento da RE na ordem dos 20-30%.

Os valores de RSD em alguns casos foram superiores ao expectável, isto porque em algumas injeções cromatográficas foi observado um aumento do sinal em alguns tempos de retenção que poderão ser devido a interferentes da matriz, influenciando assim a performance do equipamento.

Olhando para a Figura 4.5., onde se encontram representados graficamente os valores médios de RE de cada grupo de compostos para as limpezas 1, 2, 3 e 4, é possível concluir que o aumento da quantidade de Z-Sep trouxe benefícios à recuperação dos compostos orgânicos. Também se pode observar que a maior RE média global foi obtida com as limpezas 3 e 4. No entanto, a diferença de 5 mg de Z-Sep entre as limpezas não surtiu melhoria da RE global dos compostos (limpeza 3 (20 mg): 73,9%; limpeza 4 (25 mg): 72,9%).

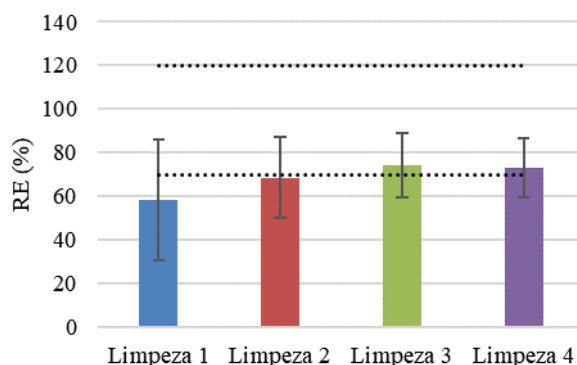


Figura 4.5. Gráfico dos valores médios de RE globais para as limpezas 1, 2, 3 e 4.

A utilização de Z-Sep permitiu a remoção de interferentes e evitou perdas na eficiência da extração. Deste modo, o balanço entre Z-Sep e GCB foi determinante para alcançar este resultado. A otimização da combinação de GCB e Z-Sep permitiu melhorar notavelmente as RE obtidas. Com isto, concluiu-se que, relativamente à RE, entre as limpezas testadas, aquela que reuniu melhores resultados globalmente (maior número de compostos com melhores resultados) foi a limpeza 3, visto que a 4 não mostrou melhorias.

Relativamente aos estudos de ME, na Figura 4.6. encontram-se representados graficamente os valores obtidos para os vários compostos orgânicos, com as limpezas 1, 2, 3 e 4.

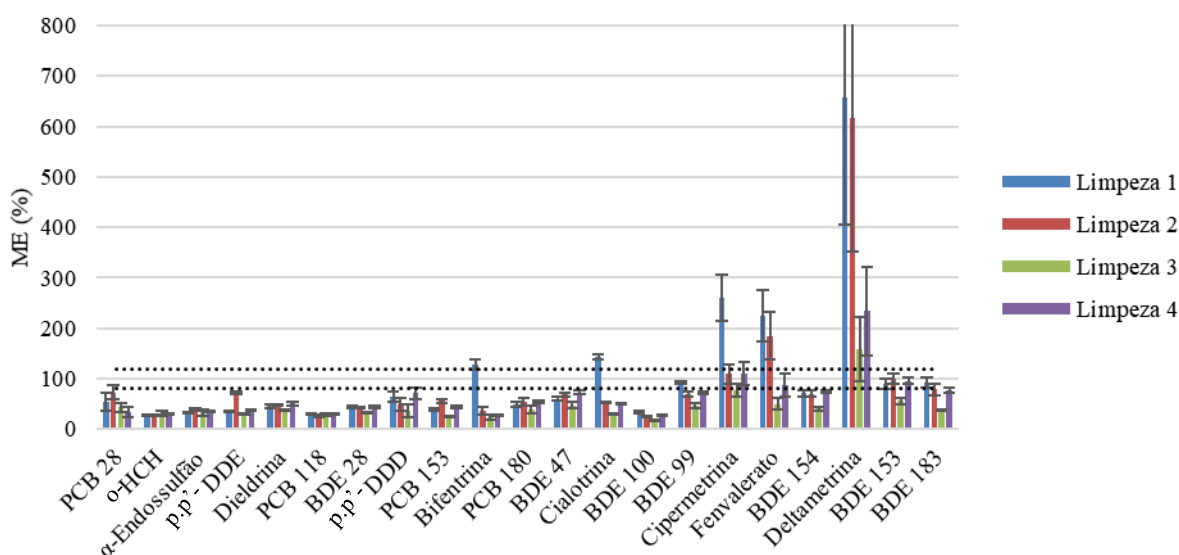


Figura 4.6. Gráfico dos valores de ME para cada composto, para as limpezas 1, 2, 3 e 4.

Na Figura 4.7. encontram-se representados graficamente os valores médios de ME obtidos para os PCB, OCP, PBDE e PIR para as limpezas 1, 2, 3 e 4.

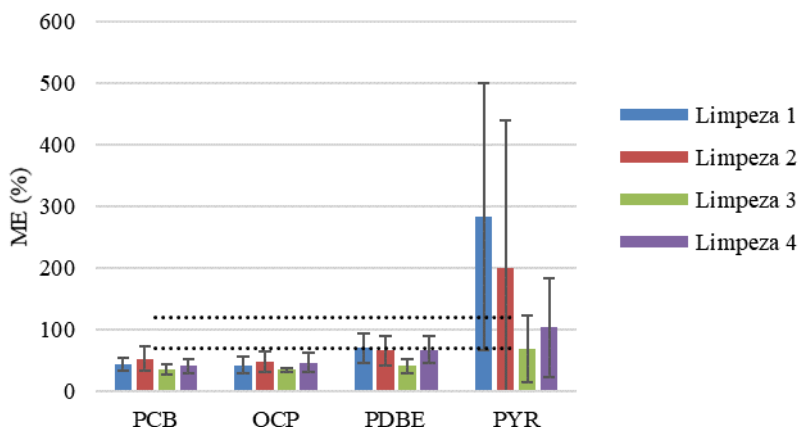


Figura 4.7. Gráfico dos valores médios de ME para os PCB, OCP, PBDE e PIR, para as limpezas 1, 2, 3 e 4.

Na Figura 4.8. encontram-se representados graficamente os valores médios de ME de todos os compostos obtidos para as limpezas 1, 2, 3 e 4.

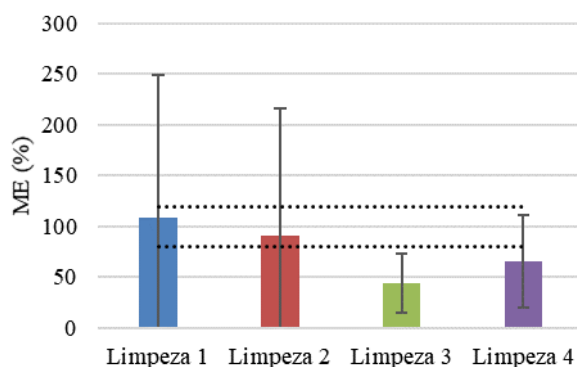


Figura 4.8. Gráfico dos valores médios de ME globais para as limpezas 1, 2, 3 e 4.

Através da observação das Figuras 4.6. e 4.7., é de notar que, nas quatro limpezas, o ME obtido foi consideravelmente maior para os PIR do que para os restantes grupos. Este fenómeno foi atenuado nas limpezas 3 e 4, com a diminuição da massa de GCB e aumento da massa de Z-Sep, porém a deltametrina continuou com um valor de ME muito elevado para essas limpezas (266,4% e 277,6%, respetivamente). Globalmente, a maior massa de Z-Sep, nas limpezas 3 e 4, permitiu uma maior estabilização na variabilidade do ME entre os vários compostos, como é possível observar pelos SD representados nas barras de erro na Figura 4.8.

Este estudo da ME permitiu evidenciar a complexidade da matriz das amostras de lamas analisadas, sendo obtidos fora da gama pretendida (entre 80 e 120%). Este efeito acentuado da matriz é preocupante pois prejudica a performance da análise cromatográfica e causa acumulação de interferentes no liner e coluna cromatográfica após injeções contínuas, bem como dificuldades na reprodutibilidade do método. Desde modo, o passo de limpeza é fulcral para este método de análise de contaminantes orgânicos em lamas de depuração.

Como o método desenvolvido tem como objetivo a análise de vários grupos de compostos (OCP, PBDE, PCB, e PIR) na mesma análise em GC-ECD, tendo em conta os resultados apresentados, optou-se por usar a limpeza 3 devido à menor interferência com PIR, e melhor RE global, sendo que a maior quantidade de Z-Sep na limpeza 4 não surtiu melhorias.

4.2.4. Validação do método analítico desenvolvido

O método desenvolvido otimizado anteriormente foi validado fazendo-se a determinação do RE e ME para cada composto bem como a determinação dos vários parâmetros de validação (linearidade, LOD, LOQ, repetibilidade e reprodutibilidade). A repetibilidade foi avaliada através dos RSD das injeções cromatográficas de PosSp a 20 µg/L, para os vários compostos, no mesmo dia, enquanto a reprodutibilidade foi avaliada através dos RSD das injeções de PosSp a 20 µg/L em dois dias diferentes.

No Anexo K, encontram-se os dados das leituras de área dos padrões e dos ensaios de PreSp e PosSp a 20 e 50 µg/L (209 e 523 µg/kg amostra seca), e os valores de RE e ME calculados, usando a limpeza 3.

Na Figura 4.9. encontram-se representados graficamente os valores de RE obtidos para os vários compostos orgânicos.

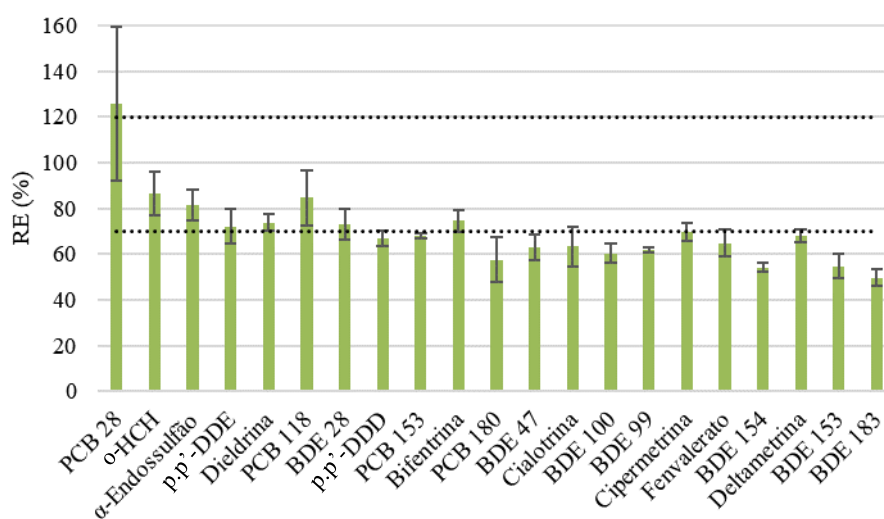


Figura 4.9. Gráfico dos valores de RE para cada composto.

Na Figura 4.10. encontram-se representados graficamente os valores médios de RE obtidos para os PCB, OCP, PBDE e PIR.

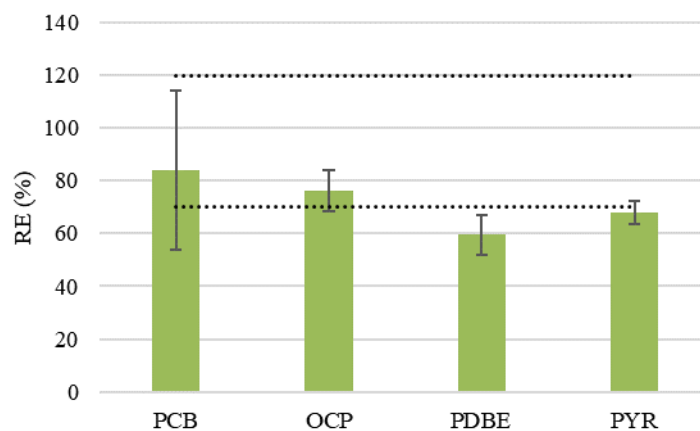


Figura 4.10. Gráfico dos valores de médios de RE para os PCB, OCP, PBDE e PIR.

Através da Figura 4.9. é possível verificar que dos 21 compostos analisados, 14 tiveram resultados com valores de RE dentro dos limites mínimo (70 %) e máximo (120 %), e 7 tiveram a sua média dentro desses valores.

Os dados representados na Figura 4.10. demonstram que, foi alcançada uma média de RE superior a 70% para os PCB e para os OCP, sendo que os PBDE e os PIR se encontram próximos desse valor (59,8% e 68,1%, respetivamente). A média global do RE de todos os compostos obtida foi de 70,2% (SD de 16,0%), demonstrando que foi possível conseguir uma boa recuperação, em geral, dos compostos analisados, usando a limpeza 3.

Na Figura 4.11. encontram-se representados graficamente os valores de ME obtidos para os vários compostos orgânicos.

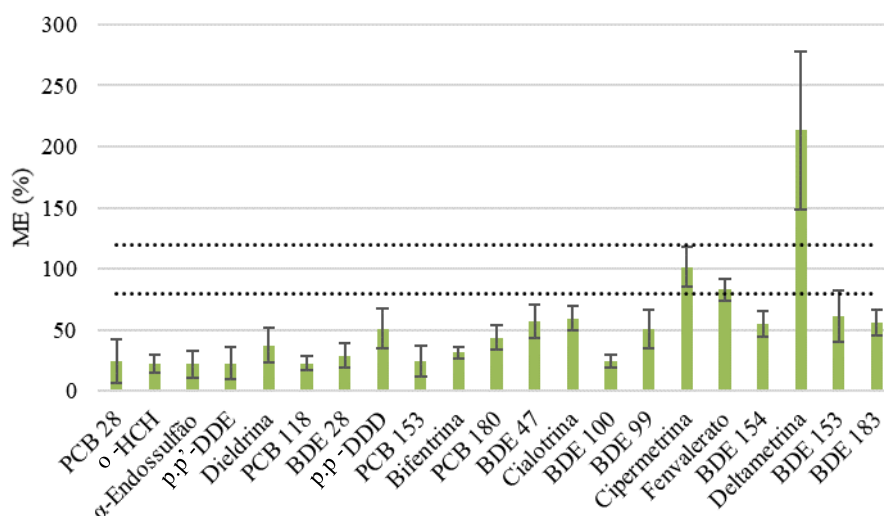


Figura 4.11. Gráfico dos valores de ME para os vários compostos.

Na Figura 4.12. encontram-se representados graficamente os valores médios de ME obtidos para os PCB, OCP, PBDE e PIR.

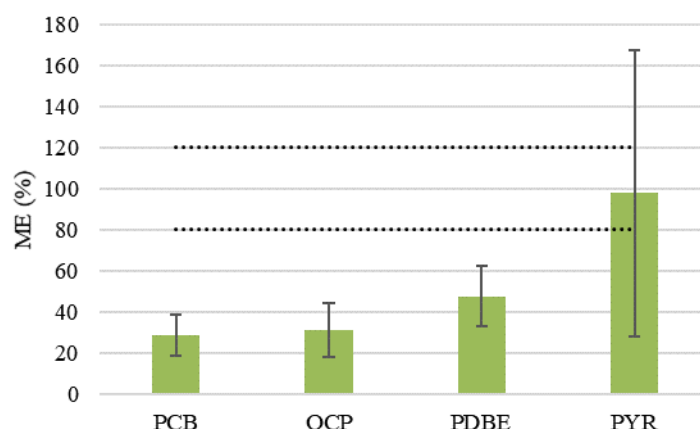


Figura 4.12. Gráfico dos valores de médios de ME para os PCB, OCP, PBDE e PIR.

Além da determinação do ME usando os padrões e os ensaios de PosSp, foi também determinado por comparação dos declives das curvas no solvente e na matriz. No Anexo L encontram-se os dados das curvas de calibração realizadas, em solvente e na matriz, usadas na determinação do ME.

Através dos declives das curvas de calibração no solvente e na matriz (ao invés da razão entre concentrações dos padrões e concentrações dos ensaios de PosSp), este ME foi calculado de acordo com a Equação 4.1.

$$ME (\%) = 100 * \frac{\text{Declive}_{\text{Matriz}}}{\text{Declive}_{\text{Solvente}}} \quad \text{Equação 4.1.}$$

Na Figura 4.13. encontram-se representados graficamente os valores de ME obtidos para os vários compostos orgânicos, calculado com os declives das curvas de calibração.

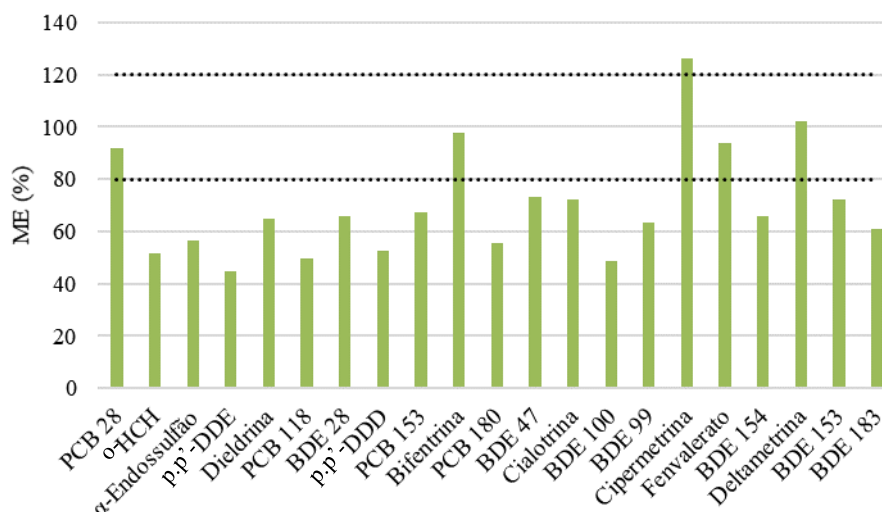


Figura 4.13. Gráfico dos valores de ME para os vários compostos, calculado com os declives das curvas de calibração.

Na Figura 4.14. encontram-se representados graficamente os valores médios de ME obtidos para os PCB, OCP, PBDE e PIR, calculados com os declives das curvas de calibração.

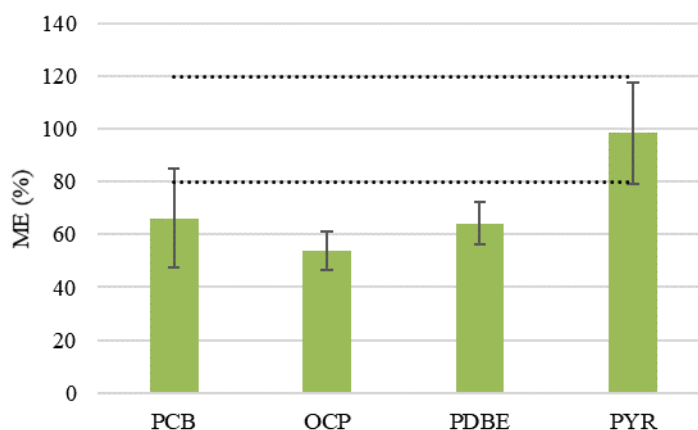


Figura 4.14. Gráfico do ME para os PCB, OCP, PBDE e PIR, calculado com os declives das curvas de calibração.

Comparando as os dados das Figuras 4.11. e 4.12., com os das Figuras 4.13. e 4.14., é possível observar que o cálculo do ME usando os declives das curvas de calibração, levou a uma melhoria notável para todos os compostos, devido à maior gama de concentrações envolvidas (8 níveis ao invés de 2). A deltametrina foi especialmente beneficiada com a consideração de mais níveis de concentração utilizados na preparação da reta de calibração, sendo que demonstrou ME muito elevados quando

analisada apenas a dois níveis de concentração (>200%). O ME é mais acentuado quando considerando apenas alguns níveis de concentração, sendo que o efeito é diluído com uma maior gama.

Obteve-se uma média global de ME de 70,3 %, em comparação com uma média de 51,9% obtida com dois níveis, estando próximo do limite inferior de 80%. A consideração de uma maior gama de concentrações em comparação com os 209 µg/kg e 523 µg/kg analisados, levou, então, a melhores ME, entre os vários compostos. Mesmo assim, apenas 4 compostos obtiveram valores de ME dentro da zona ótima, sendo estes o PCB 28, bifentrina, fenvalerato e deltametrina, e os PIR o único grupo com média dentro desses valores.

Na Tabela 4.8. encontram-se descritos os parâmetros de validação para os compostos identificados nas amostras A e B com o método desenvolvido, estando representados o declive, a ordenada na origem (y_0), o coeficiente de determinação (R^2), o limite de deteção (LOD), o limite de quantificação (LOQ), RE, reprodutibilidade e repetibilidade. No Anexo M encontram-se os parâmetros de validação para todos os compostos, em µg/L e µg/kg.

Tabela 4.8. Parâmetros de validação dos compostos identificados com o método desenvolvido.

Composto	Parâmetros de validação							
	Declive	y_0	R^2	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	RE (%)	Repet. (%)	Reprod. (%)
α-Endossulfão	5302	-461181	0,9997	23	77	81,6	3,56	14,0
p,p'-DDE	6699	-111646	0,9991	48	160	72,1	4,13	5,19
Dieldrina	7448	-379795	0,9973	67	223	73,7	5,65	6,00
PCB 118	3149	-88152	0,9997	23	78	84,7	2,53	12,7
BDE 28	6671	-244978	0,9998	21	70	72,9	5,92	6,78
Cipermetrina	3997	210181	0,9997	22	75	69,6	3,81	10,9
Deltametrina	4482	605163	0,9999	16	53	68,0	4,44	14,8
BDE 183	7465	-43002	1,0000	8	27	49,7	3,02	20,0

4.2.5. Análise de POP e PIR em lamas por GC-ECD

Após desenvolvimento e validação do método, as amostras A e B foram analisadas com o intuito de verificar havia presença, ou não, de algum contaminante orgânico. Na Tabela 4.9. encontram-se representados os compostos identificados e quantificados nas amostras A e B, usando o método desenvolvido e a sua concentração em µg/kg de amostra seca.

Tabela 4.9. Compostos identificados com o método desenvolvido nas amostras A e B, C em µg/kg e SD.

