

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE QUIMICA**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Maria Yumiko Tominaga**

**Caracterização de valores de referência de qualidade de sedimentos para  
compostos orgânicos no Sistema Estuarino da Baixada Santista, São Paulo**

**Tese de Doutorado**

**Data de Depósito na SPG:**

**09/02/10**

**MARIA YUMIKO TOMINAGA**

**Caracterização de valores de referência de qualidade de sedimentos para compostos orgânicos no Sistema Estuarino da Baixada Santista, São Paulo**

**Tese apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade de São Paulo para  
Obtenção de Título de Doutor em  
Química  
Área: Química Analítica**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lilian Rothschild**

**São Paulo**

**2010**

**MARIA YUMIKO TOMINAGA**

**Caracterização de valores de referência de qualidade de sedimentos para compostos orgânicos no Sistema Estuarino da Baixada Santista, São Paulo**

**Tese apresentada ao Instituto de Química  
da Universidade de São Paulo para obtenção do  
Título de Doutor em Química – área de Química Analítica**

**Aprovado em:** \_\_\_\_\_

**Banca Examinadora:**

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

## **AGRADECIMENTOS**

À prof<sup>a</sup> Dra Lílian Rothschild, pela presente orientação, ensinamentos e incentivos recebidos, toda minha gratidão.

À Dra Marta Conde Lamparelli e ao Dr. José Eduardo Bevilacqua, por tornar possível este projeto e pelas valiosas contribuições

À Dr<sup>a</sup> Gisela de Aragão Umbuzeiro pelas valiosas contribuições

À Dr<sup>a</sup> Maria Inês Zanoli Sato e a Dr<sup>a</sup> Cacilda Jiunko Aiba pelo incentivo e apoio para realização deste trabalho

Aos colegas do Setor de Amostragem da CETESB, em especial ao Carlos Jesus Brandão, Venicio Pedro Ribeiro, Oswaldo Atanagildo da Silva e César A. Martins Roda, pelo apoio e coleta das amostras.

À Quím. Neusa Akemi Niwa, pela amizade, apoio e autorização pela realização dos trabalhos práticos no Setor de Química Orgânica

Ao Quím. Francisco Jorge Ferreira, pela amizade e apoio sempre presentes.

Ao Dr. Gilson Alves Quináglia, pelas fotos das amostragens, pela amizade e incentivos sempre presentes

À Sr<sup>a</sup> Gláucia Maria Ribeiro dos Santos Furzato, pela revisão gramatical

Aos colegas do departamento de análises ambientais e da divisão de química da CETESB, pelo apoio e amizade sempre presentes e em especial ao Marcos, José Reinaldo, a Jesner e a Jussara pelas valiosas discussões.

Aos colegas do Instituto de Química/LEMA pela amizade e apoio

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, minha gratidão

## RESUMO

TOMINAGA, M.Y. Caracterização de valores de referência de qualidade de sedimentos para compostos orgânicos no Sistema Estuarino da Baixada Santista, São Paulo. 2010. 170P. Tese de doutorado – Programa de Pós-graduação em Química. Universidade de São Paulo, São Paulo

Em regiões altamente contaminadas como a região da Baixada Santista, é importante estabelecer metas para a recuperação do ambiente. Apesar da ausência da contaminação ser a meta ideal, as implicações e os custos associados a esse objetivo, demanda o estabelecimento de metas de recuperação realistas em relação aos contaminantes presentes na região. Com o objetivo de caracterizar valores de referência de qualidade de sedimentos para compostos orgânicos na região da Baixada Santista, o Canal de Bertioga foi escolhido como local de referência por ser uma região sem fontes industriais ou outras fontes pontuais relativas aos compostos analisados. Amostras de água, sedimento e ostras foram coletadas e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), bifenilos policlorados (PCBs) e pesticidas organoclorados (OCPs) foram determinados por técnicas cromatográficas.

A avaliação dos resultados de análises de PAHs, permite afirmar com alguma segurança, que os valores da somatória de PAHs das amostras sedimentos são, na sua grande maioria, inferiores a 1.000 µg/kg, não superando 1.600 µg/kg, concentrações abaixo dos limites estabelecidos na Resolução CONAMA 344/04 e abaixo dos valores que possam causar algum efeito adverso à biota, conforme valores descritos na literatura. Resultados de análise de PCBs, OCPs, compostos fenólicos e compostos orgânicos voláteis (VOCs) em amostras de sedimento, indicaram concentrações destes compostos abaixo dos limites de quantificação, exceto DDE (5,30 µg/kg) e HCB (2,34 µg/kg), que foram detectados em apenas um

sítio de amostragem. Não houve evidências de possíveis fontes de emissão próximas à região de referência para PCBs, OCPs, compostos fenólicos e VOCs.

Finalizando, espera-se que os resultados obtidos neste estudo possam fornecer subsídios para futuramente estabelecer uma área de referência para qualidade de sedimento na região da Baixada Santista, ou ainda serem utilizados em conjunto com as avaliações de contaminantes inorgânicos, testes ecotoxicológicos e indicadores biológicos, como ferramenta para avaliação da qualidade de sedimento e/ou para a classificação de material a ser dragado na região da Baixada Santista.

Palavras chave: qualidade de sedimento, compostos organoclorados, PCBs, PAHs, Baixada Santista, local de referência.

## ABSTRACT

TOMINAGA, M.Y. Sediment quality reference values characterization for organic compounds in a Estuarine System at Baixada Santista, São Paulo. 2010. 170P. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Universidade de São Paulo, São Paulo

In highly contaminated places like Baixada Santista region, it is important to establish goals for cleaning the environment. Although the absence of contamination would be the ideal goal, the implications and costs related to this goal, demand the establishment of realistic recovery goals for the contaminants presents in the region. Aiming to characterize sediment quality reference values for organic compounds in Baixada Santista region, Bertioga's Channel was chosen as reference site because there is no direct industrial sources related to the compounds of interest in that region. Water, sediment and oyster samples were collected and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorinated pesticides (OCPs) were determined by chromatographic techniques.

From the PAHs results evaluation, is possible to conclude with some degree of confidence, that the sum of PAHs of sediment samples are in the majority lower than 1,000  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and not higher than 1,600  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , and these values are below the regulated value (CONAMA 344/04) and lower than those values that may cause any adverse effects for the biota as indicated in the literature. Results of PCBs, OCPs, phenols and VOCs analysis in sediment samples, were below the quantitation limits of the specific methods, except for DDE (5.30  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) and HCB (2.34  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) each, detected only in one sampling site. There was no evidence of possible emission source near the reference site for PCBs, OCPs, phenolic compounds and VOCs.

Finally, the results obtained in this study may be used as subsidy for the establishment of a reference area for sediment quality in the Baixada Santista region, or still be used together with inorganic contaminants, ecotoxicological and biological indicators evaluations as tool for the sediment quality evaluation and/or for dredged material classification in the Baixada Santista region. For the compounds not detected, the suggestion is to use the quantitation limits as the reference value.

Keywords: Sediment quality, organochlorine compounds, PCBs, PAHs, Baixada Santista, reference site.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura dos PAHs.....	8
Figura 2	Estrutura molecular dos PCBs.....	10
Figura 3	Fórmula estrutural do aldrin e do dieldrin.....	15
Figura 4	Fórmula estrutural do endrin.....	16
Figura 5	Fórmula estrutural do clordano (isômeros cis e trans).....	17
Figura 6	Fórmula estrutural do DDT.....	18
Figura 7	Fórmula estrutural do endosulfan.....	21
Figura 8	Fórmula estrutural do heptacloro e heptacloro epóxido.....	22
Figura 9	Fórmula estrutural do hexaclorobenzeno.....	23
Figura 10	Fórmula estrutural dos isômeros do BHC.....	24
Figura 11	Fórmula estrutural do mirex.....	26
Figura 12	Estrutura representativa dos compostos predominantes presentes no toxafeno técnico.....	28
Figura 13	– Resumo do esquema adotado no Canadá para o estabelecimento do critério de qualidade de sedimento (SQG).....	35
Figura 14	Região Metropolitana da Baixada Santista.....	63
Figura 15	Localização dos pontos de amostragem.....	65
Figura 16	Amostrador tipo <i>Petersen</i> .....	66
Figura 17	Amostrador tipo <i>Van Veen</i> .....	66
Figura 18	Coleta de amostra de água com auxílio de batiscafo de aço inox.....	68
Figura 19	Coleta de ostras na raiz dos manguezais.....	70
Figura 20	Coleta de amostras de ostras.....	70

Figura 21 Cromatograma dos padrões de PAH no HPLC/detector de fluorescência.....	88
Figura 22 Análise de TOC pelo método de Combustão e Titulométrico.....	100
Figura 23 Umidade e TOC do sedimento por ponto de coleta em 2004 e 2006...	104
Figura 24 Cromatograma da amostra de sedimento S4-06.....	105
Figura 25 Perfil de PAHs em amostras de sedimento coletadas em 2004.....	106
Figura 26 Perfil de PAHs em amostras de sedimento coletadas em 2006.....	106
Figura 27 Perfil de soma de PAHs individuais em amostras de sedimento coletadas em 2004/2006.....	107
Figura 28 Correlação entre TOC e PAH em amostras de sedimento.....	109
Figura 29 PAHs totais em amostras de sedimento (2004 e 2006).....	114

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 Caracterização das fontes de poluição industrial na Baixada Santista.....	06
Tabela 2 Possíveis congêneres e isômeros de PCBs.....	11
Tabela 3 Estrutura do DDT e seus principais metabólitos.....	19
Tabela 4 Principais isômeros do BHC formados durante a produção do BHC técnico.....	24
Tabela 5 PAHs recomendados por autoridades internacionais para determinação em diferentes matrizes.....	39
Tabela 6 Lista de PAHs utilizados por instituições internacionais para avaliação da qualidade de sedimento.....	40
Tabela 7 Principais congêneres de PCBs detectados em matrizes ambientais.....	43
Tabela 8 Congêneres de PCBs com maior relevância classificados pela US EPA (1996).....	45
Tabela 9 Estimativa de quantidade de amostra necessária para determinação de PCBs planares em amostras ambientais.....	48
Tabela 10 Fator de equivalência toxicológica (TEF) da Organização Mundial da Saúde (WHO).....	49
Tabela 11 Porcentagem de arocloros produzidos nos Estados Unidos (1957 - 1977).....	50
Tabela 12 Congêneres de PCBs mais prevalentes (Mol%) dos principais produtos comerciais contendo PCBs.....	50
Tabela 13 Congêneres de PCBs: composição das principais misturas técnicas (Mol%).....	52
Tabela 14 Descrição dos pontos de coleta de amostras de sedimento.....	67

Tabela 15	Descrição dos pontos de coleta de amostras de água.....	68
Tabela 16	Descrição dos pontos de coleta de amostras de ostra.....	69
Tabela 17	Condições estabelecidas para o GC-ECD.....	80
Tabela 18	Gradiente de eluição do LC-fluorescência.....	80
Tabela 19	Ajuste dos comprimentos de onda do detector de fluorescência.....	81
Tabela 20	Condições estabelecidas para o GCMS e amostrador headspace.....	81
Tabela 21	Recuperação do padrão de controle de PAHs.....	88
Tabela 22	Recuperação do padrão de controle de PCBs.....	89
Tabela 23	Recuperação do padrão de controle de OCPs.....	89
Tabela 24	Recuperação do padrão de controle de fenóis totais.....	90
Tabela 25	Recuperação de PCBs em amostra fortificada.....	90
Tabela 26	recuperação de fenóis em amostra fortificada.....	90
Tabela 27	Recuperação dos <i>surrogates</i> de PCBs em amostra de sedimento.....	91
Tabela 28	Recuperação dos <i>surrogates</i> de PCBs em amostra de ostra.....	91
Tabela 29	Recuperação dos <i>surrogates</i> de OCPs em amostra de sedimento.....	91
Tabela 30	Recuperação dos <i>surrogates</i> de OCPs em amostra de ostra.....	92
Tabela 31	Recuperação dos <i>surrogates</i> de VOCs em amostra de água.....	92
Tabela 32	Recuperação dos <i>surrogates</i> de VOCs em amostra de sedimento.....	92
Tabela 33	recuperação de PAHs em material de referência certificado.....	93
Tabela 34	Recuperação de TOC em material de referência certificado.....	93
Tabela 35	Limites requeridos para determinação de contaminantes em sedimentos.....	94
Tabela 36	Limites de quantificação de PAHs.....	95
Tabela 37	Limites de quantificação de PCBs.....	95
Tabela 38	Limites de quantificação de OCPs.....	96

Tabela 39 Limites de quantificação de VOCs.....	97
Tabela 40 Limites de quantificação de fenóis.....	97
Tabela 41 Incerteza de medição do método de determinação de PAHs.....	98
Tabela 42 Comparação dos resultados de análise de TOC em sedimento obtidos pelo método titulométrico e pelo método de combustão.....	100
Tabela 43 Teor de carbono orgânico e granulometria.....	103
Tabela 44 Comparação das concentrações de PAHs ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) em sedimentos estuarinos de diversas localidades no mundo e os resultados obtidos.....	110
Tabela 45 Comparação das concentrações ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) de PAHs em sedimentos da região da Baixada Santista e os resultados obtidos no presente trabalho.....	111
Tabela 46 Concentração de PAHs em amostras de sedimento (2004), considerando os valores de LQ na soma de PAHs.....	113
Tabela 47 Concentração de PAHs em amostras de sedimento (2006), considerando os valores de LQ na soma de PAHs.....	114
Tabela 48 Concentrações de PAHs em águas superficiais de diversas localidades no mundo.....	119
Tabela 49 Faixa de concentração de PCBs ( $\text{ng}/\text{g}$ de peso seco) em sedimentos de áreas relativamente não contaminadas a altamente contaminadas.....	122
Tabela 50 Concentrações de PCBs em águas de diferentes países.....	125
Tabela 51 Concentração de PAHs em amostras de água.....	155
Tabela 52 Concentração de PAHs em amostras de sedimento (2004).....	155
Tabela 53 Concentração de PAHs em amostras de sedimento (2006).....	156
Tabela 54 Concentração de PAHs em amostras de ostra.....	156
Tabela 55 Concentração de PCBs em amostras de água.....	157
Tabela 56 Concentração de PCBs em amostras de sedimento (2004).....	158

Tabela 57 Concentração de PCBs em amostras de sedimento (2006).....	158
Tabela 58 Concentração de PCBs em amostras de ostra.....	159
Tabela 59 Concentração de OCPs em amostras de água.....	159
Tabela 60 Concentração de OCPs em amostras de sedimento (2004).....	160
Tabela 61 Concentração de OCPs em amostras de sedimento (2006).....	161
Tabela 62 Concentração de OCPs em amostras de ostra.....	162
Tabela 63 Concentração de VOCs em amostras de água.....	163
Tabela 64 Concentração de VOCs em amostras de sedimento (2004).....	164
Tabela 65 Concentração de VOCs em amostras de sedimento (2006).....	165
Tabela 66 Concentração de fenóis em amostras de sedimento (2004).....	166
Tabela 67 Concentração de fenóis em amostras de sedimento (2006).....	166
Tabela 68 Teor de TOC e umidade em amostras de sedimento (2004).....	166
Tabela 69 Teor de TOC e umidade em amostras de sedimento (2006).....	166
Tabela 70 Conama 344 – Níveis de classificação do material a ser dragado (compostos orgânicos).....	168
Tabela 71 Resolução SMA 39 – Valores orientadores para disposição de material dragado em solo no Estado de São Paulo (Compostos orgânicos).....	169
Tabela 72 – Resolução Conama 357 – Tabela VII – Classe 1 – Salobra.....	170

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

**ABNT:** Associação Brasileira de Normas Técnicas

**Ace:** Acenafteno

**Aci:** Acenaftileno

**Ant:** Antraceno

**BaA:** Benzo (a) antraceno

**BaP:** benzo (a) pireno

**BbF:** Benzo (b) fluoranteno

$\alpha$ - **BHC:** isômero alfa - hexaclorociclohexano (1  $\alpha$ , 2  $\alpha$ , 3  $\beta$ , 4  $\alpha$ , 5  $\beta$ , 6  $\beta$ )

$\beta$ -**BHC:** isômero beta – hexaclorociclohexano (1  $\alpha$ , 2  $\beta$ , 3  $\alpha$ , 4  $\beta$ , 5  $\alpha$ , 6  $\beta$ )

$\delta$ -**BHC:** isômero delta – hexaclorociclohexano (1  $\alpha$ , 2  $\alpha$ , 3  $\alpha$ , 4  $\beta$ , 5  $\alpha$ , 6  $\beta$ )

$\gamma$ -**BHC:** isômero gama – hexaclorociclohexano (1  $\alpha$ , 2  $\alpha$ , 3  $\beta$ , 4  $\alpha$ , 5  $\alpha$ , 6  $\beta$ ),

conhecido como lindano

**BIPM:** Bureau Internacional de Pesos e Medidas

**BkF:** Benzo (k) fluoranteno

**BPe:** benzo (g,h,i) perileno

**CG-ECD:** Cromatografia a gás com detector de captura de elétrons

**Cri:** Criseno

**DDD:** Diclorodifenildicloroetano. Outros sinônimos: 1,1-bis (4-clorofenil) 2,2-dicloroetano; TDE, 4,4'-DDD; p,p'-DDD, p,p'-TDE; tetraclorodifeniletano; 1,1'-(2,2-dicloroetilideno) bis (4-cloro) benzeno.

**p,p'-DDD:** Diclorodifenildicloroetano. Outros sinônimos: 1,1-bis (4-clorofenil) 2,2-dicloroetano; TDE, 4,4'-DDD; p,p'-DDD, TDE; tetraclorodifeniletano; 1,1'-(2,2-dicloroetilideno) bis (4-cloro) benzeno.

**DDE:** Diclorodifenildicloroetileno. Outros sinônimos: 1,1'—(dicloroetenilideno) bis (4-clorobenzeno); 4,4'-DDE; p,p'-DDE; 1,1- dicloro-2,2-bis(p-clorofenil) etileno.

**DDT:** Diclorodifeniltricloroetano. Outros sinônimos: 1,1'-(2,2,2 – tricloroetilideno) bis (4-clorobenzeno); 4,4'-DDT; p,p'-DDT; 1,1,1-tricloro-2,2-bis (p-clorofenil) etano.

**p,p'-DDE:** Diclorodifenildicloroetileno. Outros sinônimos: 1,1'—(dicloroetenilideno) bis (4-clorobenzeno); 4,4'-DDE; DDE; 1,1- dicloro-2,2-bis(p-clorofenil) etileno.

**p,p'-DDT:** Diclorodifeniltricloroetano. Outros sinônimos: 1,1'-(2,2,2 – tricloroetilideno) bis (4-clorobenzeno); 4,4'-DDT; DDT; 1,1,1-tricloro-2,2-bis (p-clorofenil) etano.

**DbA:** Dibenzo (a,h) antraceno

**d.i.:** diâmetro interno

**DOC:** Carbono Orgânico dissolvido

**E.U.A.:** Estados Unidos da América

**ECD:** Detector de captura de elétrons

**EPA:** Agência de proteção ambiental americana

**Fle:** Fluoreno

**Fen:** Fenantreno

**Fla:** Fluoranteno

**GC:** Cromatografia a gás

**GC-ECD:** Cromatografia a gás com detector de captura de elétrons

**GC-MS:** Cromatografia a gás com detector de espectrometria de massa

**GPC:** Sistema de cromatografia de permeação em gel

**GPS:** Sistema de posicionamento global



**HCB:** Hexaclorobenzeno

**HRGC/HRMS:** Cromatografia a gás de alta resolução com detector de espectrometria de massa de alta resolução

**IEC:** Comissão Eletrotécnica Internacional

**IFCC:** Federação Internacional de Química Clínica

**INMETRO:** Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

**InP:** Indeno (1,2,3-cd) pireno

**ISO:** Organização Internacional de Normalização

**IUPAC:** União Internacional de Física Pura e Aplicada

**LC:** Cromatografia a Líquido

**LQ:** Limite de quantificação do método

**Lindano:** BHC – isômero gama– hexaclorociclohexano (1  $\alpha$  , 2  $\alpha$  , 3  $\beta$ , 4  $\alpha$  , 5  $\alpha$  , 6  $\beta$ )

**LQ:** Limite de quantificação

**2mN:** 2-metilNaftaleno

**MRC:** Material de referência certificado

**MS:** Espectrometria de massa

**ND:** Não detectado

**Nft:** Naftaleno

**NIST:** National Institute of Standards & Technology

**OCPs:** Pesticidas organoclorados

**OIML:** Organização Internacional de Metrologia Legal

**OPAS:** Organização Panamericana de Saúde

**PAHs :** Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

**PCBs:** Bifenilos policlorados

**PCP:** Pentaclorofenol

**PEL:** (Probable effect level) – nível acima do qual é provável a ocorrência de efeito à comunidade biológica

**Pir:** Pireno

**POPs:** Poluentes orgânicos persistentes

**TCP:** Triclorofenol

**TEF:** Fator de equivalência toxicológica

**TEL:** (Threshold effect level) – nível limiar abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica

**TOC:** carbono orgânico total

**UV:** ultravioleta

**VIS:** visível

**VOCs:** compostos orgânicos voláteis

## SUMÁRIO

1 Introdução.....	01
1.1 Áreas costeiras e estuarinas.....	01
1.2 Sistema Estuarino da Baixada Santista.....	03
1.2.1 Fontes de contaminação.....	04
1.3 Contaminantes orgânicos em ambientes costeiros e estuarinos.....	07
1.3.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs).....	07
1.3.2 Bifenilos Policlorados (PCBs).....	10
1.3.3 Pesticidas Organoclorados (OCPs).....	13
1.3.3.1 Aldrin e dieldrin.....	15
1.3.3.2 Endrin.....	16
1.3.3.3 Clordano.....	17
1.3.3.4 DDT, DDE e DDD.....	18
1.3.3.5 Endosulfan.....	20
1.3.3.6 Heptacloro e Heptacloro epóxido.....	21
1.3.3.7 Hexaclorobenzeno.....	23
1.3.3.8 Lindano e outros hexaclorociclohexanos (HCH ou BHC).....	24
1.3.3.9 Mirex.....	25
1.3.3.10 Toxafeno.....	26
1.3.4 Compostos orgânicos voláteis (VOCs) e compostos fenólicos.....	28
1.4 Sedimentos.....	30
1.4.1 Atividades de dragagem.....	32
1.5 Local de referência para avaliação da qualidade de sedimento.....	33
1.6 Critérios para escolha dos compostos para análise de monitoramento da qualidade de sedimentos.....	37

1.6.1 Escolha dos compostos para determinação de PAHs.....	38
1.6.2 Escolha dos compostos para determinação de PCBs.....	41
1.6.3 Escolha dos compostos para determinação de OCPs.....	56
1.6.3.1 Clordano.....	56
1.6.3.2 DDT.....	57
1.6.3.3 Endosulfan.....	58
1.6.3.4 Heptacloro e Heptacloro epóxido.....	58
1.6.3.5 Lindano e outros isômeros do Hexaclorociclohexano (BHC).....	59
1.6.3.6 Toxafeno.....	60
2 Objetivos.....	61
3 Parte experimental.....	62
3.1 Área de estudo.....	62
3.2 Coleta de amostras.....	63
3.2.1 Coleta de amostras de sedimento.....	65
3.2.2 Coleta de amostras de água.....	67
3.2.3 Coleta de amostras de ostras.....	69
3.2.4 Transporte e armazenamento.....	71
3.3 Procedimentos analíticos.....	72
3.3.1 Instrumentação analítica.....	72
3.3.2 Reagentes e Soluções.....	74
3.3.3 Métodos de extração e purificação do extrato.....	75
3.3.3.1 Limpeza do material utilizado no preparo de amostras.....	75
3.3.3.2 Extração líquido-líquido.....	76
3.3.3.3 Extração em <i>Soxhlet</i> .....	76
3.3.3.4 Purificação do extrato em coluna de sílica gel.....	77

3.3.3.5 Purificação do extrato para remoção de enxofre em amostras de sedimento.....	77
3.3.3.6 Purificação do extrato para análise de PCBs em amostras de sedimento..	78
3.3.3.7 Purificação do extrato por permeação em gel (GPC).....	78
3.3.4 Métodos analíticos.....	79
3.3.4.1 Cromatografia a gás com detector de captura de elétrons (ECD).....	79
3.3.4.2 Cromatografia a líquido com detector de fluorescência.....	80
3.3.4.3 Cromatografia a gás (GC) com detector de espectrometria de massa (MS).....	81
3.3.4.4 Espectrometria de absorção na faixa do visível.....	82
3.3.4.5 Titulometria.....	82
3.3.4.6 Análise elementar.....	83
3.3.5 Controle de Qualidade dos resultados analíticos.....	83
3.3.5.1 Branco do ensaio.....	83
3.3.5.2 Padrão de controle laboratorial.....	83
3.3.5.3 Fortificação de matriz.....	84
3.3.5.4 Utilização de padrão de recuperação ( <i>surrogate</i> ).....	84
3.3.5.5 Material de referência certificado (MRC).....	84
3.3.5.6 Limite de quantificação dos métodos utilizados.....	85
3.3.5.7 Incerteza de medição.....	86
4 Resultados e Discussão.....	87
4.1 Controle de Qualidade dos resultados analíticos.....	87
4.1.1 Branco do ensaio.....	87
4.1.2 Padrão de controle laboratorial.....	87
4.1.3 Fortificação de matriz.....	90

4.1.4 Utilização de padrão de recuperação ( <i>surrogate</i> ).....	90
4.1.5 Material de referência certificado (MRC).....	92
4.1.6 Limite de quantificação dos métodos utilizados.....	94
4.1.7 Incerteza de medição.....	98
4.2 Resultados experimentais e interpretações.....	99
4.2.1 Determinação de carbono orgânico total (TOC) e granulometria.....	99
4.2.2 Determinação de PAHs em amostras de sedimento.....	104
4.2.3 Determinação de PAHs em amostras de ostras.....	115
4.2.4 Determinação de PAHs em amostras de água.....	117
4.2.5 Determinação de PCBs em amostras de sedimento.....	119
4.2.6 Determinação de PCBs em amostras de ostra.....	123
4.2.7 Determinações de PCBs em amostras de água.....	124
4.2.8 Determinação de pesticidas organoclorados (OCPs).....	127
4.2.8 Determinação de Compostos orgânicos voláteis (VOCs) e compostos fenólicos.....	130
5 Conclusões e recomendações.....	131
6 Referências Bibliográficas.....	134
Apêndice A.....	154
Apêndice B.....	167
Súmula Curricular	



## **1 – INTRODUÇÃO**

### **1.1 Áreas Costeiras e Estuarinas**

As áreas costeiras marinhas, caracterizadas pela interconexão entre ecossistemas terrestre e marinho, recebem forte influência do continente e das atividades nele desenvolvidas, apresentando um cenário de numerosos processos terrestres, atmosféricos, oceânicos e antrópicos com intensos fluxos de matéria e energia (KENNISH, 1997).

Estuários são regiões onde a água do mar se mistura e se dilui com a água doce. Estes dois tipos de água apresentam diferentes composições, e como resultado desta mistura, os estuários são ambientes bastante complexos, nos quais as condições destes limites (fronteiras) são extremamente variáveis, tanto no espaço como no tempo (CHESTER, 2000; MIRANDA et al., 2002). A descarga de água doce, a entrada de água do mar, e o transporte de sedimentos em suspensão associados a nutrientes orgânicos e inorgânicos, são processos que desempenham uma grande importância para o desenvolvimento urbano, social e econômico das regiões estuarinas. Uma parte dessas substâncias é utilizada como alimento pelos organismos marinhos, e os poluentes, que também são transportados juntamente com as substâncias naturais, podem afetar uma grande variedade da biota marinha e representar uma ameaça para a saúde das populações que utilizam esses recursos naturais como alimento (MIRANDA et al., 2002).

Devido a importância ambiental como captadores de materiais, os estuários requerem um gerenciamento cuidadoso, motivo pelo qual tem sido largamente estudados nas três últimas décadas. Muitos destes estudos tem sido direcionados



para sistemas estuarinos urbanos, que frequentemente são altamente perturbados por atividades antrópicas (CHESTER, 2000).

A partir de meados do século passado, houve uma grande expansão das atividades industriais nas proximidades dos estuários (com fabricação de grande diversidade de materiais e substâncias), da agricultura (com a utilização de fertilizantes e defensivos agrícolas), da construção de barragens para a instalação de usinas hidroelétricas e da indústria pesqueira (MIRANDA et al., 2002).

As áreas estuarinas e oceânicas são consideradas os destinos finais de uma grande variedade de substâncias liberadas casualmente ou acidentalmente devido às atividades humanas. O impacto imediato e mais crítico destas atividades ocorre em zonas costeiras, onde o crescimento populacional tem aumentado dramaticamente nas últimas décadas. Concomitante a este crescimento, tem se notado alterações na interface mar/continente causadas pelo desenvolvimento urbano e frequentemente associadas ao desenvolvimento das instalações industriais, manutenções de portos e canais de navegação, demandas do turismo e exploração dos recursos naturais (KENNISH, 1997).