Amostra	Composto	C (µg/kg)	SD (µg/kg)	Obs
A	α-Endossulfão	110	7	>LOQ
	p,p'-DDE	46	6	<LOD
	PCB 118	263	49	>LOQ
	BDE 28	148	31	>LOQ
	Cipermetrina	89	12	>LOQ
	Deltametrina	275	60	>LOQ
	BDE 183	36	2	>LOQ
B	α-Endossulfão	170	5	>LOQ
	p,p'-DDE	55	6	LOD-LOQ
	Dieldrina	100	2	LOD-LOQ
	BDE 28	84	2	>LOQ

A título de exemplo, na Figura 4.15. estão representados os picos do α-endossulfão nas amostras A (4.15.a) e B (4.15.b), em comparação com o padrão de 523 µg/kg na matriz (a rosa).

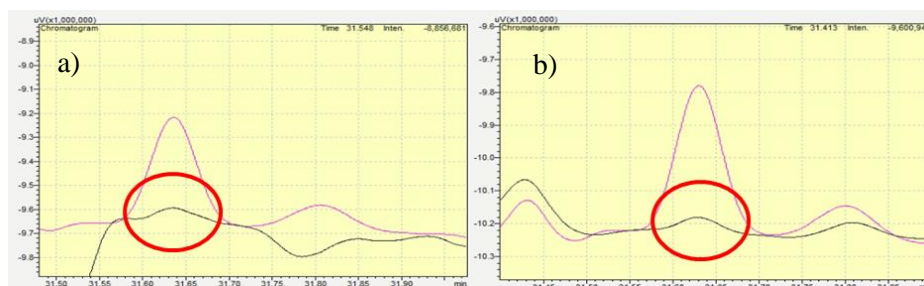


Figura 4.15. Picos do α -endossulfão na a) amostra A; b) amostra B. A linha rosa representa o perfil cromatográfico do padrão de 523 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (50 $\mu\text{g}/\text{L}$) em matriz.

Através dos resultados obtidos representados na Tabela 4.9. é possível concluir que o método desenvolvido de extração QuEChERS e análise em GC-ECD foi aplicado com sucesso, tendo permitido identificar e quantificar compostos pertencentes aos quatro grupos analisados (OCP, PCB, PBDE e PIR) em duas amostras de lamas de depuração.

Em ambas as amostras foi possível quantificar o α -endossulfão, com $110 \pm 7 \mu\text{g}/\text{kg}$ (amostra A) e $170 \pm 5 \mu\text{g}/\text{kg}$ (amostra B), e o BDE 28, com $148 \pm 31 \mu\text{g}/\text{kg}$ (amostra A) e 84 ± 2 (amostra B). Quantificou-se também, na amostra A, o PCB 118 com $263 \pm 49 \mu\text{g}/\text{kg}$, cipermetrina com $89 \pm 12 \mu\text{g}/\text{kg}$, deltametrina com $275 \pm 60 \mu\text{g}/\text{kg}$ e BDE 183 com $36 \pm 2 \mu\text{g}/\text{kg}$. Os compostos quantificados possuem RE superiores a 70 %, com exceção da deltametrina que se encontra muito próxima, com 68,0 %. O p,p'-DDE foi encontrado na amostra A com concentração $<\text{LOD}$, e na amostra B foram detetados o p,p'-DDE e a dieldrina (entre LOD-LOQ).

Relativamente aos valores limite de concentração de compostos orgânicos nas lamas destinadas à agricultura, o DL 276/2009, de 2 de outubro de 2009, prevê limites de PCB de 800 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de matéria seca, estando o valor de $263 \pm 49 \mu\text{g}/\text{kg}$ obtido para o PCB 118 na amostra A abaixo desse limite.

Um estudo por Katsoyannis & Samara, 2004, em que foram determinadas as concentrações de PCB, por GC-MS, em lamas de depuração de 20 ETAR na Grécia, obteve valores na gama de 180-765 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de amostra seca com uma média de 550 $\mu\text{g}/\text{kg}$. O valor obtido neste trabalho para o PCB 118 quantificado na Amostra A ($263 \pm 49 \mu\text{g}/\text{kg}$) enquadra-se nessa ordem de grandeza e situa-se dentro dessa gama.

O mesmo estudo detetou uma concentração de p,p'-DDE nas mesmas amostras com valores $<\text{LOD}$ -96 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de amostra seca e média de 27 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Katsoyannis & Samara, 2004). Apesar da concentração do p,p'-DDE identificado nas amostras A e B estar abaixo do LOD, os seus valores obtidos (46 e 55 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectivamente) encontram-se na mesma ordem de grandeza do estudo.

Na Alemanha, um estudo de (Knoth, Mann, Meyer, & Nebhuth, 2007) determinou a presença de $\sum 8\text{PBDE}$ em lamas de 19 ETAR, tendo obtido concentrações entre 142-2491 $\mu\text{g}/\text{kg}$, e uma média de 555 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de amostra seca. A concentração obtida para o BDE 28 na Amostra A, o único PBDE quantificado, de $148 \pm 31 \mu\text{g}/\text{kg}$ encontra-se na mesma ordem de grandeza e dentro dessa gama de valores obtida.

Relativamente aos PIR, (Teerlink, 2014) reportou uma concentração de cipermetrina média de 110 $\mu\text{g}/\text{kg}$ em biossólidos de ETAR na Califórnia, chegando a um valor máximo de 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$. A

concentração de cipermetrina quantificada na Amostra A encontra-se na mesma ordem de grandeza, com um valor de $89 \pm 12 \mu\text{g}/\text{kg}$ de amostra seca.

Em conclusão, o método desenvolvido provou-se relativamente eficiente na análise em simultâneo de contaminantes orgânicos dos grupos dos OCP, PCB, PBDE e PIR por GC-ECD, após extração QuEChERS, tendo em conta a complexidade da amostra. Os ME e RE não foram os ideais para todos os compostos estudados, sendo que o método carece de algumas melhorias. Porém conseguiu apresentar de uma forma global resultados bastantes satisfatórios.

Os resultados obtidos estão em coerência com outras análises dos mesmos grupos de compostos em lamas, internacionalmente. Foi possível quantificar o PCB 118 na amostra A, sendo verificado que se encontra abaixo do limite legislado para lamas para uso agrícola. Quanto aos outros compostos orgânicos detetados e quantificados não existe legislação que permita a sua avaliação. Deste modo, o método desenvolvido pode ser aplicado no sentido de ser realizada a monitorização de contaminantes orgânicos em lamas de ETAR, com possível destino a aplicação agrícola.

4.2.6. Análise de PAH nas amostras de lamas por LC-PDA-FLD

Na análise de PAH, o método foi devidamente validado e as amostras foram analisadas com o método desenvolvido, de forma semelhante ao efetuado para os POP e PIR.

Na Figura 4.16. estão representados graficamente os valores de RE obtidos para os PAH analisados em LC-PDA-FLD.

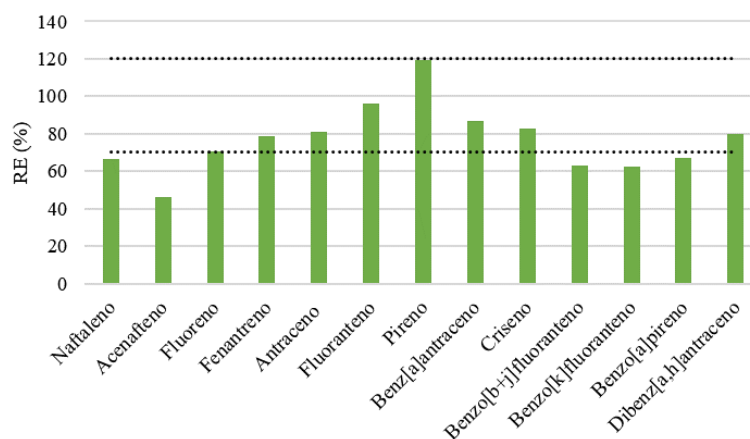


Figura 4.16. Gráfico dos resultados de RE dos PAH analisados em LC-PDA-FLD.

Foi alcançada uma RE superior a 70% em 8 dos 13 compostos analisados, sendo que o acenafteno foi o único com recuperação inferior a 60% (46,3%). Os compostos analisados possuem uma RE média de 77,0%, estando, globalmente, dentro da zona ótima, o que demonstra que o método desenvolvido é adequado aos compostos em questão.

Na Tabela 4.10. estão representados os compostos quantificados nas amostras A e B, por LC-PDA-FLD, e os respetivos parâmetros de validação.

Tabela 4.10. Compostos identificados nas amostras A e B por LC-PDA-FLD e parâmetros de validação.

Composto	Parâmetros de validação						C (µg/g)			
	Declive	y0	R ²	LOD (µg/g)	LOQ (µg/g)	RE (%)	Amostra A	Obs	Amostra B	Obs
Naftaleno	34338	-15694	1,0000	0,021	0,069	66,5	0,291	>LOQ	*ND	
Acenafteno	64730	46844	0,9999	0,024	0,081	46,3	ND		0,199	>LOQ
Fluoreno	782912	226667	0,9987	0,009	0,031	70,7	0,030	LOD-LOQ	ND	
Fenantreno	211674	-5103	0,9998	0,004	0,015	78,5	0,110	>LOQ	0,066	>LOQ
Antraceno	128740	-11283	0,9999	0,004	0,013	81,3	0,012	LOD-LOQ	0,053	>LOQ
Fluoranteno	59780	-6045	0,9999	0,006	0,020	95,9	0,070	>LOQ	0,074	>LOQ
Pireno	68032	-3717	0,9998	0,004	0,014	119,1	0,075	>LOQ	0,052	>LOQ
Benz[a]antraceno	155343	-13881	0,9999	0,003	0,011	86,9	0,008	LOD-LOQ	0,004	LOD-LOQ
Criseno	27879	-2556	0,9987	0,011	0,037	83,0	ND		ND	
Benzo[b+j]fluoranteno	120797	23402	0,9996	0,026	0,086	62,8	0,046	LOD-LOQ	0,064	LOD-LOQ
Benzo[k]fluoranteno	290602	-13040	0,9999	0,003	0,009	62,4	0,018	>LOQ	0,014	>LOQ
Benzo[a]pireno	604898	77205	0,9988	0,011	0,036	67,2	0,016	LOD-LOQ	0,010	<LOD
Dibenz[a,h]antraceno	3428	1223	0,9974	0,032	0,105	80,0	0,408	>LOQ	0,316	>LOQ
ΣPAH (µg/g)							1,086			0,851

*Não detetado

Através dos resultados obtidos representados na Tabela 4.10., conclui-se que o método de extração QuEChERS e análise subsequente em LC-PFA-FLD para quantificação de 13 PAH foi bem-sucedido, sendo que foi possível identificar e quantificar 6 na amostra A, e 7 na amostra B (>LOQ).

Em ambas as amostras, foram detetados o benz[a]antraceno, classificado como um possível carcinogénico (Soni, 2005), os benzo[b+j]fluorantenos e o benzo[a]pireno (<LOD na amostra B), um conhecido carcinogénico (EPA, 2017). O criseno foi o único PAH não detetado em nenhuma das amostras. Em soma, foram quantificados e detetados um total de 1,086 µg/g de PAH na amostra A, e 0,851 µg/g na amostra B.

Relativamente aos valores limite de concentração de compostos orgânicos nas lamas destinadas à agricultura, o DL 276/2009, de 2 de outubro prevê limites de PAH de 6 µg/g de matéria seca, estando os valores de concentração de PAH obtidos para as amostras A e B abaixo desse valor.

Em Espanha, (Sánchez-Brunete, Miguel, & Tadeo, 2007) determinaram a concentração de 27 PAH em lamas de ETAR (19 instalações distintas) por GC-MS. As concentrações totais detetadas tiveram valores na gama de 0,390-6,390 µg/g de amostra seca. Em Itália, foram encontrados valores de Σ9PAH entre 0,011-3,917 µg/g de matéria seca (452 amostras) por (Suciu, Lamastra, & Trevisan, 2015). O valor de ΣPAH obtido para as amostras A e B encontra-se dentro da gama desses valores.

Em conclusão, o método desenvolvido provou-se eficaz na análise de 13 PAH por LC-PDA-FLD em lamas de ETAR, após extração QuEChERS. Foi possível, através dos valores de Σ11PAH na amostra A e Σ10PAH na amostra B, verificar que se encontram abaixo do limite legislado para lamas para uso agrícola. Assim, é possível fazer a sua aplicação no sentido da monitorização de PAH em lamas de depuração, com possível destino a aplicação agrícola.

5. CONCLUSÃO

Foi desenvolvido um método de extração QuEChERS para análise de 4 OCP, 5 PCB, 7 PBDE e 5 PIR por GC-ECD, e de 13 PAH por LC-PDA-FL, em duas amostras de lamas de ETAR portuguesas distintas (A e B). As amostras de lamas foram também caracterizadas físico-quimicamente de acordo com a legislação ambiental portuguesa segundo os critérios aplicados a lamas destinadas a uso agrícola (DL 276/2009, de 2 de outubro).

Com o método analítico desenvolvido, foi possível quantificar, na amostra A, α -endossulfão ($110 \pm 7 \mu\text{g/kg}$), PCB 118 ($263 \pm 49 \mu\text{g/kg}$), BDE 28 ($148 \pm 31 \mu\text{g/kg}$), cipermetrina ($89 \pm 12 \mu\text{g/kg}$), deltametrina ($275 \pm 60 \mu\text{g/kg}$) e BDE 183 ($36 \pm 2 \mu\text{g/kg}$). Na amostra B, foi quantificado o α -endossulfão ($170 \pm 5 \mu\text{g/kg}$) e o BDE 28 ($84 \pm 2 \mu\text{g/kg}$). Foram detetados o p,p'-DDE e dieldrina na amostra B (entre LOD-LOQ), e encontrado o p,p'-DDE na amostra A (<LOD). Concluiu-se que a otimização da metodologia, nomeadamente na etapa de limpeza dSPE da matriz, foi determinante para esta matriz complexa e heterogénea uma vez que foi possível melhorar a eficiência da extração após vários estudos de otimização.

Relativamente à análise de PAH de LC-PDA-FLD, o método desenvolvido permitiu analisar simultaneamente 13 diferentes PAH, tendo encontrado sucesso em identificar todos com a exceção do criseno, e quantificar 6 na amostra A e 7 na amostra B. Em soma, foram quantificados e detetados um total de $1,086 \mu\text{g/g}$ de PAH na amostra A, e $0,851 \mu\text{g/g}$ na amostra B.

Os métodos de análise empregues provaram-se relativamente eficientes, tendo em conta a complexidade da matriz, na análise em simultâneo (multiresíduo) de contaminantes orgânicos dos grupos dos OCP, PCB, PBDE e PIR por GC-ECD, e PAH por LC-PDA-FL, e os resultados são coerentes com outras análises aos mesmos grupos de compostos em lamas reportadas na bibliografia. Deste modo, os métodos podem ser aplicados na monitorização de contaminantes orgânicos em lamas de ETAR, com possível destino a aplicação agrícola.

O PCB 118 quantificado na amostra A e os ΣPAH quantificados nas amostras A e B encontram-se abaixo dos valores limites previstos de $800 \mu\text{g/kg}$ e $6 \mu\text{g/g}$, respetivamente. Quanto aos metais pesados, o Zn, Cu, Cr e Ni encontram-se também abaixo dos valores limite legislados (2500 mg/kg , 1000 mg/kg , 1000 mg/kg e 300 mg/kg) para ambas as amostras, tendo valores de, respetivamente: Amostra A - 814 mg/kg , 270 mg/kg , 217 mg/kg e 50 mg/kg ; Amostra B - 436 mg/kg , 320 mg/kg , 29 mg/kg e 13 mg/kg . Deste modo, conclui-se que de acordo com esses parâmetros, as amostras analisadas são adequadas para uso em solos agrícolas. No entanto, apesar de os requisitos da legislação estarem cumpridos, as lamas em estudo ainda assim apresentavam na sua composição outros contaminantes orgânicos não legislados.

Em conclusão, os resultados obtidos tanto para os POP, PIR e PAH, demonstraram a sua presença em lamas de ETAR portuguesas, e que a contínua monitorização destes contaminantes é de extrema importância. Alguns dos poluentes identificados, como os OCP, PBDE e PIR, não são contemplados no DL, enquanto os PCB, PAH e metais pesados, mesmo estando abaixo dos limites, representam um risco de exposição crónica a que os solos agrícolas estão sujeitos. Deste modo, conclui-se que é determinante o contínuo desenvolvimento e atualização de metodologias no sentido da sua identificação e quantificação de múltiplos compostos. É imperativo a realização de estudos de monitorização dos compostos legislados e outros contaminantes para demonstrar e justificar a necessidade de atualizar a legislação em vigor. Como perspetivas futuras, poder-se-á aplicar a metodologia a outros compostos orgânicos como poluentes emergentes e aditivos de plástico, bem como o desenvolvimento de metodologias para análise de microplásticos em lamas de ETAR.

6. REFERÊNCIAS

- Adeniji, A. O., Okoh, O. O., & Okoh, A. I. (2017). Analytical Methods for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Global Trend of Distribution in Water and Sediment: A Review. *Recent Insights in Petroleum Science and Engineering*.
- Alharbi, O. M., Basheer, A. A., Khattab, R. A., & Ali, I. (2018). Health and environmental effects of persistent organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids*(263), pp. 442-453.
- Balasubramanian, S., & Tyagi, R. (2017). Value-added bio-products from sewage. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering- Solid Waste Management*, pp. 27-42.
- CEN. (2002). EN 12457-4: Chacaracterization of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 4.
- Chen, Y., Jiang, S., Yuan, H., Zhou, Q., & Gu, G. (2007). Hydrolysis and acidification ofwaste activated sludge at different pHs. *Water Res.*, 41(3), 683-689.
- Clarke, B. O., & Porter, N. A. (2010). Persistent Organic Pollutants in Sewage Sludge: Levels, Sources, and Trends. *Contaminants of Emerging Concern in the Environment: Ecological and Human Health Considerations*.
- Comissão Eupéia. (2008). Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land; final report; Part II: report on options and impacts, EV.G.4/ETU/2008/0076r. Bruxelas.
- Correia-Sá, Fernandes, V., Carvalho, M., C., C., Domingues, V., & Delerue-Matos, C. (2012). Optimization of QuEChERS method for the analysis of organochlorine pesticides in soils with diverse organic matter. *J. Sep. Sci*(35), p. 15.
- Decreto-Lei n.º 276/2009, de 2 de outubro. (s.d.). Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. *Diário da República: 1.ª série, N.º 192*.
- Diana, R., Teixeira, I., Oliveira, M., Delerue-Matos, C., & Fernandes, V. C. (26-30 de julho de 2021). Development and optimization of QuEChERS Method for the Analysis of Organic Pollutants in Sewage Sludge. *57th North American Chemical Residue Workshop*.
- Dorosh, O., Fernandes, V. C., Moreira, M. M., & Delerue-Matos, C. (outubro de 2021). Occurrence of pesticides and environmental contaminants in vineyards: Case study of Portuguese grapevine canes. *Science of The Total Environment*, 791, p. 1483975.
- Edo, C., González-Pleiter, M., Leganés, F., Fernández-Piñas, F., & Rosal, R. (2020). Fate of microplastics in wastewater treatment plants and their environmental dispersion with effluent and sludge. *Environmental Pollution*, 259.
- EPA. (1996). Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils.
- EPA. (2004). Method 9045D: Soil and Waste pH.
- EPA. (2017). *Toxicological Review of Benzo[a]pyrene*.
- Fernandes, V. C., Domingues, V. F., Mateus, N., & Delerue-Matos, C. (2012). Multiresidue pesticides analysis in soils using modified QuEChERS with disposable pipette extraction and dispersive solid-phase extraction. *Journal of Separation Science*, 2(36), pp. 376-382.
- Frison, N., Katsou, E., Malamis, S., Oehmen, A., & Fatone, F. (2015). Development of a novel process integrating the treatment of sludge reject water and the production of polyhydroxyalkanoates. *Sci. Technol.*(49), pp. 10877-10885.
- Gherghel, A., Teodosiu, C., & De Gisi, S. (2019). A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy. *Journal of Cleaner Production*(228), 244-263.
- Hermabessiere, L., Dehaut, A., Paul-Po, I., Lacroix, C., Jezequel, R., Soudant, P., & Duflos, G. (2017). Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: a review. *Chemosphere*.

- Herrero, P., Borrull, F., Pocurull, E., & Marcé, R. M. (2015). A quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction method followed by liquid chromatography-(Orbitrap) high resolution mass spectrometry to determine benzotriazole, benzothiazole and benzenesulfonamide derivatives in sewage sludge. *Journal of Chromatography A*, 1339, pp. 34-41.
- IPCS. (1993). Environmental Health Criteria 140: Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls. (140).
- Jayaeaj, R., Megha, P., & Sreedev, P. (2017). Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. *Interdiscip Toxicol.*(9), pp. 90–100.
- Jones, J. (2001). *Laboratory Guide for Conducting Soil Tests and Plant Analysis*. Boca Raton, Florida, Estados Unidos da América: CRC Press.
- Katsoyiannis, A., & Samara, C. (2004). *Water Res.*, 11(38), p. 2685.
- Kelessidis, A., & Stasinakis, A. (2012). Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste Management*, 32, 1186-1195.
- Knoth, W., Mann, W., Meyer, R., & Nebhuth, J. (2007). *Chemosphere*, 9(67), pp. 1831-1837.
- Kumar, R., & Pal, P. (2013). Turning hazardous waste into value-added products: production and characterization of struvite from ammoniacal waste with new approaches. *J. Clean. Prod.*(43), pp. 49-70.
- Lau, C., Butenhoff, J. L., & Rogers, J. M. (2004). *Toxicol. Appl. Pharmacol.* (198), pp. 231-241.
- Lin, Q., Cheng, H., & Chen, G. (2012). Preparation and characterization of carbonaceous adsorbents from sewage sludge using a pilot-scale microwave heating equipment. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*(93), pp. 113-119.
- Liu, J.-y., & Sun, S.-y. (2013). Total concentrations and different fractions of heavy metals in sewage sludge from Guangzhou, China. *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, 23, 2397-2407.
- Lozowicka, B., Rutkowska, E., & Jankowska, M. (2017). Influence of QuEChERS modifications on recovery and matrix effect during the multi-residue pesticide analysis in soil by GC/MS/MS and GC/ECD/NPD. *Environ Sci Pollut Res*.
- Majumder, S., Poornesh, M.B., R., & Mustafa, R. (2019). A Review on Working, Treatment and Performance Evaluation of Sewage Treatment Plant. *Shobhan Majumder Journal of Engineering Research and Application*, 9(3), 41-49.
- McDonald, T. A. (2002). *Chemosphere*. (46), pp. 745-755.
- NEMI. (1997). Standard Methods: 4500-N(Org) C: Organic Nitrogen/Semi-Micro-Kjeldahl .
- Oliveira, M., Slezakova, K., Delerue-Matos, C., Pereira, M. C., & Morais, S. (setembro de 2015). Polycyclic aromatic hydrocarbons: levels and phase distributions in preschool microenvironment. *Indoor Air*, 25, pp. 557-568.
- Oliveira, M., Slezakova, K., Delerue-Matos, C., Pereira, M. C., & Morais, S. (2015). Polycyclic aromatic hydrocarbons: levels and phase distributions in preschool microenvironment. *Indoor Air*.
- Pedra, F., & Castel-Branco, M. I. (2018). Caracterização de lamas de depuração utilizadas na valorização agrícola em Portugal. *Revista Recursos Hídricos*, 39(2), pp. 39-48.
- Ponce-Robles, L., Rivas, G., Esteban, B., Oller, I., Malato, S., & Aguera, A. (2017). Determination of pesticides in sewage sludge from an agro-food industry using QuEChERS extraction followed by analysis with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Bioannual Chem*.
- Ramos, S., Homem, V., & Santos, L. (2019). Development and optimization of a QuEChERS-GC-MS/MS methodology to analyse ultraviolet-filters and synthetic musks in sewage sludge. *Science of the Total Environment*(651), pp. 2606-2614.
- Rede, D., Teixeira, I., Oliveira, M., Delerue-Matos, C., & Fernandes, V. C. (11-14 de maio de 2021). Monitoring of emerging pollutants in sewage sludge. *Conferência Internacional sobre Gestão e Reabilitação de Áreas Contaminadas (CIGRAC)*.
- Saillenfait, A.-M., Ndiaye, D., & Sabaté, J.-P. (2015). Pyrethroids :Exposure and health effects – An update. *Internationa lJournal of Hygiene and Environmental Health*.

- Sánchez-Brunete, C., Miguel, E., & Tadeo, J. L. (2007). Analysis of 27 polycyclic aromatic hydrocarbons by matrix solid-phase dispersion and isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry in sewage sludge from the Spanish area of Madrid. *Journal of Chromatography A*(1148), pp. 219-227.
- Soni, M. G. (2005). Benz[a]anthracene. *Encyclopedia of Toxicology (Second Edition)*. Stockholm Convention. (2019). *Stockholm Convention*. Obtido de What are POPs?: <http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>
- Suciu, N. A., Lamastra, L., & Trevisan, M. (2015). PAHs content of sewage sludge in Europe and its use as soil fertilizer. *Waste Management*.
- Tchobanoglous, G., Burton, F., & Stensel, H. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment And Reuse*. New York: McGraw-Hill, Inc.
- Teerlink, J. (2014). *Pyrethroids in Wastewater: Review of Potential Sources, Occurrence, and Fate*. Surface Water Protection Program, Department of Pesticide Regulation, Sacramento, California
- Teixeira, I., Rede, D., Delerue-Matos, C., & Fernandes, V. C. (5-7 de maio de 2021). Physico-chemical Characteristics of Sewage Sludge Produced in Portuguese Wastewater Treatment Plants. *14º Encontro de Jovens Investigadores da U.PORTO*.
- Tyagi, V. K., & Lo, S.-L. (2013). Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, 708-728.
- Xiao, K., Chen, Y., Jiang, X., Seow, W., He, C., Yin, Y., & Zhou, Y. (2017). Comparison of different treatment methods for protein solubilisation from waste activated sludge. *Water Res.* (122), pp. 492-502.

ANEXOS

Anexo A. Dados para preparação dos padrões de metais e nutrientes para absorção atômica

Na Tabela A.1. encontram-se os dados de Cf de cada reagente, o Vi e a Ci das soluções mãe, bem como o Vf para os padrões de Ca.

Tabela A.1. Dados para preparação dos padrões de Ca.

Padrão	Vf (mL)	HNO ₃			La(NO ₃) ₃			Ca		
		Cf (%)	Ci (%)	Vi (μL)	Cf (%)	Ci (%)	Vi (μL)	Cf (mg/L)	Ci (mg/L)	Vi (μL)
P0	50	0,5	65	385	1	40	1250	0	0	0
P1	15	0,5	65	115	1	40	375	0,5	10	750
P2	15	0,5	65	115	1	40	375	1	100	150
P3	15	0,5	65	115	1	40	375	2	100	300
P4	15	0,5	65	115	1	40	375	4	100	600
P5	15	0,5	65	115	1	40	375	5	100	750
P6	15	0,5	65	115	1	40	375	6	100	900
P7	10	0,5	65	77	1	40	250	8	100	800
P8	10	0,5	65	77	1	40	250	10	100	1000

Na Tabela A.2. encontram-se os dados de Cf de cada reagente, o Vi e a Ci das soluções mãe, bem como o Vf para os padrões de Na, K e Mg.

Tabela A.2. Dados para preparação dos padrões de Na, K e Mg.

Padrão	Vf (mL)	HNO ₃			CsCl			Na, K			Mg		
		Cf (%)	Ci (%)	Vi (μL)	Cf (%)	Ci (%)	Vi (μL)	Cf (mg/L)	Ci (mg/L)	Vi (μL)	Cf (mg/L)	Ci (mg/L)	Vi (μL)
P0	50	0,5	65	385	0,1	40	125	0	0	0	0	0	0
P1	15	0,5	65	115	0,1	40	38	0,1	10	150	0,1	10	150
P2	15	0,5	65	115	0,1	40	38	0,3	100	45	0,2	100	30
P3	15	0,5	65	115	0,1	40	38	0,5	100	75	0,3	100	45
P4	15	0,5	65	115	0,1	40	38	0,7	100	105	0,5	100	75
P5	15	0,5	65	115	0,1	40	38	0,9	100	135	0,6	100	90
P6	15	0,5	65	115	0,1	40	38	1,1	100	165	0,7	100	105
P7	15	0,5	65	115	0,1	40	38	1,3	100	195	0,8	100	120
P8	10	0,5	65	77	0,1	40	25	1,5	100	150	1	100	100
P9	10	0,5	65	77	0,1	40	25	1,7	100	170	1,2	100	120
P10	10	0,5	65	77	0,1	40	25	2	100	200	1,4	100	140

Na Tabela A.3. encontram-se os dados de Cf de cada reagente, o Vi e a Ci das soluções mãe, bem como o Vf para os padrões de Cu, Cr e Ni.

Tabela A.3. Dados para preparação dos padrões de Cu, Cr e Ni.

Padrão	Vf (mL)	HNO ₃			CsCl			Cu, Cr			Ni		
		Cf (%)	Ci (%)	Vi (μL)	Cf (%)	Ci (%)	Vi (μL)	Cf (mg/L)	Ci (mg/L)	Vi (μL)	Cf (mg/L)	Ci (mg/L)	Vi (μL)
P0	50	0,5	65	385	0,1	10	500	0	0	0	0	0	0
P1	15	0,5	65	115	0,1	10	150	0,15	3	750	0,25	5	750
P2	10	0,5	65	77	0,1	10	100	0,3	3	1000	0,5	5	1000
P3	20	0,5	65	154	0,1	10	200	0,6	100	120	1	100	200
P4	15	0,5	65	115	0,1	10	150	0,9	100	135	1,5	100	225
P5	15	0,5	65	115	0,1	10	150	1,2	100	180	2	100	300
P6	15	0,5	65	115	0,1	10	150	2	100	300	3	100	450
P7	15	0,5	65	115	0,1	10	150	2,5	100	375	4	100	600
P8	15	0,5	65	115	0,1	10	150	3	100	450	5	100	750

Anexo B. Dados para preparação das soluções para identificação de POP e piretróides em GC-ECD

Na Tabela B.1. encontram-se os dados de Cf de cada composto, o Vi e a Ci das soluções mãe, bem como o Vf para as soluções em n-hexano para identificação de POP em GC-ECD.

Tabela B.1. Dados da preparação das soluções para identificação de POP em GC-ECD.

Grupo	Composto	Vf (mL)	Cf (μg/L)	Ci (μg/L)	Vi (μL)
1	α-Endossulfão	1	100	2500	40
	BDE 28			3000	33
	BDE 99			2500	40
2	PCB 28	1	100	2000	50
	p,p'-DDE			2500	40
	p,p'-DDD			2500	40
	PCB 180			2000	50
	BDE 153			3000	33
3	Dieldrina	1	100	2500	40
	BDE 47			3000	33
	BDE 154			3000	33
4	PCB 118	1	100	2000	50
	PCB 153			2000	50
	BDE 100			2500	40
	BDE 183			3000	33
5	o-HCH	1	100	2500	40

Na Tabela B.2. encontram-se os dados de Cf de cada composto, o Vi e a Ci das soluções mãe, bem como o Vf para as soluções intermédias de piretróides, em ACN.

Tabela B.2. Dados da preparação das soluções intermédias de piretróides.

Solução	Vf (mL)	Cf (μg/L)	Ci (μg/L)	Vi (μL)
Bifentrina	5	2000	73000	137
Deltametrina	5	2000	223000	45
Cialotrina	10	2000	284000	70
Cipermetrina	10	2000	155000	129
Fenvalerato	10	2000	150000	133

Na Tabela B.3. encontram-se os dados de Cf de cada composto, o Vi e a Ci das soluções mãe, bem como o Vf para as soluções em ACN para identificação piretróides em GC-ECD.

Tabela B.3. Dados da preparação das soluções para identificação de POP em GC-ECD.

Grupo	Composto	Vf (mL)	Cf (µg/L)	Ci (µg/L)	Vi (µL)
1	Bifentrina Deltametrina	1	100	2000	50
2	Cialotrina Cipermetrina	1	100	2000	50
3	Fnvalerato	1	100	2000	50

Anexo C. Dados da preparação da solução para otimização da separação de POP em GC-ECD

Na Tabela C.1. encontram-se os dados da preparação da solução, em n-hexano, para otimização da separação de POP em GC-ECD.

Tabela C.1. Dados da preparação da solução para otimização da separação de POP.

Composto	Vf (mL)	Cf (µg/L)	Ci (µg/L)	Vi (µL)
PCB 28	1	100	2000	50
o-HCH	1	100	2500	40
PCB 118	1	100	2000	50
BDE 28	1	100	2500	40
p,p'-DDD	1	100	2500	40
PCB 153	1	100	2000	50
BDE 183	1	100	3000	33

Anexo D. Dados de preparação para a otimização da limpeza na extração QuEChERS

Na Tabela D.1. encontram-se descritos as massas de amostra A e B, utilizadas para extração QuEChERS, para testar limpezas.

Tabela D.1. Massa das amostras A e B para extração QuEChERS para testagem de limpezas.

Amostra	m (g)
A1	5,044
A2	4,963
B1	5,071
B2	5,010

Na Tabela D.2. encontram-se descritas a massa de amostra composta com as lamas A e B, utilizadas para a extração QuEChERS de amostra simples e de PreSp, para a otimização da RE e ME, com as limpezas 1-4.

Tabela D.2. Massa de amostra composta para otimização da RE e ME, com as limpezas

Extração	m (g)	
	Amostra A	Amostra B
Amostra	1,978	3,066
PreSp12	2,069	3,113
PreSp34	2,081	3,007

Na Tabela D.3. encontram-se descritos os dados de preparação das soluções mãe de piretróides em ACN.

Tabela D.3. Dados de preparação das soluções mãe de piretróides.

Solução	m (mg)	V (mL)	C (µg/L)
Bifentrina	1,71	8	213750
Cialotrina	1,16	8	145000
Cipermetrina	1,07	8	133750
Fenvalerato	1,31	8	163750
Deltametrina	1,27	8	158750

Na Tabela D.4. encontram-se descritos os dados de preparação da solução intermédia de piretróides em ACN.

Tabela D.4. Dados de preparação da solução intermédia de piretróides.

Composto	Vf (mL)	Cf (µg/L)	Ci (µg/L)	Vi (µL)
Bifentrina			213750	47
Cialotrina			145000	69
Cipermetrina	5	2000	133750	75
Fenvalerato			163750	61
Deltametrina			158750	63

Na Tabela D.5. encontram-se descritos os dados de preparação da solução de piretróides em ACN, para contaminação do extrato de amostra em PreSp e PosSp e para o padrão.

Tabela D.5. Dados de preparação da solução de piretróides para a otimização da limpeza.

Composto	Vf (mL)	Cf (µg/L)	Ci (µg/L)	Vi (µL)
Bifentrina			2000	375
Cialotrina			2000	375
Cipermetrina	5	150	2000	375
Fenvalerato			2000	375
Deltametrina			2000	375

Na Tabela D.6. encontram-se descritos os dados de preparação dos ensaios de PreSp para otimização.

Tabela D.6. Dados de preparação dos ensaios de PreSp.

Solução	Vf (mL)	Cf (µg/L)	Ci (µg/L)	Vi (µL)
POP	10	20	150	1333
Piretróides	10	20	150	1333

Na Tabela D.7. encontram-se descritos os dados de preparação dos ensaios de PosSp e dos padrões para otimização.

Tabela D.7. Dados de preparação dos ensaios de PosSp e padrões.

Solução	Vf (mL)	Cf (µg/L)	Ci (µg/L)	Vi (µL)
POP	150	20	150	20
Piretróides	150	20	150	20

Anexo E. Dados de preparação para análise de POP e piretróides em GC-ECD

Na Tabela E.1. encontram-se representados as massas de amostra para o segundo ensaio de PreSp a 20 µg/L e do ensaio a 50 µg/L, e dos extratos das amostras A e B.

Tabela E.1. Massas de amostra para os ensaios de PreSp a 20 e 50 µg/L e dos extratos das amostras A e B.

Extração	m (g)	
	Amostra A	Amostra B
PreSp20	2,040	3,013
PreSp50	2,075	3,067
Amostra	2,042	2.998
Amostra A	5,030	-----
Amostra B	-----	5,019

Na Tabela E.2. encontram-se descritos os dados de preparação para os ensaios de PreSp a 20 e 50 µg/L.

Tabela E.2. Dados de preparação para os ensaios de PreSp a 20 e 50 µg/L.

Solução	Vf (mL)	Cf (µg/L)	Ci (µg/L)	Vi (µL)
POP	10	20	150	1333
Piretróides	10	20	150	1333
POP	10	50	150	3333
Piretróides	10	50	150	3333

Na Tabela E.3. encontram-se descritos os dados de preparação para os ensaios de PosSp e padrões a 20 e 50 µg/L.

Tabela E.3. Dados de preparação para os ensaios de PosSp e padrões a 20 e 50 µg/L.

Solução	Vf (mL)	Cf (µg/L)	Ci (µg/L)	Vi (µL)
POP	150	20	150	20
Piretróides	150	20	150	20
POP	150	50	150	50
Piretróides	150	50	150	50

Na Tabela E.4. encontram-se descritos os dados de preparação de uma solução intermédia de piretróides, em ACN a 300 µg/L, usada para a preparação das soluções para a curva de calibração em n-hexano.

Tabela E.4. Dados de preparação de uma solução intermédia de piretróides.

Composto	Vf (mL)	Cf (µg/L)	Ci (µg/L)	Vi (µL)
Bifentrina	1	300	2000	150
Deltametrina			2000	150
Cialotrina			2000	150
Cipermetrina			2000	150
Fenvalerato			2000	150

Na Tabela E.5. encontram-se descritos os dados de preparação das soluções para a curva de calibração em n-hexano.

Tabela E.5. Dados de preparação das soluções para a curva de calibração em n-hexano.

Padrão	Vf (µL)	POP			Piretróides		
		Cf (µg/L)	Ci (µg/L)	Vi (µL)	Cf (µg/L)	Ci (µg/L)	Vi (µL)
P1	150	10	150	10	10	300	5
P2	150	20	150	20	20	300	10
P3	150	30	150	30	30	300	15
P4	150	40	150	40	40	300	20
P5	150	50	150	50	50	300	25
P6	150	60	150	60	60	300	30
P7	150	80	150	80	80	300	40
P8	150	100	150	100	100	300	50

Na Tabela E.6. encontram-se descritos os dados de preparação das soluções para a curva de calibração em matriz.

Tabela E.6. Dados de preparação das soluções para a curva de calibração em n-hexano.

Padrão	Vf (µL)	POP			Piretróides		
		Cf (µg/L)	Ci (µg/L)	Vi (µL)	Cf (µg/L)	Ci (µg/L)	Vi (µL)
P1	150	10	150	10	10	150	10
P2	150	20	150	20	20	150	20
P3	150	30	150	30	30	150	30
P4	150	40	150	40	40	150	40
P5	150	50	150	50	50	150	50
P6	150	60	150	60	60	150	60
P7	150	80	150	80	80	150	80
P8	150	100	150	100	100	150	100

Anexo F. Dados relativos à análise do pH, OM e DM

Na Tabela F.1. encontram-se representados os dados de m de amostra, V de água utilizado e valor obtido da leitura de pH para os vários ensaios, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela F.1. Dados relativos à análise do pH das amostras A e B.

Amostra	m (g)	V _{H2O} (mL)	pH			
			pH	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	19,804	40	8,45	8,42	0,05	0,6
A2	20,057		8,45			
A3	19,913		8,36			
B1	20,260	40	6,13	6,08	0,05	0,8
B2	20,038		6,06			
B3	19,793		6,04			

Na Tabela F.2. encontram-se representados os dados de m_c , m_{ah} e m_{c+as} para os vários ensaios realizados de determinação de DM para ambas as amostras, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela F.2. Dados relativos à análise da DM das amostras A e B.

Amostra	m_c (g)	m_{ah} (g)	m_{c+as} (g)					
			m 1	m 2	m 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	55,163	10,202	57,610	57,628	57,644	57,627	0,017	0,030
A2	54,772	9,900	57,148	57,172	57,183	57,168	0,018	0,031
A3	56,001	8,954	58,119	58,139	58,151	58,136	0,016	0,028
B1	54,238	10,016	55,863	55,868	55,872	55,868	0,005	0,008
B2	54,864	10,067	56,394	56,398	56,401	56,398	0,004	0,006
B3	56,559	9,998	58,051	58,056	58,059	58,055	0,004	0,007

Na Tabela F.3. encontram-se representados os dados de m_{as} e DM determinada para os vários ensaios realizados para ambas as amostras, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela F.3. Resultados obtidos de DM para as amostras A e B.

Amostra	m_{as} (g)	DM (%)			
		DM	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	2,464	24,16	24,07	0,19	0,79
A2	2,396	24,20			
A3	2,135	23,85			
B1	1,630	16,27	15,49	0,69	4,45
B2	1,534	15,23			
B3	1,496	14,97			

Na Tabela F.4. encontram-se representados os dados de m_c , m_{as} e m_{c+ai} para os vários ensaios realizados de determinação de OM para ambas as amostras, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela F.4. Dados relativos à análise da OM das amostras A e B.

Amostra	m_c (g)	m_{as} (g)	m_{c+ai} (g)					
			m 1	m 2	m 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	55,782	2,511	56,571	56,575	-----	56,573	0,003	0,005
A2	58,153	2,419	58,907	58,909	58,908	58,908	0,001	0,002
A3	54,603	2,157	55,272	55,274	55,276	55,274	0,002	0,004
B1	56,853	1,621	57,072	57,072	-----	57,072	0	0
B2	53,762	1,507	53,999	53,999	54,000	53,999	0,001	0,001
B3	77,744	1,462	77,970	77,972	77,973	77,972	0,002	0,002

Na Tabela F.5. encontram-se representados os dados de m_{as} e OM determinada para os vários ensaios realizados para ambas as amostras, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela F.5. Resultados obtidos de DM para as amostras A e B.

Amostra	m_{ai} (g)	OM (%)			
		OM	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	0,791	68,5	68,7	0,2	0,3
A2	0,755	68,8			
A3	0,671	68,9			
B1	0,219	86,5	85,1	1,2	1,5
B2	0,237	84,3			
B3	0,228	84,4			

Anexo G. Dados relativos à análise do N Kj e do P total

Na Tabela G.1. encontram-se os dados de m de amostra, DM, volumes de titulante, e C de N Kj obtida, para as amostras A e B, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela G.1. Dados da titulação para análise de N Kj e resultados obtidos, para as amostras A e B.

Amostra	m (g)	DM (g)	HCl			N Kj			
			Vi (mL)	Vf (mL)	ΔV (mL)	C (mg/g)	\bar{x} (mg/g)	SD (mg/g)	RSD (%)
Branco	0	0	4,30	4,40	0,10	0	0	0	0
A1	1,0053	0,2419	-----	-----	-----	-----	8,27	-----	-----
A2	1,0177	0,2449	2,05	9,45	7,40	8,27			
B1	1,0314	0,1598	9,55	15,65	6,10	10,4	10,7	0,4	3,6
B2	1,2086	0,1872	15,65	23,15	7,50	11,0			

A C do N Kj foi calculada de acordo com a Equação G.1.

$$C(N)(\text{mg/g}) = \frac{(\Delta V - \Delta V_{\text{Branco}}) * C(\text{HCl}) * M(N) * 1000}{DM} \quad \text{Equação G.1.}$$

Dados utilizados:

C(HCl) = 0,01980 mol/L

M(N) = 14,006747 g/mol

Na Tabela G.2. encontram-se descritos os dados da análise de P total e os resultados de C obtidos para ambas as amostras e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela G.2. Dados da análise de P total e resultados obtidos para as amostras A e B.

Amostra	m (g)	DM (g)	V (mL)	fd	C (mg/L) diluída			C (mg/g)					
					C 1	C 2	C 3	C 1	C 2	C 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	1,152	0,2773	50	10	7,94	7,90	7,89	14,3	14,2	14,2	14,3	0,05	0,3
A2	1,059	0,2549	50	10	-----	-----	-----	-----	-----	-----			
B1	1,003	0,1554	50	10	6,18	6,11	6,14	19,9	19,7	19,8	18,6	1,24	6,6
B2	1,133	0,1755	50	10	6,15	6,15	6,14	17,5	17,5	17,5			

Anexo H. Dados relativos à análise de metais e nutrientes por absorção atómica

Na Tabela H.1. encontram-se as leituras de Abs para os padrões de Ca, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela H.1. Leituras de Abs para os padrões de Ca.