O desenvolvimento das regiões estuarinas e as crescentes ocupações destas áreas, nem sempre de forma adequada, vêm acarretando sérios problemas para a proteção dos ecossistemas, bem como para a utilização de seus recursos. No Brasil, das 25 regiões metropolitanas, 14 estão situadas em estuários onde se localizam os principais pólos petroquímicos e sistemas portuários do país, responsáveis por uma significativa degradação destes ecossistemas (DIEGUES, 1987).

## 1.2 O Sistema Estuarino da Baixada Santista

O sistema estuarino de Santos e São Vicente, inseridos na Região Metropolitana da Baixada Santista, Estado de São Paulo, representa um exemplo de degradação ambiental por poluição hídrica e atmosférica em ambientes costeiros. A região abriga o maior porto da América Latina, o porto de Santos, e o maior pólo industrial do país, situado em Cubatão. Suas praias são frequentadas anualmente por milhares de turistas e habitantes locais. A população de menor poder aquisitivo usa suas margens para construir habitações e retirar de suas águas o seu sustento. Essa mesma região serve ainda à pesca artesanal e a pescadores profissionais como fonte de lazer e comércio (BORDO, 2007; CETESB, 2001).

A proximidade da região metropolitana de São Paulo, a pré-existência de redes rodoviárias e ferroviárias interligadas a um terminal marítimo (atuando no recebimento e escoamento de matérias-primas e produtos), e a disponibilidade local de água e energia elétrica, levaram a partir da década de 50, à implantação de diversas indústrias de base (siderurgia, petroquímica, fertilizantes) em meio a uma ampla rede de canais estuarinos e extensos manguezais, confinados entre o oceano e as escarpas da Serra do Mar (MARTINS, 2005). Esta atividade industrial, de alto potencial poluidor, fez dos estuários de Santos e São Vicente grandes receptores de resíduos tóxicos e efluentes líquidos contaminados. Os poluentes industriais, juntamente com resíduos e esgotos do porto de Santos e das cidades da região, provocaram uma degradação ambiental, com significativos reflexos nas áreas social e de saúde pública. Este cenário foi agravado ainda pela disposição de resíduos sólidos industriais e domésticos em locais impróprios, além dos frequentes acidentes

com derramamentos de óleo e outras substâncias tóxicas nos cursos d'água (CETESB, 1978; TOMMASI, 1979).

O processo de degradação dos ecossistemas costeiros e os efeitos deletérios da poluição começaram a ser revertidos a partir de 1984, quando se deu início a um intensivo programa de controle da poluição do ar, das águas e do solo, no polo industrial de Cubatão. Este programa permitiu a implantação de medidas de controle da poluição, muitas com pleno êxito, destacando-se a implantação de sistemas de tratamento de efluentes industriais em todas as fábricas da região, resultando na acentuada redução da carga de poluentes para o sistema hídrico (CETESB, 2001).

Embora tenha havido grandes avanços no controle da poluição das atividades industriais na região de uma maneira geral, há ainda grande desconhecimento das relações causa e efeito da poluição. Vários estudos realizados nos últimos anos indicam que a região ainda continua impactada por metais pesados e compostos organoclorados na água, nos sedimentos e nos organismos aquáticos (CETESB, 2001; ABESSA, 2002; MATOS, 2002; PROSPERI, 2002; MARTINS, 2005; BÍCEGO et al., 2006; CESAR et al., 2006; CESAR et al., 2007). No levantamento efetuado em 2001 (CETESB, 2001), o compartimento sedimento foi o que apresentou a maior variedade e frequência de contaminantes, destacando-se alguns metais pesados, bifenilas policloradas (PCBs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) e hexaclorociclohexanos, em comparação à água e organismos.

### **1.2.1 Fontes de contaminação**

As principais fontes conhecidas de contaminantes para a região da Baixada Santista são o porto de Santos, o pólo industrial de Cubatão, os lixões e os despejos

provenientes das cidades situadas na Baixada, por meio de valas, canais de ligações clandestinas, e o emissário submarino, que despeja grande parte dos esgotos de Santos e São Vicente na região Central da Baía de Santos (MARTINS, 2005).

As indústrias contribuem com maior quantidade de elementos e substâncias químicas para o estuário. A região comporta cerca de 1110 indústrias de diferentes ramos de atividades (petroquímicas, siderúrgicas e de fertilizantes), descarregando cerca de 100.000 kg/mês de vários poluentes, tais como metais e derivados de petróleo (MARTINS, 2005). A Tabela 1 relaciona as principais fontes industriais de contaminação existentes na Baixada Santista.

As áreas com solos contaminados na Baixada Santista constituem fontes de alto risco para o ambiente estuarino e marinho devido, sobretudo, à alta toxicidade, persistência e potencial de bioacumulação de alguns dos resíduos industriais depositados de forma irregular em diversos pontos da região. Destacam-se como áreas mais críticas os depósitos de organoclorados da indústria Rhodia, nos municípios de Cubatão e São Vicente, e o lixão de Pilões, utilizado indevidamente para disposição de resíduos industriais contendo organoclorados e metais pesados, além de outros poluentes (CETESB, 2001)

As atividades portuárias são consideradas fontes importantes de contaminantes para a região da Baixada Santista, devido ao lançamento nas águas, de petróleo e seus derivados, poluição por substâncias decorrentes de tintas anti-incrustantes, perda durante operações de carga e descarga e também pelo lixo e esgotos das docas e dos navios (ABESSA, 2002). Além disso, o tráfego constante de navios obriga a uma dragagem contínua dos sedimentos, visando manter a profundidade do canal do porto adequada para as atividades portuárias. As

atividades de dragagem e disposição do material dragado, embora estritamente necessárias, são altamente impactantes e têm sido alvo de intensas discussões visando minimizar os seus efeitos sobre o meio ambiente.

**Tabela 1 Caracterização das fontes de poluição industrial na Baixada Santista**

Indústria	Produção principal	Contaminante presente na matéria prima/produto
Alba <sup>(1)</sup>	Resinas, formol	N <sup>a</sup> , Fenóis <sup>d</sup> , Cr <sup>d</sup>
Carbocloro	Cloro, soda, EDC	Fenóis <sup>d</sup> , SH <sup>b</sup> , Cr <sup>d</sup> , Hg <sup>d</sup> , Zn <sup>d</sup>
CBE	Estireno	N <sup>e</sup> , Fenóis <sup>d</sup> , SA <sup>a</sup> , Cu <sup>e</sup> , Cr <sup>d</sup> , Hg <sup>e</sup> , Zn <sup>d</sup>
Cia. Paulista de papel	Papel	Fenóis <sup>d</sup> , Cd <sup>d</sup> , Cu <sup>d</sup> , Cr <sup>d</sup> , Mn <sup>d</sup> , Hg <sup>d</sup> , Ni <sup>d</sup> , Zn <sup>d</sup>
CIEL	Coque verde (beneficiamento)	Mn <sup>*</sup> , Ni <sup>*</sup> , Zn <sup>*</sup>
Columbia	Negro de fumo	---
Copebrás	Ácido fosfórico, fertilizantes (P)	P <sup>d</sup> , N <sup>a</sup> , Fluoreto <sup>d</sup> , Cr <sup>e</sup> , Hg <sup>e</sup> , Zn <sup>e</sup>
Cosipa	Aços	N <sup>d</sup> , CN <sup>d</sup> , Fluoreto <sup>d</sup> , Fenóis <sup>d</sup> , SA <sup>d</sup> , SH <sup>b</sup> , Ar <sup>b</sup> , Cd <sup>e</sup> , Pb <sup>e</sup> , Cu <sup>d</sup> , Cr <sup>a</sup> , Mn <sup>d</sup> , Hg <sup>e</sup> , Ni <sup>d</sup> , Zn <sup>d</sup> , PAHs <sup>b</sup>
Dow Química	Latex, polióis, poliestireno	N <sup>d</sup> , CN <sup>e</sup> , Fluoreto <sup>d</sup> , Fenóis <sup>b</sup> , SA <sup>a</sup> , SH <sup>a</sup> , Ar <sup>e</sup> , Cd <sup>d</sup> , Pb <sup>d</sup> , Cu <sup>d</sup> , Cr <sup>e</sup> , Mn <sup>d</sup> , Hg <sup>d</sup> , Ni <sup>d</sup> , Zn <sup>d</sup>
IFC	Fertilizantes (mistura)	P <sup>a</sup> , N <sup>a</sup> , Fluoreto <sup>b</sup>
Liquid Química	Ácido benzóico	N <sup>d</sup> , Fenóis <sup>d</sup> , SA <sup>a</sup> , Mn <sup>a</sup> , Hg <sup>d</sup>
Manah <sup>(2)</sup>	Fertilizantes (P)	P <sup>d</sup> , N <sup>d</sup> , Fluoreto <sup>d</sup>
Petrobrás/RPBC	Derivados de Petróleo	N <sup>d</sup> , CN <sup>d</sup> , Fluoreto <sup>a</sup> , Fenóis <sup>d</sup> , SA <sup>a</sup> , Cd <sup>e</sup> , Pb <sup>a</sup> , Cu <sup>d</sup> , Cr <sup>d</sup> , Hg <sup>d</sup> , Ni <sup>d</sup> , Zn <sup>d</sup>
Petrocoque	Coque verde (beneficiamento)	N <sup>e</sup> , Fenóis <sup>d</sup> , Ar <sup>e</sup> , Cr <sup>e</sup> , Mn <sup>d</sup> , Ni <sup>d</sup> , Zn <sup>d</sup>
Rhodia – Agro <sup>(1)</sup>	Pesticidas carbamatos	Carbamatos <sup>a</sup>
Rhodia – UQC <sup>(1)</sup>	Organoclorados	Fenóis <sup>d</sup> , SH <sup>d</sup> , Organoclorados aromáticos <sup>b</sup> , carbamatos <sup>b</sup>
Serrana	Fertilizantes (N, P)	P <sup>a</sup> , N <sup>a</sup> , Fluoreto <sup>b</sup>
Solorrigo	Fertilizantes (N, P)	P <sup>d</sup> , N <sup>d</sup> , Fluoreto <sup>d</sup> , Cd <sup>d</sup>
Ultrafertil – CB	Fertilizantes (N)	P <sup>d</sup> , N <sup>d</sup> , Fluoreto <sup>d</sup> , Fenóis <sup>d</sup> , Ar <sup>e</sup> , Pb <sup>d</sup> , Cu <sup>e</sup> , Cr <sup>e</sup> , Mn <sup>e</sup> , Ni <sup>d</sup> , Zn <sup>d</sup>
Ultrafertil – PG	Fertilizantes (N, P)	P <sup>d</sup> , N <sup>d</sup> , Fluoreto <sup>d</sup>
Union Carbide	Poliestireno	Fluoreto <sup>d</sup> , Fenóis <sup>b</sup> , Carbamatos <sup>d</sup> , Mn <sup>a</sup> , Zn <sup>d</sup>

Fonte: adaptado de CETESB,2001. SA: solventes aromáticos; SH: solventes halogenados

1- Indústrias paralisadas

2- Indústrias com circuito fechado dos efluentes líquidos

a - O Poluente constitui matéria prima, produto ou insumo do processo produtivo

b- O poluente é resíduo(líquido ou sólido) obrigatório do processo produtivo.

d- O poluente foi verificado em análises químicas dos efluentes (mesmo dentro dos padrões legais) – entre 1979 e 1999.

e- O poluente foi verificado em análises químicas dos efluentes cujo resultados apresentaram valores menor que (<).

\* - Contaminante presente na matéria prima/produto

A poluição de origem industrial constitui a principal fonte de contaminantes químicos para o sistema estuarino da Baixada Santista, não só pela diversidade dos poluentes envolvidos como pelo volume lançado, muito superior ao de outras fontes encontradas nos terminais portuários e nas áreas contaminadas. Deve-se, no

entanto, lembrar que os efluentes domésticos também veiculam alguns contaminantes químicos como metais pesados, fenóis, clorofórmio e outros compostos presentes em produtos domésticos e hospitalares (CETESB, 2001).

### **1.3 Contaminantes orgânicos em ambientes costeiros e estuarinos**

#### **1.3.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs)**

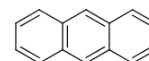
A classe de compostos denominados hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) está entre os compostos mais comumente encontrados em ambientes estuarinos e marinhos, e têm chamado atenção devido ao seu potencial carcinogênico, mutagênico e teratogênico, tanto para organismos aquáticos como para os seres humanos (KENNISH, 1997). Os PAHs são componentes e produtos da combustão incompleta ou pirólise, e a ocorrência é de origem tanto antrópica como natural (WELLS & HOLSTON, 1991) e podem ser introduzidos no ambiente a partir de numerosas fontes (BAIRD, 2002). Consistindo de átomos de hidrogênio e carbono arranjados em forma de dois ou mais anéis aromáticos condensados, com possibilidade de grupos substituídos ligados em um ou mais anéis, os PAHs compreendem uma classe com amplo número de compostos, envolvendo milhares de estruturas (KENNISH, 1992; US EPA, 2003). A Figura 1 apresenta as estruturas dos PAHs considerados prioritários pela agência de proteção ambiental americana (WHO, 1998; SANDER & WISE, 1997).

**Figura 1 – Estrutura dos PAHs**

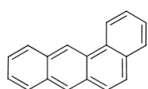
Acenafteno



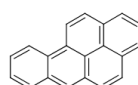
Acenaftileno



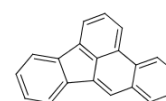
Antraceno



Benzo (a) antraceno



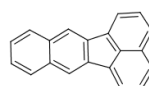
Benzo (a) pireno



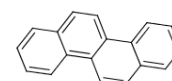
Benzo (b) fluoranteno



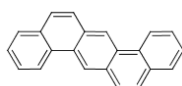
Benzo (ghi) perileno



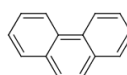
Benzo (k) fluoranteno



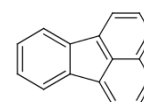
Criseno



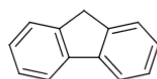
Dibenzo (a,h) antraceno



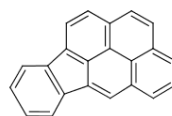
Fenantreno



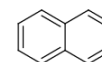
Fluoranteno



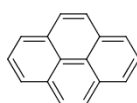
Fluoreno



Indeno (1, 2, 3-cd) pireno



Naftaleno



Pireno

A maioria dos PAHs entram no meio ambiente pela atmosfera em processos de combustão incompleta como no processamento de carvão e óleo cru (refinaria, coque), aquecimento (plantas de fornecimento de energia, aquecimento residencial com madeira, carvão e óleo mineral), emissão veicular e fumaça do tabaco (WHO, 1998). Processos industriais, tais como produção de alumínio, ferro e aço, e fundição, são contribuições importantes para o aporte de PAHs para o meio ambiente (WHO, 1998). Os PAHs também aportam no ambiente aquático em consequência de derramamentos de óleos de navios-tanque, refinarias e locais de perfuração de petróleo situados a pouca distância de praias (BAIRD, 2002). Carvão e óleo cru contém PAHs em concentrações consideráveis devido a formação diagenética dos combustíveis fósseis. Os principais PAHs produzidos comercialmente são o naftaleno, acenafteno, antraceno, fenantreno, fluoranteno e pireno (WHO, 1998).

Em algumas áreas geográficas, queimadas de florestas e vulcões são as principais fontes naturais de PAHs (BAIRD, 2002). No Canadá, aproximadamente 2000 t de PAHs lançados no ar são atribuídos a queimadas naturais de florestas. Com base em amostras de vulcões, estima-se uma liberação de 1,2 a 14 t por ano de benzo(a)pireno no mundo (WHO, 1998).



### 1.3.2 Bifenilos Policlorados (PCBs)

Bifenilo policlorado (PCB) é o nome genérico dado aos hidrocarbonetos aromáticos halogenados (Figura 2), resultantes da cloração progressiva do grupo bifenilo na presença de catalisador. A produção em escala industrial foi iniciada a partir da década de 1920 (WHO, 1993; KENNISH, 1992). O uso foi amplamente difundido como fluídos dielétricos de transformadores e capacitores, trocador de calor, fluídos hidráulicos, lubrificantes, retardadores de chama, plásticos e outros materiais devido às suas propriedades físico-químicas únicas, como estabilidade térmica e química, miscibilidade com compostos orgânicos, alta constante dielétrica, não inflamabilidade e baixo custo (KENNISH, 1992).

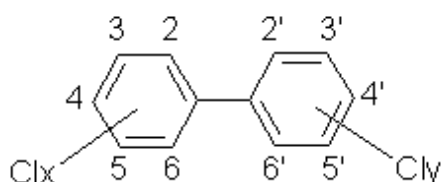


Figura 2 – Estrutura molecular dos PCBs. Onde  $x + y \leq 10$ .

As moléculas dos PCBs podem apresentar diversas substituições nos anéis aromáticos por átomos de cloro. Estas variam de 1 a 10 átomos, podendo ser obtidos até 209 estruturas diferentes denominadas de congêneres (Tabela 2), mas apenas aproximadamente 130 destes são prováveis de ocorrer em produtos comerciais ou misturas destes compostos (WHO, 1993; KENNISH, 1992).

Tabela 2- Possíveis congêneres e isômeros de PCBs.

Nomenclatura IUPAC	Nº de isômeros	Massa Molecular	% Cloro	Tipo
Monoclorobifenila	3	188,7	18,8	Homólogo
Diclorobifenila	12	223,1	21,8	Homólogo
Triclorobifenila	24	257,5	41,3	Homólogo
Tetraclorobifenila	42	292,0	48,6	Homólogo
Pentaclorobifenila	46	326,4	54,3	Homólogo
Hexaclorobifenila	42	360,9	58,9	Homólogo
Heptaclorobifenila	24	395,3	62,8	Homólogo
Octaclorobifenila	12	429,8	66,0	Homólogo
Nonaclorobifenila	3	464,2	68,7	Homólogo
Decaclorobifenila	1	498,7	71,2	Congêneres
Total de congêneres	209			Congêneres

Adaptado de : PENTEADO, 2001; ATSDR, 2000.

As misturas comerciais contendo PCBs foram produzidas em vários países, com diferentes denominações, tais como Aroclor nos EUA; Phenochlor na França; Clophen na Alemanha; Kanechlor no Japão; Fenchlor na Itália e Sovol na Rússia (WHO, 1993). No Brasil, a mistura contendo PCBs foi comercializada com o nome de Ascarel (PENTEADO, 2001; ABNT, 2005).

Cada fabricante possui um sistema próprio de identificação das formulações contendo PCBs. Na série de arocloros, um código de 4 dígitos foi utilizado, os bifenilos são indicados por 12 nas duas primeiras posições, onde os dois últimos números indicam a porcentagem em peso de cloro na mistura, assim o aroclor 1260 é uma mistura de PCB contendo 60% de cloro. Uma exceção a essa regra é o aroclor 1016, que é um produto de destilação do aroclor 1242, contendo apenas 1% de componentes com cinco ou mais átomos de cloro (WHO, 1993).

A produção de PCBs nos Estados Unidos foi iniciada em 1920, sendo que apenas em 1966 foram reconhecidos como contaminantes ambientais. Seu pico de produção ocorreu em 1970 com 50.000 t, onde a maior parte foi consumida pela indústria eletro-eletrônica. Em 1978 começaram a surgir as primeiras leis

americanas restringindo seu uso somente para sistemas fechados como trocadores de calor. Em 1983 foi publicada lei federal proibindo o uso de PCBs em todo o território americano a partir de 1988 (PENTEADO, 2001).

A produção e a comercialização de PCBs no Brasil estão proibidas desde 1981 (BRASIL, 1981), mas capacitores e transformadores antigos contendo PCBs ainda estão em uso, contribuindo para o aporte destes contaminantes para o ambiente aquático (TANIGUCHI, 1995). Existem dados conflitantes que indicam um inventário de 250.000 a 300.000 t de ascarel (óleo contendo PCB), que implica num estoque de 130.000 t de PCBs (UNEP 2002).

Não existem fontes naturais de PCBs. Consequentemente, todas as fontes de PCBs estão relacionadas a atividades humanas. Além dos produtos industriais, os PCBs podem estar presentes em emissões atmosféricas resultantes da queima de plásticos e de outros resíduos, sendo frequentes em incineradores onde o processo de queima é incompleto e na queima de combustíveis, florestas e cana-de-açúcar (CETESB, 2001; WHO, 1993).

Os PCBs vêm contaminando o ambiente marinho em todo o mundo por várias décadas e tornaram-se universalmente distribuídos ocorrendo em quase todas as espécies de plantas e animais marinhos. As maiores concentrações destes contaminantes em ambientes aquáticos encontram-se nos sedimentos e, frequentemente, são provenientes de lançamentos industriais (CETESB, 2001).

Estes compostos entram nos ambientes aquáticos por diferentes vias: lixiviação dos depósitos de resíduos e de solos contaminados; lançamentos indevidos de produtos e resíduos nos esgotos domésticos e em despejos industriais; deposição atmosférica na superfície dos corpos d'água; e deposição atmosférica nos

solos e vegetação com posterior transporte pelas águas de chuva, atingindo as drenagens superficiais, os rios, estuários e o mar (CETESB, 2001).

Os PCBs persistem durante anos no ambiente porque são extremamente resistentes à decomposição por agentes químicos ou biológicos. Embora sua solubilidade em água seja muito pequena – de fato é mais provável que estejam adsorvidos sobre partículas suspensas na água que realmente dissolvidos – a minúscula quantidade de PCBs em águas superficiais está sendo constantemente volatilizada e, conseqüentemente, redepositada na superfície da terra ou da água após viajar pelo ar durante alguns dias. Por meio desse processo, os PCBs têm sido transportados pelo mundo; existem níveis basais mensuráveis de PCBs mesmo nas regiões polares e no fundo dos oceanos. Essa carga ambiental de PCBs continuará a se reciclar entre ar, terra e água, incluindo a biosfera, durante décadas futuras (BAIRD, 2002).

### **1.3.3 Pesticidas Organoclorados (OCPs)**

Pesticida é o nome genérico dado a diversos produtos orgânicos e inorgânicos utilizados para controlar pragas e doenças na agricultura e no ambiente urbano. Os pesticidas são amplamente empregados no combate a roedores, insetos, ácaros, moluscos e outros grupos de animais, bem como para controlar fungos, algas e plantas daninhas. Os pesticidas possuem formulações químicas diversificadas sendo classificados de acordo com seu uso (inseticida, herbicida, fungicida, algicida, acaricida, etc.) ou por sua natureza química.

Dentre os pesticidas, os compostos organoclorados destacam-se por sua toxicidade aos insetos e, sobretudo, por sua persistência no meio ambiente. Se por

um lado, o poder inseticida é duradouro, por outro, a substância pode acumular em organismos e biomagnificar através da cadeia alimentar.

As propriedades únicas dos hidrocarbonetos clorados (estabilidade química, grande mobilidade, hidrofobicidade, resistência à degradação, persistência no meio ambiente, afinidade por sistemas vivos, capacidade bioacumulativa e toxicidade geral), tem gerado preocupação e sustentado numerosos programas de monitoramento nas três décadas passadas (KENNISH, 1997). Devido a estas características, os OCPs, PCBs juntamente com o grupo das dibenzo-p-dioxinas cloradas e dibenzofuranos clorados, são reconhecidos como poluentes orgânicos persistentes (POPs), atualmente alvo de uma ação global para a redução e/ou eliminação no âmbito das Nações Unidas, através da Convenção de Estocolmo (UNEP, 2001). Os OCPs reconhecidos como POPs são o aldrin, clordano, DDT, dieldrin, endrin, heptacloro, hexaclorobenzeno, mirex, toxafeno, lindano,  $\alpha$  hexaclorociclohexano e o  $\beta$  hexaclorociclohexano (UNEP, 2001; UNEP, 2009). O Brasil é signatário da Convenção de Estocolmo, aprovou o texto da Convenção em 2004 (BRASIL, 2004) e promulgou o texto da Convenção em 2005 (BRASIL, 2005).

A seguir, será apresentado uma abordagem sobre os principais pesticidas organoclorados encontrados em ambientes marinhos e estuarinos. A maioria deles está proibida no Brasil desde meados da década de 1980 (BRASIL, 1985), porém devido à sua persistência no meio ambiente, ainda podem ser encontrados em sedimentos marinhos e estuarinos.

### 1.3.3.1 Aldrin e dieldrin

O aldrin e o dieldrin foram utilizados como inseticidas de largo espectro de ação, dos anos 50 aos 80, em vários países. No meio ambiente, o aldrin é rapidamente epoxidado e convertido em dieldrin, que é mais resistente à biotransformação e degradação abiótica que o aldrin (CETESB, 2008).



**Figura 3 – Fórmula estrutural do aldrin e do dieldrin**

Nos EUA, o uso agrícola destes inseticidas foi restringido a partir de 1970 e, para o controle de térmitas, em 1987, quando, de forma voluntária o próprio fabricante solicitou o cancelamento do registro desses produtos (FERNICOLA & OLIVEIRA, 2002).

A empresa Shell produziu o aldrin e endrin de 1977 a 1990 em São Paulo (Paulínia). Além disso, o Brasil importou 294 t de aldrin 1989 a 1991 (UNEP, 2002). Os pesticidas ciclodienos foram amplamente utilizados na região da América do Sul mas atualmente estão proibidos na maioria dos países (UNEP, 2002).

No Brasil, o aldrin teve seu uso, comercialização e distribuição proibidos em 1985, pela Portaria nº329 do Ministério da Agricultura, considerando-se a necessidade de resguardar a saúde humana, animal e o meio ambiente da ação de agrotóxicos por serem comprovadamente de alta persistência e/ou periculosidade

(BRASIL, 1985). O dieldrin continuou, entretanto, sendo produzido no país, com finalidade de exportação, até 1990. Em 1993, o uso deste inseticida foi totalmente proibido no país (FERNICOLA & OLIVEIRA, 2002).

### 1.3.3.2 Endrin

O endrin foi usado em vários países, como inseticida, rodenticida e avicida, bem como em culturas de algodão, trigo e maçã. Seu uso declinou devido à crescente resistência desenvolvida pelos insetos e é considerado, pela Organização Mundial da Saúde (WHO), um agrotóxico obsoleto, em desuso ou de uso restrito (FERNICOLA & OLIVEIRA, 2002; WHO, 1992).

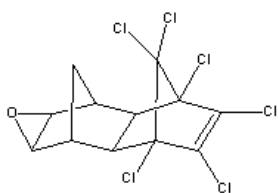


Figura 4 – Fórmula estrutural do endrin

O endrin não é mais fabricado nos Estados Unidos. A *Velsicol Chemical Company* de Memphis, Tennessee, USA, era o produtor do endrin até à solicitação voluntária do cancelamento do registro de produção, em 1991 (ATSDR, 1996).

O endrin não é produzido no Brasil; todas as formulações aqui utilizadas foram preparadas com o produto importado. Por outro lado, a inexistência no Brasil de um código aduaneiro específico para o endrin, não permite a recuperação de informações históricas sobre as importações do mesmo. Porém, por um período significativo, cerca de 42 formulações contendo o endrin como princípio ativo foram comercializadas no país (FERNICOLA & OLIVEIRA, 2002).

### 1.3.3.3 Clordano

O Clordano é um inseticida de contato, de amplo espectro, utilizado na agricultura, em culturas de vegetais, milho, oleaginosas, tomate, cana de açúcar, frutas, algodão e juta, e no controle de cupins (FERNICOLA & OLIVEIRA, 2002). O clordano técnico é uma mistura de mais de 140 compostos, 120 dos quais já foram identificados (ATSDR, 1994). Os estereoisômeros cis e trans clordano constituem 60 a 85% do clordano técnico (ATSDR, 1994).

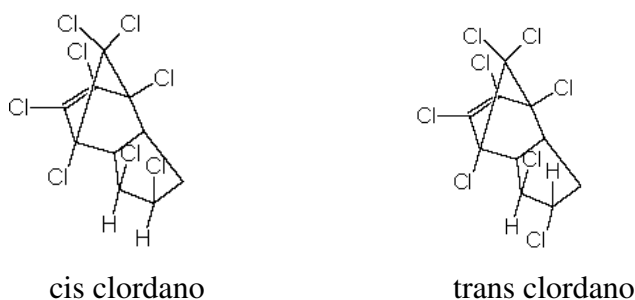


Figura 5 – Fórmula estrutural do clordano (isômeros cis e trans)

O clordano foi um dos primeiros inseticidas ciclodienos clorados persistentes com propriedades lipofílicas, introduzido na agricultura como praguicida nos EUA em 1945 e depois utilizado em outras aplicações (ex. proteção química contra insetos de madeira). Devido ao impacto ambiental e na saúde humana, as aplicações da substância foram eliminadas nos EUA por volta de 1988. Entretanto ainda continua sendo utilizado em outros países em desenvolvimento (KENNISH, 1997).