Ca										
Padrão	C (mg/L)	Abs						\bar{x}	SD	RSD (%)
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs 4					
P0	0	0,00599	0,00583	0,00640	0,00606	0,00607	0,00024	3,96		
P1	0,5	0,03190	0,03326	0,03218	0,03283	0,03254	0,00062	1,90		
P2	1	0,05451	0,05205	0,05228	0,05294	0,05295	0,00111	2,10		
P3	2	0,05565	0,05755	0,05292	0,05358	0,05493	0,00210	3,83		
P4	4	0,20243	0,20414	0,21278	0,22134	0,21017	0,00871	4,15		
P5	5	0,24428	0,25960	0,24603	0,25254	0,25061	0,00697	2,78		
P6	6	0,32067	0,32937	0,30805	0,31471	0,31820	0,00906	2,85		
P7	8	0,41263	0,40280	0,42794	0,39721	0,41015	0,01347	3,28		
P8	10	0,47897	0,48558	0,45360	0,46193	0,47002	0,01480	3,15		

Na Tabela H.2. encontram-se as leituras de Abs para os padrões de Na, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela H.2. Leituras de Abs para os padrões de Na.

Na								
Padrão	C (mg/L)	Abs						
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs 4	\bar{x}	SD	RSD (%)
P0	0	0,01834	0,01709	0,01643	0,01814	0,01750	0,00090	5,14
P1	0,1	0,08530	0,08551	0,08584	0,08857	0,08631	0,00153	1,77
P2	0,3	0,18728	0,20385	0,19997	0,19531	0,19660	0,00713	3,63
P3	0,5	0,32660	0,32787	0,33444	0,33260	0,33038	0,00374	1,13
P4	0,7	0,39234	0,39777	0,42499	0,40508	0,40505	0,01428	3,53
P5	0,9	0,49936	0,53792	0,56030	0,54851	0,53652	0,02641	4,92
P6	1,1	0,59321	0,59196	0,61227	0,64213	0,60989	0,02342	3,84
P7	1,3	0,73370	0,75020	0,73290	0,73480	0,73790	0,00824	1,12
P8	1,5	0,82441	0,89942	0,84922	0,80299	0,84401	0,04149	4,92
P9	1,7	0,89586	0,86994	0,84820	0,88638	0,87510	0,02088	2,39
P10	2	0,96641	0,94606	0,98185	1,01590	0,97756	0,02947	3,01

Na Tabela H.3. encontram-se as leituras de Abs para os padrões de K, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela H.3. Leituras de Abs para os padrões de K.

K								
Padrão	C (mg/L)	Abs						
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs 4	\bar{x}	SD	RSD (%)
P0	0	0,00668	0,00832	0,00739	0,00661	0,00725	0,00080	11,0
P1	0,1	0,06626	0,06280	0,06584	0,06581	0,06518	0,00160	2,45
P2	0,3	0,15324	0,15702	0,16492	0,15489	0,15752	0,00517	3,28
P3	0,5	0,25185	0,24966	0,24434	0,25240	0,24956	0,00368	1,47
P4	0,7	0,36922	0,38184	0,37745	0,36639	0,37373	0,00716	1,92
P5	0,9	0,41485	0,39422	0,41646	0,44418	0,41743	0,02051	4,91
P6	1,1	0,47421	0,50648	0,51337	0,50910	0,50079	0,01795	3,58
P7	1,3	0,55205	0,55005	0,55570	0,56614	0,55599	0,00716	1,29
P8	1,5	0,62437	0,64104	0,63892	0,62201	0,63159	0,00978	1,55
P9	1,7	0,71891	0,71561	0,69198	0,72278	0,71232	0,01387	1,95
P10	2	0,80315	0,80839	0,79483	0,87701	0,82085	0,03786	4,61

Na Tabela H.4. encontram-se as leituras de Abs para os padrões de Mg, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela H.4. Leituras de Abs para os padrões de Mg.

Mg								
Padrão	C (mg/L)	Abs						
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs 4	\bar{x}	SD	RSD (%)
P0	0	0,00038	0,00053	0,00034	0,00086	0,00053	0,00024	44,8
P1	0,1	0,02247	0,02191	0,02251	0,02197	0,02222	0,00032	1,44
P2	0,2	-----	-----	0,03706	0,03940	0,03823	0,00165	4,33
P3	0,3	0,06112	0,06419	0,06181	0,05831	0,06136	0,00242	3,94
P4	0,5	0,11639	0,11422	0,11790	0,11560	0,11603	0,00154	1,32
P5	0,6	0,16202	0,15002	0,15718	0,15184	0,15527	0,00543	3,50
P6	0,7	0,17114	0,15323	0,16309	0,15935	0,16170	0,00749	4,63
P7	0,8	0,19292	0,18188	0,18075	0,21341	0,19224	0,01514	7,88
P8	1	0,24233	0,22020	-----	-----	0,23127	0,01565	6,77
P9	1,2	0,31763	0,31775	-----	-----	0,31769	0,00008	0,03
P10	1,4	0,37157	0,36493	-----	-----	0,36825	0,00470	1,28

Na Tabela H.5. encontram-se as leituras de Abs para os padrões de Zn, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela H.5. Leituras de Abs para os padrões de Zn.

Zn							
Padrão	C (mg/L)	Abs					
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
P0	0	0,01215	0,01403	0,00847	0,01155	0,00283	24,5
P1	0,25	0,06099	0,06409	-----	0,06254	0,00219	3,51
P2	0,5	0,12611	0,13089	0,12506	0,12735	0,00311	2,44
P3	1	0,20011	0,21186	0,19610	0,20269	0,00819	4,04
P4	1,5	0,27788	0,23962	0,28745	0,26832	0,02531	9,43
P5	2	0,33129	0,32974	0,33136	0,33080	0,00092	0,28
P6	2,5	0,37683	0,43742	0,42882	0,41436	0,03278	7,91
P7	3	0,43253	0,41346	0,45882	0,43494	0,02278	5,24
P8	4	0,46830	0,47463	0,49280	0,47858	0,01272	2,66
P9	5	0,49419	0,52042	0,51220	0,50894	0,01342	2,64

Na Tabela H.6. encontram-se as leituras de Abs para os padrões de Cu, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela H.6. Leituras de Abs para os padrões de Cu.

Cu							
Padrão	C (mg/L)	Abs					
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
P0	0	-0,00056	-0,00047	-0,00072	-0,00058	0,00013	21,7
P1	0,15	0,01120	0,01139	0,01134	0,01131	0,00010	0,87
P2	0,3	0,01855	0,01760	0,01788	0,01801	0,00049	2,71
P3	0,6	0,05443	0,05230	0,05491	0,05388	0,00139	2,58
P4	0,9	0,07917	0,08111	0,07218	0,07749	0,00470	6,06
P5	1,2	0,10457	0,10518	0,10348	0,10441	0,00086	0,82
P6	2	0,18495	0,18976	0,18632	0,18701	0,00248	1,33
P7	2,5	0,22753	0,22845	0,22517	0,22705	0,00169	0,75
P8	3	0,26667	0,26066	0,26820	0,26518	0,00399	1,50

Na Tabela H.7. encontram-se as leituras de Abs para os padrões de Cr, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela H.7. Leituras de Abs para os padrões de Cr.

Cr							
Padrão	C (mg/L)	Abs					
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
P0	0	0,00021	0,00013	-0,00024	0,00003	0,00024	720
P1	0,15	0,00690	0,00696	0,00779	0,00722	0,00050	6,89
P2	0,3	0,01103	0,01180	0,01156	0,01146	0,00039	3,44
P3	0,6	0,03039	0,03103	0,02977	0,03040	0,00063	2,07
P4	0,9	0,04228	0,04368	0,04560	0,04385	0,00167	3,80
P5	1,2	0,05284	0,05298	0,05094	0,05225	0,00114	2,18
P6	2	0,08184	0,08480	0,08811	0,08492	0,00314	3,69
P7	2,5	0,10127	0,09756	0,10247	0,10043	0,00256	2,55
P8	3	0,12599	0,12857	0,12556	0,12671	0,00163	1,28

Na Tabela H.8. encontram-se as leituras de Abs para os padrões de Ni, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela H.8. Leituras de Abs para os padrões de Ni.

Ni							
Padrão	C (mg/L)	Abs					
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
P0	0	-0,00240	-0,00135	-0,00199	-0,00191	0,00053	27,7
P1	0,25	0,00784	0,00859	0,00889	0,00844	0,00054	6,41
P2	0,5	0,01638	0,01787	0,01674	0,01700	0,00078	4,57
P3	1	0,05859	0,05671	0,05987	0,05839	0,00159	2,72
P4	1,5	0,08424	0,08375	0,08472	0,08424	0,00049	0,58
P5	2	0,07358	0,08088	0,07315	0,07587	0,00434	5,73
P6	3	0,15743	0,15805	0,15331	0,15626	0,00258	1,65
P7	4	0,15361	0,14901	0,14687	0,14983	0,00344	2,30
P8	5	0,24807	0,24828	0,24908	0,24848	0,00053	0,21

Nas Tabelas H.9. e H.10. encontram-se representados os dados das curvas de calibração para os vários metais e nutrientes. Subtraiu-se o valor da Abs do P0 à dos restantes padrões quando esta era superior a 0,0044 (limite de deteção do espectrómetro).

Tabela H.9. Dados das curvas de calibração do Ca, Na K e Mg.

Padrão	Ca		Na		K		Mg	
	C (mg/L)	Abs	C (mg/L)	Abs	C (mg/L)	Abs	C (mg/L)	Abs
P0	0	0	0	0	0	0	0	0
P1	0,5	0,02647	0,1	0,06881	0,1	0,05793	0,1	0,02222
P2	1	0,04688	0,3	0,17910	0,3	0,15027	0,2	0,03823
P3	2	-----	0,5	0,31288	0,5	0,24231	0,3	0,06136
P4	4	0,20410	0,7	0,38755	0,7	-----	0,5	0,11603
P5	5	0,24454	0,9	0,51902	0,9	0,41018	0,6	-----
P6	6	0,31213	1,1	0,59239	1,1	0,49354	0,7	0,16170
P7	8	0,40408	1,3	0,72040	1,3	0,54874	0,8	0,19224
P8	10	-----	1,5	0,82651	1,5	0,62434	1	0,23127
P9	-----	-----	1,7	-----	1,7	0,70507	1,2	-----
P10	-----	-----	2	-----	2	0,81360	1,4	-----

Tabela H.10. Dados das curvas de calibração do Zn, Cu, Cr e Ni.

Padrão	Zn		Cu		Cr		Ni	
	C (mg/L)	Abs	C (mg/L)	Abs	C (mg/L)	Abs	C (mg/L)	Abs
P0	0	0	0	0	0	0	0	0
P1	0,25	0,05099	0,15	0,01131	0,15	0,00722	0,15	0,00844
P2	0,5	-----	0,3	0,01801	0,3	0,01146	0,3	0,01700
P3	1	0,19114	0,6	0,05388	0,6	0,03040	0,6	-----
P4	1,5	0,25677	0,9	0,07749	0,9	0,04385	0,9	-----
P5	2	0,31925	1,2	0,10441	1,2	0,05225	1,2	-----
P6	2,5	-----	2	0,18701	2	0,08492	2	0,15626
P7	3	0,42339	2,5	0,22705	2,5	-----	2,5	-----
P8	4	0,46703	3	0,26518	3	0,12671	3	0,24848
P9	5	0,49739	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Na Tabela H.11. encontram-se representados os valores de declive, y_0 , R^2 , LOD e LOQ, para as curvas de calibração obtidas, e na Figura H.1. as curvas de calibração representadas graficamente.

Tabela H.11. Dados das curvas de calibração do Zn, Cu, Cr e Ni.

Parâmetro	Declive	y_0	R^2	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
Ca	0,0508	-0,0010	0,9989	0,3341	1,1136
Na	0,5419	0,0154	0,9976	0,0841	0,2804
K	0,0508	-0,0010	0,9989	0,3341	1,1136
Mg	0,2380	-0,0042	0,9975	0,0587	0,1958
Zn	-----	-----	0,9990	-----	-----
Cu	0,0912	-0,0029	0,9980	0,1536	0,5121
Cr	0,0420	0,0018	0,9966	0,1941	0,6470
Ni	0,0830	-0,0045	0,9985	0,1810	0,6034

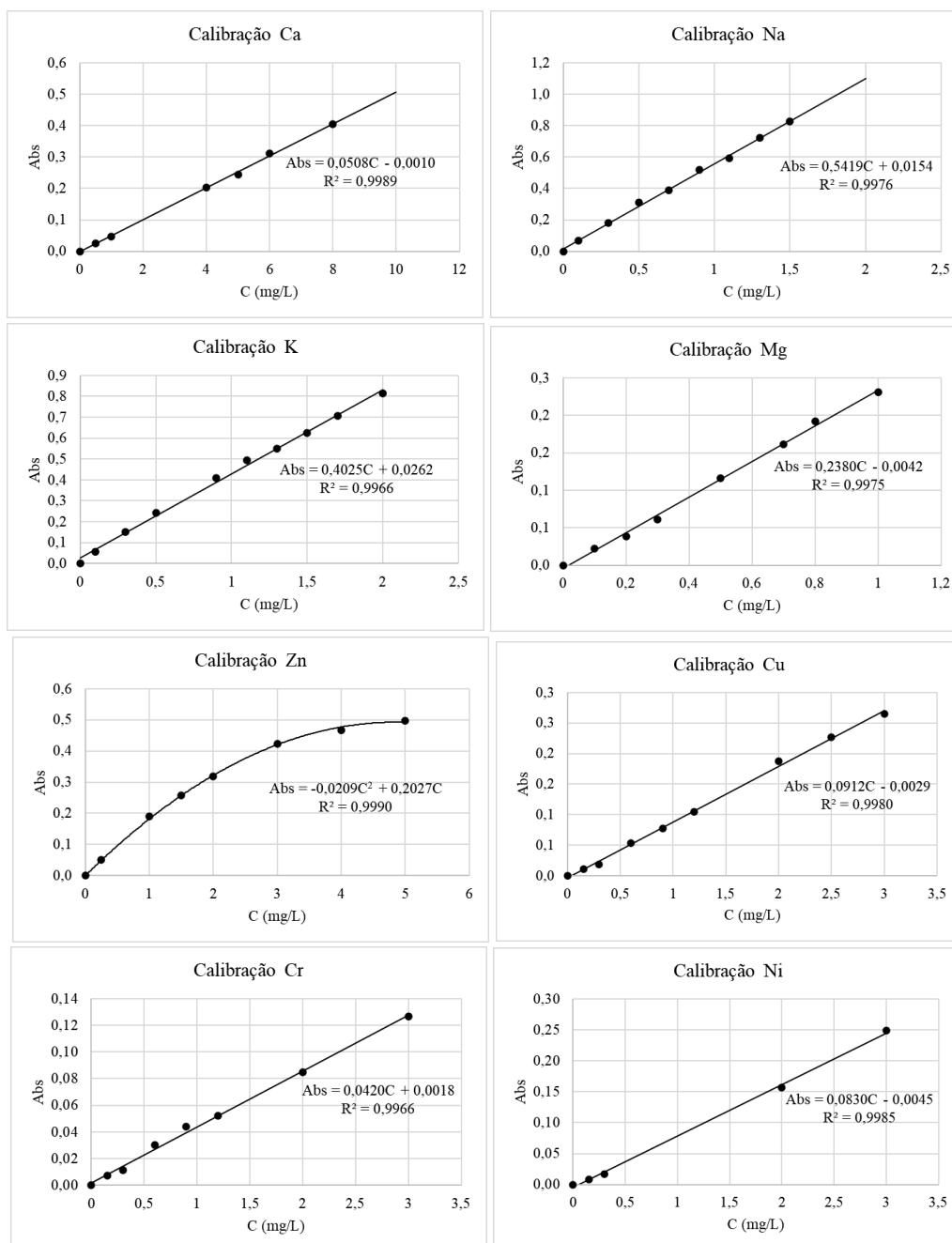


Figura H.1. Gráficos das curvas de calibração para os nutrientes e metais.

Na Tabela H.12. encontram-se representados de m de amostra utilizada, a sua DM e o volume das amostras em HNO₃ para leitura por espectrofotometria de absorção atómica.

Tabela H.12. Dados das amostras A e B para leitura por espectrometria de absorção atómica.

Amostra	m (g)	DM (g)	V (mL)
A1	1,5090	0,3632	10
A2	1,5250	0,3670	10
A3	1,5490	0,3728	10
B1	1,5380	0,2382	10
B2	1,5460	0,2395	10
B3	1,5220	0,2358	10

A C de metais e nutrientes foi obtida através de interpolações usando as equações das curvas de calibração, e os valores de Abs das amostras.

Nas Tabelas H.13. e H.14. encontram-se representadas as leituras de Abs e as C obtidas de Ca, para as amostras A e B, e a respetiva \bar{x} , SD, RSD.

Tabela H.13. fd e leituras de Abs para as amostras A e B na análise de Ca.

Ca								
Amostra	fd	Abs						
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs 4	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	20	0,32076	0,33888	0,30618	0,32904	0,32372	0,01384	4,28
A2	20	0,33223	0,33982	0,30586	0,29142	0,31733	0,02259	7,12
A3	20	0,34283	0,34535	0,34236	0,34683	0,34434	0,00212	0,61
B1	20	0,13925	0,13923	-----	0,14084	0,13977	0,00092	0,66
B2	20	0,12904	0,12769	0,13076	0,13260	0,13002	0,00213	1,64
B3	20	0,13487	0,13481	0,13460	0,13460	0,13472	0,00014	0,10

Tabela H.14. C de Ca obtidas para as amostras A e B.

Ca											
Amostra	C (mg/L) (diluída)				C (mg/g)						
	C 1	C 2	C 3	C 4	C 1	C 2	C 3	C 4	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	6,3315	6,6881	6,0445	6,4944	3,487	3,683	3,329	3,576	3,526	0,179	5,08
A2	6,5572	6,7066	6,0382	5,7541	3,573	3,655	3,290	3,135			
A3	6,7658	6,8154	6,7566	6,8445	3,630	3,656	3,625	3,672			
B1	2,7593	2,7589	-----	2,7906	2,316	2,316	-----	2,343	2,241	0,077	3,42
B2	2,5584	2,5318	2,5922	2,6285	2,137	2,114	2,165	2,195			
B3	2,6731	2,6720	2,6678	2,6678	2,268	2,267	2,263	2,263			

Nas Tabelas H.15. e H.16. encontram-se representadas as leituras de Abs e as C obtidas de Na, para as amostras A e B, e a respetiva \bar{x} , SD, RSD.

Tabela H.15. fd e leituras de Abs para as amostras A e B na análise de Na.

Na								
Amostra	fd	Abs						
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs 4	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	50	0,52175	0,51075	0,50284	0,51702	0,51309	0,00818	1,60
A2	50	0,53561	0,54787	0,53139	0,53894	0,53845	0,00700	1,30
A3	50	0,60280	0,62063	0,62145	0,62299	0,61697	0,00950	1,54
B1	50	0,20412	0,20792	0,20711	0,20686	0,20650	0,00165	0,80
B2	50	0,23793	0,24641	0,25960	0,25208	0,24901	0,00915	3,67
B3	50	0,17248	0,16992	0,16570	0,16291	0,16775	0,00427	2,55

Tabela H.16. C de Na obtidas para as amostras A e B.

Na											
Amostra	C (mg/L) (diluída)				C (mg/g)						
	C 1	C 2	C 3	C 4	C 1	C 2	C 3	C 4	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	0,9344	0,9141	0,8995	0,9257	1,286	1,259	1,238	1,274	1,356	0,102	7,53
A2	0,9600	0,9826	0,9522	0,9661	1,308	1,339	1,297	1,316			
A3	1,0840	1,1169	1,1184	1,1213	1,454	1,498	1,500	1,504			
B1	0,3483	0,3553	0,3538	0,3533	0,731	0,746	0,742	0,742	0,820	0,089	10,8
B2	0,4107	0,4263	0,4507	0,4368	0,857	0,890	0,941	0,912			
B3	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----			

Nas Tabelas H.17. e H.18. encontram-se representadas as leituras de Abs e as C obtidas de K, para as amostras A e B, e a respetiva \bar{x} , SD, RSD.

Tabela H.17. fd e leituras de Abs para as amostras A e B na análise de K.

K								
Amostra	fd	Abs						
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs 4	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	50	0,50036	0,49319	0,45963	0,45829	0,47787	0,02203	4,61
A2	50	0,54990	0,53627	0,54003	0,55377	0,54499	0,00820	1,51
A3	50	0,55339	0,56861	0,55448	0,55783	0,55858	0,00695	1,24
B1	50	0,68076	0,66756	0,69642	0,68514	0,68247	0,01193	1,75
B2	50	0,72523	0,73063	0,70958	0,78186	0,73683	0,03132	4,25
B3	50	0,63619	0,62378	0,61291	0,65961	0,63312	0,02006	3,17

Tabela H.18. C de K obtidas para as amostras A e B.

K											
Amostra	C (mg/L) (diluída)				C (mg/g)						
	C 1	C 2	C 3	C 4	C 1	C 2	C 3	C 4	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	1,1779	1,1601	1,0767	1,0734	1,622	1,597	1,482	1,478	1,691	0,117	6,92
A2	1,3010	1,2671	1,2765	1,3106	1,772	1,726	1,739	1,785			
A3	1,3097	1,3475	1,3124	1,3207	1,757	1,807	1,760	1,771			
B1	1,6261	1,5933	1,6650	1,6370	3,413	3,344	3,494	3,436	3,435	0,234	6,81
B2	1,7366	1,7500	1,6977	1,8773	3,626	3,654	3,545	3,919			
B3	1,5154	1,4845	1,4575	1,5736	3,214	3,148	3,091	3,337			

Nas Tabelas H.19. e H.20. encontram-se representadas as leituras de Abs e as C obtidas de Mg, para as amostras A e B, e a respetiva \bar{x} , SD, RSD.