No Brasil, apesar da Portaria nº329/85 (BRASIL, 1985) proibir a comercialização, uso e distribuição de pesticidas organoclorados, não cita explicitamente o clordano. Atualmente, os usos mais correntes do clordano são como ectoparasita local, formicida, inseticida, cupinicida em construções, represas e



rodovias; como adesivos de compensados e na preservação de madeiras e de cabos subterrâneos. A Portaria nº 11, de 8 de janeiro de 1998, do Ministério da Saúde, exclui produtos organoclorados da relação de substâncias com ação tóxica, que podem ter seu uso autorizado em atividades agropecuárias e como produtos domissanitários, entre elas o aldrin, DDT, endrin, heptacloro e outros, mas também não cita especificamente o clordano (FERNICOLA & OLIVEIRA, 2002)

#### 1.3.3.4 DDT, DDE e DDD

O DDT é um inseticida persistente de amplo espectro, que foi extensamente utilizado na agricultura e no controle de vetores de doenças. O DDE e DDD aparecem como impurezas do DDT técnico, são produtos de degradação ambiental e são produzidos no processo de biotransformação do DDT (ATSDR, 2002).

A estrutura química dos compostos que ocorrem no DDT comercial e de alguns de seus metabólitos são mostrados na Tabela 3. A estrutura dos isômeros 2,4' e 3,4' pode ser inferida da estrutura dos isômeros 4,4' apresentados.

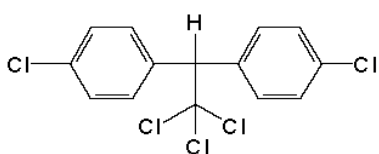


Figura 6 – Fórmula estrutural do DDT

O DDT, DDE e DDD podem existir, cada um deles, sob três formas isoméricas baseadas na posição relativa do cloro presente nos anéis diclorofenilas. O isômero mais prevalente desses compostos no ambiente é o 4,4'-isômero (ASTDR, 2002).

Tabela 3 – Estrutura do 4,4'-DDT e seus principais metabólitos

Nome	Nome químico	R	R'	R''
DDT	1,1'-(2,2,2-tricloroetilideno)-bis[4-clorobenzeno]	-Cl	-H	-CCl <sub>3</sub>
DDE <sup>a</sup>	1,1'-(2,2-dicloroetilideno)-bis[4-clorobenzeno]	-Cl	-	=CCl <sub>2</sub>
TDE (DDD) <sup>a,b</sup>	1,1'-(2,2-dicloroetilideno)bis-[4-clorobenzeno]	-Cl	-H	-CHCl <sub>2</sub>
DDMS <sup>a</sup>	1,1'-(2-cloroetilideno)-bis-[4-clorobenzeno]	-Cl	-H	-CH <sub>2</sub> Cl
DDNU <sup>a</sup>	1,1'-bis(4-clorofenil)etileno	-Cl	-H	0
DDOH <sup>a</sup>	2,2'-bis(4-clorofenil) etanol	-Cl	-H	0
DDMU <sup>a</sup>	1,1'-(2-cloroetilideno)-bis[4-clorobenzeno]	-Cl	-H	-CH <sub>2</sub> OH
DDA <sup>a</sup>	Ácido, 2,2-bis(4-clorofenil)-acético	-Cl	-H	-C(O)OH

Fonte: adaptado de FERNÍCOLA e OLIVEIRA, 2002

a- metabólito do DDT reconhecido em ratos

b- como inseticida, este composto se denomina TDE, nome aprovado pela Organização Internacional de Unificação de Normas (ISO) e é vendido com o nome comercial de Rothane; em estudos metabólicos o mesmo composto é referido como DDD; como medicamento (quimioterápico no tratamento de câncer da adrenal), o isômero 2,4'-DDD é conhecido como Mitotane.

A acentuada atividade inseticida aliada à prolongada ação residual, bem como a baixa toxicidade aguda para mamíferos e o baixo custo, fizeram com que seu uso rapidamente se expandisse no controle das pragas agrícolas, e nos programas de saúde pública para combater vetores transmissores de doenças como: febre amarela, malária, tifo, dengue, etc (FERNÍCOLA & OLIVEIRA, 2002).

Estima-se que mais de 2 bilhões de quilos de DDT tenham sido utilizados como inseticida no período de 1940 a 1973, somente nos EUA, onde cerca de 80% foram utilizados na produção agrícola (ASTDR, 2002).

Na região da América do Sul, o DDT foi intensa e amplamente utilizado principalmente em programas anti-malária na década de 1960 e 1970 (UNEP, 2002). No período de 1962 a 1982, o Brasil produziu 73.481 t de DDT puro e importou 31.130 t entre 1962 a 1975 e 3.200 t durante o período de 1989 a 1991 (UNEP, 2002).

No início da década de 70, seu poder residual, considerado inicialmente como uma qualidade, começou a ser encarado como sério inconveniente e de grande significado ecológico, pois acarretou a contaminação de, praticamente, todo o meio

ambiente. A Suécia proibiu seu uso em 1970 e, desde então, diversos países têm banido ou restringido de forma rigorosa a sua utilização. O uso agrícola do DDT foi proibido nos EUA em 1973 seguido, na década seguinte, por países integrantes da Comunidade Econômica Européia; no Brasil, ela ocorreu em 1985. Atualmente seu uso é limitado ao controle de zoonoses em países em desenvolvimento (ASTDR, 2002; FERNICOLA & OLIVEIRA, 2002).

Em consequência do uso indiscriminado no passado e da persistência no ambiente, o DDT e seus produtos de degradação – DDD e DDE – tornaram-se substâncias ubíquas na natureza.

No Brasil, a comercialização, uso e distribuição do DDT estão proibidos desde 1985 (BRASIL, 1985), com exceção quando aplicados pelos órgãos públicos competentes, em campanhas de saúde pública para combater vetores de agentes etiológicos e moléstias.

#### **1.3.3.5 Endosulfan**

O endosulfan foi introduzido na década de 1950 e é utilizado como inseticida na agricultura na produção de grãos, chás, frutas, vegetais, algodão, tabaco e também como preservativo de madeiras (WHO, 1984; ATSDR, 2000). O endosulfan é uma mistura de dois estereoisômeros, o  $\alpha$ - endosulfan (endosulfan I) e o  $\beta$ -endosulfan (endosulfan II). O endosulfan técnico contém cerca de 70% do  $\alpha$ -endosulfan e 30% do  $\beta$ -endosulfan (WHO, 1984).

O endosulfan (Thiodan) é amplamente utilizado na região da América do Sul (UNEP, 2002). No ano de 2000, o Brasil produziu 1.544 t e importou 3.446 t de endosulfan (UNEP, 2002).

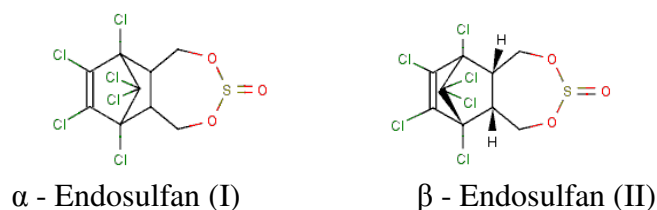


Figura 7 – Fórmula estrutural do Endosulfan

O uso, comercialização e distribuição do endosulfan foram proibidas pelo Ministério da Agricultura, Portaria nº329 de 02 de setembro de 1985 (BRASIL, 1985). Porém em 1995, a Portaria nº95 do Ministério da Agricultura, autoriza, em caráter emergencial, a comercialização e o uso dos produtos que contenham como princípio ativo o endosulfan, nas culturas de café, cacau, algodão e soja (BRASIL, 1995).

### 1.3.3.6 Heptacloro e Heptacloro epóxido

O heptacloro é um inseticida organoclorado ciclodieno isolado a partir do clordano, em 1946. Foi extensivamente usado, entre os anos de 1953 e 1974, no controle de pragas do solo, de sementes de milho, sorgo e outros pequenos grãos. Também foi usado no controle de térmitas e insetos domésticos (ATSDR, 2007).

No meio ambiente, o heptacloro se degrada a heptacloro epóxido, que apresenta maior persistência e toxicidade que o heptacloro (UNEP, 2002).

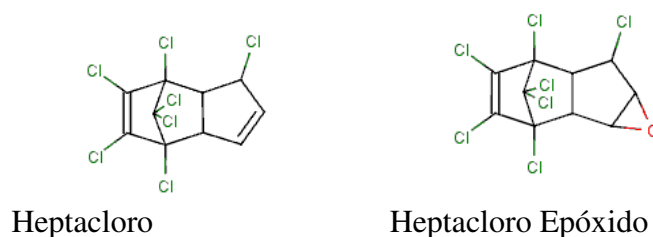


Figura 8 – Fórmula estrutural do Heptacloro e Heptacloro epóxido

Quase todos os registros do heptacloro foram cancelados pela US EPA, em 1974, devido ao seu potencial risco de carcinogenicidade e sua persistência e bioacumulação na cadeia alimentar. A venda do heptacloro foi cancelada espontaneamente em 1987 pelo único fabricante, a *Vesicol Chemical Corporation*. A venda, distribuição e remessa dos estoques de produtos contendo clordano e heptacloro, que estavam canceladas, foram proibidas nos Estados Unidos, em abril de 1988 (ATSDR, 2007).

O único uso comercial de produtos contendo heptacloro, ainda permitido nos Estados Unidos, é no controle da formiga de fogo em transformadores de força (ATSDR, 2007).

O heptacloro é produzido comercialmente pela cloração do clordano com benzeno, contendo 0,5% a 5,0% de terra diatomáceas. O produto grau técnico consiste, via de regra, em 72% de heptacloro e 28% de impurezas como o trans-clordano, cis-clordano e nonacloro. O heptacloro é um constituinte do clordano, grau técnico, em aproximadamente 20% do peso (ASTDR, 2007).

No Brasil, a comercialização, uso e distribuição do heptacloro estão proibidos desde 1985 (BRASIL, 1985), exceto quando utilizado como preservante de madeira. Sabe-se, entretanto, que grandes estoques desses compostos existem em alguns locais (na agropecuária) e, provavelmente, estão sendo vendidos no país por indústrias não registradas (FERNICOLA & OLIVEIRA, 2002). Segundo Almeida et al.(2007), o Brasil importou 4,7 mil t de heptacloro no período de 1961 a 1982 e 1,7 mil t no período de 1989 a 2003.

### 1.3.3.7 Hexaclorobenzeno (HCB)

O hexaclorobenzeno (HCB) ou perclorobenzeno é um produto químico sintético, com atividade fungicida, que foi introduzido no mercado em 1945 (FERNICOLA & OLIVEIRA, 2002). Embora o uso do HCB tenha cessado na maioria dos países, ainda pode ser gerado como subproduto em muitos processos químicos, como a produção industrial de solventes como o tetracloreto de carbono, percloroetileno, tricloroetileno e pentaclorobenzeno e de pesticidas como atrazina, propazina, simazina e mirex. Também é conhecido como impureza de várias formulações de pesticidas, incluindo o pentaclorofenol e picloram (ATSDR, 2002).

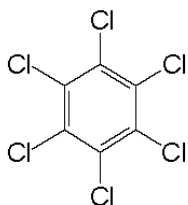


Figura 9 – Fórmula estrutural do hexaclorobenzeno

O HCB pode ser emitido pelos incineradores, como resultado da decomposição térmica incompleta de resíduos e como produto da combustão incompleta, da decomposição térmica de uma variedade de clorados orgânicos, como kepone, o mirex, os clorobenzenos, as bifenilas policloradas, os pentaclorofenóis, o cloreto polivinílico e as misturas de solventes clorados (FERNICOLA & OLIVEIRA, 2002).

A principal entrada de HCB no meio ambiente ocorre como subproduto na fabricação industrial de solventes clorados bem como pesticidas tais como pentaclorofenol (UNEP, 2002).

### 1.3.3.8 Lindano e outros Hexaclorociclohexanos (HCH ou BHC)

O lindano (ou gama BHC) é um inseticida de amplo espectro utilizado desde 1949 principalmente na agricultura (80% da produção), e também para outros propósitos, como preservativo de madeira e em produtos veterinários e farmacêuticos contra ectoparasitas (WHO, 1991). Na produção do lindano, sintetizado a partir da reação do benzeno com cloro na presença de luz ultra-violeta, forma-se o hexaclorociclohexano (HCH ou BHC) que apresenta vários isômeros (Tabela 4).

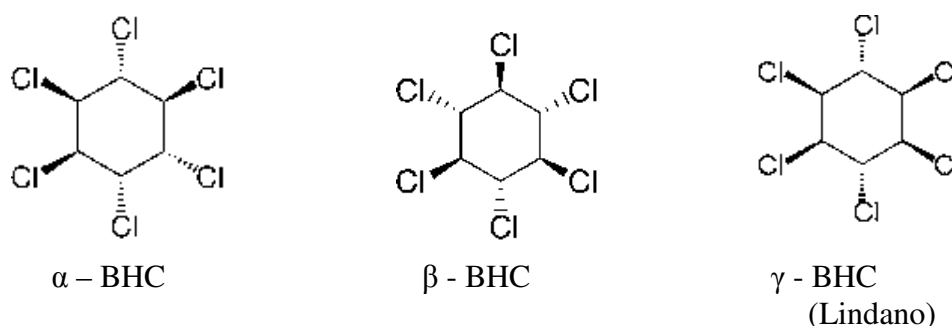


Figura 10 – Fórmula estrutural dos isômeros do BHC

Tabela 4 – Principais isômeros do BHC formados durante a produção do BHC técnico

Isômero	% produzido
Alfa	65-70%
Beta	7-10%
Gama (lindano)	14-15%
Delta	Aprox. 7%
Epsilon	Aprox. 1-2%
Outros componentes	Aprox. 1-2%

Fonte: WHO, 1992.

A purificação do lindano produz um resíduo consistindo basicamente de isômeros  $\alpha$ -BHC e  $\beta$  - BHC, que podem ser utilizados como um intermediário na produção de triclorobenzeno e outros produtos (WHO, 1992). O  $\alpha$  - BHC e o  $\beta$  - BHC também são utilizados na mistura com o lindano, na agricultura e como preservativo de madeira.

O lindano tem sido intensamente utilizado na região da América do Sul, principalmente para aplicações na agricultura. A sua ampla detecção em amostras de água e organismos, refletem a importância das fontes de lindano naquela região (UNEP, 2002). O Brasil produziu 98.583 t de BHC total no período de 1962 a 1985 e importou por volta de 4.200 t da mistura no mesmo período. No período de 1996 a 2002 importou 490 t de lindano. O lindano é atualmente utilizado para controle de piolhos e como preservativo de madeira em alguns países da América do Sul (UNEP, 2002).

O uso, comercialização e distribuição do BHC e do lindano foram proibidos em 1985 (BRASIL, 1985) com algumas aberturas para usos específicos, como preservação de madeiras e uso no combate a vetores. Em 2006, a instrução normativa nº 132 de 10 de novembro de 2006 do IBAMA (BRASIL, 2006), adota medidas restritivas quanto ao uso de ingredientes ativos contendo lindano em atividades que envolvam produtos destinados à preservação de madeiras, e suspende as atividades de preparação de produtos formulados à base de ingredientes contendo lindano.

#### **1.3.3.9 Mirex (dodecacloro)**

O mirex, popularmente conhecido como dodecacloro, foi sintetizado em 1946 (WHO, 1984), mas seu uso em formulações como agrotóxico, só aconteceu em



1959 nos EUA. O mirex não ocorre naturalmente no meio ambiente. (ATSDR, 1995).

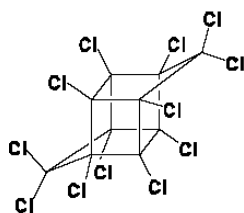


Figura 11 – Fórmula estrutural do mirex

O mirex grau técnico contém cerca de 95% do produto e apresenta como contaminante 2,58% de clordecone (ATSDR, 1995). O restante da composição não é especificado. O mirex grau técnico não é produzido comercialmente nos EUA desde 1967, e as iscas inseticidas contendo a substância, foram produzidas até 1975 (FERNICOLA & OLIVEIRA, 2002).

O mirex é bastante resistente à pirólise, iniciando-se a sua decomposição a 525°C. O hexaclorobenzeno é o principal produto da pirólise e, em menores quantidades, compostos como monóxido de carbono, dióxido de carbono, cloreto de hidrogênio, cloro, tetracloreto de carbono e fosgênio, são emitidos em forma de vapor (WHO, 1984).

No Brasil, a Portaria MA nº329, de 02 de setembro de 1985 (BRASIL, 1985) proíbe a comercialização, uso e distribuição do mirex (dodecacloro), com exceção para uso de iscas de formicidas. Atualmente existe disponível no mercado nacional o produto com o nome de Mirex-S, mas o princípio ativo não é o dodecacloro, mas o perfluoro sulfonamida (UNEP, 2002).

#### 1.3.3.10 Toxafeno

O toxafeno também conhecido como canfecloro, clorocanfeno, policlorocanfeno e canfeno clorado (ASTDR, 1996; WHO, 1984), é um inseticida de

contato, não sistêmico, com alguma ação acaricida e de composição bastante complexa. A estrutura química exata do toxafeno não é bem conhecida (WHO, 1984; ATSDR, 1996). É constituído por mais de 670 substâncias na mistura e não ocorre naturalmente (ATSDR, 1996). Os principais componentes do toxafeno técnico são os bornanos policlorados (KAPP et al., 2006). Segundo Andrews & Vetter (1995), centenas de compostos foram isolados a partir do toxafeno técnico, por GC-MS e GC-ECD, sendo que a maioria destes compostos são bornanos clorados, e, entre estes bornanos clorados, teoricamente podem ser possíveis de serem encontrados mais de 5.000 nonaclorobornanos. A Figura 12 apresenta a estrutura representativa dos componentes predominantes no toxafeno técnico.

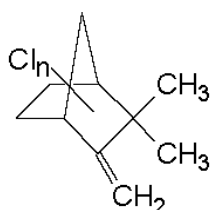


Figura 12 – Estrutura representativa dos compostos predominantes presentes no toxafeno técnico.

O toxafeno é utilizado geralmente em combinação com outro agrotóxico (WHO, 1984). Depois que o DDT foi proibido, nos anos 70, o toxafeno passou a ser utilizado como inseticida substituto. De 1972 a 1984 foi o inseticida mais utilizado em diferentes aplicações em todo o mundo (FERNICOLA & OLIVEIRA, 2002). Em 1982, a EPA cancelou o registro do toxafeno para a maioria dos usos como pesticida ou ingrediente para pesticidas (ATSDR, 1996) e em 1990 todos os usos foram proibidos, e o estoque remanescente não pode ser utilizado ou vendido nos Estados Unidos (ATSDR, 1996).

Não existem registros de uso do toxafeno na região da América do Sul (UNEP, 2002). O toxafeno é proibido na maioria dos países daquela região (UNEP, 2002). No Brasil, a Portaria nº329, do ministério da agricultura de 02 de setembro de 1985, proíbe o uso, comercialização e distribuição do toxafeno (BRASIL, 1985).

#### **1.3.4 Compostos orgânicos voláteis (VOCs) e compostos fenólicos**

Nos últimos 15-20 anos, trabalhos referentes à detecção de VOCs em águas superficiais de ambientes marinhos e estuarinos tem aumentado (BIANCHI & VARNEY, 1998a; ROOSE et al., 2001; KAWATA et al., 1997). Águas marinhas e estuarinas podem conter um complexo e variado número de compostos orgânicos, muitos deles ainda não caracterizados. Os VOCs representam acima de 10% do carbono orgânicos dissolvido (DOC) em águas não poluídas e esta proporção aumenta em áreas estuarinas devido a poluição (BIANCHI & VARNEY, 1998a; HUYBRECHTS et al., 2003). Em um estudo examinando a relação entre DOC e VOC nas águas do estuário Southampton, na Inglaterra, a fração de VOCs apresenta-se entre 5 e 27% do DOC total como consequência de influências antrópicas e biogênicas. O processo de volatilização é o principal mecanismo de remoção de VOCs em águas superficiais. Um outro importante processo de remoção é o processo de adsorção dos VOCs em sólidos suspensos e deposição no sedimento (BIANCHI & VARNEY, 1998b).

Os VOCs podem ser divididos em dois grupos: os solventes aromáticos (hidrocarbonetos constituídos de um anel aromático) e os solventes halogenados (hidrocarbonetos alifáticos com um ou mais átomos de halogênios ligados à cadeia carbônica).

Na Baixada Santista, os solventes aromáticos são encontrados nos efluentes de todos os terminais de graneis líquidos, da refinaria Petrobrás, das indústrias petroquímicas (CBE, Liquid Química) e na Cosipa. Diversas indústrias na região manipulam também os solventes halogenados e a principal fonte destes orgânicos voláteis na região é a indústria Rhodia, atualmente destivada, mas que provocou a contaminação do solo e das águas subterrâneas em diversos locais da região (CETESB, 2001). No estudo realizado na região da bacia do Cubatão em 1989 (CETESB, 1990), foram encontrados alguns VOCs em amostras de água como o clorofórmio (2,6 e 3,6  $\mu\text{g/L}$ ); tetracloreto de carbono (0,4 a 61,3  $\mu\text{g/L}$ ), tricloroetileno (6,7  $\mu\text{g/L}$ ); tetracloroetileno (0,6 a 23,6  $\mu\text{g/L}$ ); benzeno (traços a 11,0  $\mu\text{g/L}$ ); tolueno (traços a 69  $\mu\text{g/L}$ ).

Os compostos fenólicos são produzidos em diversos processos industriais, sendo fonte mais importante o fenol, que é usado em vários produtos tais como resinas, náilon, plásticos, anti-oxidantes, aditivos, poliuretanos, pesticidas. Os compostos fenólicos estão presentes em produtos de uso doméstico, estando associados aos esgotos domésticos. Além disso, os compostos fenólicos podem ter origem natural como as que se encontram na vegetação e solos ou em sedimentos como produtos de degradação de folhas e da vegetação local.

No estudo realizado na região da bacia do Cubatão (CETESB, 1990), das 40 amostras de água analisadas, apenas 5% apresentaram teores de pentaclorofenol acima do limite de detecção do método, porém abaixo do limite estabelecido para a

proteção da vida aquática. No mesmo estudo, amostras de sedimento apresentaram teores de pentaclorofenol variando de traços a 35,4 µg/kg, tendo sido detectado em todos os pontos de amostragem. No mesmo estudo, determinações de fenol total indicam concentrações de 0,09 a 0,19 mg/L, que significa um teor 190 vezes superior ao limite de 0,001 gm/L da legislação vigente na época (BRASIL, 1986), sendo que os teores médios variaram de 0,046 a 0,095 mg/L.

#### **1.4 Sedimentos**

Segundo BATLEY (2005), o termo sedimento se refere ao material depositado no fundo de corpos de água natural como lagos, rios e oceanos, com tamanho de partícula variando de areia a areia muito fina, silte e argila. Mesmo dentro desta faixa, as partículas variam em área superficial em ordens de magnitude e em composição química, ambas afetando a natureza e o número de sítios de ligação a metais e contaminantes orgânicos. Algumas espécies de organismos aquáticos mostram preferência por determinados tamanhos de partículas de sedimento. O tamanho da partícula pode definir portanto a estrutura da comunidade bentônica. Sedimentos finos possuem área superficial maior e conseqüentemente maior densidade de sítios de adsorção química, podendo assim apresentar maior concentração de contaminantes.

O sedimento é uma matriz relativamente heterogênea em termos de características físicas, químicas e biológicas. Em termos geológicos, o sedimento é o destino final de materiais naturais e antrópicos, que é a raiz dos problemas de sedimentos contaminados. O sedimento pode ser composto por quatro principais componentes. O maior volume é ocupado pela água intersticial, que preenche o

espaço entre as partículas do sedimento, o qual compreende acima de 50%, por volume, da área superficial do sedimento. A fase inorgânica inclui fragmentos de rochas, conchas e minerais que resultam da erosão natural de materiais terrestres. A matéria orgânica ocupa um pequeno volume, mas é um importante componente do sedimento, pois regula a adsorção e biodisponibilidade de muitos contaminantes. Finalmente, materiais antrópicos incluem materiais contaminados e solo superficial erodido (BURTON, 1992).

A avaliação de sedimentos contaminados apresenta grande complexidade devido à grande variabilidade de características físicas e biogeoquímicas, receptores humanos, ecológicos e econômicos associados a diferentes ambientes como de água doce, estuarino e marinho.

Em resposta ao aumento da demanda da sociedade para a proteção do meio ambiente, e restaurações de rios e estuários degradados, cientistas em vários países, tem desenvolvido uma variedade de métodos para avaliar o grau nos quais substâncias associadas a sedimentos, possam afetar adversamente organismos aquáticos (BURTON, 1992; WENNING & INGERSOLL, 2002). Estes métodos tem fornecido bases numéricas químicas ou guias de qualidade de sedimento narrativos designados para proteger organismos bentônicos, suportar ou manter os usos designados de ambientes de água doce, estuarinos e marinhos. O objetivo do gerenciamento da qualidade de sedimentos, depende da sua finalidade, que podem incluir por exemplo, atividades de manutenção dos canais de navegação (atividades de dragagem) e recuperação de áreas degradadas. Dependendo do objetivo, o guia da qualidade de sedimentos pode ser utilizada para triagem ou para propósitos de tomada de decisões.

Os guias de qualidade de sedimento utilizados pelas agências ambientais em diversos países para dar suporte a diferentes objetivos de gerenciamento, apresentam variações dependendo das necessidades dos receptores que precisam ser protegidos (organismos que habitam o sedimento, plantas, animais e seres humanos), o grau de proteção ecológico ou humano que pode ser proporcionado, a área geográfica pelo qual os guias de qualidade de sedimento pretendem ser aplicados e o contexto regulatório (WENNING & INGERSOLL, 2002).

#### **1.4.1 Atividades de dragagens**

Para manter a capacidade de movimentação dos navios nos portos, é efetuada atividade de dragagem que consiste em escavações subaquáticas, para retirada de material do fundo de um corpo d água. É comum a prática de dragagem do canal de acesso e da bacia de evolução dos terminais portuários, visando corrigir o processo natural ou antrópico de assoreamento dos estuários (GONÇALVES et al., 2007).

As atividades de dragagens são essenciais para a economia de muitos países e oferece uma solução ao problema de assoreamento evidenciado em terminais portuários e afins. Várias centenas de milhões de metros cúbicos são dragados anualmente nos principais terminais portuários, por meio das operações de dragagens e despejo de material dragado. Entretanto, estas atividades têm potencial para gerarem uma variedade de impactos negativos ao meio ambiente, sendo que a escolha inadequada de locais para a disposição do material dragado, pode acabar gerando impactos sobre a biota aquática e afetar atividades humanas tais como pesca, navegação e recreação (ABAURRE et al., 2007).

No Brasil, a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 344 de 25/03/2004 (BRASIL, 2004), estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras. Os compostos orgânicos indicados para monitoramento na resolução CONAMA 344/04 são os PAHs, PCBs e os OCPs (Tabela 70, Apêndice B). Uma das principais críticas a esta resolução é o fato de se utilizar referências do hemisfério norte, que não é representativo de região tropical como seria o desejável (BIDONE et al., 2009).

No Estado de São Paulo, a resolução da secretaria do meio ambiente (SMA) nº 39 (São Paulo, 2004), estabelece os valores orientadores para disposição de material dragado em solo. Os compostos orgânicos listados na resolução SMA 39/04 são alguns compostos orgânicos voláteis (VOCs), naftaleno (PAH), fenóis e OCPs (Tabela 71, Apêndice B).

### **1.5 Local de referência para avaliação da qualidade de sedimento**

Os sedimentos têm um papel importante no transporte físico, na geoacumulação e na acumulação biológica de metais, compostos orgânicos e nutrientes. Nas últimas décadas, muitos países desenvolveram diferentes estudos para avaliar o grau em que os contaminantes químicos associados a sedimentos podem afetar adversamente os organismos aquáticos. Tais estudos resultaram em dados numéricos os quais são definidos como valores orientadores (ou critérios, guias, valores guias) de qualidade de sedimentos e estão sendo utilizados como base para o gerenciamento da qualidade de sedimentos (De PINTO et al., 1994; VIDAL & BAY, 2005). Existe uma variedade de abordagens para estabelecer critérios



de qualidade de sedimentos que podem ser baseados em valores basais de sedimento, testes de toxicidade a partir da contaminação do sedimento, critérios de qualidade da água, toxicidade da água intersticial, teoria do equilíbrio da partição, etc. (CCME, 1999; DePINTO et al., 1994; PERSAUD et al., 1993; VIDAL & BAY, 2005; WENNING et al., 2002; DEN BESTEN et al., 2003; SIMPSON et al., 2005).