Tabela H.19. fd e leituras de Abs para as amostras A e B na análise de Mg.

Mg								
Amostra	fd	Abs						
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs 4	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	200	0,14161	0,16770	0,14130	0,13187	0,14562	0,01540	10,6
A2	200	0,19240	0,19599	0,19123	0,18517	0,19120	0,00450	2,35
A3	200	0,19351	0,18597	0,18361	0,19008	0,18829	0,00439	2,33
B1	200	0,12194	0,12101	0,12187	0,11817	0,12075	0,00177	1,47
B2	200	0,13422	0,13187	0,13530	0,13052	0,13298	0,00218	1,64
B3	200	0,12525	0,12879	0,12986	0,13092	0,12871	0,00246	1,91

Tabela H.20. C de Mg obtidas para as amostras A e B.

Mg											
Amostra	C (mg/L) (diluída)				C (mg/g)						
	C 1	C 2	C 3	C 4	C 1	C 2	C 3	C 4	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----			
A2	0,8262	0,8413	0,8213	0,7958	4,502	4,584	4,475	4,337	4,407	0,118	2,68
A3	0,8309	0,7992	0,7892	0,8164	4,457	4,287	4,234	4,380			
B1	0,5301	0,5262	0,5298	0,5143	4,450	4,417	4,448	4,317			
B2	0,5817	0,5718	0,5862	0,5662	4,858	4,775	4,896	4,728	4,653	0,197	4,23
B3	0,5440	0,5589	0,5634	0,5678	4,615	4,741	4,779	4,817			

Nas Tabelas H.21. e H.22. encontram-se representadas as leituras de Abs e as C obtidas de Zn, para as amostras A e B, e a respetiva \bar{x} , SD, RSD.

Tabela H.21. fd e leituras de Abs para as amostras A e B na análise de Zn.

Zn							
Amostra	fd	Abs					
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	10	0,40627	0,43001	0,35660	0,39763	0,03746	9,42
A2	10	0,41777	0,43837	0,47091	0,44235	0,02679	6,06
A3	10	0,37125	0,40243	0,41930	0,39766	0,02438	6,13
B1	10	0,19264	0,19939	0,19848	0,19684	0,00366	1,86
B2	10	0,19814	0,20431	0,19998	0,20081	0,00317	1,58
B3	10	0,15537	0,17446	0,16547	0,16510	0,00955	5,78

Tabela H.22. C de Zn obtidas para as amostras A e B.

Zn									
Amostra	C (mg/L) (diluída)			C (mg/g)					
	C 1	C 2	C 3	C 1	C 2	C 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	2,8268	3,1293	-----	0,778	0,862	-----	0,814	0,052	6,37
A2	2,9673	3,2493	-----	0,808	0,885	-----			
A3	-----	2,7820	2,9868	-----	0,746	0,801			
B1	1,0679	1,1108	1,1050	0,448	0,466	0,464	0,436	0,044	10,0
B2	1,1028	1,1424	1,1146	0,461	0,477	0,465			
B3	0,8391	0,9546	0,8998	0,356	0,405	0,382			

Nas Tabelas H.23. e H.24. encontram-se representadas as leituras de Abs e as C obtidas de Cu, para as amostras A e B, e a respetiva \bar{x} , SD, RSD.

Tabela H.23. fd e leituras de Abs para as amostras A e B na análise de Cu.

Cu							
Amostra	fd	Abs					
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	10	0,08837	0,08854	0,08760	0,08817	0,00050	0,57
A2	10	0,08810	0,08880	0,09237	0,08976	0,00229	2,55
A3	10	0,08041	0,08444	-----	0,08243	0,00285	3,46
B1	10	0,07064	0,07234	0,07079	0,07126	0,00094	1,32
B2	10	0,06453	0,06561	0,06520	0,06511	0,00055	0,84
B3	10	0,06222	0,06391	0,06290	0,06301	0,00085	1,35

Tabela H.24. C de Cu obtidas para as amostras A e B.

Cu									
Amostra	C (mg/L) (diluída)			C (mg/g)					
	C 1	C 2	C 3	C 1	C 2	C 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	1,0017	1,0036	0,9933	0,276	0,276	0,273	0,270	0,013	4,66
A2	0,9988	1,0064	1,0456	0,272	0,274	0,285			
A3	0,9144	0,9586	-----	0,2453	0,257	-----			
B1	0,8072	0,8259	0,8089	0,339	0,347	0,340	0,320	0,017	5,19
B2	0,7402	0,7520	0,7476	0,309	0,314	0,312			
B3	0,7149	0,7334	0,7223	0,303	0,311	0,306			

Nas Tabelas H.25. e H.26. encontram-se representadas as leituras de Abs e as C obtidas de Cr, para as amostras A e B, e a respetiva \bar{x} , SD, RSD.

Tabela H.25. fd e leituras de Abs para as amostras A e B na análise de Cr.

Cr									
Amostra	fd	Abs					\bar{x}	SD	RSD (%)
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs 4*				
A1	10	0,03607	0,03600	-----	-----	0,03604	0,00005	0,14	
A2	10	0,03490	0,03624	0,03605	-----	0,03573	0,00073	2,03	
A3	10	0,03519	0,03460	0,03411	-----	0,03463	0,00054	1,56	
B3	1	0,02931	0,03222	0,02991	0,02988	0,03033	0,00129	4,25	

*Apenas para a B3, devido a volume de amostra insuficiente

Tabela H.26. C de Cr obtidas para as amostras A e B.

Cr											
Amostra	C (mg/L) (diluída)				C (mg/g)						
	C 1	C 2	C 3	C 4*	C 1	C 2	C 3	C 4*	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	0,8155	0,8138	-----	----	0,225	0,224	-----	----	0,217	0,007	3,34
A2	0,7876	0,8195	0,8150	----	0,215	0,223	0,222	----			
A3	0,7945	0,7805	0,7688	----	0,213	0,209	0,206	----			
B3	0,6544	0,7237	0,6687	0,6680	0,028	0,031	0,028	0,028	0,0288	0,0013	4,53

*Apenas para a B3, devido a volume de amostra insuficiente

Nas Tabelas H.27. e H.28. encontram-se representadas as leituras de Abs e as C obtidas de Ni, para as amostras A e B, e a respetiva \bar{x} , SD, RSD.

Tabela H.27. fd e leituras de Abs para as amostras A e B na análise de Ni.

Ni								
Amostra	fd	Abs						
		Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs 4*	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	5	0,02594	0,02596	0,02482	-----	0,02557	0,00065	2,55
A2	5	0,01679	0,01801	0,01829	-----	0,01770	0,00080	4,51
A3	5	0,02608	0,02765	0,02681	-----	0,02685	0,00079	2,93
B2	1	0,02110	0,02219	0,02019	0,0201	0,02090	0,00097	4,66

*Apenas para a B2, devido a volume de amostra insuficiente

Tabela H.28. C de Ni obtidas para as amostras A e B.

Ni											
Amostra	C (mg/L) (diluída)				C (mg/g)						
	C 1	C 2	C 3	C 4*	C 1	C 2	C 3	C 4*	\bar{x}	SD	RSD (%)
A1	0,3661	0,3664	0,3527	----	0,0504	0,0504	0,0486	----	0,0502	0,0011	2,26
A2	-----	-----	-----	----	-----	-----	-----	----			
A3	0,3678	0,3867	0,3766	----	0,0493	0,0519	0,0505	----			
B2	0,3078	0,3210	0,2969	0,2958	0,0129	0,0134	0,0124	0,0124	0,0128	0,0005	3,84

*Apenas para a B2, devido a volume de amostra insuficiente

A C do Ni é inferior ao valor do LOQ obtido pela sua curva de calibração.

Anexo I. Leituras de Rt para os ensaios de identificação de POP e piretróides

Na Tabela I.1. e na Tabela I.2. encontram-se os valores das leituras individuais de Rt para os POP e piretróides, em cada grupo, bem como a sua \bar{x} .

Tabela I.1. Resultados de Rt para os POP, para os ensaios da sua identificação em GC-ECD.

Grupo	Composto	Rt (min)	
1	α -Endossulfão	25,448	25,468
		25,488	
	BDE 28	27,194	27,194
2	BDE 99	34,094	34,094
		34,094	
	PCB28	21,860	21,861
		21,862	
	p,p'-DDE	25,943	25,944
25,945			
p,p'-DDD	27,420	27,422	
	27,424		
3	PCB180	30,071	30,073
		30,074	
	BDE 153	39,565	39,565
3	Dieldrina	26,200	26,201
		26,201	
	BDE47	30,389	30,390
30,390			
4	BDE154	37,123	37,124
		37,124	
	PCB118	27,095	27,095
		27,094	
PCB153	27,497	27,497	
	27,497		
BDE100	33,066	33,066	
	33,065		
BDE183	-----	-----	
	-----	-----	
5	o-HCH	21,898	21,900
		21,901	

Tabela I.2. Resultados de Rt para os piretróides, para os ensaios da sua identificação em GC-ECD.

Grupo	Composto	Rt (min)	
1	Bifentrina	29,014	29,014
		29,014	
	Deltametrina 1	38,419	38,420
38,421			
Deltametrina 2	39,179	39,177	
	39,174		
2	Cialotrina 1	30,296	30,296
		30,295	
	Cialotrina 2	30,600	30,600
		30,599	
Cipermetrina 1	33,954	33,955	
	33,956		
Cipermetrina 2	34,366	34,368	
	34,369		
3	Fenvalerato 1	36,763	36,764
		36,764	
	Fenvalerato 2	37,345	37,346
37,347			

Anexo J. Dados das leituras e resultados da otimização da limpeza

Na Tabela J.1. encontram-se representadas as leituras de área do padrão de 20 µg/L para cada composto, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela J.1. Leituras de área do padrão de 20 µg/L, para otimização da limpeza.

Composto	Padrão 20 µg/L				
	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	911506	705530	808518	145647	18,0
o-HCH	6526150	6841035	6683592	222657	3,33
α-Endossulfão	3611949	3634911	3623430	16237	0,45
p,p'-DDE	4866328	4575043	4720685	205970	4,36
Dieldrina	3878143	3397937	3638040	339557	9,33
PCB 118	2182284	1985280	2083782	139303	6,69
BDE 28	4053883	4079499	4066691	18113	0,45
p,p'-DDD	12029353	9919122	10974237	1492159	13,6
PCB 153	3452923	3465572	3459247	8945	0,26
Bifentrina	1533331	1612566	1572948	56028	3,56
PCB 180	3078787	3284090	3181439	145171	4,56
BDE 47	3220505	3136736	3178621	59233	1,86
Cialotrina	3419288	3109683	3264485	218924	6,71
BDE 100	2719785	2674576	2697181	31968	1,19
BDE 99	2522459	2320227	2421343	142999	5,91
Cipermetrina	1027664	700235	863950	231527	26,8
Fenvalerato	1999262	1330101	1664681	473168	28,4
BDE 154	2617352	2619654	2618503	1628	0,06
Deltametrina	652750	352904	502827	212023	42,2
BDE 153	2394066	2310858	2352462	58837	2,50
BDE 183	2033728	2007567	2020647	18499	0,92

Nas Tabelas J.2., J.3., J.4. e J.5. encontram-se representadas as leituras de área dos ensaios de PreSp a 20 µg/L para as limpezas 1, 2, 3 e 4, para cada composto, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela J.2. Leituras de área do PreSp a 20 µg/L para a limpeza 1.

Composto	PreSp Limpeza 1 20 µg/L				
	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	420606	470902	445754	35564	7,98
o-HCH	2108714	1833918	1971316	194310	9,86
α-Endossulfão	986646	1033122	1009884	32864	3,25
p,p'-DDE	1942664	1350817	1646741	418499	25,4
Dieldrina	1828178	1295108	1561643	376938	24,1
PCB 118	507215	499447	503331	5493	1,09
BDE 28	1202448	1036166	1119307	117579	10,5
p,p'-DDD	5893654	4326140	5109897	1108399	21,7
PCB 153	340358	593641	466999	179098	38,4
Bifentrina	242374	384425	313400	100445	32,1
PCB 180	567509	1029791	798650	326882	40,9
BDE 47	1052369	1328743	1190556	195426	16,4
Cialotrina	444187	817894	631041	264251	41,9
BDE 100	610702	698116	654409	61811	9,45
BDE 99	1084285	1104652	1094469	14401	1,32
Cipermetrina	441710	581487	511598	98837	19,3
Fenvalerato	786828	927606	857217	99545	11,6

BDE 154	1006470	1115348	1060909	76989	7,26
Deltametrina	577699	935126	756412	252740	33,4
BDE 153	1073551	1437198	1255374	257137	20,5
BDE 183	982887	913867	948377	48804	5,15

Tabela J.3. Leituras de área do PreSp a 20 µg/L para o limpeza 2.

PreSp Limpeza 2 20 µg/L					
Composto	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	446668	416025	431347	21668	5,02
o-HCH	1605110	1485722	1545416	84420	5,46
α-Endossulfão	981608	917773	949691	45138	4,75
p,p'-DDE	1448970	1329788	1389379	84274	6,07
Dieldrina	1453987	1362003	1407995	65042	4,62
PCB 118	453764	422524	438144	22090	5,04
BDE 28	1284738	1177830	1231284	75596	6,14
p,p'-DDD	5779388	5826380	5802884	33228	0,57
PCB 153	1068716	979563	1024140	63040	6,16
Bifentrina	470986	434135	452560	26058	5,76
PCB 180	1096884	977298	1037091	84560	8,15
BDE 47	1566046	1390397	1478221	124203	8,40
Cialotrina	1201242	1043017	1122130	111882	9,97
BDE 100	703281	630742	667012	51293	7,69
BDE 99	1374393	1215036	1294714	112682	8,70
Cipermetrina	680671	619841	650256	43014	6,61
Fenvalerato	1071303	1013486	1042395	40882	3,92
BDE 154	1149357	1083104	1116231	46848	4,20
Deltametrina	1157903	984998	1071450	122262	11,4
BDE 153	1463573	1320771	1392172	100976	7,25
BDE 183	1018772	953765	986268	45967	4,66

Tabela J.4. Leituras de área do PreSp a 20 µg/L para a limpeza 3.

PreSp Limpeza 3 20 µg/L					
Composto	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	396926	395440	396183	1051	0,27
o-HCH	2043003	1661573	1852288	269712	14,6
α-Endossulfão	1180904	891867	1036386	204380	19,7
p,p'-DDE	1481055	1251162	1366109	162559	11,9
Dieldrina	1491799	1351493	1421646	99212	6,98
PCB 118	646065	502719	574392	101361	17,6
BDE 28	1343623	1291641	1317632	36757	2,79
p,p'-DDD	4406891	5379442	4893166	687697	14,1
PCB 153	882130	901014	891572	13353	1,50
Bifentrina	370549	271270	320910	70201	21,9
PCB 180	1187416	878287	1032851	218587	21,2
BDE 47	1540957	1266863	1403910	193814	13,8
Cialotrina	1033999	935391	984695	69726	7,08
BDE 100	486590	486438	486514	107	0,02
BDE 99	1173753	944945	1059349	161792	15,3
Cipermetrina	790199	672712	731456	83076	11,4
Fenvalerato	985411	870955	928183	80933	8,72
BDE 154	1060583	914105	987344	103575	10,5
Deltametrina	1031917	874095	953006	111597	11,7
BDE 153	1340760	1092908	1216834	175258	14,4
BDE 183	770160	706272	738216	45176	6,12

Tabela J.5. Leituras de área do PreSp a 20 µg/L para a limpeza 4.

PreSp Limpeza 4 20 µg/L					
Composto	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	387919	337542	362730	35622	9,82
o-HCH	1913415	2091793	2002604	126132	6,30
α-Endossulfão	1016149	958605	987377	40689	4,12
p,p'-DDE	1425871	1388648	1407259	26321	1,87
Dieldrina	1543683	1450002	1496842	66242	4,43
PCB 118	529489	539929	534709	7382	1,38
BDE 28	1461253	1325043	1393148	96316	6,91
p,p'-DDD	5780833	6298012	6039422	365701	6,06
PCB 153	1030278	894111	962194	96285	10,0
Bifentrina	353361	295970	324666	40582	12,5
PCB 180	1031729	922306	977018	77374	7,92
BDE 47	1534371	1463310	1498840	50248	3,35
Cialotrina	1205565	1062016	1133790	101505	8,95
BDE 100	487154	517273	502213	21297	4,24
BDE 99	1233760	1121160	1177460	79620	6,76
Cipermetrina	881228	822985	852106	41184	4,83
Fenvalerato	1164254	1048607	1106430	81775	7,39
BDE 154	1122726	1049070	1085898	52083	4,80
Deltametrina	1239036	1028442	1133739	148913	13,1
BDE 153	1357917	1257116	1307517	71277	5,45
BDE 183	808270	819617	813943	8024	0,99

Nas Tabelas J.6., J.7., J.8. e J.9. encontram-se representadas as leituras de área dos ensaios de PreSp a 20 µg/L para as limpezas 1, 2, 3 e 4, para cada composto, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela J.6. Leituras de área do PosSp a 20 µg/L para a limpeza 1.

PosSp Limpeza 1 20 µg/L					
Composto	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	484525	553847	519186	49018	9,4
o-HCH	1864619	1909986	1887302	32079	1,70
α-Endossulfão	1211665	1180973	1196319	21703	1,81
p,p'-DDE	1765833	1710076	1737955	39426	2,27
Dieldrina	1762140	1675604	1718872	61190	3,56
PCB 118	648841	648389	648615	320	0,05
BDE 28	1755057	1617632	1686345	97174	5,76
p,p'-DDD	7652599	7786397	7719498	94609	1,2
PCB 153	1344230	1256787	1300508	61832	4,75
Bifentrina	1980188	1851516	1915852	90985	4,75
PCB 180	1535776	1394845	1465310	99653	6,80
BDE 47	1940707	1685562	1813134	180414	9,95
Cialotrina	4896165	4248470	4572317	457989	10,02
BDE 100	929714	834580	882147	67270	7,63
BDE 99	2322616	2035652	2179134	202914	9,31
Cipermetrina	2676462	2278750	2477606	281225	11,4
Fenvalerato	4499422	3940822	4220122	394990	9,4
BDE 154	1862944	1635207	1749075	161035	9,21
Deltametrina	4297287	3583965	3940626	504394	12,8
BDE 153	2166878	1773794	1970336	277952	14,11
BDE 183	1891256	1568821	1730038	227996	13,18

Tabela J.7. Leituras de área do PosSp a 20 µg/L para a limpeza 2.

PosSp Limpeza 2 20 µg/L					
Composto	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	658874	651113	654993	5488	0,84
o-HCH	1782231	1679524	1730877	72625	4,20
α-Endossulfão	1406897	1268005	1337451	98211	7,34
p,p'-DDE	3512385	3090131	3301258	298579	9,04
Dieldrina	1857912	1740219	1799065	83221	4,63
PCB 118	552307	567291	559799	10595	1,89
BDE 28	1750285	1634079	1692182	82170	4,86
p,p'-DDD	6001114	6708952	6355033	500518	7,88
PCB 153	1922069	1704634	1813352	153749	8,48
Bifentrina	550981	419157	485069	93214	19,2
PCB 180	1698749	1441008	1569878	182250	11,6
BDE 47	2216267	2002902	2109585	150872	7,15
Cialotrina	1847611	1652945	1750278	137650	7,86
BDE 100	705857	649287	677572	40001	5,90
BDE 99	1746034	1460915	1603475	201610	12,6
Cipermetrina	1124217	954119	1039168	120277	11,6
Fenvalerato	3703991	3339167	3521579	257969	7,33
BDE 154	1850840	1642350	1746595	147425	8,44
Deltametrina	4020267	3495935	3758101	370758	9,87
BDE 153	2411006	2005067	2208036	287042	13,0
BDE 183	1597971	1278354	1438163	226003	15,7

Tabela J.8. Leituras de área do PosSp a 20 µg/L para a limpeza 3.

PosSp Limpeza 3 20 µg/L					
Composto	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	357254	334705	345979	15944	4,61
o-HCH	2001935	1901141	1951538	71272	3,65
α-Endossulfão	1226749	1166572	1196660	42552	3,56
p,p'-DDE	1790216	1688656	1739436	71814	4,13
Dieldrina	1897624	1751739	1824681	103157	5,65
PCB 118	576063	597054	586558	14842	2,53
BDE 28	1707367	1570109	1638738	97056	5,92
p,p'-DDD	7818642	7547052	7682847	192043	2,50
PCB 153	1389729	1270053	1329891	84624	6,36
Bifentrina	380908	432818	406863	36706	9,02
PCB 180	1544806	1495217	1520011	35065	2,31
BDE 47	2138117	1944909	2041513	136619	6,69
Cialotrina	1663131	1465792	1564461	139540	8,92
BDE 100	772052	755922	763987	11406	1,49
BDE 99	1744214	1608794	1676504	95757	5,71
Cipermetrina	1030129	976028	1003078	38255	3,81
Fenvalerato	1320913	1302284	1311598	13172	1,00
BDE 154	1777109	1721287	1749198	39472	2,26
Deltametrina	1381533	1297415	1339474	59480	4,44
BDE 153	2010257	2006974	2008615	2321	0,12
BDE 183	1345208	1403848	1374528	41465	3,02

Tabela J.9. Leituras de área do PosSp a 20 µg/L para a limpeza 4.

Composto	PosSp Limpeza 4 20 µg/L				
	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	302968	337542	320255	24447	7,63
o-HCH	2061588	2091793	2076690	21358	1,03
α -Endossulfão	1274637	1226806	1250722	33822	2,70
p,p'-DDE	1899556	1831443	1865499	48163	2,58
Dieldrina	1977333	1898015	1937674	56086	2,89
PCB 118	652680	636928	644804	11138	1,73
BDE 28	1800989	1694533	1747761	75276	4,31
p,p'-DDD	8570478	8692702	8631590	86425	1,00
PCB 153	1508420	1425827	1467124	58402	3,98
Bifentrina	429315	477484	453399	34060	7,51
PCB 180	1685737	1646160	1665948	27985	1,68
BDE 47	2349005	2115483	2232244	165126	7,40
Cialotrina	1773883	1591983	1682933	128623	7,64
BDE 100	790867	807193	799030	11544	1,44
BDE 99	1813565	1748531	1781048	45986	2,58
Cipermetrina	1141998	1004651	1073325	97119	9,05
Fenvalerato	1755078	1598851	1676964	110470	6,59
BDE 154	1958853	1831528	1895191	90032	4,75
Deltametrina	1528856	1262362	1395609	188440	13,5
BDE 153	2305302	2050370	2177836	180264	8,28
BDE 183	1568190	1421835	1495012	103489	6,92

Na Tabela J.10. encontram-se representados os valores obtidos de RE para os vários compostos para as limpezas 1, 2, 3, e 4, e a respetiva \bar{x} e SD.