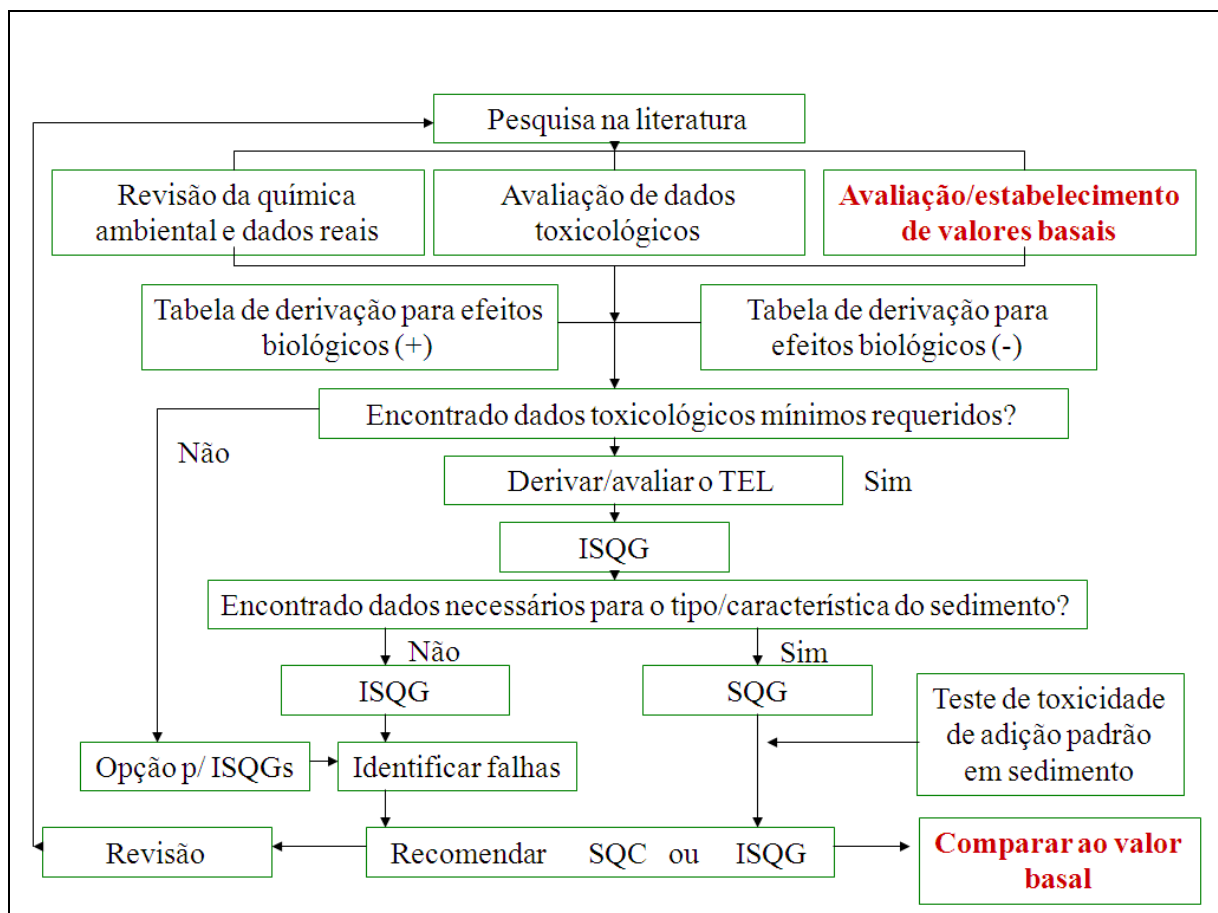
A Figura 13 mostra um esquema simplificado de como foi estabelecido o critério de qualidade de sedimento pela agência ambiental do Canadá, visando a proteção da vida aquática. O método utilizado pelo Canadá leva em consideração os dados de TEL (limiar abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica) e PEL (nível acima do qual é provável a ocorrência de efeito à comunidade biológica). O valor numérico do critério de qualidade, obtido é comparado no final ao valor basal. Quando o critério de qualidade excede o valor basal, prevalece sempre o valor basal para efeito de tomada de decisão (CCME, 1999).

A Bélgica utiliza o termo valores de referência de qualidade (obtido a partir de locais de referência) como critério para avaliação da qualidade de sedimento (WENNING et al., 2002).

O termo valor basal, do termo em inglês *background*, tem sido utilizado para concentrações de substâncias naturais no meio ambiente, isento de fontes antrópicas. Teoricamente não é esperado encontrar valores basais de compostos orgânicos sintéticos liberados para o meio ambiente. Entretanto, tem sido observada a presença de compostos orgânicos em baixas concentrações em praticamente todas as regiões do mundo (CCME, 1999). É bem conhecido que essas concentrações detectáveis de muitos contaminantes estão presentes em sedimentos devido ao transporte a longas distâncias de poluentes atmosféricos (MacDONALD &

SHAW, 1994; UNEP, 2001). Em termos práticos, as concentrações basais ou naturais são aquelas medidas em amostras de sedimentos do período pré-industrial (Environment Canada & Ministère du Développement durable, de l'Évironnement et des Parcs du Québec, 2008).

**Figura 13 – Resumo do esquema adotado no Canadá para o estabelecimento do critério de qualidade de sedimento (SQG)**



Fonte: CCME, 1999

TEL: nível limiar abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica

SQG: Critério de qualidade de sedimento

ISQG: Critério provisório de qualidade de sedimento

Embora sejam distintos de valores basais, neste trabalho serão discutidos “valores de referência de qualidade”, os quais ainda não foram caracterizados na região da Baixada Santista para os compostos orgânicos, e esses conhecimentos

são importantes para a avaliação da qualidade de sedimento da região, e também para a geração de valores orientadores de qualidade de sedimentos para fins regulatórios, como no caso de material a ser dragado.

Para o estabelecimento desses valores, devem ser escolhidos locais de referência mais próximos possíveis ao ambiente de interesse para avaliação da qualidade de sedimento, porém suficientemente afastado de influências antrópicas diretas. O estabelecimento de locais de referência representativos é bastante crítico e deve levar em consideração todas as características da área de interesse em estudo, incluindo o teor de carbono orgânico, granulometria e atributos de área deposicional (WISCONSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES, 2003).

Na Baía de São Francisco, os critérios para definição deste local de referência (HUNT et al., 2001) foram: baixos teores de contaminantes, granulometria semelhante às áreas deposicionais de interesse e localização afastada de fontes de poluição. A definição destas áreas de referência nestas regiões passa pela confirmação por meio dos resultados dos ensaios ecotoxicológicos e da avaliação das comunidades biológicas, os quais devem indicar que não são áreas impactadas.

Em regiões altamente industrializadas e impactadas como a região da Baixada Santista, é importante estabelecer metas para a recuperação do ambiente. Apesar da ausência de contaminação ser a meta ideal, os custos associados a esse objetivo e a inviabilidade de atingir essa condição, demandam o estabelecimento de valores realistas, como o valor de referência de qualidade, estabelecido a partir de um local de referência. O Canal de Bertioga foi escolhido para este estudo por ser considerado uma região sem fontes antrópicas diretas, se situar próximo ao local de estudo e devido a estudos anteriores que utilizam a região como local de referência para a região da Baixada Santista. No estudo realizado por Quinágua (2006), a

região do Canal de Bertioga é utilizada para caracterização de níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista e o estudo realizado por SANTOS (2009), também utiliza a região como local de referência para estudo com biomarcadores genotóxicos. No estudo realizado por Lamparelli et al. (2007) para avaliar a presença de metais, PAHs e mutagenicidade, indica que o Canal de Bertioga é uma região de referência adequada, para servir de comparação com outras áreas da baixada Santista, com influência direta de fontes industriais e de poluição urbana.

### **1.6 Critérios para escolha dos compostos para análise de monitoramento da qualidade de sedimentos**

Os PAHs, PCBs e alguns dos OCPs são classes de compostos constituídas de compostos individuais, congêneres e isômeros. Em função das diferentes possibilidades de misturas e as alterações que sofrem no meio ambiente, a caracterização destes compostos em amostras ambientais é bastante complexa. Quando a composição química de uma mistura é perfeitamente conhecida, os níveis de exposição da população podem ser conhecidos e os dados toxicológicos da mistura também podem ser identificados, mas, quando a mistura não é totalmente conhecida, as incertezas quanto à exposição aumentam e variam no tempo e os dados toxicológicos são limitados. Desta forma, a avaliação de risco do uso destas misturas envolve incertezas substanciais. Quando uma mistura química é liberada para o meio ambiente, a sua composição e sua concentração são alteradas devido à

partição nos compartimentos bióticos e abióticos e às transformações promovidas pelo meio ambiente e a biota. As propriedades físico-químicas de cada componente da mistura (ou as propriedades da mistura como um todo), e as condições de micro-ambiente podem interferir no modo como os componentes se distribuem, na magnitude e no tipo de rota da exposição (USEPA, 2000).

Para avaliação destes compostos no meio ambiente é necessária a escolha dos compostos que tenham uma representatividade no que se refere a toxicidade, produtos de degradação, abundância e viabilidade analítica.

#### **1.6.1 Escolha dos compostos para determinação de PAHs**

A escolha dos compostos depende da finalidade da análise. Por exemplo, os PAHs carcinogênicos são de interesse para a saúde humana, mas existem outros mais abundantes que podem ser de interesse para estudos ecotoxicológicos. A Tabela 5 lista os PAHs recomendados por instituições internacionais como compostos de escolha para diferentes finalidades. A agência de proteção ambiental americana (EPA) recomenda a determinação de 16 PAHs prioritários considerados representativos da classe. Além dos Estados Unidos, outros países também adotam essa lista de PAHs em várias matrizes ambientais. A Associação de Alumínio da Europa (1990) recomenda uma lista de 19 PAHs para ser determinado em todas as amostras da operação da indústria de alumínio, baseada na composição da emissão de PAHs da fundição de alumínio, na classificação de carcinogenicidade da IARC (Agência Internacional para Pesquisa de Câncer) e na lista oficial existente (WHO, 1998).

**Tabela 5 – PAHs recomendados por instituições internacionais para determinação em diferentes matrizes**

PAH	USEPA (Efluentes)	Associação Européia Alumínio	Itália (ar)	Noruega (Saúde)	Noruega (Meio Ambiente)
Acenafteno	X				
Acenaftileno	X				
Antraceno	X	X			X
Antrantreno				X	X
Benzo(a)antraceno	X	X	X	X	X
Benzo(a)fluoreno		X			
Benzo(a)pireno	X	X	X	X	X
Benzo(b)fluoranteno	X	X	X	X	X
Benzo(b)fluoreno		X			
Benzo(c)fenantreno				X	X
Benzo(e)pireno		X			
Benzo(ghi)perileno	X	X			X
Benzo(j)fluoranteno			X	X	X
Benzo(k)fluoranteno	X	X	X	X	X
Criseno	X	X		X	X
Ciclopenta(cd)pireno				X	X
Dibenzo(a,e)pireno		X		X	X
Dibenzo(a,h)antraceno	X	X	X	X	X
Dibenzo(a,h)pireno		X		X	X
Dibenzo(a,i)pireno		X		X	X
Dibenzo(a,l)pireno				X	X
Fluoranteno	X	X			X
Fluoreno	X				
Indeno(123-cd)pireno	X	X	X	X	X
Naftaleno	X				X
Fenantreno	X	X			X
Pireno	X	X			X
Trifenileno		X			

Fonte: adaptado de WHO, 1998.

Para avaliação da qualidade de sedimentos, cada país adota uma lista de compostos (Tabela 6), normalmente baseada em estudos envolvendo a proteção da vida aquática.

**Tabela 6 – PAHs utilizados por instituições internacionais para avaliação da qualidade de sedimento**

PAH	Bélgica <sup>a</sup>	Itália <sup>b</sup>	Canadá <sup>c</sup>	EUA <sup>d</sup> NOAA	Brasil <sup>e</sup> Conama 344/04	Brasil <sup>f</sup> SP SMA39/04
Acenafteno		X	X	X	X	
Acenaftileno		X	X	X	X	
Antraceno		X	X	X	X	
Antrantreno						
Benzo(a)antraceno		X	X	X	X	
Benzo(a)fluoreno						
Benzo(a)pireno	X	X	X	X	X	
Benzo(b)fluoranteno	X	X		X		
Benzo(b)fluoreno						
Benzo(c)fenantreno						
Benzo(e)pireno						
Benzo(ghi)perileno	X	X		X		
Benzo(j)fluoranteno						
Benzo(k)fluoranteno	X	X		X		
Bifenil				X		
Criseno		X	X	X	X	
Ciclopenta(cd)pireno						
Dibenzo(a,e)pireno						
Dibenzo(a,h)antraceno		X	X	X	X	
Dibenzo(a,h)pireno						
Dibenzo(a,i)pireno						
Dibenzo(a,l)pireno						
Fluoranteno	X	X	X	X	X	
Fluoreno		X	X	X	X	
Indeno(123-cd)pireno	X	X		X		
Naftaleno		X	X	X	X	X
Fenantreno		X	X	X	X	
Pireno		X	X	X	X	
Perileno				X		
Trifenileno						
2-metilnaftaleno			X	X	X	
1-metilnaftaleno				X		
2,6 dimetilnaftaleno				X		
1-metilfenantreno				X		
∑PAHs	X		X	X	X	

a: soma de 6 PAHs baseado em 5 locais de referência (1994 – 1999) e 12 locais de referência (1999-presente)

c: soma de 13 PAHs

d: soma de 22 PAHs

e: soma de 13 PAHs

Fonte: (a, b) WENNING & INGERSOLL, 2002; (c) CCME, 1999, (d) BUCHMAN, 2008; (e) BRASIL, 2004; (f) SÃO PAULO, 2004.

A escolha dos PAHs para este estudo foi baseada na lista da agência ambiental americana (USEPA) e na resolução nº344 do Conselho Nacional do Meio Ambiente do Brasil relativo aos Níveis de Classificação do material a ser dragado

(Tabela 70, Apêndice B), com exceção do acenaftileno que não foi possível analisar no detector de fluorescência, devido a baixa sensibilidade.

### **1.6.2 Escolha dos compostos para determinação de PCBs**

Com a descoberta de PCBs em amostras ambientais em 1966, houve um aumento no interesse em relação à análise destes compostos e na investigação da toxicidade causada para os seres humanos e ao meio ambiente (WHO, 1993).

A comparação de resultados de análise de PCBs entre os diversos estudos é dificultada pelo fato dos autores reportarem a concentração de PCBs como uma mistura técnica (como no caso dos arocloros), PCBs totais, homólogos ou congêneres. Os métodos que empregavam colunas cromatográficas empacotadas permitiam a determinação de PCBs na forma de mistura técnica. Este procedimento, entretanto, pode resultar em erros significativos para a determinação de concentrações totais de PCBs (SCHWARTZ et al., 1987) e na avaliação toxicológica. No meio ambiente, os PCBs podem sofrer diferentes interações físicas, químicas e biológicas que podem alterar a mistura dos congêneres relativa à formulação original (ICPS, 2003). A determinação da mistura técnica de PCBs não leva em consideração estas interações que podem ocorrer no meio ambiente, portanto a quantificação não é considerada adequada.

O desenvolvimento da cromatografia a gás (CG) capilar de alta resolução com detector de captura de elétrons (ECD) e/ou detector de espectrometria de massas (MS), tornou possível a determinação mais precisa de PCBs individuais em uma rotina analítica (VOOGT et al., 1993; BOER & LAW, 2003), porém a completa separação de todos os congêneres em uma única coluna capilar ainda não foi possível (ICPS, 2003). Como a identificação de congêneres individuais se tornou



cada vez mais urgente nas décadas passadas, os métodos de análise de PCBs foram se alterando gradualmente desde o uso de colunas empacotadas até colunas capilares. Como resultado, em vários países europeus o monitoramento de PCBs congêneres seletivos tomou lugar do monitoramento de concentrações de PCBs totais em programas ambientais. Na Alemanha ocidental e na Holanda a determinação de congêneres individuais é regulamentada em lei para o controle de resíduo de óleo mineral. Um grupo de seis ou sete congêneres é utilizado habitualmente para o monitoramento, e a seleção destes congêneres foi baseada em abundância, resolução, resposta e disponibilidade do padrão (VOOGT et al, 1993). No entanto, a seleção destes congêneres tem sido criticada quanto à resolução cromatográfica de alguns deles e à pureza, e também devido a toxicidade não ser incluída como critério para a seleção do grupo (VOOGT et al., 1993). Além disso, a representatividade destes congêneres para uma grande variedade de tipos de amostras e misturas comerciais de PCBs é altamente questionável. Os principais problemas encontrados com relação à análise de congêneres individuais estão associados à dificuldade de separação e ao número limitado de padrões disponíveis para identificação (ATSDR, 2000). Estudos que reportam resultados de PCBs totais nem sempre definem os constituintes de PCBs totais (quantos e quais congêneres correspondem a soma) e os congêneres determinados são muitas vezes, diferentes nos diversos estudos (ATSDR, 2000). Os equipamentos de análise podem ser calibrados para fornecer resultados por congêneres, entretanto, devido ao tempo requerido para análise de todos os congêneres, os resultados podem ser reportados apenas para alguns congêneres selecionados ou homólogos para estimar a concentração na amostra. Isto tende a reduzir o custo analítico, mas pode também dificultar os estudos de intercomparações (ICPS, 2003).

Programas de monitoramento descritos em legislações em várias partes do mundo, inclusive no Brasil, e medições dos efeitos ambientais causados pelas formulações de PCBs, utilizam dados de PCBs totais. Isto explica as razões do uso de PCBs totais até o presente momento. Por outro lado, laboratórios que utilizam congêneres individuais, tem dificuldade para comparar resultados (VOOGT et al., 1993). Desta forma, existe uma necessidade urgente para uma uniformização na escolha dos congêneres para a determinação de PCBs em matrizes ambientais.

A escolha dos congêneres para análise pode ser baseada na prevalência destes no meio ambiente e na facilidade analítica. Conforme Cleverly (2005), foram apresentados uma série de congêneres de PCBs que são detectados em matrizes ambientais com maior frequência, incluindo sedimentos, solos e biota. A Tabela 7 apresenta uma lista de vários congêneres de PCBs detectados em amostras ambientais que representam mais de 60% de todos os PCBs encontrados, conforme dados publicados na literatura científica.

**Tabela 7 – Principais congêneres de PCBs detectados em matrizes ambientais**

Congêneres	Posição do cloro	Congêneres	Posição do cloro
153	245 – 245	201	2345 – 2356
138	234 – 245	56 + 60	23 – 34 + 234 – 4
180	2345 – 245	66 + 95	24 – 34 + 236 – 25
118	245 – 34	163	2356 – 34
74	245 – 4	128 + 167	234 – 234 + 245 – 345
146	235 – 245	194	2345 – 2345
170	2345 – 234	196 + 203	2345 – 2346 + 23456 – 245
99	245 – 24	70 + 76	25 – 34 + 345 – 2
187	2356 – 245	77	34 – 34
28+31	24 – 4 + 25 – 4	81	345 – 4
156	2345 – 34	126	345 – 34
105+132	234 – 34	169	345 – 345
183	2346 – 245		

Nota: dois congêneres separados pelo sinal + indica que eles são raramente resolvidos e coeluem na coluna cromatográfica  
 Fonte: CLEVERLY, 2005

Baseado no potencial tóxico e frequência de ocorrência em amostras ambientais, 36 congêneres de maior relevância foram identificados e classificados, conforme Tabela 8 (US EPA, 1996).

Organismos como peixes e mamíferos expostos a PCBs, apresentam efeitos fisiológicos que são caracterizados pela indução de várias enzimas como as enzimas hepáticas e extra-hepáticas, responsáveis pela metabolização de xenobióticos. A toxicidade de alguns congêneres de PCBs está correlacionada com a indução de oxidases de função mista, responsáveis pela metabolização de xenobióticos lipofílicos. As atividades das oxidases de função mista são caracterizadas por vários tipos de propriedades indutivas. Alguns congêneres de PCBs com potencial altamente tóxico, são descritos como sendo indutores tipo fenobarbital, outros, como indutores tipo 3-metilcolantreno e alguns com propriedades mistas (VOOGT et al., 1993; US EPA, 1993).

Alguns congêneres de PCBs apresentam estruturas estereoquímicas similares a 2,3,7,8 tetraclorodibenzodioxina (TCDD), considerada a mais tóxica do grupo das dioxinas e furanos. Devido a esse fato, possuem atividade bioquímica e toxicidade comparáveis à 2,3,7,8 TCDD. A dimensão molecular e a planaridade das moléculas de PCBs parecem ser importantes para que haja interação com o receptor da TCDD. Estes requisitos estruturais por sua vez, dependem do número de átomos de cloro na posição *orto*, a presença de duas posições *para* e pelo menos dois átomos de cloro na posição *meta* na estrutura do bifenilo (VOOGT et al., 1993). Os congêneres 77, 126 e 169, que apresentam substituições nas posições *para* e em pelo menos duas posições *meta*, são os mais bioquimicamente ativos bem como os mais tóxicos. O congênere 81 também satisfaz os requisitos descritos acima, mas apresenta menor toxicidade. Estes congêneres pertencem aos chamados PCBs

planares ou coplanares, ou seja, os PCBs substituídos lateralmente que não possuem átomos de cloro na posição *orto* que podem restringir a rotação livre da ligação central fenil-fenil. A introdução de um ou dois átomos de cloro na posição *orto* nesta ligação central diminui, mas não necessariamente elimina certas atividades bioquímicas inerentes aos compostos planares. Para todos os oito PCBs mono-*orto* substituídos e para pelo menos cinco dos 13 PCBs di-*orto* substituídos, tem sido demonstrada a presença de atividades comparáveis aos congêneres planares (VOOGT et al., 1993). PCBs planares (sem átomos de cloro na posição *orto*), e os congêneres mono e alguns di-*orto* substituídos tem propriedades indutivas similares a 3-metilcolantreno ou indução tipo mista de oxidases de função mista. Estes congêneres também apresentam semelhanças ao congênere 2,3,7,8 TCDD (VOOGT et al., 1993; US EPA, 1993).

**Tabela 8 – Congêneres de PCBs com maior relevância classificados pela US EPA (1996)**

<b>Alta toxicidade e abundância<sup>a</sup></b>	<b>Alta toxicidade e abundância<sup>b</sup></b>	<b>Abundância no ambiente<sup>c</sup></b>	<b>Potencial tóxico<sup>d</sup></b>
Indutores tipo 3-MC	Indutores tipo PB	18 (25 – 2)	37 (34 – 4)
77 (34 -34)	87 (234 – 25)	44 (23 – 25)	81 (345 – 4)
126 (345 – 34)	99 (245 – 24)	49 (24 – 25)	114 (2345 – 4)
169 (345 – 345)	101 (245 – 25)	52 (25 – 25)	119 (246 – 34)
	153 (245 – 245)	70 (25 – 34)	123 (345 – 24)
Indutores tipo misto	180 (2345 – 245)	74 (245 – 4)	157 (234 – 345)
105 (234 – 34)	183 (2346 – 245)	151 (2356 – 25)	158 (234 – 346)
118 (245 – 34)	194 (12345 – 2345)	177 (2356 – 234)	167 (245 – 345)
128 (234 – 234)		187 (2356 – 245)	168 (246 – 345)
138 (234 – 245)		201 (2345 – 2356)	189 (2345 – 345)
156 (2345 – 34)			
170 (2345 – 234)			

<sup>a</sup> Indutores tipo 3-metilcolantreno e indutores tipo mistos reportados frequentemente em amostras ambientais

<sup>b</sup> Indutores tipo fenobarbital reportados frequentemente em amostras ambientais

<sup>c</sup> Indutores fracos ou não indutores reportados frequentemente em amostras ambientais

<sup>d</sup> Indutores tipo misto, não reportado frequentemente em amostras ambientais, mas toxicologicamente ativo.

MC = metilcolantreno; PB = fenobarbital

Os números entre parênteses indicam a posição do cloro na estrutura do bifenilo

Fonte: Adaptado de US EPA, 1996

Congêneres de PCBs planares e alguns congêneres mono e di-orto substituídos ocorrem em concentrações muito baixas em misturas de PCBs comerciais. Assim a ocorrência destes no meio ambiente é também relativamente menor comparado aos outros congêneres, mas isto não significa que tenham menor importância ambiental. A concentração dos congêneres 77, 81, 126 e 169 em amostras ambientais pode ser cerca de 1000 vezes menor em relação aos congêneres mais abundantes, como os congêneres 52, 101, 138, 153 e 180, porém podem apresentar efeitos tóxicos maiores que 1000 vezes (BOER & LAW, 2003).

Impurezas tóxicas como os dibenzodioxinas policloradas (PCDD) e dibenzofuranos policlorados (PCDFs), e especialmente a 2,3,7,8 TCDD e 2,3,7,8 tetraclorodibenzofurano (TCDF), frequentemente presentes em quantidade traços em formulações industriais de PCBs, foram investigadas e existem indicações que a toxicidade pode ser devido a somatória das moléculas planares de TCDD, TCDF e PCBs, uma vez que todas essas moléculas se ligam a um receptor comum. Os congêneres mono-orto substituídos (105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 e 189) induzem o hidrocarboneto aril hidroxilase, e apresentam semelhança com os indutores tipo misto. A substituição mono-orto não elimina a afinidade pela ligação. Entre os congêneres di-orto substituídos, pelo menos cinco (128, 138, 158, 166 e 170) tem atividade indutor tipo misto (VOOGT et al., 1993).

A determinação cromatográfica de PCBs planares requer portanto uma quantidade relativamente grande de amostra e/ou uso de um sistema de injeção que permita a introdução de volumes relativamente grandes de amostras para viabilizar a detecção dos mesmos. Apesar das colunas capilares de alta resolução disponíveis atualmente, a separação e identificação de congêneres individuais de PCBs,

particularmente aqueles menos abundantes, ainda é muito difícil devido a complexidade dos cromatogramas e frequentemente imprecisa e/ou inexata.

Apesar dos dados limitados de PCBs individuais disponíveis, parece que as concentrações de PCBs bioquimicamente ativos normalmente são várias ordens de magnitude maiores que as encontradas para a TCDD. Assim, a importância ambiental em termos de potencial tóxico, especialmente para os congêneres de PCBs 105, 126 e possivelmente 118 e 156, é provavelmente maior que a TCDD. Embora algumas evidências experimentais relacionem a contaminação de PCB e falhas na reprodução em mamíferos que se alimentam de peixes, os dados sobre PCBs individuais existentes são insuficientes para indicar a toxicidade do PCB como causa da extinção dos mamíferos. Segundo VOOGT et al. (1993), essa evidência sugere uma ação de monitoramento global imediata para os PCBs planares mono e di-orto substituídos no meio ambiente.

Devido à baixa concentração, os PCBs planares são melhor determinados por cromatografia a gás de alta resolução com detector de massas de alta resolução (HRGC/HRMS). A Tabela 9 indica a quantidade de amostra necessária para determinação de PCBs planares em relação aos PCBs totais.

**Tabela 9 - Estimativa de quantidade de amostra necessária para determinar PCBs planares em amostras ambientais**

Tipo de Amostra	Concentração (ng/L ou ng/kg)		Quantidade mínima de amostra (L ou kg) <sup>a</sup>	Quantidade de amostra ideal para resposta do detector (L ou kg) <sup>b</sup>
	PCB total	PCB planar		
Oceano aberto (limpo)	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>5</sup>	5.10 <sup>6</sup>
Água superficial (Porto)	10 <sup>2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>2</sup>	5.10 <sup>3</sup>
Areia, sedimento de mar aberto	10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup>	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup>	1-10	50-5.10 <sup>2</sup>
Sedimento estuarino	10 <sup>6</sup> -10 <sup>7</sup>	10-10 <sup>2</sup>	10 <sup>-2</sup> -10 <sup>-1</sup>	5.10 <sup>-1</sup> -5
Peixe com baixo teor de gordura	10 <sup>4</sup> -10 <sup>6</sup>	10 <sup>-1</sup> -10	10 <sup>-2</sup> -1	5.10 <sup>-1</sup> -50
Peixe com alto teor de gordura/mamíferos do mar	10 <sup>6</sup> -5.10 <sup>8</sup>	10-5.10 <sup>3</sup>	2.10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-2</sup> -5.10 <sup>-1</sup>

a: assumindo um limite de detecção absoluto de 1pg e extrato final de 0,1ml

b: quantidade de amostra necessária para a resposta de detector no meio da faixa linear do mesmo.

Fonte: VOOGT et. al, 1993

Devido a baixa concentração encontrada no meio ambiente e também à instrumentação requerida, a análise de PCBs planares se torna difícil e apenas poucos laboratórios efetuam essas análises. O programa das Nações Unidas para o meio Ambiente (UNEP, 2007), no seu plano de monitoramento global de poluentes orgânicos persistentes (POPs), recomenda sete congêneres de PCBs (28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180) que são mais abundantes no meio ambiente, apresentam maior resolução cromatográfica e resposta instrumental, e disponibilidade do padrão. Além destes sete congêneres, a UNEP recomenda também uma lista de 12 PCBs que apresentam fator de equivalência toxicológica em relação a 2,3,7,8 TCDD (Tabela 10), indicados pela Organização Mundial de Saúde para estudos de avaliação de risco à saúde humana e ambiental.

**Tabela 10 - Fator de equivalência toxicológica (TEF) da Organização Mundial da Saúde (WHO) dos congêneres de PCBs**

Congêneres	TEF (Mamíferos)	TEF (Pássaros)	TEF (Peixes)
<b>Dioxina</b>			
2378-TCDD	1	1	1
<b>PCBs</b>			
PCB-81	0,0001	0,1	0,0005
PCB-77	0,0001	0,05	0,0001
PCB-126	0,1	0,1	0,005
PCB-169	0,01	0,001	0,00005
PCB-105	0,0001	0,0001	0,000005
PCB-114	0,0005	0,0001	0,000005
PCB-118	0,0001	0,00001	0,000005
PCB-123	0,0001	0,00001	0,000005
PCB-156	0,0005	0,0001	0,000005
PCB-157	0,0005	0,0001	0,000005
PCB-167	0,00001	0,00001	0,000005
PCB-189	0,0001	0,00001	0,000005

Fonte: CLEVERLY, 2005

Os sete congêneres propostos para análise (28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180) incluem todos os arocloros que tiveram produção significativa nos Estados Unidos no período de 1957 a 1977 (Tabela 11 e 12).

No Brasil, a mistura contendo PCBs foi comercializada com o nome de ascarel. O ascarel é composto de 75% da espécie aroclor 1254 e 25% de triclorobenzeno. Outros tipos de ascarel são conhecidos como ascarel tipo A, contendo 60% da espécie 1260 e 40% de triclorobenzeno; e o ascarel tipo B, contendo 70% da espécie 1254 e 30% de triclorobenzeno (ANTONELLO et al., 2007).



**Tabela 11 – Porcentagem de arocloros produzidos nos Estados Unidos (1957-1977)**

Aroclor	Produção (%)
1016	12,88
1221	0,96
1232	0,24
1242	51,76
1248	6,76
1254	15,73
1260	10,61
1262	0,83
1268	0,33

Fonte: CLEVERLY, 2005

**Tabela 12 – Congêneres de PCBs mais prevalentes (mol %) dos principais produtos comerciais contendo PCBs**

Congêneres	Aroclor 1016	Aroclor 1242	Aroclor 1248	Aroclor 1254	Aroclor 1260
4	4,36	3,99			
8	10,30	8,97			
18	10,87	9,36	9,95		
<b>28</b>	<b>14,48</b>	<b>13,30</b>			
31	4,72	4,53	9,31		
42			7,05		
<b>52</b>	<b>4,35</b>	<b>4,08</b>	<b>8,36</b>		
53			6,30		
70			6,38	4,75	
91				5,00	
99				6,10	
<b>101</b>				<b>6,98</b>	<b>5,04</b>
110				8,51	
<b>118</b>				<b>8,09</b>	
<b>138</b>					<b>5,01</b>
149					9,52
<b>153</b>					<b>8,22</b>
<b>180</b>					<b>7,20</b>
185					5,65

Fonte: IPCS, 2003

\* Valores menores que aproximadamente 4% não foram incluídos pelo autor

Examinando os congêneres presentes em cada mistura de arocloros (Tabela 13), é possível observar que o decaclorobifenila (PCB 209) não aparece nas misturas de arocloros, e pode assim ser usado como padrão de *surrogate*, para verificar a recuperação na matriz.

O total de sete congêneres corresponde a 20,8% do PCB total considerando os arocloros 1016, 1242, 1248, 1254 e 1260 (Tabela 39). Com isso, pode-se concluir que a soma dos sete congêneres mais abundantes (28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180), corresponderia a 20,8% do total de PCBs, considerando a mistura comercial, sem contar que ocorra alguma alteração no meio ambiente.

Para a determinação de PCBs em amostras ambientais, recomenda-se no mínimo a análise dos sete congêneres de PCBs (28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180) classificados como os mais abundantes que apresentam melhor resolução cromatográfica e, se possível, a análise dos 12 congêneres que apresentam fator de equivalência toxicológica (TEF) (Tabela 10).

Os congêneres acima indicados estão relacionados à mistura comercial de PCBs utilizada no passado e que persiste no meio ambiente e/ou ainda estão presentes em equipamento antigos ainda em uso atualmente. Estudos recentes mostram que outros congêneres de PCBs, como o PCB11, que não aparece na maioria das misturas comerciais de PCBs, tem sido detectado em amostras de ar, água, biota e sedimento (RODENBURG, 2010; HU, 2010). O PCB11 é gerado na produção de corantes que são utilizados em diversos produtos como plásticos, papel de revistas e jornais, embalagem de alimentos. Desta forma, estudos adicionais serão necessários para avaliação de outras fontes de PCBs e avaliação de outros congêneres importantes para monitoramento ambiental.

**Tabela 13 - Congêneres de PCBs: composição das principais misturas técnicas (mol%)**

Congêneres	Estrutura	Aroclor				
		1016	1242	1248	1254	1260
-	<b>Bifenila</b>	0,50	0,01			
	<b>Monoclorobifenilas</b>					
1	2	0,80	0,68			
2	3	0,10	0,04			
3	4	1,00	0,22			
	<b>Diclorobifenilas</b>					
4	2,2'	4,36	3,99	0,25		
5	2,3					
6	2,3'	1,37	1,24	0,69	0,07	
7	2,4	1,16	1,04			
8	2,4'	10,30	8,97	0,18		
9	2,5	0,34	0,31	Traços		
10	2,6		0,20			
11	3,3'					
12	3,4	0,11	0,09			
13	3,4'	0,12	0,12			
14	3,5	0,37	0,35			
15	4,4'	1,07	0,99			
	<b>Triclorobifenilas</b>					
16	2,2',3	3,50	3,25	0,84		
17	2,2',4	3,14	2,92	0,19		
18	2,2',5	10,87	9,36	9,95	0,07	
19	2,2',6	1,08	0,97			
20	2,3,3'	3,99	3,64			
21	2,3,4					
22	2,3,4'	2,80	2,64	1,24	Traços	Traços
23	2,3,5					
24	2,3,6					
25	2,3',4	1,79	1,68			
26	2,3',5	0,62	0,55	0,75		
27	2,3',6	0,58	0,54			
28	2,4,4'	14,48	13,30	Traços		
29	2,4,5					
30	2,4,6					
31	2,4',5	4,72	4,53	9,31	0,72	
32	2,4',6	2,31	2,15	1,46		
33	2',3,4	3,08	2,83			
34	2',3,5					
35	3,3',4	0,38	0,66			
36	3,3',5					
37	3,4,4'	1,89	1,62	1,28	0,20	0,09
38	3,4,5'					
39	3,4',5	1,08	1,03			
	<b>Tetraclorobifenilas</b>					
40	2,2',3,3'	0,18	0,15	1,12	0,26	0,04
41	2,2',3,4	2,00	1,67			
42	2,2',3,4'			7,05	2,18	0,66
43	2,2',3,5	0,47	0,44			
44	2,2',3,5'	1,14	1,06			
45	2,2',3,6	1,00	0,90	5,73	0,15	

46	2,2',3,6'	0,33	0,31			
47	2,2',4,4'	1,8	1,65	3,18	0,52	0,88
48	2,4,5,2'	1,41	1,33			
?	2,5,2',4'			3,81	1,63	0,44
49	2,2',4,5'	3,48	3,28			
50	2,2',4,6					
51	2,2',4,6'					
52	2,2',5,5'	4,35	4,08	8,36	4,36	1,91
53	2,2',5,6'	1,07	0,97	6,30	0,13	
54	2,2',6,6'	0,19	0,17			
55	2,3,3',4			0,11	0,43	0,12
56	2,3,3',4'	Traços	0,60	0,18	0,03	
57	2,3,3',5					
58	2,3,3',5'					
59	2,3,3',6					
60	2,3,4,4'		0,21			
61	2,3,4,5					
62	2,3,4,6					
63	2,3,4',5					
64	2,3,4',6					
65	2,3,5,6					
66	2,3',4,4'	0,14	0,81	4,95	2,24	0,22
67	2,3',4,5					
68	2,3',4,5'					
69	2,3',4,6					
70	2,3',4',5		1,11	6,38	4,75	0,85
71	2,3',4',6			0,65		
72	2,3',5,5'		0,33	2,10	1,01	0,28
73	2,3',5',6					
74	2,4,4',5	1,35	2,02	0,25	0,30	0,09
75	2,4,4',6	2,40	2,18			
76	2',3,4,5		Traços	Traços	0,18	0,01
77	3,3',4,4'		0,34	0,47	0,12	0,04
78	3,3',4,5		0,52			
79	3,3',4,5'	Traços	0,24	0,23	0,04	
80	3,3',5,5'	Traços		Traços	Traços	
81	3,4,4',5		0,28			
<b>Pentaclorobifenilas</b>						
82	2,2',3,3',4			Traços	0,32	0,09
83	2,2',3,3',5					
84	2,2',3,3',6	0,01	0,38	0,71	1,72	0,69
85	2,2',3,4,4'		0,40	0,55	2,15	0,31
86	2,2',3,4,5					
?	2,3,4,3',5'			0,02	0,55	0,14
87	2,2',3,4,5'		0,09	1,05	3,81	1,10
88	2,2',3,4,6					
89	2,2',3,4,6'					
90	2,2',3,4',5					
91	2,2',3,4',6		Traços	1,78	5,00	3,22
92	2,2',3,5,5'	0,20	0,12	0,63	0,21	
93	2,2',3,5,6					
94	2,2',3,5,6'					
95	2,2',3,5',6	0,18	0,53			
96	2,2',3,6,6'					
97	2,2',3',4,5			0,78	2,59	0,63

98	2,2',3',4,6	0,04	0,13			
99	2,2',4,4',5		0,55	2,52	6,10	0,82
100	2,2',4,4',6					
101	2,2',4,5,5'		0,27	1,50	6,98	5,04
102	2,2',4,5,6'			Traços	Traços	Traços
103	2,2',4,5',6					
104	2,2',4,6,6'					
105	2,3,3',4,4'		0,25			
106	2,3,3',4,5				0,40	0,06
107	2,3,3',4',5					
108	2,3,3',4,5'	0,16	0,46			
109	2,3,3',4,6					
110	2,3,3',4',6			1,69	8,51	3,57
111	2,3,3',5,5'					
112	2,3,3',5,6					
113	2,3,3',5',6	0,01	0,39	3,10	Traços	0,01
114	2,3,4,4',5				0,25	0,03
115	2,3,4,4',6					
116	2,3,4,5,6					
117	2,3,4',5,6					
118	2,3',4,4',5				8,09	2,00
119	2,3',4,4',6					
120	2,3',4,5,5'		0,31	Traços	0,15	3,01
121	2,3',4,5',6		0,92	4,32	3,51	0,57
122	2',3,3',4,5					
123	2',3,4,4',5		0,36			
124	2',3,4,5,5'					
125	2',3,4,5,6'					
126	3,3',4,4',5		0,03		0,16	1,59
127	3,3',4,5,5'		0,05			
<b>Hexaclorobifenilas</b>						
128	2,2',3,3',4,4'				1,31	0,47
129	2,2',3,3',4,5					
130	2,2',3,3',4,5'					
131	2,2',3,3',4,6'				0,14	0,01'
132	2,2',3,3',4,6'			Traços	2,00	2,77
133	2,2',3,3',5,5'			1,13	0,03	0,06
134	2,2',3,3',5,6			0,11	0,38	1,01
135	2,2',3,3',6,6'			0,20	0,29	
136	2,2',3,3',6,6'			0,20	0,34	1,12
137	2,2',3,4,4',5					
138	2,2',3,4,4',5'	0,08		0,19	4,17	5,01
139	2,2',3,4,4',6					
140	2,2',3,4,4',6'					
141	2,2',3,4,5,5'					
142	2,2',3,4,5,6					
143	2,2',3,4,5,6'		0,07			
144	2,2',3,4,5',6					
145	2,2',3,4,6,6'					
146	2,2',3,4',5,5'					
147	2,2',3,4',5,6					
148	2,2',3,4',5,6'			0,12	0,07	0,06
149	2,2',3',4,5,6'			0,77	3,59	9,52
150	2,2',3,4',6,6'					
151	2,2',3,5,5',6			Traços	0,33	0,06

152	2,2',3,5,6,6'				
153	2,2',4,4',5,5'	0,02	0,13	3,32	8,22
154	2,2',4,4',5,6'			0,14	
155	2,2',4,4',6,6'				
156	2,3,3',4,4',5				0,41
157	2,3,3',4,4',5'			0,18	0,03
158	2,3,3',4,4',6			0,46	0,18
159	2,3,3',4,5,5'			0,75	1,48
160	2,3,3',4,5,6				
161	2,3,3',4,5',6				
162	2,3,3',4',5,5'				
163	2,3,3',4',5,6				Traços
164	2,3,3',4',5',6				
165	2,3,3',5,5',6				
166	2,3,4,4',5,6				
167	2,3',4,4',5,5'			0,21	0,17
168	2,3',4,4',5',6		0,56	4,23	0,59
169	3,3',4,4',5,5'				
<b>Heptaclorobifenilas</b>					
170	2,2',3,3',4,4',5			0,43	0,62
171	2,2',3,3',4,4',6		0,30	4,31	
172	2,2',3,3',4,5,5'				
173	2,2',3,3',4,5,6				
174	2,2',3,3',4,5,6'			Traços	0,09
175	2,2',3,3',4,5',6				
176	2,2',3,3',4,6,6'		0,09	Traços	0,57
177	2,2',3,3',4',5,6				Traços
178	2,2',3,3',5,5',6				
179	2,2',3,3',5,6,6'			0,56	0,83
180	2,2',3,4,4',5,5'			0,76	7,20
181	2,2',3,4,4',5,6			0,28	2,72
182	2,2',3,4,4',5,6'			Traços	0,47
183	2,2',3,4,4',5',6			1,16	2,58
184	2,2',3,4,4',6,6'				
185	2,2',3,4,5,5',6			1,11	5,65
186	2,2',3,4,5,6,6'		Traços	Traços	0,37
187	2,2',3,4',5,5',6			0,48	1,12
188	2,2',3,4',5,6,6'				
189	2,3,3',4,4',5,5'				0,13
190	2,3,3',4,4',5,6				0,02
191	2,3,3',4,4',5',6				
192	2,3,3',4,5,5',6			0,20	0,97
193	2,3,3',4',5,5',6			2,30	
<b>Octaclorobifenilas</b>					
194	2,2',3,3',4,4',5,5'				2,21
195	2,2',3,3',4,4',5,6				Traços
196	2,2',3,3',4,4',5,6'				0,79
197	2,2',3,3',4,4',6,6'				0,30
198	2,2',3,3',4,5,5',6			1,00	0,15
199	2,2',3,3',4,5,6,6'				0,38
200	2,2',3,3',4,5',6,6'			Traços	0,15
201	2,2',3,3',4,5,5',6'				
202	2,2',3,3',5,5',6,6'			Traços	0,31
203	2,2',3,4,4',5,5',6				0,08
204	2,2',3,4,4',5,6,6'			Traços	0,13

205	2,3,3',4,4',5,5',6	0,01
<b>Nonaclorobifenilas</b>		
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6	0,51
207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'	1,15
208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'	1,64
<b>Decaclorobifenila</b>		
209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'	

Fonte: adaptado de WHO, 1993; ALBAIGÉS, 1993; ICPS, 2003 e BALLSCHMITTER & ZELL, 1980.

### 1.6.3 Escolha dos compostos para determinação de OCPs

Para a determinação de OCPs em amostras ambientais, é importante conhecer os metabólitos e produtos de degradação dos mesmos no meio ambiente para a correta interpretação da presença do contaminante e para o estabelecimento dos padrões de identificação necessários para determinação de alguns dos OCPs que se apresentam na forma de misturas técnicas, congêneres ou isômeros.

O clordano e o toxafeno são misturas comerciais similares aos PCBs contendo centenas de componentes enquanto que o hexaclorociclohexano, DDT, endosulfan e heptacloro apresentam diversos isômeros e/ou metabólitos.

#### 1.6.3.1 Clordano

Conforme apresentado no item 1.3.3.3, o clordano técnico é uma mistura de mais de 140 compostos, sendo que 120 destes já foram identificados. Os estereoisômeros cis e trans constituem 60 a 85% do clordano técnico (ATSDR, 1994). A proporção de isômeros cis/trans depende do processo de obtenção, mas a composição aproximada do clordano técnico é de 15% cis clordano; 15% trans clordano; 21,5% isômeros do clordeno; 3,8% heptacloro; 9,7% trans-nonacloro; 2,7% cis nonacloro; 3,9% octaclordano; 2,2% dihidroclordeno; 2,0% Nonacloro II. A

composição restante ainda não é muito bem conhecida (FERNICOLA & OLIVEIRA, 2002).

No meio ambiente, o clordano é bastante persistente e seus isômeros cis e trans, principais componentes do clordano técnico, são normalmente monitorados para avaliar a contaminação do ambiente. Por outro lado, a UNEP (2004, 2007) no programa de monitoramento global de poluentes orgânicos persistentes, recomenda além do cis e trans clordano, o monitoramento em amostras de leite, sangue e ar ambiente, do cis e trans nonaclaro e oxiclordano, que são metabólitos do clordano (ATSDR, 1994). No Brasil, a legislação vigente indica o cis e o trans clordano (também conhecido como  $\alpha$  e  $\gamma$  clordano) em amostras ambientais (BRASIL, 2004; BRASIL, 2005).

Para este estudo foram utilizados os padrões de cis e trans clordano.

### **1.6.3.2 DDT**

O DDT técnico comercial contém principalmente o isômero 4,4'-DDT e em menor porcentagem aparecem os isômeros 2,4'-DDT, 4,4'-DDE, 2,4'-DDE, 4,4'-DDD e 2,4'-DDD. O DDE e DDD aparecem como impurezas do DDT técnico, são produtos de degradação ambiental e produzidos no processo de biotransformação do DDT (ATSDR, 1999).

O DDT, DDE e DDD podem existir, cada um deles, sob três formas isoméricas baseadas na posição relativa do cloro presente nos anéis diclorofenilas. O isômero mais prevalente desses compostos no ambiente é o isômero 4,4', ou seja, o 4,4'-DDT, 4,4'-DDE e 4,4'-DDD (ATSDR, 1999).



A UNEP (2007) no programa de monitoramento global de poluentes orgânicos persistentes em amostras de leite, sangue e ar ambiente, recomenda o monitoramento dos isômeros 4,4'-DDT e 2,4'-DDT como componentes originais e o 4,4'-DDE; 2,4'-DDE; 4,4'-DDD e 2,4'-DDD como produtos de transformação.

Para este estudo foram escolhidos os seguintes compostos: 4,4'-DDT, 4,4'-DDE e o 4,4'-DDD, que também são designados como DDT, DDE e DDD. A escolha foi baseada na prevalência no meio ambiente e também na legislação brasileira que indica a determinação destes compostos (BRASIL, 2004; BRASIL, 2005; BRASIL, 2009).

#### **1.6.3.3 Endosulfan**

O endosulfan é uma mistura de dois estereoisômeros, o  $\alpha$  (endosulfan I) e o  $\beta$  (endosulfan II) e o endosulfan sulfato é o principal produto de degradação. Para análise de resíduo de endosulfan em amostras ambientais somente podem ser considerados corretos ou válidos, se os isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ , juntamente com o endosulfan sulfato forem identificados simultaneamente (WHO, 1984).

Para este estudo foram considerados os padrões de endosulfan  $\alpha$ ,  $\beta$  e o endosulfan sulfato.

#### **1.6.3.4 Heptacloro e Heptacloro epóxido**

O heptacloro grau técnico consiste de aproximadamente 72% de heptacloro e 28% de impurezas tais como trans clordano, cis clordano e nonacloro (ATSDR, 2007). O heptacloro epóxido é um produto de oxidação do heptacloro e do clordano. No meio ambiente o heptacloro se degrada a heptacloro epóxido, que apresenta maior persistência e toxicidade que o heptacloro (ATSDR, 2007; UNEP, 2002).

A UNEP (2007) no programa de monitoramento global de poluentes orgânicos persistentes em amostras de leite, sangue e ar ambiente, recomenda o monitoramento do heptacloro como componente original e o heptacloro epóxido como produto de degradação.

Para este estudo, foram utilizados padrões de heptacloro e heptacloro epóxido, baseado na prevalência no meio ambiente, recomendações da UNEP (2007) e na legislação brasileira (BRASIL, 2005).

#### **1.6.3.5 Lindano e outros isômeros do Hexaclorociclohexano (BHC)**

Conforme discutido no item 1.3.3.8, os isômeros do BHC ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ou lindano,  $\delta$  e  $\epsilon$ ) são os principais componentes do BHC técnico, produzidos na síntese do lindano. No processo de produção do lindano, são formados outros isômeros do BHC na proporção de 85%, que não possuem ação inseticida. Estes isômeros podem ser utilizados na produção de triclorobenzenos e ácido clorídrico, ou na mistura com lindano como inseticida (WHO, 1991; WHO, 1992).

No meio ambiente são encontrados o lindano e os outros isômeros do BHC, principalmente os isômeros  $\alpha$  e  $\beta$  (WHO, 1991). O lindano e os isômeros  $\alpha$  e  $\beta$  BHC, foram reconhecidos como poluentes orgânicos persistentes e atualmente são alvos de uma ação global para a redução e/ou eliminação no âmbito das Nações Unidas, através da convenção de Estocolmo (UNEP, 2001; UNEP, 2009).

Para este estudo foram selecionados os isômeros  $\gamma$  (lindano),  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\delta$ . O isômero  $\delta$  foi identificado em estudos realizados na região da Baixada Santista (CETESB, 2001), e também está indicado juntamente com os isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , na resolução CONAMA 344/04 (BRASIL, 2004), que estabelece diretrizes gerais para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras.

#### **1.6.3.6 Toxafeno**

Coforme apresentado no item 1.3.3.10, a composição do toxafeno técnico é bastante complexa e centenas de compostos já foram isolados a partir da mistura técnica, mas a sua composição ainda não é totalmente conhecida.

ERICI et al. (2008) relata que como os diferentes congêneres do toxafeno exibem estabilidades variadas no meio ambiente, apenas 20 a 30 compostos podem ser observados em tecidos de peixes. Em humanos, os congêneres Parlar #26, #40, #41, #44, #50 e #62 são detectados frequentemente, sendo que três deles, os congêneres #26, #50 e #62, apresentam risco potencial para a saúde humana e também apresentam características de persistência (EKICI et al., 2008).

Para determinação do toxafeno é possível adquirir dois tipos de padrões de identificação: o toxafeno técnico ou na forma de congêneres.

O programa de Monitoramento Global de POPs das Nações Unidas (UNEP, 2007) indica para o monitoramento do toxafeno, os congêneres #26, #50 e #62.

Para este estudo foi utilizada a mistura técnica de toxafeno, pois os congêneres recomendados #26, #50 e #62 não estavam disponíveis no laboratório.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

2.1.1 Contribuir no estabelecimento de valores de referência de qualidade de sedimentos para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), bifenilos policlorados (PCBs) e pesticidas organoclorados (OCPs) – substâncias com características de persistência, bioacumulativas e potencial de risco para a saúde humana e o meio ambiente - na região da Baixada Santista, Estado de São Paulo.

### **2.2 Objetivos secundários**

2.2.1 Avaliar o grau de contaminação da coluna d água e bioacumulação em organismos por PAHs, PCBs e OCPs no Canal de Bertioga.

2.2.2 Avaliar a presença de compostos orgânicos voláteis (VOCs) e compostos fenólicos potencialmente associados com fontes antrópicas na região do Canal de Bertioga.

2.2.3 Propor padrão mínimo de identificação para determinação de PCBs em amostras ambientais com intuito de homogeneizar procedimentos e possibilitar melhor forma de comparação de resultados analíticos.

2.2.4 Comparar dois métodos de análise de carbono orgânico, parâmetro utilizado como ferramenta para interpretação de dados de análise de contaminantes em sedimentos.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 - ÁREA DE ESTUDO

A região da Baixada Santista localizada no centro-sul do Estado de São Paulo é integrada pelos municípios de Peruíbe, Itanhaém, Mongaguá, Praia Grande, São Vicente, Santos, Guarujá, Cubatão e Bertioga, dispostos em um território de 2.373 km<sup>2</sup>, que representa 1% da superfície estadual (Figura 14). Localizada em uma pequena faixa de planície litorânea, a região é limitada pela escarpa da Serra do Mar, em plena Mata Atlântica. Sua rede hidrográfica é composta por diversos rios, com destaque para Itapanhaú, Itatinga, Preto, Branco, Cubatão e Quilombo ( São Paulo, 2007).

A região abriga o maior complexo portuário da América do Sul – o Porto de Santos para o escoamento da produção agrícola e industrial do Estado de São Paulo e de outros centros produtores das regiões Sudeste, Sul e Centro-Oeste do Brasil e de países do Mercosul ( São Paulo, 2007).

Para este estudo foi escolhida a região do Canal de Bertioga por ser considerada uma região com melhores condições de qualidade por ter mínima influência antrópica. O Canal de Bertioga tem aproximadamente 25 km de extensão, com profundidade de até 15 m na região da Barra de Bertioga e está localizado entre a foz do Rio Diana e a cidade de Bertioga. Sua largura varia entre 40 e 1000 m, na Barra e no Largo do Candinho, enquanto que a oeste deste largo o Canal sofre um estreitamento que reduz significativamente a troca de água entre o Canal de Bertioga e o Complexo Estuarino de Santos. Dentre os rios que desaguam neste canal, o rio Itapanhaú contribui com a maior quantidade de água doce (CETESB,1999; ZARONI, 2006).

O Largo do Candinho fica entre a entrada do Canal de Bertiooga (direção Noroeste) e o estuário de Santos (direção Sudoeste), e servirá de referência para a localização dos pontos de coleta.



Fonte: IGC, 2003.

Figura 14 – Região Metropolitana da Baixada Santista

### 3. 2 – COLETA DE AMOSTRAS

Para verificar a presença de contaminantes na coluna d'água e a ocorrência de bioacumulação, além das coletas de amostras de sedimento, foram efetuadas coletas de amostras de água e organismos aquáticos.

A área de estudo foi dividida em duas sub-regiões com um total de oito pontos de amostragem. Uma região em direção a Santos contendo quatro pontos de amostragem e outra em direção a Bertioga contendo 4 pontos (Figura 15).

As coletas foram efetuadas em agosto de 2004 (inverno) e em fevereiro de 2006 (verão), para melhor avaliação da área estudada. O verão é uma estação com as maiores precipitações pluviométricas e também com um considerável aumento populacional e com isso, há aumento do volume de esgotos, intensificando o uso de barcos a motor e marinas ao longo do canal e aumento do número de carros.

As coletas de amostras de água e sedimento foram efetuadas pelos técnicos do setor de amostragem da CETESB. As amostras de ostras foram coletadas por um morador local, com acompanhamento da equipe da CETESB. O posicionamento dos pontos de amostragem foi efetuado com a utilização de aparelho GPS (sistema de posicionamento global).