Tabela J.10. Valores de RE para as limpezas 1, 2, 3 e 4.

Composto	RE (%)			
	Limpeza 1	Limpeza 2	Limpeza 3	Limpeza 4
PCB 28	85,9	65,9	114,5	113,3
o-HCH	104,5	89,3	94,9	96,4
α -Endossulfão	84,4	71,0	86,6	78,9
p,p'-DDE	94,8	42,1	78,5	75,4
Dieldrina	90,9	78,3	77,9	77,2
PCB 118	77,6	78,3	97,9	82,9
BDE 28	66,4	72,8	80,4	79,7
p,p'-DDD	66,2	91,3	63,7	70,0
PCB 153	35,9	56,5	67,0	65,6
Bifentrina	16,4	93,3	78,9	71,6
PCB 180	54,5	66,1	68,0	58,6
BDE 47	65,7	70,1	68,8	67,1
Cialotrina	13,8	64,1	62,9	67,4
BDE 100	74,2	98,4	63,7	62,9
BDE 99	50,2	80,7	63,2	66,1
Cipermetrina	20,6	62,6	72,9	79,4
Fenvalerato	20,3	29,6	70,8	66,0
BDE 154	60,7	63,9	56,4	57,3
Deltametrina	19,2	28,5	71,1	81,2
BDE 153	63,7	63,1	60,6	60,0
BDE 183	54,8	68,6	53,7	54,4
\bar{x}	58,1	68,3	73,9	72,9
SD	27,9	18,6	14,8	13,7

O RE foi calculado de acordo com a Equação J.1.

$$RE(\%) = 100 * \frac{\text{Área}_{\text{preSp}}}{\text{Área}_{\text{posSp}}} \quad \text{Equação J. 1.}$$

Na Tabela J.11. encontram-se representados os valores obtidos de ME para os vários compostos para as limpezas 1, 2, 3, e 4, e a respetiva \bar{x} e SD.

Tabela J.11. Valores de ME para as limpezas 1, 2, 3 e 4.

Composto	ME (%)			
	Limpeza 1	Limpeza 2	Limpeza 3	Limpeza 4
PCB 28	64,2	81,0	42,8	39,6
o-HCH	28,2	25,9	29,2	31,1
α -Endossulfão	33,0	36,9	33,0	34,5
p,p'-DDE	36,8	69,9	36,8	39,5
Dieldrina	47,2	49,5	50,2	53,3
PCB 118	31,1	26,9	28,1	30,9
BDE 28	41,5	41,6	40,3	43,0
p,p'-DDD	70,3	57,9	70,0	78,7
PCB 153	37,6	52,4	38,4	42,4
Bifentrina	121,8	30,8	25,9	28,8
PCB 180	46,1	49,3	47,8	52,4
BDE 47	57,0	66,4	64,2	70,2
Cialotrina	140,1	53,6	47,9	51,6
BDE 100	32,7	25,1	28,3	29,6
BDE 99	90,0	66,2	69,2	73,6
Cipermetrina	286,8	120,3	116,1	124,2
Fenvalerato	253,5	211,5	78,8	100,7
BDE 154	66,8	66,7	66,8	72,4
Deltametrina	783,7	747,4	266,4	277,6
BDE 153	83,8	93,9	85,4	92,6
BDE 183	85,6	71,2	68,0	74,0
\bar{x}	116,1	97,4	63,5	68,6
SD	167,9	154,5	51,8	54,5

O ME foi calculado de acordo com a Equação 3.

$$ME(\%) = 100 * \frac{\text{Área}_{\text{posSp}}}{\text{Área}_{\text{padrão}}} \quad \text{Equação J. 1.}$$

Na Tabela J.12. encontram-se representadas as \bar{x} de RE para cada grupo de compostos, para as limpezas 1, 2, 3 e 4.

Tabela J.12. Médias de RE dos PCB, OCP, PDBEs e PIR, para as limpezas 1, 2, 3 e 4.

Grupo	Limpeza 1			Limpeza 2			Limpeza 3			Limpeza 4		
	RE (%)			RE (%)			RE (%)			RE (%)		
	\bar{x}	SD	RSD (%)	\bar{x}	SD	RSD (%)	\bar{x}	SD	RSD (%)	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB	63,5	22,7	35,7	66,7	8,9	13,4	86,9	23,4	26,9	80,1	24,3	30,4
OCP	88,1	14,3	16,2	74,4	19,9	26,7	80,3	11,6	14,4	79,6	10,0	12,6
PBDE	62,2	7,9	12,7	73,9	12,3	16,7	63,8	8,8	13,8	63,9	8,3	13,0
PIR	18,1	2,9	16,2	55,6	27,2	48,8	71,3	5,7	8,0	73,1	6,9	9,5

Na Tabela J.14. encontram-se representadas as \bar{x} de RE para cada grupo de compostos, para as limpezas 1, 2, 3 e 4.

Tabela J.13. Médias de RE dos PCB, OCP, PDBEs e Pyr, para as limpezas 1, 2, 3 e 4.

Grupo	Limpeza 1			Limpeza 2			Limpeza 3			Limpeza 4		
	ME (%)			ME (%)			ME (%)			ME (%)		
	\bar{x}	SD	RSD (%)	\bar{x}	SD	RSD (%)	\bar{x}	SD	RSD (%)	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB	44,7	14,3	32,1	52,4	22,2	42,4	39,3	8,3	21,3	41,3	8,8	21,4
OCP	43,1	16,7	38,8	48,0	17,3	36,0	43,8	16,6	37,9	47,4	19,4	40,9
PBDE	65,3	22,6	34,6	61,6	22,1	35,9	60,3	19,4	32,1	65,0	21,3	32,8
PIR	317,2	270,3	85,2	232,7	296,1	127,2	107,0	95,3	89,1	116,6	97,7	83,8

Anexo K. Dados da determinação do RE e ME

Na Tabela K.1. e K.2. encontram-se representadas as leituras de área para o segundo padrão de 20 µg/L e do de 50 µg/L para os vários compostos, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela K.1. Leituras de área para o segundo padrão de 20 µg/L.

Composto	Padrão 20 µg/L				
	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	4290310	3684717	3987513	428219	10,7
o-HCH	14697318	11250507	12973912	2437263	18,8
α -Endossulfão	9057797	7951336	8504566	782386	9,20
p,p'-DDE	16491895	14704207	15598051	1264086	8,10
Dieldrina	8455142	6993877	7724510	1033271	13,4
PCB 118	4456241	4049743	4252992	287437	6,76
BDE 28	8093360	7423364	7758362	473759	6,11
p,p'-DDD	24184472	18443590	21314031	4059417	19,0
PCB 153	7234019	6949134	7091576	201444	2,84
Bifentrina	1649222	1412671	1530946	167267	10,93
PCB 180	5077730	4804833	4941281	192967	3,91
BDE 47	5194472	4888560	5041516	216312	4,29
Cialotrina	2843321	2236887	2540104	428814	16,9
BDE 100	4526864	4343660	4435262	129545	2,92
BDE 99	4641252	4114973	4378113	372136	8,50
Cipermetrina	1447718	823233	1135476	441577	38,9
Fenvalerato	1841416	1310795	1576105	375206	23,8
BDE 154	4353583	4105495	4229539	175425	4,15
Deltametrina	895318	586941	741129	218055	29,4
BDE 153	4791860	4645946	4718903	103176	2,19
BDE 183	3870978	3711308	3791143	112903	2,98

Tabela K.2. Leituras de área para o padrão de 50 µg/L.

Composto	Padrão 50 µg/L	
	Área	
	Área 1	Área 2
PCB 28	2692276	-----
o-HCH	13060372	-----
α -Endossulfão	6322767	-----
p,p'-DDE	10171666	-----
Dieldrina	5533044	-----
PCB 118	4426412	-----
BDE 28	8575561	-----
p,p'-DDD	24893602	-----
PCB 153	8930768	-----
Bifentrina	1429821	-----

PCB 180	3648708	-----
BDE 47	3652947	-----
Cialotrina	2193000	-----
BDE 100	5136577	-----
BDE 99	4945435	-----
Cipermetrina	1319368	-----
Fenvalerato	1874176	-----
BDE 154	4570365	-----
Deltametrina	1030197	-----
BDE 153	5301046	-----
BDE 183	5049560	-----

Na Tabela K.3. e K.4. encontram-se representadas as leituras de área para o segundo ensaio de PreSp a 20 µg/L e a 50 µg/L para os vários compostos, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela K.3. Leituras de área para o segundo PreSp a 20 µg/L.

PreSp 20 µg/L					
Composto	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	481262	462473	471867	13285	2,82
o-HCH	1834681	1449227	1641954	272557	16,6
α-Endossulfão	902927	687469	795198	152352	19,2
p,p'-DDE	1201587	947573	1074580	179615	16,7
Dieldrina	1352081	1074468	1213275	196302	16,2
PCB 118	606590	588492	597541	12798	2,14
BDE 28	1344017	1014903	1179460	232719	19,7
p,p'-DDD	6275149	5655442	5965296	438199	7,35
PCB 153	964273	800482	882377	115818	13,1
Bifentrina	389197	338148	363672	36097	9,93
PCB 180	812169	737219	774694	52998	6,84
BDE 47	1377444	981600	1179522	279904	23,7
Cialotrina	990458	780878	885668	148195	16,7
BDE 100	472152	505525	488839	23598	4,83
BDE 99	1197731	1056495	1127113	99869	8,86
Cipermetrina	824706	729275	776990	67480	8,68
Fenvalerato	921633	812284	866959	77321	8,92
BDE 154	1111815	1015384	1063600	68187	6,41
Deltametrina	1217348	1081900	1149624	95776	8,33
BDE 153	1296582	1104668	1200625	135703	11,3
BDE 183	915056	1003717	959387	62693	6,53

Tabela K.4. Leituras de área para o PreSp a 50 µg/L.

PreSp 50 µg/L					
Composto	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	1149569	1199713	1174641	35457	3,02
o-HCH	4621338	4303157	4462247	224988	5,04
α-Endossulfão	2071578	1964784	2018181	75515	3,74
p,p'-DDE	3135598	2941559	3038579	137206	4,52
Dieldrina	3261035	2997077	3129056	186647	5,96
PCB 118	1504505	1449684	1477095	38764	2,62
BDE 28	3040900	2790508	2915704	177054	6,07
p,p'-DDD	14666089	14411848	14538969	179775	1,24
PCB 153	2012772	1921291	1967032	64687	3,29
Bifentrina	746588	706060	726324	28657	3,95
PCB 180	2192130	1969706	2080918	157278	7,56

BDE 47	3286279	2721392	3003835	399435	13,3
Cialotrina	2220477	2029297	2124887	135185	6,36
BDE 100	1514967	1495173	1505070	13996	0,93
BDE 99	2748468	2331724	2540096	294683	11,6
Cipermetrina	1729977	1393766	1561872	237737	15,2
Fenvalerato	1950742	1778615	1864679	121712	6,53
BDE 154	2523499	2323493	2423496	141426	5,84
Deltametrina	2071725	1773845	1922785	210633	11,0
BDE 153	2876434	2495687	2686060	269229	10,0
BDE 183	2337444	2143823	2240633	136911	6,11

Na Tabela K.5. e K.6. encontram-se representadas as leituras de área para o segundo ensaio de PosSp a 20 µg/L e a 50 µg/L para os vários compostos, e a respetiva \bar{x} , SD e RSD.

Tabela K.5. Leituras de área para o segundo PosSp a 20 µg/L.

Composto	PosSp 20 µg/L				
	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	294061	282218	288139	8374	2,91
o-HCH	1976913	1764324	1870619	150323	8,04
α-Endossulfão	975742	913977	944859	43675	4,62
p,p'-DDE	1783493	1601943	1692718	128375	7,58
Dieldrina	1747818	1640731	1694274	75722	4,47
PCB 118	723317	736419	729868	9265	1,27
BDE 28	1847179	1666070	1756625	128063	7,29
p,p'-DDD	9170432	8641571	8906002	373961	4,20
PCB 153	1351151	1270359	1310755	57129	4,36
Bifentrina	558777	487950	523363	50082	9,57
PCB 180	1641279	1530938	1586109	78023	4,92
BDE 47	2193166	1927327	2060246	187976	9,12
Cialotrina	1730123	1490072	1610097	169741	10,5
BDE 100	763676	822647	793161	41699	5,26
BDE 99	1942299	1737400	1839850	144885	7,87
Cipermetrina	1247378	1128832	1188105	83825	7,06
Fenvalerato	1498578	1445489	1472034	37539	2,55
BDE 154	2032814	1993014	2012914	28142	1,40
Deltametrina	1771557	1665242	1718400	75176	4,37
BDE 153	2344709	2176586	2260647	118881	5,26
BDE 183	1954527	1943560	1949044	7755	0,40

Tabela K.6. Leituras de área para o PosSp a 50 µg/L.

Composto	PosSp 50 µg/L				
	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	1077534	1295521	1186528	154140	13,0
o-HCH	4709810	7002557	5856183	1621217	27,7
α-Endossulfão	2621330	2828238	2724784	146306	5,37
p,p'-DDE	4037529	4147750	4092640	77938	1,90
Dieldrina	4206502	4539380	4372941	235380	5,38
PCB 118	1922626	2057856	1990241	95622	4,80
BDE 28	3931261	4249777	4090519	225225	5,51
p,p'-DDD	19029425	22215386	20622405	2252814	10,9
PCB 153	2818958	2839543	2829251	14556	0,51
Bifentrina	987493	943022	965257	31446	3,26
PCB 180	3652713	3801952	3727332	105528	2,83

BDE 47	4667584	4946373	4806978	197133	4,10
Cialotrina	3000700	2874217	2937458	89437	3,0
BDE 100	2420932	2970508	2695720	388609	14,4
BDE 99	3938136	4317780	4127958	268448	6,50
Cipermetrina	2164259	2274905	2219582	78238	3,52
Fenvalerato	2745716	3043289	2894503	210416	7,27
BDE 154	4251797	4866341	4559069	434548	9,53
Deltametrina	2796018	3024492	2910255	161556	5,55
BDE 153	5006734	5712592	5359663	499116	9,31
BDE 183	4276507	5444777	4860642	826092	17,0

Na Tabela K.7. encontram-se representados os valores de RE obtidos para cada ensaio realizado, bem como os valores de \bar{x} , SD e RSD.

Tabela K.7. Valores obtidos de RE.

Composto	RE (%)					
	20 µg/L 1	20 µg/L 2	50 µg/L	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	114,5	163,8	99,0	125,8	33,8	26,9
o-HCH	94,9	87,8	76,2	86,3	9,4	10,9
α-Endossulfão	86,6	84,2	74,1	81,6	6,6	8,14
p,p'-DDE	78,5	63,5	74,2	72,1	7,8	10,8
Dieldrina	77,9	71,6	71,6	73,7	3,7	4,96
PCB 118	97,9	81,9	74,2	84,7	12,1	14,3
BDE 28	80,4	67,1	71,3	72,9	6,8	9,30
p,p'-DDD	63,7	67,0	70,5	67,1	3,4	5,08
PCB 153	67,0	67,3	69,5	68,0	1,4	2,00
Bifentrina	78,9	69,5	75,2	74,5	4,7	6,35
PCB 180	68,0	48,8	55,8	57,5	9,7	16,8
BDE 47	68,8	57,3	62,5	62,8	5,8	9,18
Cialotrina	62,9	55,0	72,3	63,4	8,7	13,7
BDE 100	63,7	61,6	55,8	60,4	4,1	6,74
BDE 99	63,2	61,3	61,5	62,0	1,0	1,68
Cipermetrina	72,9	65,4	70,4	69,6	3,8	5,50
Fenvalerato	70,8	58,9	64,4	64,7	5,9	9,18
BDE 154	56,4	52,8	53,2	54,1	2,0	3,69
Deltametrina	71,1	66,9	66,1	68,0	2,7	4,00
BDE 153	60,6	53,1	50,1	54,6	5,4	9,87
BDE 183	53,7	49,2	46,1	49,7	3,8	7,70
			\bar{x}	70,2		
			SD	16,0		

Na Tabela K.8. encontram-se representados os valores de RE médios obtidos para os PCB, OCP, PBDE e piretróides, bem como os valores de \bar{x} , SD e RSD.

Tabela K.8. Valores de RE médios dos PCB, OCP, PBDE e piretróides.

Grupo	RE (%)		
	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB	84,0	30,0	35,7
OCP	76,1	7,7	10,1
PDBE	59,5	7,6	12,8
PIR	68,1	4,4	6,4

Na Tabela K.9. encontram-se representados os valores de ME obtidos para cada ensaio realizado, bem como os valores de \bar{x} , SD e RSD.

Tabela K.9. Valores calculados de ME.

Composto	ME (%)					
	20 µg/L 1	20 µg/L 2	50 µg/L	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	42,8	7,2	22,0	24,0	17,9	74,4
o-HCH	29,2	14,4	22,4	22,0	7,4	33,6
α -Endossulfão	33,0	11,1	21,5	21,9	11,0	50,07
p,p'-DDE	36,8	10,9	20,1	22,6	13,2	58,3
Dieldrina	50,2	21,9	39,5	37,2	14,3	38,31
PCB 118	28,1	17,2	22,5	22,6	5,5	24,3
BDE 28	40,3	22,6	23,8	28,9	9,9	34,09
p,p'-DDD	70,0	41,8	41,4	51,1	16,4	32,11
PCB 153	38,4	18,5	15,8	24,3	12,4	50,95
Bifentrina	25,9	34,2	33,8	31,3	4,7	14,98
PCB 180	47,8	32,1	51,1	43,7	10,1	23,2
BDE 47	64,2	40,9	65,8	57,0	14,0	24,51
Cialotrina	47,9	63,4	67,0	59,4	10,1	17,0
BDE 100	28,3	17,9	26,2	24,1	5,5	22,88
BDE 99	69,2	42,0	41,7	51,0	15,8	30,97
Cipermetrina	116,1	104,6	84,1	101,6	16,2	15,95
Fenvalerato	78,8	93,4	77,2	83,1	8,9	10,73
BDE 154	66,8	47,6	49,9	54,8	10,5	19,16
Deltametrina	266,4	231,9	141,2	213,2	64,6	30,32
BDE 153	85,4	47,9	50,6	61,3	20,9	34,13
BDE 183	68,0	51,4	48,1	55,9	10,7	19,10
			\bar{x}	51,9		
			SD	42,8		

Na Tabela K.10. encontram-se representados os valores de RE médios obtidos para os PCB, OCP, PBDE e piretróides, bem como os valores de \bar{x} , SD e RSD.

Tabela K.10. Valores de ME médios dos PCB, OCP, PBDE e piretróides.

Grupo	ME (%)		
	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB	28,6	10,0	35,1
OCP	31,0	13,0	42,0
PDBE	47,6	14,7	31,0
PIR	97,7	69,7	71,3

Anexo L. Dados das curvas de calibração em solvente e na matriz

Na Tabela L.1. encontram-se representados os valores de ME obtidos usando os declives das curvas em solvente e na matriz, para os vários compostos.

Tabela L.1. Valores de ME obtidos usando os declives das curvas de calibração.

Composto	Declive		ME (%)
	Solvente	Matriz	
PCB 28	32361	29741	91,9
o-HCH	176013	90573	51,5
α -Endossulfão	98548	55467	56,3
p,p'-DDE	156871	70083	44,7
Dieldrina	120116	77914	64,9
PCB 118	66158	32947	49,8
BDE 28	106368	69786	65,6
p,p'-DDD	520214	272715	52,4
PCB 153	66971	45016	67,2
Bifentrina	20543	20120	97,9

PCB 180	122256	67635	55,3
BDE 47	106095	77555	73,1
Cialotrina	63760	45960	72,1
BDE 100	100162	48682	48,6
BDE 99	104427	66234	63,4
Cipermetrina	33171	41813	126,1
Fenvalerato	57794	54139	93,7
BDE 154	114492	75556	66,0
Deltametrina	45945	46890	102,1
BDE 153	125910	90975	72,3
BDE 183	127827	78093	61,1
		\bar{x}	70,3
		SD	20,9

Na Tabela L.2. encontram-se representados os valores médios de ME obtidos usando os declives das curvas em solvente e na matriz, para os PCB, OCP, PBDE e piretróides.

Tabela L.2. Valores médios de ME para os PCB, OCP, PBDE e piretróides, usando os declives das curvas de calibração.

Grupo	ME (%)		
	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB	66,1	18,7	28,3
OCP	53,9	7,4	13,7
PDBE	64,3	8,2	12,7
PIR	98,4	19,3	19,6

Nas Tabelas L.3., L.4., L.5., L.6., L.7., L.8., L.9. e L.10., encontram-se representados os valores de área para cada composto, para os 8 padrões lidos para obter a curva de calibração em solvente.

Tabela L.3. Leituras de área de cada composto para o padrão 1 em solvente.

Composto	P1					
	Área					
	Área 1	Área 2	Área 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	662742	508517	554641	575300	79161	13,8
o-HCH	3390314	3446440	3306900	3381218	70213	2,08
α-Endossulfão	2156920	2100746	2086016	2114560	37416	1,77
p,p'-DDE	2927832	2794412	2789004	2837082	78638	2,77
Dieldrina	2560428	2328609	2239178	2376071	165801	6,98
PCB 118	1573366	1487204	1507655	1522742	45019	2,96
BDE 28	2545052	2278968	2350762	2391594	137661	5,76
p,p'-DDD	10478200	9541295	9747144	9922213	492377	4,96
PCB 153	2129741	2077643	2030071	2079152	49852	2,40
Bifentrina	511217	448957	446085	468753	36803	7,85
PCB 180	2249999	2002890	2087509	2113466	125583	5,94
BDE 47	2426063	2118244	2273262	2272523	153911	6,77
Cialotrina	1178600	984126	1059429	1074052	98058	9,13
BDE 100	1216900	1050590	1113176	1126889	83999	7,45
BDE 99	1774359	1427460	1444593	1548804	195524	12,6
Cipermetrina	484582	383522	451625	439910	51538	11,7
Fenvalerato	792769	640610	796024	743134	88803	11,9
BDE 154	1827210	1608300	1827908	1754472	126590	7,22
Deltametrina	647521	488317	637013	590950	89038	15,1
BDE 153	1941022	1595053	1872727	1802934	183240	10,2
BDE 183	1828497	1519999	1872732	1740409	192158	11,0

Tabela L.4. Leituras de área de cada composto para o padrão 2 em solvente.