A amostragem efetuada no ano de 2004 foi realizada nos dias 03 e 04 de agosto, sendo coletadas:

- 08 amostras de sedimento (amostras compostas);
- 02 amostras de água superficial;
- 02 amostras compostas de organismos

A amostragem efetuada no ano de 2006 foi realizada nos dias 07,08 e 09 de fevereiro, sendo coletadas:

- 08 amostras de sedimento (amostras compostas);
- 02 amostras de água superficial;
- 01 amostra composta de organismos

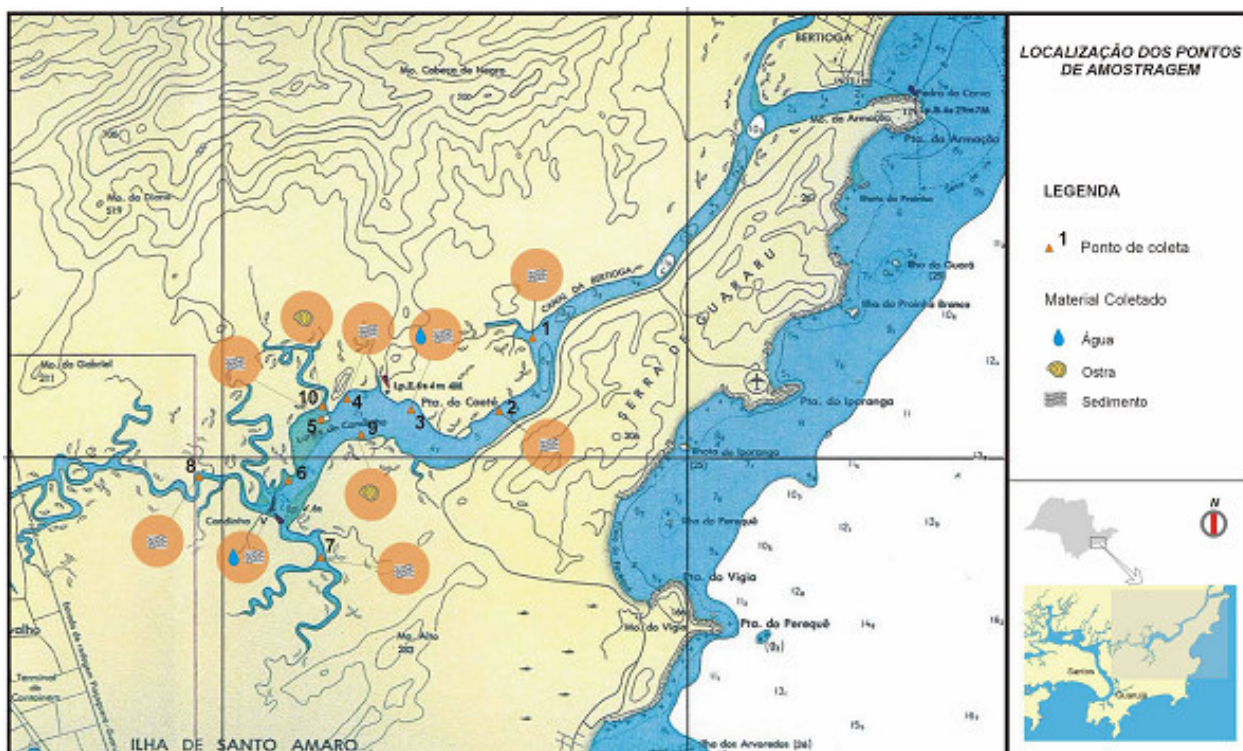


Figura 15 – Localização dos pontos de amostragem

### 3.2.1 Coleta de amostras de sedimento

As coletas de amostras de sedimentos foram efetuadas com amostrador *Petersen* (Figura 16) e *Van Veen* (Figura 17), que são apropriados para coletas de sedimentos superficiais. As descrições dos pontos de coleta estão apresentados na Tabela 14. As amostras foram coletadas em triplicata em cada ponto de amostragem, dispostas em bandejas de aço inox, homogeneizadas e distribuídas em frascos, acondicionados em caixas isotérmicas com gelo. No total foram oito pontos de amostragem no ano de 2004, denominados de 01 a 08 e os mesmos pontos foram amostrados no ano de 2006, sendo que foram coletadas 8 amostras de sedimento no ano de 2004 e oito amostras no ano de 2006, somando um total de 16 amostras de sedimento.





Figura 16 – Amostrador tipo *Petersen*



Figura 17 – Amostrador tipo *Van Veen*

**Tabela 14 - Descrição dos pontos de coleta de amostras de sedimento (2004 e 2006)**

Pontos de Coleta	Identificação Amostra		Descrição	Longitude (W)	Latitude (S)
	2004	2006			
P01	S01-04	S01-06	Próx. ao Rio Iriri – Canal de Bertioga Guarujá-SP	–46° 11.667´	23° 53.875´
P02	S02-04	S02-06	Canal de Bertioga – Guarujá-SP	46° 12.027´	23° 54.537´
P03	S03-04	S03-06	Largo do Candinho – Canal de Bertioga – Guarujá-SP	46° 12.861´	23° 54.630´
P04	S04-04	S04-06	Largo do Candinho próx. ao Pta Caeté Canal de Bertioga – Guarujá-SP	–46° 13. 606´	23° 54.669´
P05	S05-04	S04-06	– Largo do Candinho - Canal de Bertioga – Guarujá-SP	46° 13.811´	23° 54.740´
P06	S06-04	S06-06	Largo do Candinho – Canal de Bertioga – Guarujá-SP	46° 14.422´	23° 55.453´
P07	S07-04	S07-06	Rio Morro Alto – Guarujá – SP	46° 13.968´	23° 55.891´
P08	S08-04	S08-06	Canal de Bertioga após Largo do Candinho – sentido Santos	46° 15.191´	23° 55.153´

### 3.2.2 Coleta de amostras de água

As coletas de água foram realizadas no período de maré vazante, visando padronizar as amostragens, uma vez que se trata de área estuarina sujeita a influência de ciclos de marés. Como este trabalho busca avaliar a existência de fontes de contaminação na região, procurou-se maximizar a influência de eventuais fontes diretas existentes nas proximidades do largo do Candinho e seus afluentes, minimizando as contribuições de regiões adjacentes que ocorrem nas marés enchentes, em virtude da circulação.

As coletas de amostras de água foram efetuadas com auxílio de um balde de aço inoxidável e batiscafo de aço inoxidável (Figura 18). A descrição dos pontos de coleta de amostras de água está apresentada na Tabela 6. No total foram dois

pontos de amostragem no ano de 2004, denominados de 03 e 06 e os mesmos pontos foram amostrados no ano de 2006, sendo que foram coletadas duas amostras de água no ano de 2004 e duas amostras no ano de 2006, somando um total de quatro amostras de água.

**Tabela 15 - Descrição dos pontos de coleta de amostras de água**

Pontos de Coleta	Identificação Amostra		Descrição	Longitude	Latitude
	2004	2006		(W)	(S)
P03	A03-04	A03-06	Largo do Candinho - Canal de Bertioga - Guarujá-SP	46° 12.861´	23° 54.630´
P06	A06-04	A06-06	Largo do Candinho - Canal de Bertioga - Guarujá-S	46° 14.422´	23° 55.453´



Figura 18 – Coleta de amostra de água com auxílio de batacafo de aço inox

### 3.2.3 Coleta de amostras de ostras

Para este estudo foi escolhida a ostra do gênero *Crassostrea sp* por ser um organismo aquático representativo do local (Figura 20). As amostras de ostras foram coletadas na raiz dos manguezais (Figura 19), nos pontos descritos na Tabela 16. Na amostragem de 2006, houve dificuldades para coleta de ostras devido às chuvas e marés altas na região dos manguezais. Desta forma, foi obtida uma amostra composta a partir de dois pontos amostrados.

**Tabela 16 - Descrição dos pontos de coleta de amostras de ostras:**

Pontos De Coleta	Identificação Amostra		Descrição
	2004	2006	
P09	B09-04		Largo do Candinho, região situada à margem esquerda, em frente ao ponto 4 (P04), na direção de Bertioga – Santos – SP
		B(9+10)-06	
P10	B10-04		Largo do Candinho, região situada à margem direita, próximo ao ponto 5 (P05), na direção Bertioga – Santos – SP



Figura 19 – Coleta de ostras na raiz das árvores dos manguezais



Figura 20 - Coleta de amostras de ostras

### **3.2.4 Transporte e armazenamento**

As amostras de água e sedimento foram acondicionadas em frascos de vidro e as ostras em sacos plásticos, mantidas refrigeradas em caixas térmicas contendo gelo até a chegada ao laboratório, aonde foram transferidas para geladeira a 4°C, observando o prazo de validade da amostra. As amostras de ostras foram armazenadas em freezer a -20°C.

### 3.3 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

#### 3.3.1 – Instrumentação Analítica

As determinações de PCBs e pesticidas organoclorados em amostras de água, sedimento e organismos, foram efetuadas pela técnica de cromatografia a gás, utilizando-se um equipamento da Hewlett Packard (E.U.A.), modelo 5890, equipado com detector de captura de elétrons (ECD) e coluna capilar de sílica com fase estacionária de cianopropil fenilo (14%) dimetil polisiloxano (86%), VA-1701 (Varian, E.U.A.) de 30 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro interno (d.i.) e 0,25 µm de espessura de filme. Os resultados foram confirmados utilizando-se um outro equipamento do mesmo modelo e coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária de fenil (5%) dimetilpolisiloxano (95%), DB-5 (J&W Scientific, E.U.A.) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de d.i. e 0,25 µm de espessura de filme. A confirmação em uma terceira coluna foi efetuada utilizando-se o cromatógrafo da Varian, modelo 3800, equipado com coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária de dimetilpolisiloxano, DB-1 (J&W Scientific, U.S.A.) de 30 m de comprimento, 0,32 mm de d.i. e 0,25 µm de espessura de filme.

As determinações de PAHs em amostras de água, sedimento e organismos, foram efetuadas através de um sistema de cromatografia a líquido (Varian), equipado com módulo de bomba de gradiente ternário (modelo 9012Q), detector de fluorescência (modelo Star 360), coluna de fase reversa *Nucleosil 100-5 C18 - PAH* (Macherey Nagel) de 150 mm de comprimento, 4 mm de d.i. e 5 µm de tamanho de partícula.

As determinações de fenóis em amostras de sedimento foram efetuadas pela técnica de cromatografia a gás, utilizando-se um equipamento da Varian, modelo 3800, equipado com detector de captura de elétrons (ECD) e coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária de dimetilpolisiloxano, DB-1 (J&W Scientific) de 30 m de comprimento e 0,32 mm de d.i. e 0,25 µm de espessura de filme. Todos os resultados foram confirmados utilizando-se um outro equipamento da Hewlett Packard, modelo 5890, equipado com detector ECD, coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária de fenil (5%) dimetilpolisiloxano (95%), DB-5 (J&W Scientific) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de d.i. e 0,25 µm de espessura de filme.

As análises de compostos orgânicos voláteis em amostras de água e sedimento foram efetuadas pela técnica de GC, utilizando um equipamento da Hewlett Packard (modelo 6890), equipado com detector de espectrometria de massas (modelo 5973), amostrador tipo *headspace* estático (modelo 7694), coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária de cianopropilfenil (6%) metilpolisiloxano (94%), SPB-624 (Supelco, U.S.A.) 60 m de comprimento, 0,25 mm de d.i. e 1,4 µm de espessura de filme.

As determinações de fenóis totais em amostras de sedimento foram efetuadas utilizando-se um espectrofotômetro UV/VIS (Hach, E.U.A.), modelo DR2010.

Os extratos das amostras de organismos para os ensaios de PCBs, pesticidas organoclorados e PAHs e os extratos das amostras de sedimento para os ensaios de PCBs e pesticidas organoclorados coletados em 2006, foram purificados em um sistema de permeação em gel (Gilson, E.U.A.), equipado com uma bomba isocrática (modelo 307), coletor de frações (modelo FC203B), amostrador automático (modelo XL231), detector UV/VIS (modelo 151) e coluna cromatográfica de permeação em



gel com fase Bio Beads (SX-3), 200-400 *mesh*, 700 mm de comprimento e 25 mm de d.i.

### **3.3.2 Reagentes e Soluções**

As soluções padrão de controle e brancos dos métodos das determinações efetuadas em amostras de água foram preparadas com água deionizada obtida pelo sistema de ultra-purificação, modelo Easy-pure da Barnstead.

As soluções padrão de controle e brancos dos métodos das determinações efetuadas em amostras de sedimento, foram preparadas com areia do mar lavada e deixadas em mufla a 450°C durante uma noite.

As soluções estoque dos padrões das espécies analisadas pelas técnicas cromatográficas, foram adquiridas em soluções multicomponentes (Supelco, ChemService), e as diluições das soluções padrão foram preparadas com solventes de grau resíduos orgânicos (JTBaker, Mallinckrodt, Merck, Vetec), no caso de análises por cromatografia gasosa e de grau cromatografia líquida (JTBaker, Vetec), no caso de análise de PAHs. Alguns compostos foram adquiridos em soluções individuais (ChemService).

A solução padrão utilizada para determinação de fenóis totais foi o fenol(Sigma Aldrich), sendo o resultado expresso como fenóis totais calculado como fenol.

O material de referência utilizado para análise de PAH e TOC foi o Sedimento de rio de Nova York/ Nova Jersey, *Standard Reference Material 1944 – NIST* (National Institute of Standards & Technology).

Os reagentes utilizados no preparo das amostras foram de grau analítico (Merck, JTBaker, Merck, Vetec), ou de grau resíduos orgânicos/cromatografia líquida no caso de solventes orgânicos (JTBaker, Mallinckrodt, Merck, Vetec).

O sulfato de sódio utilizado para o preparo das amostras de PAH, PCBs, pesticidas organoclorados e fenóis, foi de grau resíduo de pesticidas (JT Baker), aquecido previamente a 450°C durante uma noite (mufla Quimis – modelo Q318).

A sílica gel utilizada na limpeza dos extratos de fenóis, pesticidas organoclorados, PCBs e PAHs foi o de grau 923, 100-200 *mesh* (Sigma Aldrich). A sílica foi ativada a 130°C durante 16 h no mínimo antes do uso para limpeza do extrato de PAHs e fenóis. A sílica ativada foi desativada com 3,3 % de água e deixada estabilizar por 6h antes do uso para limpeza do extrato de pesticidas organoclorados e PCBs.

O cobre granulado (Hiedel-de Haën) utilizado para a limpeza dos extratos de pesticidas organoclorados e PCBs, foi lavado com ácido nítrico diluído para remover os óxidos e enxaguados com água destilada e deionizada para remoção de traços de ácido, enxaguados com acetona e com n-hexano.

O gás de arraste utilizado no GC-ECD foi o hidrogênio ultra puro 99,999 %, grau ECD (White Martins, AGA) e o nitrogênio ultra puro 99,999 %, grau ECD (White Martins, AGA). O gás de arraste utilizado no GCMS foi o hélio ultra puro 99,999 % (White Martins).

### **3.3.3 Métodos de extração e purificação do extrato**

#### **3.3.3.1 Limpeza do material utilizado no preparo de amostras**

Para evitar a presença de interferentes, as vidrarias utilizadas no preparo das amostras, com exceção das volumétricas, foram lavadas com detergente enzimático

(Johnsons&Johnsons; Miyako do Brasil ), enxaguadas em água corrente quente, em água quente na máquina de lavar (60°C) e depois em água destilada, secos em estufa de secagem a 100°C, enxaguados com acetona e diclorometano. Deixadas em estufa de alta temperatura (270°C) por pelo menos 24 h.

Os cartuchos de celulose (Whatman) utilizados no extrator *Soxhlet* foram previamente lavados no próprio extrator com n-hexano. Foram necessárias em torno de quatro trocas de solvente até a limpeza dos cartuchos, que foram avaliados pela injeção do n-hexano utilizado na lavagem no GC-ECD.

### **3.3.3.2 Extração líquido-líquido**

A técnica de extração líquido-líquido (US EPA 3510) foi utilizada para a extração de pesticidas organoclorados, PAHs e PCBs em amostras de água. A técnica consiste na extração de 1L de amostra em um funil de extração com 60 mL de diclorometano. Após três extrações com 60 mL de solvente, o extrato é concentrado em evaporador rotatório e em fluxo de nitrogênio para posterior análise instrumental.

### **3.3.3.3 Extração em *Soxhlet***

A técnica de extração em *Soxhlet* (US EPA, método 3540) foi utilizada para a extração de pesticidas organoclorados, PAHs, PCBs e fenóis em amostras de sedimento e organismos. Cerca de 15 g de sedimento previamente secos a temperatura ambiente foram extraídas com 200 mL de acetona : n-hexano (1:1 v/v), durante 24h no extrator *Soxhlet*. No caso de amostras de ostras, foram utilizadas

cerca de 15 g de amostras trituradas em almofariz juntamente com sulfato de sódio anidro e extraídas com 200 mL de acetona : diclorometano (1:1 v/v). Os extratos foram concentrados em evaporador rotatório e em fluxo de nitrogênio para posterior etapa de limpeza do extrato.

No caso de amostras de sedimentos para ensaio de fenóis, o extrato obtido foi submetido à extração líquido-líquido antes da etapa de purificação (DIN, método EN 12673). Os compostos fenólicos foram extraídos com solução de carbonato de potássio (13,9 g/L) e esterificados com anidrido acético e efetuada nova extração com n-hexano.

#### **3.3.3.4 Purificação do extrato em coluna de sílica gel**

A técnica de purificação em sílica gel (US EPA, método 3630) foi utilizada para o tratamento dos extratos de amostras de PAHs, PCBs, pesticidas organoclorados e fenóis. Para PAHs foi utilizada uma coluna preparada com 10 g de sílica gel ativada e o solvente de eluição utilizado foi o diclorometano:pentano (2:3, v/v). Para pesticidas organoclorados e PCBs foi utilizada uma coluna preparada com 3g de sílica gel desativada, e o solvente de eluição foi o n-hexano (fração 1 e 2) e o diclorometano (fração 3). Para os fenóis foi utilizado uma coluna preparada com 2,5 g de sílica gel ativada e o solvente de eluição foi o tolueno.

#### **3.3.3.5 Purificação do extrato para remoção do enxofre em amostras de sedimento**

Após a purificação em sílica gel, os extratos de amostras para análise de pesticidas organoclarados e PCBs passaram pela técnica de limpeza do enxofre (US

EPA, método 3660B). O enxofre elementar é encontrado em amostras de sedimentos e a solubilidade do enxofre é muito similar aos pesticidas organoclorados e PCBs, não sendo removidos pela técnica de purificação do extrato em sílica gel. A presença do enxofre no extrato irá causar interferência no detector de captura de elétrons, não sendo possível a análise de pesticidas organoclorados e PCBs.

A purificação do extrato para remoção do enxofre para análise de pesticidas organoclorados e PCBs envolve a adição de cobre granular (cerca de 1 a 2 g) no extrato purificado com sílica gel, agitação vigorosa e logo em seguida deve ser efetuada a separação do extrato com ajuda de uma pipeta *Pasteur*. Caso o extrato fique muito tempo em contato com o cobre granular poderá ocorrer a degradação de alguns pesticidas organoclorados.

#### **3.3.3.6 Purificação do extrato para análise de PCBs em amostras de sedimento**

Os extratos das amostras de sedimento para análise de PCBs após etapa de limpeza do extrato em sílica gel e remoção do enxofre foram submetidos à limpeza ácida com ácido sulfúrico concentrado e permanganato (US EPA, método 3665). A limpeza ácida é recomendada para destruir compostos orgânicos halogenados que possam interferir na análise de PCBs.

#### **3.3.3.7 Purificação do extrato por permeação em gel (GPC)**

A técnica de permeação em gel (US EPA, método 3640) foi utilizada para a

limpeza do extrato de amostras de sedimento e ostras para análise de pesticidas organoclorados e PCBs coletadas em 2006, seguida pela técnica de purificação em sílica gel desativada (US EPA, método 3630C), e pela técnica purificação para remoção do enxofre (US EPA, método 3660B).

Os extratos de amostras de ostras para análise de PAHs também foram purificados pela técnica de GPC.

O sistema de GPC foi ajustado de acordo com as condições estabelecidas no método 3640 da EPA. O solvente de eluição utilizado foi o diclorometano e o fluxo da fase móvel foi ajustado em 5 mL/min, o volume de injeção do extrato foi de 3,5 mL e o detetor foi ajustado para 254 nm.

### **3.3.4 Métodos Analíticos**

#### **3.3.4.1 Cromatografia a gás com detector de captura de elétrons (GC – ECD)**

Os pesticidas organoclorados e PCBs foram analisados pela técnica de GC-ECD conforme metodologia da agência ambiental americana (US EPA), método 8081B e 8082, respectivamente. As condições de análise utilizadas estão descritas na Tabela 17.

A determinação de fenóis foi efetuada pela técnica de GC-ECD conforme condições estabelecidas na metodologia da norma Alemã (DIN), método EN 12673. As condições de análise instrumental foram as mesmas utilizadas para os pesticidas organoclorados e PCBs, utilizando as colunas DB-1 e DB-5, conforme Tabela 17.

**Tabela 17 – Condições estabelecidas para o GC-ECD**

Condições	Coluna		
	VA-1701 30mx0,32mmx0,25µm	DB-5 30mx0,25mmx0,25µm	DB-1 30mx0,32mmx0,25µm
Equipamento	GC 5890I	GC5890II	GC3800
Volume de injeção	1 µL	1 µL	1 µL
Gás de arraste	Nitrogênio	Hidrogênio	Hidrogênio
Fluxo do gás de arraste	1,2mL/min	1,0mL/min	1,2mL/min
Programação de temperatura do forno			
Temp. inicial	100°C por 0,5min	100°C por 0,5min	100°C por 1min
Programa 1	5°C/min até 180°C	10°C/min. Até 150°C	10°C/min. Até 150°C
Temp. final 1	180°C por 10min	--	150°C por 1 min
Programa 2	5°C/min Até 260°C	2,5°C/min até 260°C	2,0°C/min até 260°C
Temp. final 2	260°C por 25,5min	260°C por 10,5 min	260°C por 10 min
Temp. detector	290°C	300°C	300°C

### 3.3.4.2 Cromatografia a líquido com detector de fluorescência

Os PAHs foram analisados pela técnica de LC com detector de fluorescência, conforme metodologia da agência ambiental americana (US EPA), método 8310 .

As condições de análise foram: volume de injeção de 10 µL, fluxo da fase móvel de 1 mL/min com gradiente de eluição conforme Tabela 18 e comprimentos de onda de excitação e emissão do detector de fluorescência conforme Tabela 19.

**Tabela 18 - Gradiente de eluição do LC-Fluorescência**

Tempo (min)	% Eluente A	% Eluente B
0	48	52
10	48	52
16	20	80
21	0	100
39	0	100
40	48	52

(A) Água; (B) Acetonitrila

**Tabela 19 - Ajuste dos comprimentos de onda do detector de Fluorescência**

Tempo (min)	$\lambda$ Excitação	$\lambda$ Emissão	Compostos
0,00	276	340	Nft, 2mN, Ace, Fle
15,20	256	370	Fen, Ant
17,85	230	410	Fla, Pir
20,60	260	420	BaA, Cri
23,70	294	406	BbF, BkF, BaP, DbA, BPe
31,10	296	460	InP

### 3.3.4.3 Cromatografia a gás (GC) com detector de espectrometria de massas (MS)

Os compostos orgânicos voláteis foram analisados pela técnica de GC com detector espectrometria de massas (MS), acoplado ao amostrador *headspace* estático (HS), conforme metodologia da agência ambiental americana (US EPA), método 8260.

As condições de análise foram estabelecidas para o GCMS e amostrador *headspace*, conforme Tabela 20.

**Tabela 20 – Condições estabelecidas para o GCMS e Amostrador *headspace***

Coluna	SPB-624 (60mx0,25mmx1,4 $\mu$ m)
Volume de injeção	1 mL ( <i>split</i> de 50:1 – fluxo de 65,7mL/min)
Temperatura do injetor	250°C
Gás de arraste	Hélio
Fluxo do gás de arraste	1,3mL/min
Amostrador <i>headspace</i>	85°C por 30 min
Programação de temperatura do forno	
Temp. inicial	45°C por 4min
Programa 1	4°C/min até 200°C
Temp. final 1	200°C por 4,25min
Programa 2	10°C/min até 220°C
Temp. final 2	220°C por 1min



#### **3.3.4.4 Espectrofotometria de absorção na faixa visível**

Os fenóis totais foram analisadas pela técnica espectrofotométrica na faixa do visível (460nm), nas condições estabelecidas no método 5530C do Standard Methods (APHA, 1998).

Os compostos fenólicos foram separados da amostra de sedimento por destilação por arraste e após reação com 4-amino antipirina na presença de ferricianeto de potássio, forma-se o corante com a amino antipirina, e a intensidade da coloração, proporcional à concentração dos compostos fenólicos reativos à 4-amino antipirina é analisada no espectrofotômetro à 460nm, após a extração do corante formado em clorofórmio.

#### **3.3.4.5 Titulometria**

O teor de carbono orgânico total foi avaliado pela técnica titulométrica, conforme método de GAUDETTE & FLIGHT. O sedimento seco a temperatura ambiente e peneirado (80 *mesh*) foi oxidado na presença de dicromato de potássio 1N e ácido sulfúrico concentrado. O excesso de dicromato foi titulado com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5N e o teor de carbono orgânico foi calculado com base na quantidade de dicromato de potássio utilizado para oxidar a matéria orgânica presente na amostra.

#### **3.3.4.6 Análise elementar**

O teor de carbono orgânico total foi avaliado também pela técnica de combustão a seco e análise elementar utilizando o equipamento CNHS da CE *Instruments*, modelo EA1110. Uma alíquota (2 – 3 mg) de sedimento seco a temperatura ambiente e peneirado (80 *mesh*) foi pesado em uma cápsula de prata utilizando uma balança da *Mettler Toledo*, modelo AT21 ( $\pm 0,001$  mg). Para a remoção do carbono inorgânico foi adicionado algumas gotas de ácido clorídrico e aquecido a 80°C em uma estufa. A quantificação do teor de carbono foi efetuada no analisador CNHS, utilizando padrão de cistina.

#### **3.3.5 Controle de qualidade dos resultados analíticos**

##### **3.3.5.1 Branco do ensaio**

O branco de ensaio foi preparado com água destilada e deionizada para o caso de análise de água e areia para o caso de amostras de sedimento e organismos e analisado da mesma forma que a amostra, incluindo a exposição a todo tipo de vidraria, reagentes, solventes e equipamentos utilizados para a extração e análise da amostra.

##### **3.3.5.2 Padrão de controle laboratorial**

O padrão de controle laboratorial foi preparado adicionando o analito de interesse em água destilada e deionizada, para o caso de amostras de água e em areia para o caso de amostras sólidas, e a análise foi efetuada da mesma forma que a amostra.

### **3.3.5.3 Fortificação de matriz**

A fortificação de matriz foi preparada adicionando o analito de interesse na própria amostra e a análise foi efetuada da mesma forma que a amostra. Como existe a necessidade de análise das amostras antes e após a adição do analito de interesse, esse procedimento não foi adotado para todas as amostras. Para avaliar o efeito da matriz em todas as amostras, foi utilizado o padrão *surrogate* conforme item 3.3.5.4.

### **3.3.5.4 Utilização de padrão de recuperação (*surrogate*)**

O padrão de recuperação (*surrogate*) foi preparado pela adição de um analito com comportamento similar ao analito de interesse na amostra e a análise foi efetuada da mesma forma que a amostra. O uso do *surrogate* permite avaliar a recuperação do mesmo em todas as amostras analisadas, inclusive no branco, padrão de controle laboratorial e fortificação de matriz.

### **3.3.5.5 Material de referência certificado (MRC)**

O material de referência certificado NIST (National Institute of Standard & Technology), lote 1944 foi utilizado como referência para análise de PAHs e TOC. O material foi analisado da mesma forma que a amostra e comparado ao valor certificado. O uso do MRC permite avaliar a recuperação do método para um

determinado tipo de matriz, contribuindo para enriquecer os dados obtidos pelo padrão de controle laboratorial e fortificação de matriz.

### 3.3.5.6 Limites de quantificação dos métodos utilizados

Os limites de detecção (LD) dos analitos de interesse foram calculados a partir da análise de no mínimo 7 réplicas de amostras fortificadas e conforme expressão abaixo (INMETRO, 2003; TAILOR, 1987):

$$LD = t_{(n-1, 0,025)} \cdot (s)$$

Onde:

t = abcissa da distribuição t de Student

s = desvio padrão das amostras fortificadas com padrão

Os valores de LQ foram estimados a partir de medidas de no mínimo 7 replicatas independentes de amostra com adição de concentração conhecida do analito (acima do LD), analisadas conforme o método analítico empregado (incluindo etapas de extração e limpeza do extrato). O cálculo foi efetuado conforme dados abaixo (INMETRO, 2003 e MILLER, 1988):

$$LQ = b + 06 \cdot S$$

Onde

S = desvio padrão dos resultados obtidos

b = valor do branco ou estimativa do sinal analítico do branco calculado pela curva de regressão linear, ou seja, o intercepto (b) da curva de calibração ( $y = ax + b$ )

Para a análise de fenóis por cromatografia (pentaclorofenol e 2,4,6 triclorofenol) e COVs, as soluções padrão são preparadas e extraídas da mesma forma que as amostras. Desta forma o menor ponto da curva de calibração foi considerado como LQ (INMETRO, 2003).

### **3.3.5.7 Incerteza de medição**

A incerteza de medição foi calculada para cada um dos PAHs, conforme Guia para a expressão da incerteza de medição (BIPM, 2003).

As principais fontes de incerteza levantadas foram a metodologia analítica, curva de calibração, limite de aceitação para variação dos padrões de verificação diários, certificados das soluções padrões e preparo dos padrões, ajuste do volume da amostra e do extrato.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Controle de qualidade dos resultados analíticos**

#### **4.1.1 Branco do ensaio**

Os brancos de ensaio das análises de PAHs, PCBs, OCPs, fenóis, fenóis totais e VOCs não apresentaram interferentes e/ou outros problemas, indicando que não ocorreram contaminações durante o processo analítico.

#### **4.1.2 Padrão de controle laboratorial**

Os resultados das recuperações obtidos para os padrões de controle laboratorial estão apresentados nas Tabelas 21, 22, 23 e 24. Os resultados obtidos estão de acordo com a faixa de recuperação esperada para os métodos utilizados (US EPA, 1986; USEPA, 1998; USEPA, 1996, APHA, 1998).