P2						
Composto	Área					
	Área 1	Área 2	Área 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	655241	840197	660126	718522	105402	14,7
o-HCH	6114112	6141276	5465810	5907066	382380	6,47
α-Endossulfão	3562757	3743044	3379844	3561882	181601	5,10
p,p'-DDE	4723931	5211319	4756428	4897226	272497	5,56
Dieldrina	4179085	4494244	4133840	4269056	196326	4,60
PCB 118	2492128	2596258	2412863	2500417	91978	3,68
BDE 28	4094766	4115257	3903925	4037983	116549	2,89
p,p'-DDD	16027028	16813339	15521135	16120501	651154	4,04
PCB 153	3409316	3632721	3263856	3435298	185800	5,41
Bifentrina	1046707	934510	810107	930441	118352	12,7
PCB 180	3601027	3906087	3656016	3721043	162594	4,37
BDE 47	3485307	3905176	3784831	3725105	216212	5,80
Cialotrina	2078846	2255334	2033773	2122651	117096	5,52
BDE 100	3146076	3593547	3418381	3386002	225486	6,66
BDE 99	3024320	3497367	3362854	3294847	243746	7,40
Cipermetrina	770990	971852	914692	885845	103491	11,7
Fenvalerato	1172685	1681860	1537987	1464177	262489	17,9
BDE 154	2854461	3687742	3539063	3360422	444437	13,2
Deltametrina	757459	1118236	1042476	972724	190235	19,6
BDE 153	2951460	3692266	3563193	3402306	395742	11,6
BDE 183	2783968	3594650	3465009	3281209	435475	13,3

Tabela L.5. Leituras de área de cada composto para o padrão 3 em solvente.

P3						
Composto	Área					
	Área 1	Área 2	Área 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	1211660	1181829	1291171	1228220	56521	4,60
o-HCH	8227376	9540715	10282781	9350291	1040850	11,1
α-Endossulfão	4952975	5514369	6023114	5496819	535285	9,74
p,p'-DDE	6974186	7554920	8251317	7593475	639438	8,42
Dieldrina	5968401	6528430	7032674	6509835	532380	8,18
PCB 118	3457948	3725660	4085875	3756494	315097	8,39
BDE 28	5763210	6357329	6712601	6277713	479677	7,64
p,p'-DDD	22682432	25080632	26914211	24892425	2122158	8,53
PCB 153	4628017	5120388	5606632	5118346	489311	9,56
Bifentrina	1001430	1266892	1337572	1201964	177227	14,7
PCB 180	5490722	5894817	6435760	5940433	474167	7,98
BDE 47	5578892	5757726	6226384	5854334	334382	5,71
Cialotrina	2536511	2932911	3263826	2911083	364148	12,5
BDE 100	5086456	5127510	5710517	5308161	349054	6,58
BDE 99	5132313	5020612	5596969	5249965	305660	5,82
Cipermetrina	1231740	1128417	1297996	1219384	85462	7,01
Fenvalerato	2125999	1934047	2197156	2085734	136097	6,53
BDE 154	5174212	5366944	5925776	5488977	390360	7,11
Deltametrina	1508930	1307403	1475453	1430595	107993	7,55
BDE 153	5667214	5407187	6019673	5698025	307403	5,39
BDE 183	5665170	5181386	5778375	5541644	317085	5,72

Tabela L.6. Leituras de área de cada composto para o padrão 4 em solvente.

P4						
Composto	Área					
	Área 1	Área 2	Área 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	2076272	1497597	2112386	1895419	344996	18,2
o-HCH	12007836	11576575	12268156	11950856	349294	2,92
α-Endossulfão	6849395	6628514	7321626	6933179	354070	5,11
p,p'-DDE	9815232	9106291	10604708	9842077	749569	7,62
Dieldrina	8307730	7779359	8677855	8254982	451565	5,47
PCB 118	5035355	4444480	5100159	4859998	361305	7,43
BDE 28	8029291	7239733	8092165	7787063	475043	6,10
p,p'-DDD	32113157	29466448	33363597	31647734	1989826	6,29
PCB 153	6454618	5952974	6258858	6222150	252829	4,06
Bifentrina	1470494	1338210	1155765	1321490	158029	12,0
PCB 180	7595117	6992407	7903295	7496940	463312	6,18
BDE 47	7295524	6722194	7688099	7235272	485763	6,71
Cialotrina	3587048	3247657	3424922	3419875	169752	4,96
BDE 100	6641617	6305635	6969149	6638800	331766	5,00
BDE 99	6520740	6078475	6772169	6457128	351195	5,44
Cipermetrina	1363039	1301745	1536214	1400332	121602	8,68
Fenvalerato	2116380	2269002	2675948	2353777	289256	12,3
BDE 154	6300955	6505895	7169705	6658852	454124	6,82
Deltametrina	1557065	1496977	1787677	1613906	153460	9,51
BDE 153	6766732	6636298	7232556	6878529	313456	4,56
BDE 183	6251958	6531623	7027847	6603809	392949	5,95

Tabela L.7. Leituras de área de cada composto para o padrão 5 em solvente.

P5						
Composto	Área					
	Área 1	Área 2	Área 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	1772330	1824532	1675302	1757388	75729	4,31
o-HCH	12193601	13067899	12877564	12713021	459788	3,62
α-Endossulfão	6765116	7375373	7285185	7141891	329398	4,61
p,p'-DDE	9450014	10378780	10092940	9973911	475686	4,77
Dieldrina	8192024	8642516	8467100	8433880	227076	2,69
PCB 118	4780589	5325776	5063726	5056697	272661	5,39
BDE 28	7795052	8316356	8165980	8092463	268315	3,32
p,p'-DDD	31528169	34635487	32878194	33013950	1558101	4,72
PCB 153	6358188	6630633	6676947	6555256	172230	2,63
Bifentrina	1748959	1689098	1550368	1662808	101872	6,13
PCB 180	7550800	8160962	7787062	7832941	307658	3,93
BDE 47	7078308	7730197	7413379	7407295	325987	4,40
Cialotrina	4052845	4341346	4118375	4170855	151241	3,63
BDE 100	6523217	7233808	6937397	6898141	356918	5,17
BDE 99	6354717	6936212	6631454	6640794	290860	4,38
Cipermetrina	1502423	1753882	1659423	1638576	127019	7,75
Fenvalerato	2169491	2993795	2849257	2670848	440161	16,5
BDE 154	5802371	7305362	7090879	6732871	812941	12,1
Deltametrina	1736402	1998090	1900867	1878453	132276	7,04
BDE 153	6772136	7413657	7208827	7131540	327669	4,59
BDE 183	6353257	7256904	7111018	6907060	485122	7,02

Tabela L.8. Leituras de área de cada composto para o padrão 6 em solvente.

.P6						
Composto	Área					
	Área 1	Área 2	Área 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	2261652	2113052	2366091	2246931	127160	5,66
o-HCH	13567229	13296302	15135377	13999636	992865	7,09
α-Endossulfão	7613721	7733196	8519293	7955404	491983	6,18
p,p'-DDE	11035694	11003599	12065867	11368387	604249	5,32
Dieldrina	9370384	9167817	9868129	9468776	360375	3,81
PCB 118	5109248	5499713	5439008	5349323	210115	3,93
BDE 28	8580393	8543001	9227286	8783560	384733	4,38
p,p'-DDD	35194229	34806235	38317870	36106111	1925238	5,33
PCB 153	7067043	7163383	7355200	7195208	146691	2,04
Bifentrina	1934704	1636925	1809982	1793870	149542	8,34
PCB 180	8800667	8336149	9076505	8737774	374164	4,28
BDE 47	8221900	8090460	8516847	8276402	218356	2,64
Cialotrina	5109042	4436246	4846178	4797155	339066	7,07
BDE 100	8099345	7330238	7813337	7747640	388740	5,02
BDE 99	8215315	7043161	7477423	7578633	592595	7,82
Cipermetrina	2267640	1816902	1947850	2010797	231868	11,5
Fenvalerato	3941573	3113590	3350396	3468520	426443	12,3
BDE 154	8391483	7496091	7831909	7906494	452332	5,72
Deltametrina	2960319	2118988	2280873	2453393	446410	18,2
BDE 153	9126537	7675140	7954165	8251947	770158	9,33
BDE 183	9539331	7512498	7737101	8262977	1111046	13,4

Tabela L.9. Leituras de área de cada composto para o padrão 7 em solvente.

P7						
Composto	Área					
	Área 1	Área 2	Área 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	2712544	2766153	2981416	2820038	142305	5,05
o-HCH	16631923	15449259	16840707	16307297	750379	4,60
α-Endossulfão	9397941	8906684	9356487	9220371	272450	2,95
p,p'-DDE	13461453	13039673	13877010	13459379	418672	3,11
Dieldrina	11253243	10818185	11515728	11195718	352312	3,15
PCB 118	6329136	6343191	6631011	6434446	170375	2,65
BDE 28	10575357	9931506	10766711	10424525	437556	4,20
p,p'-DDD	44398070	43009142	44972172	44126461	1009307	2,29
PCB 153	7780874	7723922	8219856	7908217	271386	3,43
Bifentrina	2415770	2350920	2495949	2420880	72649	3,00
PCB 180	10858246	10433287	10846764	10712766	242104	2,26
BDE 47	9995655	9629418	9900422	9841832	190018	1,93
Cialotrina	6177336	6025545	6138931	6113938	78922	1,29
BDE 100	9569018	9644715	9762455	9658729	97477	1,01
BDE 99	9389812	9461180	9438062	9429684	36414	0,39
Cipermetrina	2574003	2725258	2668012	2655758	76369	2,88
Fenvalerato	4127962	4671513	4503398	4434291	278287	6,28
BDE 154	9480013	10149422	10126775	9918737	380114	3,83
Deltametrina	3131495	3552788	3357291	3347191	210828	6,30
BDE 153	10340159	10786566	10626256	10584327	226138	2,14
BDE 183	10117577	10971910	10529034	10539507	427263	4,05

Tabela L.10. Leituras de área de cada composto para o padrão 8 em solvente.

Composto	P8					
	Área					
	Área 1	Área 2	Área 3	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	4821560	4098188	4410885	4443544	362790	8,16
o-HCH	19611117	18831338	19745264	19395906	493509	2,54
α-Endossulfão	11372058	10768906	11398314	11179759	356052	3,18
p,p'-DDE	17460230	16182223	17442312	17028255	732740	4,30
Dieldrina	13765022	12855521	13644221	13421588	493935	3,68
PCB 118	7148606	7757550	7686060	7530738	332862	4,42
BDE 28	12095655	11680464	12294114	12023411	313139	2,60
p,p'-DDD	59067131	53725590	58657397	57150039	2972728	5,20
PCB 153	8581796	8538355	8047487	8389213	296739	3,54
Bifentrina	2560539	2525575	2678003	2588039	79848	3,09
PCB 180	14003609	12485415	13443964	13310996	767781	5,77
BDE 47	12508440	11473554	12037474	12006489	518138	4,32
Cialotrina	7546410	6842493	7254301	7214401	353650	4,90
BDE 100	12125527	10864500	11369849	11453292	634641	5,54
BDE 99	12796313	11034646	11520614	11783858	909857	7,72
Cipermetrina	3857446	3173441	3337465	3456117	357106	10,3
Fenvalerato	6457935	5533123	5823221	5938093	472986	7,97
BDE 154	12768073	11713475	12328074	12269874	529702	4,32
Deltametrina	5317982	4257311	4485335	4686876	558319	11,9
BDE 153	14534762	12619631	13031638	13395344	1008039	7,53
BDE 183	14733506	12674978	13098948	13502477	1086974	8,05

Na Tabela L.11. encontram-se representados os valores dos pontos das curvas de calibração em solvente, para cada composto.

Tabela L.11. Pontos das curvas de calibração em solvente, para cada composto.

Padrão	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	
C ($\mu\text{g/L}$)	10	20	30	40	50	60	80	100	
Área	PCB 28	575300	-----	1228220	-----	-----	2246931	2820038	-----
	o-HCH	3381218	5907066	-----	-----	-----	-----	16307297	19395906
	α-Endossulfão	2114560	3561882	-----	-----	-----	-----	9220371	11179759
	p,p'-DDE	2837082	4897226	-----	-----	9973911	11368387	-----	17028255
	Dieldrina	2376071	4269056	-----	-----	-----	-----	11195718	13421588
	PCB 118	1522742	2500417	-----	-----	-----	-----	6434446	7530738
	BDE 28	2391594	4037983	-----	-----	-----	-----	10424525	12023411
	p,p'-DDD	9922213	16120501	-----	-----	33013950	36106111	-----	57150039
	PCB 153	2079152	3435298	-----	-----	-----	-----	-----	8389213
	Bifentrina	-----	930441	1201964	1321490	-----	1793870	-----	2588039
	PCB 180	2113466	3721043	-----	-----	-----	8737774	10712766	13310996
	BDE 47	2272523	3725105	-----	-----	-----	-----	9841832	12006489
	Cialotrina	-----	2122651	2911083	3419875	4170855	4797155	6113938	7214401
	BDE 100	-----	3386002	-----	-----	6898141	7747640	9658729	11453292
	BDE 99	-----	3294847	-----	-----	6640794	7578633	9429684	11783858
	Cipermetrina	439910	-----	-----	1400332	1638576	2010797	2655758	3456117
	Fenvalerato	743134	-----	-----	2353777	-----	3468520	-----	5938093
BDE 154	1754472	3360422	-----	-----	6732871	7906494	9918737	12269874	
Deltametrina	590950	972724	1430595	-----	-----	-----	-----	4686876	
BDE 153	1802934	3402306	-----	-----	7131540	8251947	10584327	13395344	
BDE 183	1740409	3281209	-----	-----	6907060	8262977	10539507	13502477	

Na Figura L.1. encontram-se representados os gráficos das curvas de calibração em solvente.

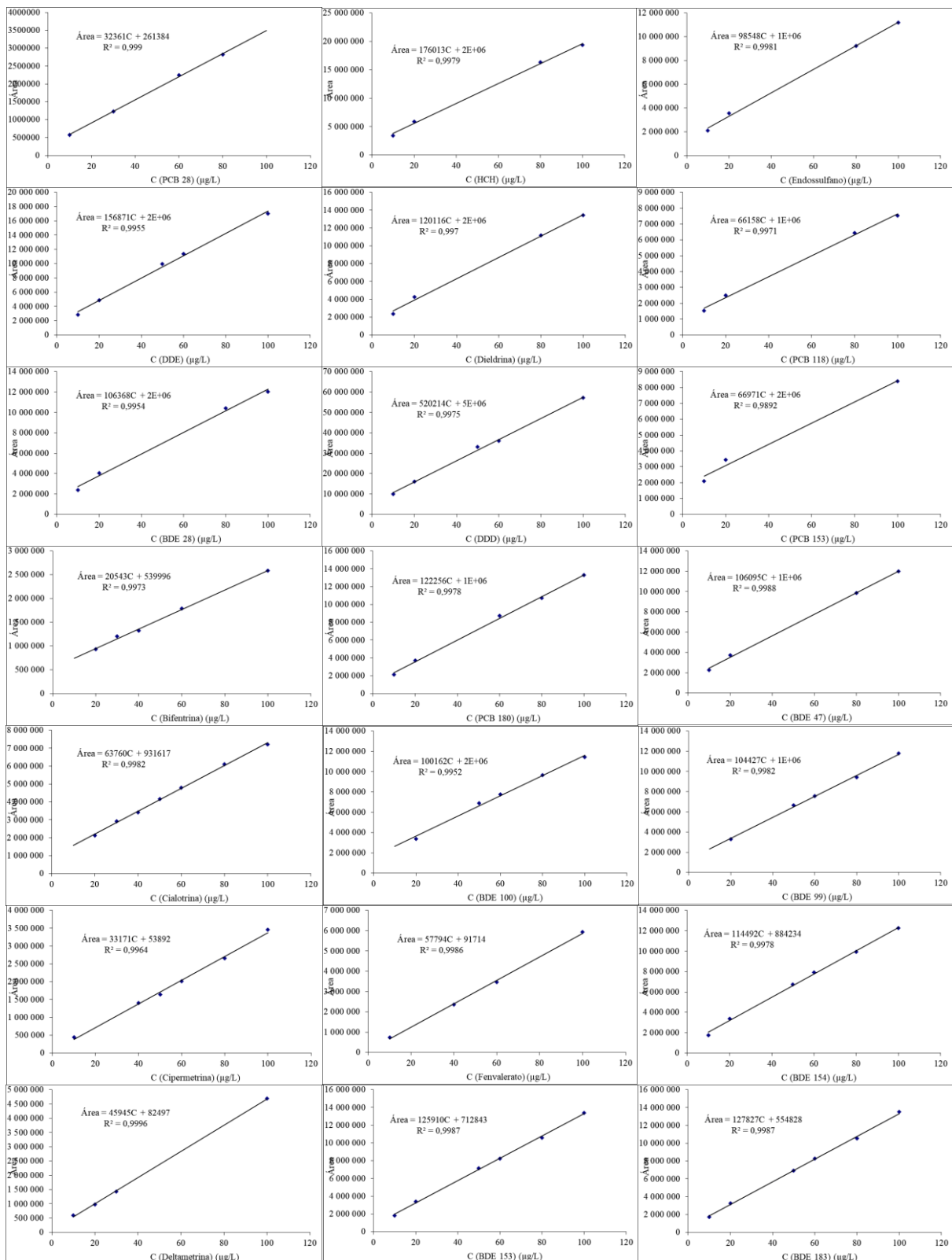


Figura L.1. Gráficos das curvas de calibração em solvente.

Nas Tabelas L.12., L.13., L.14., L.15., L.16., L.17., L.18. e L.19., encontram-se representados os valores de área para cada composto, para os 8 padrões lidos para obter a curva de calibração na matriz.

Tabela L.12. Leituras de área de cada composto para o padrão 1 em matriz.

Composto	P1				
	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	65849	93806	79827	19769	24,8
o-HCH	582465	513223	547844	48962	8,94
α-Endossulfão	322374	327008	324691	3277	1,01
p,p'-DDE	721967	682118	702042	28178	4,01
Dieldrina	538421	528675	533548	6892	1,29
PCB 118	296906	235946	266426	43106	16,2
BDE 28	472040	531558	501799	42085	8,39
p,p'-DDD	2532636	2392025	2462330	99427	4,04
PCB 153	396165	447621	421893	36385	8,62
Bifentrina	399677	320663	360170	55872	15,5
PCB 180	1438785	912644	1175715	372038	31,6
BDE 47	1208921	1139534	1174227	49064	4,18
Cialotrina	1092680	1097313	1094997	3276	0,30
BDE 100	245843	247917	246880	1467	0,59
BDE 99	1117016	1019024	1068020	69291	6,49
Cipermetrina	846340	764699	805520	57729	7,17
Fenvalerato	990741	1009942	1000342	13577	1,36
BDE 154	1247128	1190791	1218959	39837	3,27
Deltametrina	1331636	1270562	1301099	43186	3,32
BDE 153	1198505	1572449	1385477	264419	19,1
BDE 183	704976	807618	756297	72579	9,60

Tabela L.13. Leituras de área de cada composto para o padrão 2 em matriz.

Composto	P2				
	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	160837	141774	151305	13480	8,91
o-HCH	1041345	897335	969340	101830	10,5
α-Endossulfão	638095	619673	628884	13026	2,07
p,p'-DDE	1204117	1198533	1201325	3949	0,33
Dieldrina	1040205	1017998	1029101	15703	1,53
PCB 118	601040	490690	545865	78030	14,3
BDE 28	1104628	1115645	1110136	7790	0,70
p,p'-DDD	4861605	4945566	4903586	59369	1,21
PCB 153	798784	922406	860595	87414	10,2
Bifentrina	619244	522930	571087	68104	11,9
PCB 180	1737158	1575616	1656387	114227	6,90
BDE 47	2076731	1885983	1981357	134880	6,81
Cialotrina	1515641	1415347	1465494	70918	4,84
BDE 100	632340	645900	639120	9588	1,50
BDE 99	1882860	1657100	1769980	159637	9,02
Cipermetrina	1134475	1011604	1073040	86883	8,10
Fenvalerato	1423481	1407929	1415705	10997	0,78
BDE 154	2095478	1999748	2047613	67691	3,31
Deltametrina	1642876	1468914	1555895	123010	7,91
BDE 153	2265274	2044017	2154646	156452	7,26
BDE 183	1564399	1469395	1516897	67178	4,43

Tabela L.14. Leituras de área de cada composto para o padrão 3 em matriz.

P3					
Composto	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	276305	296255	286280	14107	4,93
o-HCH	1949554	1822924	1886239	89541	4,75
α-Endossulfão	1196461	1167907	1182184	20191	1,71
p,p'-DDE	1868567	2025649	1947108	111074	5,70
Dieldrina	1786155	1859349	1822752	51756	2,84
PCB 118	904349	759344	831846	102534	12,3
BDE 28	1697003	1967185	1832094	191048	10,4
p,p'-DDD	6985428	8712449	7848938	1221189	15,6
PCB 153	1086337	1527736	1307037	312117	23,9
Bifentrina	797322	690426	743874	75587	10,2
PCB 180	2203023	2192425	2197724	7494	0,34
BDE 47	2532601	2857868	2695235	229999	8,53
Cialotrina	1611520	2042729	1827124	304911	16,7
BDE 100	898913	1107906	1003410	147780	14,7
BDE 99	1965714	2387556	2176635	298287	13,7
Cipermetrina	1263853	1628305	1446079	257706	17,8
Fenvalerato	1703385	2159447	1931416	322485	16,7
BDE 154	2418396	2925439	2671917	358534	13,4
Deltametrina	1838971	2330518	2084744	347576	16,7
BDE 153	2617543	3304848	2961196	485998	16,4
BDE 183	1764347	2792455	2278401	726982	31,9

Tabela L.15. Leituras de área de cada composto para o padrão 4 em matriz.