Figura 21 – Cromatograma dos padrões de PAH no HPLC/detector de fluorescência

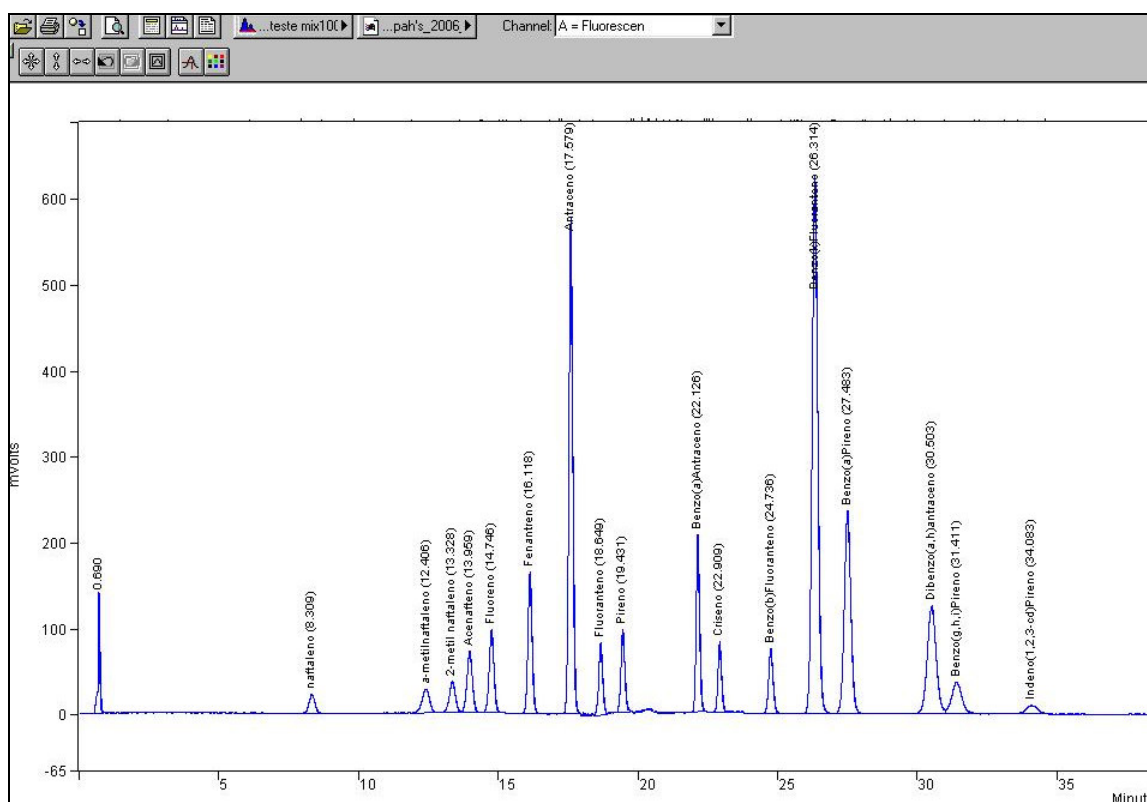


Tabela 21 – Recuperação do padrão de controle de PAHs – amostra aquosa

PAH	P1 (0,10µg/L) Recuperação		P2 (0,10 µg/L) Recuperação	
	(µg/kg)	(%)	(µg/kg)	(%)
Nft	85,1	85,1	77,3	77,3
2mN	76,2	76,2	74,6	74,6
Ace	86,6	86,6	81,4	81,4
Fle	87,1	87,1	83,6	83,6
Fen	89,7	89,7	92,6	92,6
Ant	87,3	87,3	91,2	91,2
Fla	92,7	92,7	94,1	94,1
Pir	99,2	99,2	98,3	98,3
BaA	101	101	96,8	96,8
Cri	101	101	99,7	99,7
BbF	94,9	94,9	95,5	95,5
BkF	96,8	96,8	100	100
BaP	94,9	94,9	93,8	93,8
DbA	97,2	97,2	96,5	96,5
BPe	97,6	97,6	94,8	94,8
InP	91,0	91,0	93,2	93,2

P1, P2 = 0,10 µg/L de cada PAH

**Tabela 22 – Recuperação do padrão de controle de PCBs – amostra sólida**

PCB	P1 (9,0 µg/kg)		P2 (10,0 µg/kg)		Média
	Recup. (µg/kg)	Recup. (%)	Recup. (µg/kg)	Recup. (%)	Recup. (%)
PCB 28	7,74	86,0	12,1	121	103,5
PCB 52	8,55	95,0	8,42	84,2	89,6
PCB 101	8,08	89,8	8,85	88,5	89,1
PCB 118	9,74	108	10,8	108	108
PCB 138	9,79	109	11,0	110	109,5
PCB 153	9,40	104	10,3	103	103,5
PCB 180	10,5	116	11,4	114	115

**Tabela 23 – Recuperação do padrão de controle de OCPs – amostra sólida**

OCP	P1 (10,0 µg/kg)		P2 (10,0 µg/kg)		Média
	Recup. (µg/kg)	Recup. (%)	Recup. (µg/kg)	Recup. (%)	Recup. (%)
Aldrin	8,48	84,8	6,64	66,4	75,6
α-BHC	7,66	76,6	8,39	83,9	80,3
β-BHC	9,18	91,8	10,5	105	98,4
γ-BHC	7,74	77,4	9,80	98,0	87,7
δ-BHC	10,7	107	10,5	105	106
cis-clordane	10,1	101	9,47	94,7	97,9
Trans-clordane	7,70	77,0	10,5	105	91,0
Dieldrin	8,34	83,4	10,4	104	93,7
Endosulfan I	7,20	72,0	10,4	104	88,0
Endosulfan II	6,58	65,8	10,1	101	83,4
Endosulfan	8,22	82,2	11,7	117	99,6
Sulfato					
Endrin	7,00	70,0	-	-	70,0
Endrin aldeído	8,60	86,0	11,7	117	102
Endrin cetona	10,6	106	11,6	116	111
HCB	7,53	75,3	5,99	59,9	67,6
Heptacloro	6,00	60,0	12,1	121	90,5
Heptacloro	7,61	76,1	10,4	104	90,1
Epóxido					
Metoxicloro	9,37	93,7	-	-	93,7
Mirex	8,15	81,5	10,6	106	93,8
pp'-DDE	7,45	74,5	9,81	98,1	86,3
pp'-TDE	7,70	77,0	13,6	136	107
pp'-DDT	9,36	93,6	-	-	93,6

P1, P2 = 10,0µg/kg de cada pesticida



**Tabela 24 – Recuperação do padrão de controle de fenóis totais**

P1(4,00µg/L)		P2 (14,00µg/L)		P3 (40,0µg/L)	
Recuperação		Recuperação		Recuperação	
(µg/L)	(%)	(µg/L)	(%)	(µg/L)	(%)
3,60	90,0	14,4	103	39,6	99,0
4,20	105	13,8	98,6	40,1	100

#### 4.1.3 Fortificação de matriz

Os resultados de recuperação obtidos para amostras fortificadas com o analito de interesse estão apresentados nas Tabelas 25 e 26. Os resultados obtidos estão de acordo com a faixa de recuperação esperada para as metodologias empregadas. Para determinação de compostos orgânicos em amostras ambientais em diversos programas de monitoramento ambiental, a faixa de recuperação aceitável está em torno de 50 a 150% para matriz solo e sedimento (PRASSE et al., 2008; SLOAN et al., 2006).

**Tabela 25 – Recuperação de PCBs em amostra fortificada**

	Fortificação (A)		Fortificação (B)	
	µg/kg	%	µg/kg	%
PCB 28	7,20	62,6	9,77	80,5
PCB 52	9,55	83,1	10,14	83,5
PCB 101	9,55	83,1	10,70	88,1
PCB 118	8,69	75,6	10,61	87,4
PCB 138	8,58	74,6	10,45	86,1
PCB 153	8,81	76,6	9,49	78,2
PCB 180	8,70	75,7	9,91	81,6

Amostra A: S08-06 fortificada com 11,49ug/kg de PCBs.

Amostra B: S08-06 fortificada com 12,14 ug/kg de PCBs.

**Tabela 26 – Recuperação de Fenóis em amostra fortificada**

Fenol	Fortificação (A)		Fortificação (B)	
	µg/kg	%	µg/kg	%
2,4,6 TCP	13,1	65,5	15,60	78,0
PCP	15,85	79,2	19,21	96,0

Amostra A e B: S06-06 fortificada com 20µg/kg de 2,4,6 TCP e 20µg/kg de PCP.

#### 4.1.4 Utilização de padrão de recuperação (*surrogate*)

Os resultados de recuperação obtidos para o padrão *surrogate* estão apresentados nas Tabelas 27, 28, 29, 30, 31 e 32. Os resultados obtidos estão de

acordo com a faixa de recuperação esperada para as metodologias empregadas, exceto para análise de PCBs em amostras de ostras. A baixa recuperação de PCBs no extrato de ostras está relacionado a etapas de limpeza do extrato, e para este caso, foi utilizado o extrato de OCPs (fração 1 da limpeza do extrato em sílica gel) para confirmação da não detecção de PCBs nas amostras de ostras. Para determinação de compostos orgânicos em amostras ambientais em diversos programas de monitoramento ambiental, a faixa de recuperação aceitável para o padrão surrogate na matriz solo e sedimento varia em torno de 40 a 150% (PRASSE et al., 2008), 50-150% (DURELL, 1995) e de 60 a 130% (SLOAN et al., 2006).

**Tabela 27 – Recuperação dos *surrogates* de PCBs em amostras de sedimento**

Surrogate	Recuperação (%)							
	S1-06	S2-06	S3-06	S4-06	S5-06	S6-06	S7-06	S8-06
Tetracloro-m-xileno	58,2	48,5	58,6	58,9	58,9	55,4	46,2	60,8
Decacloro-bifenila	84,2	65,6	60,7	80,0	69,9	96,2	86,4	83,6

**Tabela 28 – Recuperação dos *surrogates* de PCBs em amostra de Ostra**

PCB	Recuperação (%)		
	2004	2004	2006
	B09-04	B10-04	B(9+10)-06
Tetracloro-m-xileno	44,0%	39,0%	18,0%
Decacloro-bifenila	87,5%	80,0%	25,6%

**Tabela 29 - Recuperação dos *surrogates* de OCPs em amostras de sedimento**

Surrogate	Recuperação (%)							
	S1-06	S2-06	S3-06	S4-06	S5-06	S6-06	S7-06	S8-06
Tetracloro-m-xileno	110	79,2	86,8	64,8	85,3	69,5	97,1	84,2
Decacloro-bifenila	90,4	104	98,6	92,4	110	93,6	148	97,4

**Tabela 30 – Recuperação dos *Surrogates* de OCPs em amostra de Ostra**

<i>Surrogate</i>	Recuperação (%)		
	2004	2004	2006
	B09-04	B10-04	B(9+10)-06
Tetracloro-m-xileno	73,9	86,8	78,1
Decacloro-bifenila	99,8	96,4	60,0

**Tabela 31 - Recuperação dos *surrogates* de VOCs em amostras de água**

<i>Surrogate</i>	Recuperação (%)	
	A3-06	A6 – 06
Dibromofluormetano	107	112
Tolueno-D8	101	101
p-Bromofluorbenzeno	89,3	87,7

**Tabela 32 – Recuperação dos *surrogates* de VOCs em amostras de sedimento**

<i>Surrogate</i>	Recuperação (%)							
	S1-06	S2-06	S3-06	S4-06	S5-06	S6-06	S7-06	S8-06
Dibromofluormetano	88,3	86,1	94,9	92,1	89,9	91,7	93,6	96,8
Tolueno-D8	94,2	94,4	94,5	92,3	93,8	91,0	89,3	91,0
p-Bromofluorbenzeno	83,4	80,4	76,8	74,9	78,3	65,4	65,5	82,9

#### 4.1.5 Material de referência certificado (MRC)

Os resultados de recuperação obtidos para o MRC de PAHs e TOC estão apresentados nas Tabelas 33 e 34.

Os resultados obtidos para determinação de PAHs no MRC (Tabela 33), estão de acordo com os valores do certificado, considerando a faixa de incerteza de medição calculada (Tabela 41) e também de acordo com os limites de recuperação indicados no método 8310 da US EPA (1986). Conforme estudo realizado por Zaug

et al. (2006), utilizando o mesmo material de referência certificado utilizado no presente trabalho (NIST SRM1944), a recuperação obtida para cada PAH individual varia de 59,2 % a 127 %, com desvio padrão relativo de 5,53 % a 10,5 %.

Os resultados obtidos para determinação de TOC pelo método titulométrico indicam recuperação menor (72,6%) em relação ao método de combustão (96,9%). Segundo Crompton (2000), os métodos de combustão são os métodos de escolha por apresentarem maior exatidão em relação às técnicas de oxidação úmida e segundo o mesmo autor, a maior fonte de erro utilizando a oxidação com dicromato resulta da oxidação incompleta de certos compostos e interferência de compostos oxidantes tais como cloretos.

**Tabela 33 - Recuperação de PAHs em material de referência certificado**

PAH	Valor certificado ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Valor obtido ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Recuperação (%)
Nft	1650 $\pm$ 310	1226 $\pm$ 586*	74,3
Fen	5270 $\pm$ 220	4596 $\pm$ 2201*	87,2
Ant	1770 $\pm$ 330	1191 $\pm$ 582*	67,3
Fla	8920 $\pm$ 320	8330 $\pm$ 4098*	93,4
Pir	9700 $\pm$ 420	7554 $\pm$ 3694*	77,9
BaA	4720 $\pm$ 110	3646 $\pm$ 1852*	77,3
Cri	4860 $\pm$ 100	4883 $\pm$ 2407*	100,5
BbF	3870 $\pm$ 420	3282 $\pm$ 1618*	84,8
BkF	2300 $\pm$ 200	1798 $\pm$ 892*	78,2
BaP	4300 $\pm$ 130	3239 $\pm$ 1639*	75,3
DbA	424 $\pm$ 69	352 $\pm$ 178*	83,0
BPe	2840 $\pm$ 100	2712 $\pm$ 1372*	95,5
InP	2780 $\pm$ 100	3250 $\pm$ 2067*	116,9

Material de referência certificado NIST SRM 1944

\* incerteza de medição do método analítico empregado, conforme dados da Tabela 41.

**Tabela 34 - Recuperação de TOC em material de referência certificado**

	Valor certificado (%)	Valor obtido (%)	Recuperação (%)
TOC (titulométrico)	4,4 $\pm$ 0,3	3,2 $\pm$ 0,2	72,6
TOC (combustão)	4,4 $\pm$ 0,3	4,3 $\pm$ 0,3	96,9

Material de referência certificado NIST SRM1944

#### 4.1.6 Limites de quantificação dos métodos

Os valores estimados de LQ para ensaios de PAHs, PCBs, OCPs, VOCs e compostos fenólicos nas matrizes ambientais de interesse, estão apresentados nas Tabelas 36, 37, 38, 39 e 40.

Os métodos analíticos para determinação de cada um dos analitos de interesse foram estabelecidos em função das regulamentações vigentes para avaliação da qualidade da água e sedimento de acordo com seus usos. Os limites estabelecidos em regulamentações são baseados em dados toxicológicos e muitas vezes não é possível encontrar um método analítico que possa atender os valores exigidos pelas regulamentações, utilizando equipamentos comuns em laboratórios de análise ambiental, indicando necessidades de melhorias na parte analítica para atender aos limites estabelecidos. Optou-se utilizar dados de LQ e não de LD por se tratar de dados que serão comparados a valores estabelecidos em regulamentações e/ou utilizados como ferramenta para avaliação da qualidade de sedimento.

A Tabela 35 mostra alguns dados de limites sugeridos por Simpson et al. (2006) para monitoramento de contaminantes em amostras de sedimento. Estes dados são coerentes com os valores de LQ estimados para este trabalho.

**Tabela 35 – Limites requeridos para determinação de contaminantes em sedimento**

<b>Contaminate</b>	<b>Limite de determinação (µg/kg)</b>
PAHs (individual)	10 – 200
VOCs (individual)	0,5 – 1000
PCBs totais	10 – 100
Fenóis (individual)	100 – 2000
Pesticidas organoclorados	1 – 10

Fonte : Simpson et al., 2006

**Tabela 36 – Limites de quantificação de PAHs**

PAH	Água LQ (µg/L)	Sedimento LQ(µg/kg)
Nft	0,03	30,0
2mN	0,03	30,0
Ace	0,02	20,0
Fle	0,02	20,0
Fen	0,02	20,0
Ant	0,02	20,0
Fla	0,02	20,0
Pir	0,02	20,0
BaA	0,02	20,0
Cri	0,02	20,0
BbF	0,02	20,0
BkF	0,01	10,0
BaP	0,01	10,0
DbA	0,03	30,0
BPe	0,08	80,0
InP	0,08	80,0

**Tabela 37 - Limites de quantificação de PCBs**

PCB	LQ (µg/L)	LQ (µg/kg)
PCB 1	1,00	250
PCB 5	0,05	12,5
PCB 18	0,01	2,50
PCB 28	0,01	2,50
PCB 31	0,01	2,50
PCB 44	0,01	2,50
PCB 52	0,01	2,50
PCB 66	0,01	2,50
PCB 87	0,01	2,50
PCB 101	0,01	2,50
PCB 110	0,01	2,50
PCB 118	0,01	2,50
PCB 138	0,01	2,50
PCB 141	0,01	2,50
PCB 151	0,01	2,50
PCB 153	0,01	2,50
PCB 170	0,01	2,50
PCB 180	0,01	2,50
PCB 183	0,01	2,50
PCB 187	0,01	2,50
PCB206	0,01	2,50

**Tabela 38 - Limites de quantificação de OCPs**

OCP	LQ (µg/L)	LQ (µg/kg)
α-BHC	0,01	2,50
<i>Cis</i> -clordano	0,02	5,00
Aldrin	0,005	1,25
β-BHC	0,01	2,50
δ-BHC	0,01	2,50
Dieldrin	0,005	1,25
Endosulfan I	0,01	5,00
Endosulfan II	0,01	5,00
Endosulfan Sulfato	0,01	5,00
Endrin	0,015	3,75
Endrin aldeído	0,015	3,75
Endrin cetona	0,015	3,75
γ-BHC (lindano)	0,005	1,25
<i>trans</i> -clordane	0,02	5,00
HCB	0,002	0,50
Heptacloro	0,005	1,25
Heptacloro Epóxido	0,005	1,25
Metoxicloro	0,02	2,50
Mirex	0,02	2,50
pp'-DDE	0,01	2,50
pp'-DDT	0,01	2,50
pp'-TDE	0,01	2,50
Toxafeno	0,05	50,0

**Tabela 39 - Limites de quantificação de VOCs**

VOC	(µg/L)	(µg/kg)
1 Cloro 2 metilbenzeno	2,50	35,0
1 Cloro 4 metilbenzeno	2,50	35,0
1,1 dicloro 1 propeno	2,50	35,0
1,1,1 Tricloroetano	2,50	35,0
1,1,1,2 Tetracloroetano	2,50	35,0
1,1,2 Tricloroetano	5,00	70,0
1,1,2,2 Tetracloroetano	5,00	70,0
1,1dicloroetano	2,50	35,0
1,1dicloroetano	2,50	35,0
1,2 dibromometano	5,00	70,0
1,2 Diclorobenzeno	2,50	35,0
1,2 dicloroetano	5,00	70,0
1,2,3 Triclorobenzeno	2,50	35,0
1,2,3 Tricloropropano	5,00	70,0
1,2,4 Triclorobenzeno	2,50	35,0
1,2,4 Trimetilbenzeno	2,50	35,0
1,3 Diclorobenzeno	2,50	35,0
1,3,5 Trimetilbenzeno	2,50	35,0
1,4 Diclorobenzeno	2,50	35,0
Benzeno	2,50	35,0
Bromobenzeno	2,50	35,0
Bromoclorometano	5,00	70,0
Bromodiclorometano	2,50	35,0
Bromofórmio	5,00	70,0
Butilbenzeno	2,50	35,0
Cis-1,2 dicloroetano	2,50	35,0
Cloreto de metileno	2,50	35,0
Clorobenzeno	2,50	35,0
Clorofórmio	2,50	35,0
Dibromoclorometano	5,00	70,0
Dibromometano	5,00	70,0
Estireno	2,50	35,0
Etilbenzeno	2,50	35,0
Hexaclorobutadieno	5,00	70,0
Isopropilbenzeno	2,50	35,0
m, p – Xileno	5,00	70,0
o-Xileno	2,50	35,0
Propilbenzeno	2,50	35,0
Séc butilbenzeno	2,50	35,0
Terc-butilbenzeno	2,50	35,0
Tetracloroeto de Carbono	2,50	35,0
Tetracloroetano	2,50	35,0
Tolueno	2,50	35,0
Trans- 1,2 dicloroetano	2,50	35,0
Tricloroetano	2,50	35,0

**Tabela 40 - Limites de quantificação de fenóis**

Composto	Sedimento LQ (µg/kg)
2,4,6 Triclorofenol	20,0
Pentaclorofenol	10,0
Fenóis totais	1125



#### 4.1.7 Incerteza de medição

As principais fontes de incerteza levantadas foram a metodologia analítica, a curva de calibração, limite de aceitação para os padrões de verificação diária, certificados das soluções padrões e preparo dos padrões, ajuste do volume da amostra e do extrato. As incertezas parciais da metodologia analítica, curva de calibração e limite de aceitação dos padrões de verificação diária foram os componentes que apresentaram as maiores percentagens de incerteza, dependendo do composto e da concentração do analito. Para o cálculo da incerteza combinada foram consideradas todas as fontes de incerteza levantadas e os valores obtidos estão apresentados na Tabela 41.

**Tabela 41 – Incerteza de medição do método de determinação de PAHs**

PAH	Amostra de Água	Amostra de sedimento
	Incerteza expandida (%, k=2)	Incerteza expandida (%, k=2)
2mN	45,0	47,8
Nft	31,5	47,8
Ace	32,7	47,7
Fle	32,2	47,7
Fen	34,6	47,9
Ant	31,7	48,9
Fla	38,1	49,2
Pir	39,9	48,9
BaA	35,1	50,8
Cri	32,0	49,3
BbF	35,2	49,3
BkF	36,7	49,6
BaP	49,3	50,6
DbA	33,7	50,5
BPe	32,8	50,6
InP	41,7	63,6

k= fator de abrangência

## 4.2 Resultados analíticos

### 4.2.1 Determinação de Carbono Orgânico Total (TOC) e Granulometria

O teor de carbono orgânico foi determinado por duas técnicas analíticas, a oxidação úmida com dicromato de potássio/titulação e combustão seca a alta temperatura, visando comparar essas metodologias.

A técnica de oxidação com dicromato/titulação apresenta a desvantagem de gerar uma quantidade de resíduo contendo cromo, porém devido a necessidade de instrumentação (analisador de carbono), esta técnica ainda é utilizada atualmente.

A técnica de escolha recomendada por Crompton (2000) e Simpson et al. (2005) é a combustão seca a alta temperatura. Segundo Schumacher (2002), a alta temperatura utilizada na técnica de combustão garante a queima de todas as formas de carbono presentes na amostra.

As Tabelas 68 e 69 (Apêndice A) e a Figura 22 apresentam as concentrações de TOC em amostras de sedimento coletadas em 2004 e 2006 e analisadas pelos métodos de combustão e titulometria. Para verificar se as diferenças encontradas entre os métodos utilizados para determinação de TOC são estatisticamente significantes, foi utilizado o teste *t-student* - comparação emparelhada (NETO et al., 2003). A hipótese testada é a de que a média das diferenças entre os dois métodos é igual a zero, ou seja, são estatisticamente insignificantes. No nível de confiança de 95%, o valor de *t* calculado (0,60) é menor que o valor do *t* crítico (2,13), sendo que a hipótese acima não foi rejeitada (Tabela 42). Portanto conclui-se que não há diferença estatisticamente significativa entre os métodos testados para as amostras coletadas no Canal de Bertioga.

Figura 22 – Análise de TOC pelo método de Combustão e Titulométrico

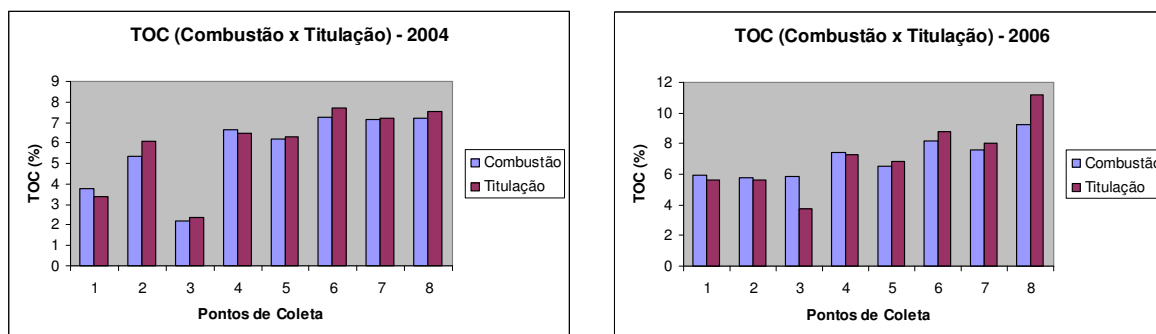


Tabela 42 – Comparação dos resultados de análise de TOC em sedimento obtidos pelo método titulométrico e pelo método de combustão

Amostra	Método titulométrico (A)	Método de combustão (B)	$d = X_A - X_B$
S01-04	3,35	3,76	-0,41
S02-04	6,06	5,37	0,69
S03-04	2,34	2,19	0,15
S04-04	6,48	6,61	-0,13
S05-04	6,31	6,18	0,13
S06-04	7,69	7,23	0,46
S07-04	7,18	7,15	0,03
S08-04	7,54	7,19	0,35
S01-06	5,60	5,89	-0,29
S02-06	5,62	5,74	-0,12
S03-06	3,72	5,85	-2,13
S04-06	7,29	7,41	-0,12
S05-06	6,86	6,55	0,310
S06-06	8,75	8,17	0,58
S07-06	8,02	7,54	0,48
S08-06	11,2	9,21	1,990
Média ( $\mu$ )	6,500625	6,3775	0,123125
Desvio Padrão	2,15944	1,674991	0,819176
Graus de liberdade	15	15	15
Hipótese: $H_0 : \mu_d = 0$			
Regra de decisão:			
Se $t_{(n-1)}(\text{calculado}) \geq t_{n-1; 0,025} : H_0$ rejeitada			
Se $t_{(n-1)}(\text{calculado}) \leq t_{n-1; 0,025} : H_0$ não rejeitada			
$t_{(n-1)}(\text{calculado}) = 0,60$		Decisão: $H_0$ não rejeitada	
$t_{n-1; 0,025} = 2,13$			

Pela avaliação do material de referência certificado, a recuperação do método de combustão é maior (96,9%) em relação ao método titulométrico (72,6%), conforme dados da Tabela 34.

O material de referência apresenta diversos contaminantes orgânicos halogenados como dioxinas e furanos, fato que pode ter contribuído para que a oxidação não tenha sido completa no método de oxidação úmida/titulometria. Por outro lado, a região do Canal de Bertioga, por ser uma região de mínima influência antrópica, deve apresentar concentração de contaminantes menores nos sedimentos em relação ao material de referência, e o teor de carbono orgânico encontrado se deve provavelmente a matéria proveniente de detritos de plantas e organismos presentes na área dos manguezais. Isso explicaria porque os resultados de análise de TOC no material de referência certificado apresentam recuperações inferiores utilizando o método titulométrico enquanto que para muitas amostras de sedimento, os resultados apresentam concentrações superiores quando determinado por este método (62,5%).

Os resultados da determinação de TOC obtidos pelo método de combustão serão utilizados como base para este trabalho. O valor médio obtido para determinação de TOC das amostragens de 2004 e 2006 foi de  $6,38 \pm 1,67\%$ , variando de 2,19 a 9,21%, permitindo considerar que está ocorrendo um sensível aporte de matéria orgânica nesses locais (HUNT, 2001). Outra importante observação diz respeito à capacidade desses sedimentos para acumular contaminantes como os metais pesados e compostos orgânicos.

Outros estudos em sedimentos da região da Baixada Santista apresentam teor de carbono orgânico variável dependendo do local amostrado, sendo que os

maiores valores são encontrados em regiões próximas de manguezais. Os valores de TOC em sedimentos da região do estuário de Santos e São Vicente obtidos em diversos estudos variam em torno de 0,85 a 3,75% (CESAR et al., 2006; CESAR et al., 2007; SOUSA et al., 2007), e na região de manguezais como nos sedimentos dos rios Itapanhaú e Mariana os teores de TOC variam de 9,46 a 17,0% (SOUZA JR. et al. 2008; OLIVEIRA et al., 2007).

As determinações granulométricas dos sedimentos coletados no canal de Bertioga nas duas campanhas de amostragem (2004 e 2006) são as descritas em Quináglia (2006) (Tabela 43). Fica evidente que os sedimentos coletados em 2004 e 2006 possuem classificação siltico-argilosa, com exceção da amostra de sedimento do ponto 1 de 2004, que concorda com os teores elevados de umidade encontrados nos sedimentos coletados em 2004 ( $72,4 \pm 7,1$ ) e em 2006 ( $75,3 \pm 4,5$ ), conforme dados apresentados na Tabela 68 e 69 (Apêndice A) e Figura 23. A amostra do ponto 1 na campanha de 2004 apresentou uma porcentagem (66%) maior na fração de areia em relação à fração silte-argila (34%). No entanto na campanha de 2006 apresentou uma porcentagem menor de areia (12%) e porcentagem maior de silte-argila (88%).