P4					
Composto	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	575539	557202	566371	12967	2,29
o-HCH	2885910	2760103	2823006	88959	3,15
α-Endossulfão	1779733	1834767	1807250	38915	2,15
p,p'-DDE	2877304	3040792	2959048	115603	3,91
Dieldrina	2849678	2934397	2892037	59906	2,07
PCB 118	1251859	1230905	1241382	14817	1,19
BDE 28	2878197	2961902	2920050	59188	2,03
p,p'-DDD	11852719	13341514	12597116	1052737	8,36
PCB 153	2150292	2214662	2182477	45516	2,09
Bifentrina	1039808	1023267	1031537	11696	1,13
PCB 180	3268557	3202685	3235621	46578	1,44
BDE 47	4099538	3907444	4003491	135831	3,39
Cialotrina	2886232	2699404	2792818	132107	4,73
BDE 100	1745778	1967801	1856790	156994	8,46
BDE 99	3618354	3423747	3521050	137608	3,91
Cipermetrina	2249491	2180730	2215111	48622	2,19
Fenvalerato	2904650	2867458	2886054	26299	0,91
BDE 154	4033086	4043198	4038142	7150	0,18
Deltametrina	3049408	2772667	2911037	195686	6,72
BDE 153	4929716	4481712	4705714	316787	6,73
BDE 183	3872810	3630474	3751642	171357	4,57

Tabela L.16. Leituras de área de cada composto para o padrão 5 em matriz.

P5					
Composto	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	349181	324781	336981	17253	5,12
o-HCH	2700364	2700641	2700503	196	0,01
α-Endossulfão	1665631	1789416	1727524	87529	5,07
p,p'-DDE	2724969	3169340	2947154	314218	10,7
Dieldrina	2548140	2880120	2714130	234745	8,65
PCB 118	1589271	1490385	1539828	69923	4,54
BDE 28	2777292	3151241	2964266	264422	8,92
p,p'-DDD	11557417	13854252	12705834	1624107	12,8
PCB 153	1795578	2392297	2093937	421944	20,2
Bifentrina	1228788	1244154	1236471	10865	0,88
PCB 180	3605587	3702110	3653849	68252	1,87
BDE 47	4163098	4399426	4281262	167109	3,90
Cialotrina	2661693	2976804	2819249	222817	7,90
BDE 100	1907698	2103370	2005534	138361	6,90
BDE 99	3751883	3802880	3777382	36060	0,95
Cipermetrina	2193842	2352078	2272960	111890	4,92
Fenvalerato	2824927	3139010	2981968	222090	7,45
BDE 154	4114574	4516554	4315564	284242	6,59
Deltametrina	2857050	2988469	2922759	92927	3,18
BDE 153	4765081	5087757	4926419	228167	4,63
BDE 183	3468893	3933505	3701199	328530	8,88

Tabela L.17. Leituras de área de cada composto para o padrão 6 em matriz.

P6					
Composto	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	1742129	1732859	1737494	6555	0,38
o-HCH	6580239	5959943	6270091	438616	7,00
α-Endossulfão	3976995	3671949	3824472	215700	5,64
p,p'-DDE	5424435	5210265	5317350	151441	2,85
Dieldrina	5714497	5477847	5596172	167336	2,99
PCB 118	2470851	2383470	2427161	61788	2,55
BDE 28	5264416	5054420	5159418	148490	2,88
p,p'-DDD	20560064	20362014	20461039	140042	0,68
PCB 153	3618347	3522524	3570436	67757	1,90
Bifentrina	1678892	1473803	1576348	145020	9,20
PCB 180	5530089	5023694	5276892	358076	6,79
BDE 47	6505501	5862020	6183760	455010	7,36
Cialotrina	4107568	3610790	3859179	351275	9,10
BDE 100	3197567	3159368	3178467	27011	0,85
BDE 99	5610204	5068792	5339498	382836	7,17
Cipermetrina	3281339	3133034	3207187	104868	3,27
Fenvalerato	4294388	4201813	4248100	65460	1,54
BDE 154	6125796	6069007	6097401	40156	0,66
Deltametrina	4155781	3839608	3997695	223568	5,59
BDE 153	7304639	6917655	7111147	273639	3,85
BDE 183	5543634	5654972	5599303	78728	1,41

Tabela L.18. Leituras de área de cada composto para o padrão 7 em matriz.

P7					
Composto	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	2423613	2327176	2375394	68191	2,87
o-HCH	8693259	7896214	8294737	563596	6,79
α-Endossulfão	5089197	4825996	4957596	186111	3,75
p,p'-DDE	6541309	6508457	6524883	23229	0,36
Dieldrina	6394901	6833347	6614124	310028	4,69
PCB 118	3528645	3064925	3296785	327900	9,95
BDE 28	5873607	6274142	6073875	283222	4,66
p,p'-DDD	24889637	24768979	24829308	85318	0,34
PCB 153	2642089	3980189	3311139	946179	28,6
Bifentrina	1746474	1934374	1840424	132866	7,22
PCB 180	6036111	6433562	6234837	281040	4,51
BDE 47	6685461	7361587	7023524	478093	6,81
Cialotrina	3125129	4472653	3798891	952843	25,1
BDE 100	3609474	4202760	3906117	419517	10,7
BDE 99	6075959	6536420	6306190	325595	5,16
Cipermetrina	3342074	3824178	3583126	340899	9,51
Fenvalerato	4225538	5139772	4682655	646461	13,8
BDE 154	6402904	7471836	6937370	755849	10,9
Deltametrina	4049610	4694029	4371819	455673	10,4
BDE 153	7630272	8745588	8187930	788648	9,63
BDE 183	5880104	7036014	6458059	817352	12,7

Tabela L.19. Leituras de área de cada composto para o padrão 8 em matriz.

P8					
Composto	Área				
	Área 1	Área 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
PCB 28	2482655	2418928	2450791	45061	1,84
o-HCH	8664982	8253353	8459167	291065	3,44
α-Endossulfão	5174538	4976710	5075624	139885	2,76
p,p'-DDE	7076520	6755967	6916243	226665	3,28
Dieldrina	7655612	7157318	7406465	352347	4,76
PCB 118	3251028	3176927	3213978	52398	1,63
BDE 28	6973785	6509749	6741767	328123	4,87
p,p'-DDD	27691649	26260313	26975981	1012108	3,75
PCB 153	4756493	4210757	4483625	385893	8,61
Bifentrina	2201562	2059563	2130563	100408	4,71
PCB 180	7337014	6717318	7027166	438191	6,24
BDE 47	8836425	7482051	8159238	957687	11,7
Cialotrina	5798785	4603733	5201259	845030	16,2
BDE 100	4888526	4258523	4573524	445480	9,74
BDE 99	7801223	6282035	7041629	1074228	15,3
Cipermetrina	4882473	3884065	4383269	705981	16,1
Fenvalerato	6408471	5234986	5821729	829779	14,3
BDE 154	8695110	7353719	8024415	948507	11,8
Deltametrina	5951292	4633934	5292613	931512	17,6
BDE 153	10587546	8378356	9482951	1562133	16,5
BDE 183	8637420	6905081	7771250	1224949	15,8

Na Tabela L.20. encontram-se representados os valores dos pontos das curvas de calibração em matriz, para cada composto.

Tabela L.20. Pontos das curvas de calibração em matriz, para cada composto.

Padrão	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	
C (µg/L)	10	20	30	40	50	60	80	100	
Área	PCB 28	-----	151305	286280	566371	-----	-----	2450791	
	o-HCH	547844	969340	1886239	2823006	-----	-----	8459167	
	α-Endossulfão	-----	628884	1182184	1807250	-----	-----	5075624	
	p,p'-DDE	702042	1201325	1947108	-----	-----	-----	6916243	
	Dieldrina	533548	1029101	1822752	2892037	-----	-----	7406465	
	PCB 118	266426	545865	-----	1241382	1539828	-----	3213978	
	BDE 28	501799	1110136	1832094	-----	-----	-----	6741767	
	p,p'-DDD	2462330	4903586	7848938	-----	12705834	-----	26975981	
	PCB 153	421893	860595	1307037	-----	2093937	-----	4483625	
	Bifentrina	360170	571087	743874	1031537	1236471	-----	1840424	2130563
	PCB 180	912644	1656387	-----	-----	3653849	-----	-----	7027166
	BDE 47	1174227	1981357	2695235	-----	4281262	-----	-----	8159238
	Cialotrina	1094997	1465494	-----	-----	2819249	-----	-----	5201259
	BDE 100	246880	639120	1003410	-----	2005534	-----	-----	4573524
	BDE 99	1068020	1769980	-----	-----	3777382	-----	-----	7041629
	Cipermetrina	-----	1073040	1446079	-----	2272960	-----	3583126	4383269
	Fenvalerato	1000342	1415705	1931416	-----	2981968	-----	4682655	5821729
	BDE 154	1218959	2047613	2671917	-----	4315564	-----	-----	8024415
Deltametrina	-----	1555895	-----	-----	2922759	-----	4371819	5292613	
BDE 153	1385477	2154646	2961196	-----	4926419	-----	-----	9482951	
BDE 183	756297	1516897	2278401	-----	-----	-----	-----	7771250	

Na Figura L.2. encontram-se representados os gráficos das curvas de calibração em matriz.

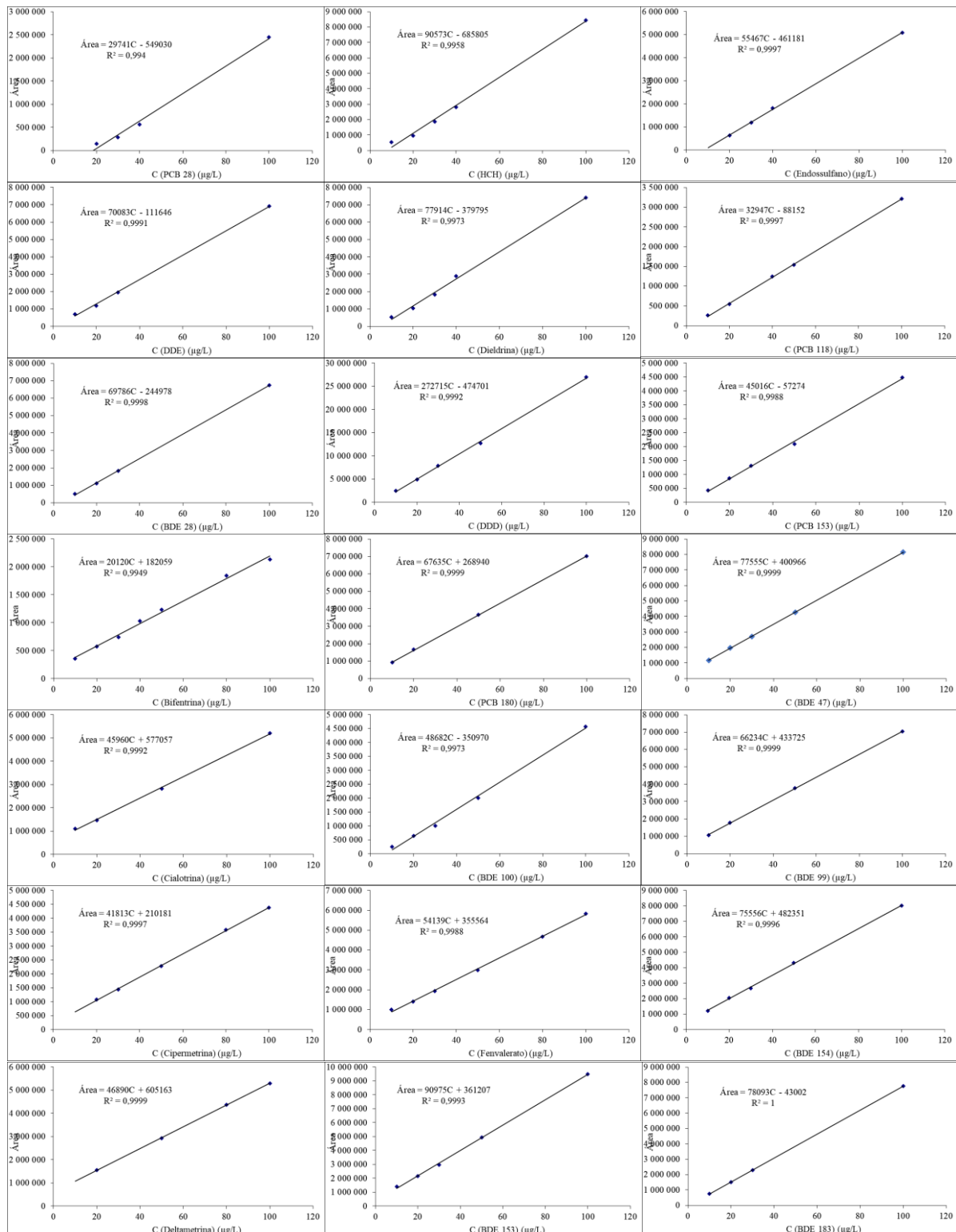


Figura L.2. Gráficos das curvas de calibração em matriz.

Anexo M. Parâmetros de validação e dados da análise de POP e piretróides com o método desenvolvido

Na Tabela M.1. encontra-se representado o declive, o y_0 , o R^2 , o LOD e o LOQ, para as curvas em solvente e em matriz, em $\mu\text{g/L}$.

Tabela M.1. Parâmetros de validação das curvas em solvente e em matriz, em $\mu\text{g/L}$.

Contaminante	Curvas em solvente ($\mu\text{g/L}$)					Curvas em matriz ($\mu\text{g/L}$)				
	Declive	y_0	R^2	LOD	LOQ	Declive	y_0	R^2	LOD	LOQ
PCB 28	32361	261384	0,9990	3,6	11,9	29741	-549030	0,9940	10,2	34,1
o-HCH	176013	2007203	0,9979	7,5	25,0	90573	-685805	0,9958	8,0	26,6
α-Endossulfão	98548	1345379	0,9981	7,1	23,5	55467	-461181	0,9997	2,2	7,4
p,p'-DDE	156871	1691149	0,9955	8,3	27,8	70083	-111646	0,9991	4,6	15,3
Dieldrina	120116	1509529	0,9970	8,9	29,7	77914	-379795	0,9973	6,4	21,3
PCB 118	66158	1023799	0,9971	8,8	29,4	32947	-88152	0,9997	2,2	7,5
BDE 28	106368	1635083	0,9954	11,1	37,0	69786	-244978	0,9998	2,0	6,7
p,p'-DDD	520214	5492309	0,9975	6,2	20,5	272715	-474701	0,9992	3,5	11,8
PCB 153	66971	1732467	0,9892	21,9	72,9	45016	-57274	0,9988	4,4	14,5
Bifentrina	20543	539996	0,9973	5,7	19,1	20120	182059	0,9949	7,7	25,5
PCB 180	122256	1117377	0,9978	6,2	20,7	67635	268940	0,9999	1,5	5,0
BDE 47	106095	1391478	0,9988	5,6	18,7	77555	400966	0,9999	1,0	3,3
Cialotrina	63760	931617	0,9982	3,9	13,1	45960	577057	0,9992	4,2	14,0
BDE 100	100162	1618699	0,9952	7,3	24,3	48682	-350970	0,9973	6,5	21,6
BDE 99	104427	1271103	0,9982	4,4	14,7	66234	433725	0,9999	1,5	5,0
Cipermetrina	33171	53892	0,9964	6,4	21,2	41813	210181	0,9997	2,1	7,1
Fenvalerato	57794	91714	0,9986	5,3	17,6	54139	355564	0,9988	4,2	13,9
BDE 154	114492	884234	0,9978	5,4	17,9	75556	482351	0,9996	2,6	8,5
Deltametrina	45945	82497	0,9996	3,0	10,0	46890	605163	0,9999	1,5	5,1
BDE 153	125910	712843	0,9987	4,2	13,9	90975	361207	0,9993	3,4	11,2
BDE 183	127827	554828	0,9987	4,2	13,9	78093	-43002	1,0000	0,8	2,6

Na Tabela M.2. encontra-se representado o declive, o y_0 , o R^2 , o LOD e o LOQ, para as curvas em matriz, em $\mu\text{g/kg}$ de amostra seca.

Tabela M.2. Parâmetros de validação das curvas em matriz, em $\mu\text{g/kg}$.

Contaminante	Curvas na matriz ($\mu\text{g/kg}$)				
	Declive	y_0	R^2	LOD	LOQ
PCB 28	2843	-549030	0,9940	107	357
o-HCH	8658	-685805	0,9958	83	278
α-Endossulfão	5302	-461181	0,9997	23	77
p,p'-DDE	6699	-111646	0,9991	48	160
Dieldrina	7448	-379795	0,9973	67	223
PCB 118	3149	-88152	0,9997	23	78
BDE 28	6671	-244978	0,9998	21	70
p,p'-DDD	26069	-474701	0,9992	37	123
PCB 153	4303	-57274	0,9988	46	152
Bifentrina	1923	182059	0,9949	80	267
PCB 180	6465	268940	0,9999	16	53
BDE 47	7413	400966	0,9999	10	34
Cialotrina	4393	577057	0,9992	44	146
BDE 100	4654	-350970	0,9973	68	226
BDE 99	6331	433725	0,9999	16	52
Cipermetrina	3997	210181	0,9997	22	75
Fenvalerato	5175	355564	0,9988	44	146
BDE 154	7222	482351	0,9996	27	89
Deltametrina	4482	605163	0,9999	16	53
BDE 153	8696	361207	0,9993	35	118
BDE 183	7465	-43002	1,0000	8	27

Dados auxiliares utilizados para calcular os parâmetros em $\mu\text{g}/\text{kg}$ e para o cálculo da massa das amostras:

Amostra	m (g)	DM (kg)	
A	5,030	0,001211	
B	5,016	0,000777	
A + B	2,042	0,0004915	0,0009559
	2,998	0,0004644	

Amostra	\bar{x}_{DM}
A	0,2407
B	0,1549

V (L)
0,01

Composto	XRE
α -Endossulfão	0,816
p,p'-DDE	0,721
Dieldrina	0,737
PCB 118	0,847
BDE 28	0,729
Cipermetrina	0,696
Deltametrina	0,680
BDE 183	0,470

Os cálculos do LOD e LOQ foram feitos de acordo com a Equação M.1.

$$\text{LOD}_{\mu\text{g}/\text{kg}} = \text{LOD}_{\mu\text{g}/\mu\text{L}} * \frac{V}{DM_{A+B}} \quad \text{Equação M. 1.}$$

Na Tabela M.3. encontram-se descritos os dados de reprodutibilidade e repetibilidade determinados para os vários compostos, através dos valores da tabela Tabela J.8. e Tabela K.5.

Tabela M.3. Dados de repetibilidade e reprodutibilidade para os compostos analisados.

Composto	Repet. (%)	Reprod. (%)
PCB 28	4,61	11,0
HCH	3,65	5,59
α -Endossulfão	3,56	14,0
p,p'-DDE	4,13	5,19
Dieldrina	5,65	6,00
PCB 118	2,53	12,7
BDE 28	5,92	6,78
p,p'-DDD	2,50	9,00
PCB 153	6,36	4,54
Bifentrina	9,02	16,4
PCB 180	2,31	4,02
BDE 47	6,69	6,56
Cialotrina	8,92	8,16
BDE 100	1,49	3,87
BDE 99	5,71	7,83
Cipermetrina	3,81	10,9
Fenvalerato	1,00	6,86
BDE 154	2,26	8,23
Deltametrina	4,44	14,8
BDE 153	0,12	7,54
BDE 183	3,02	20,0

Na Tabela M.4. encontram-se representados os compostos identificados nas amostras A e B, a sua concentração na solução analisada, calculada usando as curvas de calibração na matriz, e os respetivos valores de LOD e LOQ, em $\mu\text{g}/\text{L}$.

Tabela M.4. Compostos identificados nas amostras A e B, concentração em µg/L, LOD e LOQ.

Amostra	Composto	Área		C (µg/L)			LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	Obs
		Área 1	Área 2	C 1	C 2	\bar{x}			
A	α-Endossulfão	167023	113925	11,3	10,4	10,8	2,2	7,4	>LOQ
	p,p'-DDE	143095	191949	3,6	4,3	4,0	4,6	15,3	<LOD
	PCB 118	917252	683244	30,5	23,4	27,0	2,2	7,5	>LOQ
	BDE 28	803797	532122	15,0	11,1	13,1	2,0	6,7	>LOQ
	Cipermetrina	553028	491521	8,2	6,7	7,5	2,1	7,1	>LOQ
	Deltametrina	1829828	1501725	26,1	19,1	22,6	1,5	5,1	>LOQ
	BDE 183	120256	132165	2,1	2,2	2,2	0,8	2,6	<LOQ
	B	α-Endossulfão	147556	123431	11,0	10,5	10,8	2,2	7,4
p,p'-DDE		119905	88154	3,3	2,9	3,1	4,6	15,3	<LOD
Dieldrina		59538	69799	5,6	5,8	5,7	6,4	21,3	<LOD
BDE 28		79921	91541	4,7	4,8	4,7	2,0	6,7	<LOQ

Na Tabela M.5. encontram-se representados os compostos identificados nas amostras A e B, e a sua concentração em µg/kg.

Tabela M.5. Compostos identificados nas amostras A e B, e concentração em ug/kg

Amostra	Composto	C (µg/kg)				
		C 1	C 2	\bar{x}	SD	RSD (%)
A	α-Endossulfão	115	105	110	7	6,2
	p,p'-DDE	42	50	46	6	12,4
	PCB 118	298	228	263	49	18,6
	BDE 28	170	126	148	31	21,0
	Cipermetrina	97	80	89	12	13,9
	Deltametrina	317	232	275	60	21,9
	BDE 183	35	37	36	2	5,0
B	α-Endossulfão	173	166	170	5	2,9
	p,p'-DDE	59	51	55	6	10,4
	Dieldrina	98	101	100	2	1,6
	BDE 28	82	85	84	2	2,5

A concentração em µg/kg de amostra seca foi calculada de acordo com a Equação L.2 (exemplo para amostra A).

$$C_{\mu\text{g}/\text{kg}} = C_{\mu\text{g}/\mu\text{L}} * \frac{V}{DM_A} * \frac{1}{x_{RE}} \quad \text{Equação M. 2.}$$