Os dados de análise granulométrica e teor de carbono orgânico indicam que o sedimento do Canal de Bertioga apresenta características de área deposicional, ou seja, rico em matéria orgânica e predominância das frações finas. Este tipo de área apresenta um alto potencial de acúmulo de contaminantes e é semelhante a outras regiões da Baixada Santista, com relação as características do sedimento, sendo, deste ponto de vista, uma escolha justificada como local de referência para avaliação da qualidade de sedimento.

O sedimento da região, com base nos oito pontos de amostragem e duas

campanhas de amostragem, pode ser considerado homogêneo, a exceção da amostra do ponto 1, campanha de 2004. Excluindo-se os resultados desta amostra, o valor médio da fração silte argila foi de 94,8% (dp 4,1%) e de TOC foi de 7% (dp 2%) (n=15).

**Tabela 43 – Teor de carbono orgânico e granulometria**

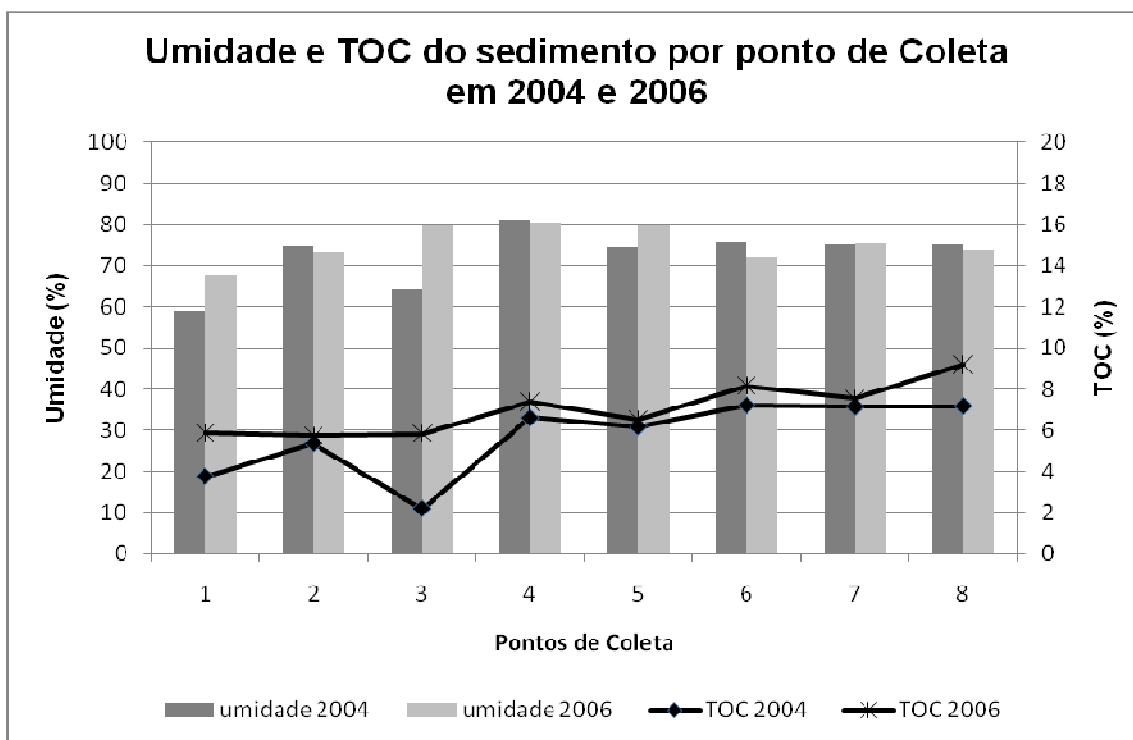
Local/ano amostragem	TOC (%) (peso seco)	Granulometria*			
		areia (%)	silte (%)	argila (%)	silte + argila (%)
P1-2004	3,76	65,75	21,19	13,06	34,25
P1-2006	5,89	12,00	49,30	38,69	87,99
P2-2004	5,37	10,85	47,45	41,70	89,15
P2-2006	5,74	3,97	32,02	64,01	96,03
P3-2004	2,19	14,78	42,82	42,39	85,21
P3-2006	5,85	3,43	44,56	52,00	96,56
P4-2004	6,61	3,39	44,01	52,60	96,61
P4-2006	7,41	5,49	49,45	45,06	94,51
P5-2004	6,18	3,39	44,01	52,60	96,61
P5-2006	6,55	2,47	53,29	44,24	97,53
P6-2004	7,23	4,09	49,11	46,80	95,91
P6-2006	8,17	1,06	58,16	40,78	98,94
P7-2004	7,15	6,60	50,11	43,39	93,50
P7-2006	7,54	3,18	31,79	65,03	96,82
P8-2004	7,19	2,83	58,87	38,30	97,17
P8-2006	9,21	0,98	53,07	45,96	99,03

areia = partículas > 0,063mm

silte+argila = partículas ≤ 0,063mm

\* dados de granulometria: conforme QUINÁGLIA, 2006

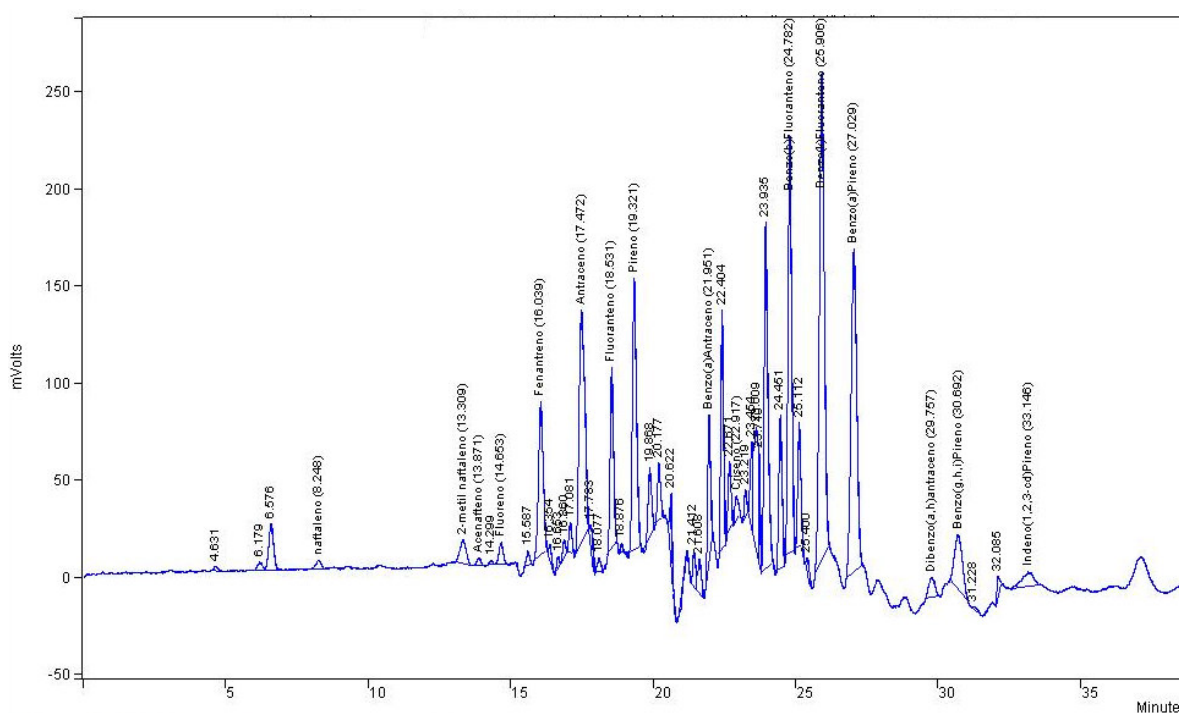
**Figura 23 – Umidade e TOC do sedimento por ponto de coleta em 2004 e 2006**



#### 4.2.2 Determinação de PAHs em amostras de sedimento

Foi observada presença de PAHs nas amostras de sedimento em todos os pontos amostrados, nas duas campanhas de amostragem, porém muitos estão presentes em concentrações abaixo ou próximos ao limite de quantificação. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 52 e 53 (Apêndice A). A Figura 24 mostra o cromatograma de uma das amostras de sedimento

Figura 24 – Cromatograma da amostra de sedimento S4-06



O perfil de PAHs encontrados nas amostras de sedimentos estão apresentados nas Figuras 25, 26 e 27. Pode-se observar uma tendência da presença de PAHs de maior peso molecular (4 e 5 anéis) como o fluoranteno, pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e benzo(a)pireno. Este perfil sugere uma contaminação antrópica produzido por processos de combustão na região.



Figura 25 – Perfil de PAHs em amostras de sedimento coletadas em 2004

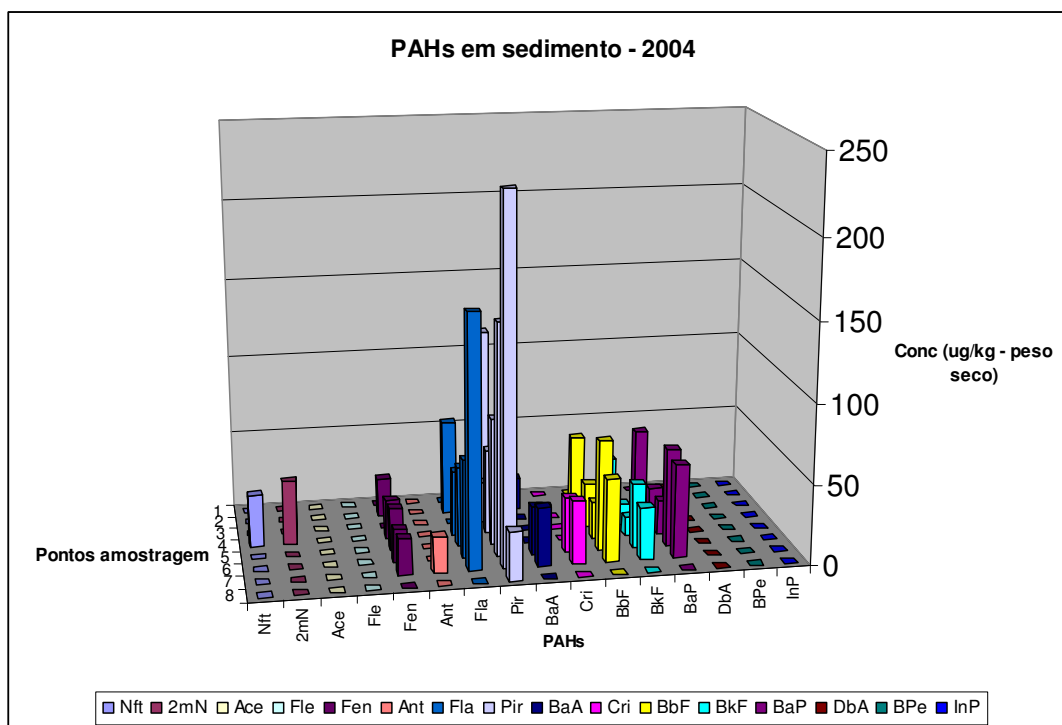
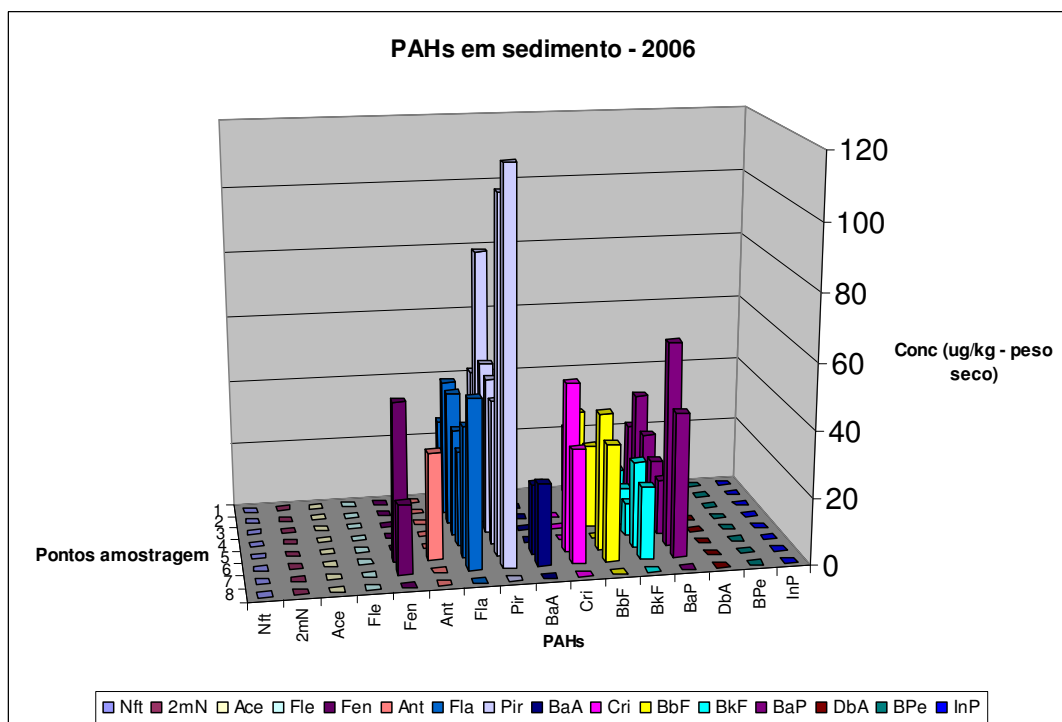
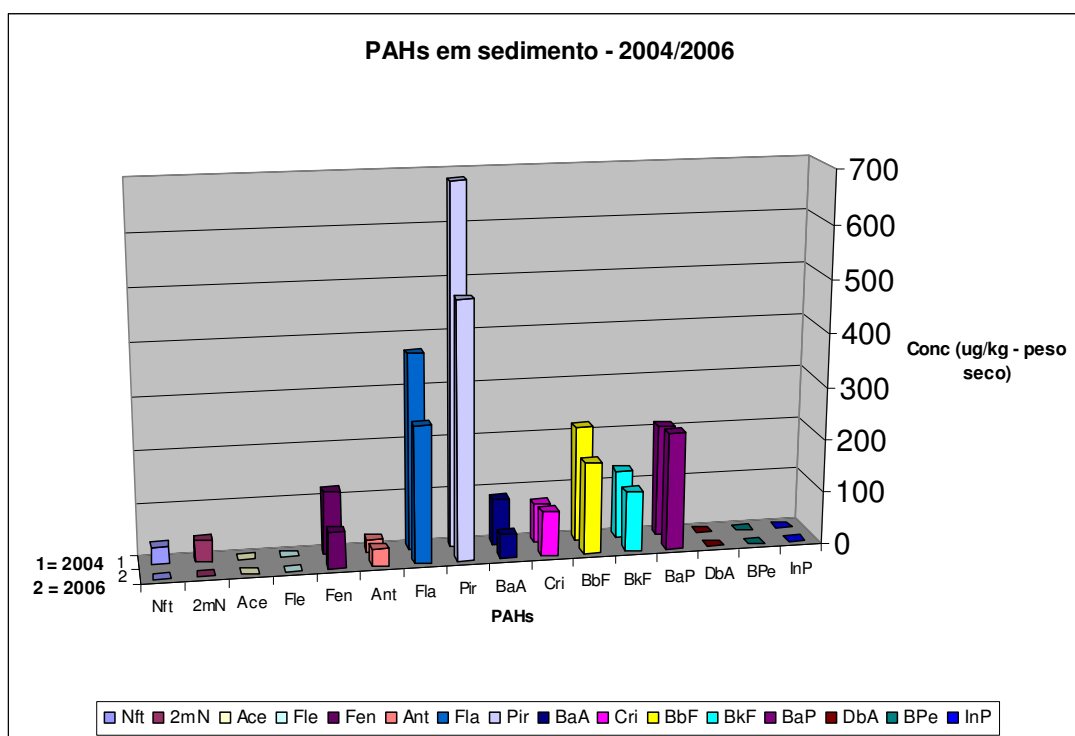


Figura 26 – Perfil de PAHs em amostras de sedimento coletadas em 2006



**Figura 27 – Perfil de soma de PAHs individuais em amostras de sedimento coletadas em 2004/2006**



Para dar suporte às interpretações dos dados analíticos obtidos, muitos estudos tentam determinar a origem das contaminações pelos PAHs (SOCLO et al., 2000; ZHENG et al., 2002; YUNKER et al., 2002; BOUROTTE et al., 2005; LIU et al., 2005; ASIA et al., 2009). As origens dos PAHs são diversas e, basicamente, podem ser classificadas em três grupos: (1) origem petrogênica, relacionados a petróleo ou derivados; (2) origem pirogênica, relacionados à combustão incompleta da matéria orgânica, sendo que podem ter origem natural devido aos incêndios de florestas e erupções vulcânicas, ou origem antrópica devido a combustão incompleta do óleo ou combustíveis fósseis, incineração de resíduos, emissões de veículos entre outros; (3) origem diagenética, relacionados às transformações naturais da matéria orgânica principalmente de produtos naturais cíclicos como os esteróis e terpenóides, e também relacionados a hidrocarbonetos biossintetizados por microorganismos

marinhos, ou fazem parte da estrutura de alguns pigmentos (ARNALOT, 2002; PAGE, 1996).

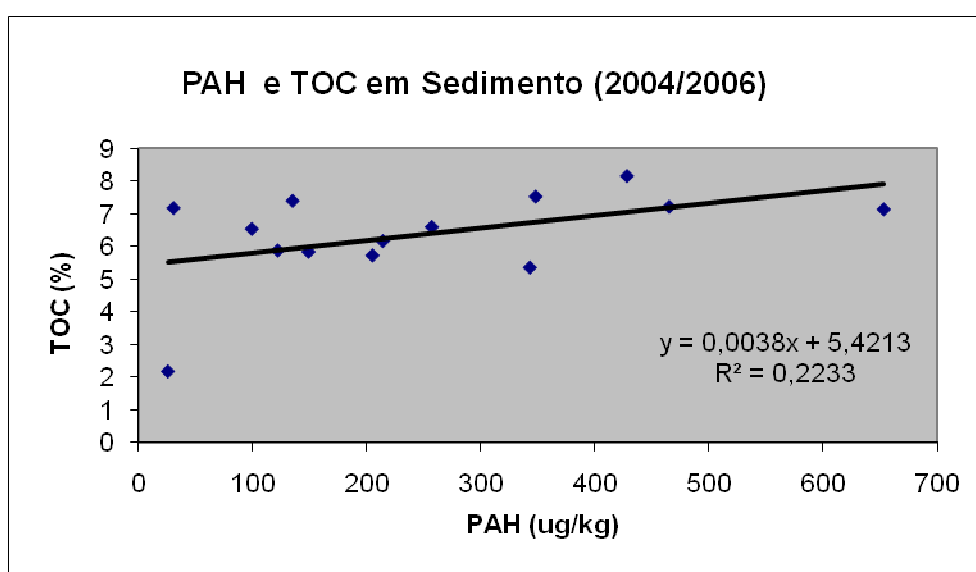
Considerando os resultados de análise de PAHs em amostras de sedimentos que apresentaram resultados acima do limite de quantificação, podemos observar que a razão [Fla/Pir] é sempre menor que 1, com valores variando de 0,42 a 0,82. A razão [(BbF+BkF)/BaP] é maior que 1, com valores variando de 1,10 a 1,88. Estes dados indicam uma possível origem pirolítica dos PAHs encontrados nos sedimentos (YUNKER et al., 2002; LIU et al., 2005).

Conforme Figura 27, o naftaleno e o 2-metilnaftaleno (PAHs de baixo peso molecular) aparecem apenas em um ponto na amostragem de 2004 (inverno). Os PAHs de baixo peso molecular são altamente suscetíveis à fotooxidação atmosférica e fotólise ou biodegradação no sedimento (LI et al., 2001; ZHENG et al., 2002), fato que pode ter contribuído para a não detecção na maioria dos pontos amostrados e/ou a baixa concentração detectada somente em um ponto de amostragem e na época do inverno em que os processos de fotooxidação e biodegradação devem ser menos intensos.

A qualidade da matéria orgânica no sedimento é crítico para a partição e biodisponibilidade de contaminantes associados a sedimentos (SHUMACHER, 2002). Talley et al. (2002), demonstraram que embora a maioria dos PAHs em sedimentos dragados sejam encontrados preferencialmente em partículas derivadas de carvão, os PAHs presentes na fração silte/argila do sedimento apresentam maior mobilidade e disponibilidade. Como resultado destas características, a determinação de carbono orgânico é essencial para caracterização de sedimentos. O teor de carbono orgânico pode ser utilizado para avaliar a natureza do local de amostragem (área de depósito) ou pode ser usado para normalizar os contaminantes orgânicos

em função do teor de carbono orgânico (SCHUMACHER, 2002; SIMPSON, 2005). Neste estudo, não foi verificada correlação entre TOC e PAH em amostras de sedimento conforme mostra a Figura 28 ( $R^2 = 0,2233$ ) e nem com os PAHs individuais que apresentaram resultados acima do limite de quantificação como o benzo(a)pireno ( $R^2 = 0,2136$ ).

Figura 28 – Correlação entre TOC e PAH em amostras de sedimento



Existe uma grande variedade de formas de carbono orgânico presentes no solo e sedimento. As formas de carbono orgânico de ocorrência natural são derivadas da decomposição de plantas e animais. Outras fontes de carbono orgânico são resultantes da contaminação através de atividades antrópicas (SHUMACHER, 2002). O teor de carbono presente nestas amostras de sedimento possivelmente está relacionado à matéria orgânica proveniente de detritos de plantas e organismos presentes na área dos manguezais e por esta razão, não seria esperado uma correlação com a concentração de PAHs.

Entre os 16 PAHs analisados, 11 foram quantificados nas amostras de sedimentos e o perfil de PAHs encontrados é muito similar ao perfil encontrado em outras localidades no mundo (Tabela 44). As concentrações de PAHs em sedimentos estuarinos variam amplamente, com valores máximos da ordem de microgramas por grama (Tabela 44 e 45). Os valores encontrados na região de Bertioga são comparáveis ao da região da França e Holanda que apresentam baixas concentrações de PAHs em relação às áreas mais poluídas de estuários Europeus, dos EUA e a região da Baixada Santista.

**Tabela 44 – Comparação das concentrações ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) de PAHs em sedimentos estuarinos de diversas localidades no mundo e os resultados obtidos**

PAH	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	Presente Estudo
Nft	-	43	NR	-	NR	-	400		<30,0 – 32,9
2mN	-	-	-	-	-	-			<30,0-40,7
Ace	-	-	NR	-	NR	-	310		<20,0
Aci	-	-	NR	-	NR	-			-
Fle	-	15	40-120	-	NR	-	390		<20,0
Fen	30-1470	0,5-74	40-130	60-790	119-413	-	2400	11 – 358	<20,0-48,0
Ant	-	0,1-18	10-50	30-120	11-93	ND-49	610	ND – 79,2	<20,0-32,4
Fla	30-1920	1-100	50-180	80-1880	85-506	156-3700	3900	5,2 – 532	<20,0-158
Pir	20-1980	0,5-102	50-220	60-1510	93-425	-	4800	4,4 – 491	<20,0-229
BaA	10-790	0,2-68	30-160	30-650	23-189	14-540	2000	1,4 – 194	<20,0-36,9
Cri	20-1210	0,2-46	30-180	-	37-263	9-578	2900	2,7 – 202	<20,0-50,9
BbF	-	0,2-79	100-500	-	53-346	17-1000	-	ND – 84 <sup>a</sup>	<20,0-69,3
BkF	-	<0,1-24	20-100	-	33-189	14-696	-	ND – 84 <sup>a</sup>	<10,0-40,5
BaP	10-560	<0,1-52	30-210	30-760	33-313	10-540	2300	ND – 51	<10,0-61,5
DbA	-	0,5-12	NR	-	8-50	2-120	470		<30,0
BPe	-	1-72	120-490	70-410	66-403	23-641	1300	ND – 26,7	<80,0
InP	20-630	61	60-240	30-420	50-343	9-228	-	ND – 24	<80,0

Fonte: WHO, 1998; ASIA et al., 2009 ND = Não detectado NR = não reportado a: BbF+BkF

- (1) Alemanha: Sedimento estuarino do Rio Elbe (WHO, 1998)  
 (2) França: Estuários Gironde e Continental Shelf (WHO, 1998)  
 (3) Holanda: Mar Wedden (WHO, 1998)  
 (4) Inglaterra: Mersey, estuários Dee e Tamar (WHO, 1998)  
 (5) Inglaterra: Estuário Humber (WHO, 1998)  
 (6) EUA: Golfo Maine, Baía de Penobscot (WHO, 1998)  
 (7) Austrália: Estuário Rio Yarra (WHO, 1998)  
 (8): França – Baía de Marseille ( ASIA et al., 2009)

**Tabela 45 – Comparação das concentrações ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) de PAHs em sedimentos da região da Baixada Santista e os resultados obtidos no presente trabalho**

PAH	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	Presente estudo
Nft	<LQ – 175,3	1,6 -382	<LD – 2501	<1,0 – 2100	<1,0-73000	<30,0 – 32,9
2mN	-	-	-	-	-	<30,0-40,7
$\Sigma$ mNft	<LQ – 101,3	2,1 – 174	<LD – 4370	-	-	-
Ace	<LQ – 50,9	-	<LD – 5582	0,3 – 1000	<1,0-64000	<20,0
Aci	<LQ – 108,2	-	-	0,4 – 3600	<1,0-68000	-
Fle	<LQ – 69,1	-	<LD – 5393	0,5 – 4500	<1,0-80000	<20,0
Fen	<LQ – 298,9	1,0 – 638	3,79 – 7232	1,9 – 21000	<1,0-88000	<20,0-48,0
Ant	<LQ – 113,8	7,8 -302	<LD – 2164	0,9 – 11000	<1,0-56000	<20,0-32,4
Fla	<LQ – 1431,6	3,2 – 2720	2,92 – 7157	1,3 – 27000	<1,0-94000	<20,0-158
Pir	<LQ – 1813	3,0-2066	2,2 – 5320	1,6 – 22000	<1,0-70000	<20,0-229
BaA	<LQ – 993,6	0,9-1725	<LD – 3430	<1,0 – 18000	<1,0-52000	<20,0-36,9
Cri	<LQ – 695,5	2,5-2749	<LD – 2891	<1,0 – 18000	<1,0-55000	<20,0-50,9
BbF	3,61 – 1055,2	-	<LD – 2834	0,6 – 3100	-	<20,0-69,3
BkF	<LQ – 527,8	-	<LD – 1627	0,6 – 2100	-	<10,0-40,5
BaP	<LQ – 963,4	1,0 – 1900	<LD – 2254	0,7 – 2700	<1,0-24000	<10,0-61,5
DbA	<LQ – 167,2	-	<LD – 526	0,3 – 1300	<1,0-9700	<30,0
BPe	<LQ – 475,0	-	<LD – 1777	0,8 – 1800	-	<80,0
InP	<LQ – 735,5	-	2,02 – 2261	0,7 – 2000	-	<80,0
$\Sigma$ PAHs	3,61 – 10098	79,6 – 15389	22,6 – 68130	17,2 – 126710	7,20 – 733700	<450 – 943

Fontes: MARTINS, 2005; MEDEIROS et al., 2004a; BÍCEGO et al. 2006; PRÓSPERI, 2002; CETESB, 2001

ND = Não detectado LD: limite de detecção

(1) Sistema estuarino de Santos e São Vicente, considerando de 0 - 20cm de profundidade (Martins, 2005)

(2) Baía de Santos e estuário de Santos, SP (MEDEIROS et al., 2004a)

(3) Estuário de Santos e São Vicente (BÍCEGO et al., 2006)

(4) Baixada Santista: diversos locais (PROSPERI, 2002)

(5) Baixada Santista: Bacia do Cubatão, Estuário de Santos, Estuário de São Vicente, Baía de Santos (CETESB, 2001).

A concentração total de PAHs varia bastante nos sedimentos estuarinos e marinhos. Áreas recebendo drenagem de centros industrializados podem apresentar concentrações totais de PAHs de 100mg/kg ou mais em amostras de sedimentos. Em regiões distantes das atividades antrópicas, valores de PAHs totais em sedimentos se apresentam na faixa de partes por bilhão (ppb) (KENNISH, 1997).

Estudos realizados na região da Baixada Santista (Tabela 45) indicam presença de PAHs em concentrações elevadas chegando a  $7,34 \times 10^5 \mu\text{g}/\text{kg}$  nos sedimentos da região do Estuário de Santos (CETESB, 2001). Neste mesmo estudo, amostras de sedimentos coletadas no Canal de Bertioga (Largo do Candinho), não apresentaram presença de PAHs, que correspondem às amostras dos pontos 03 a 06 deste estudo. A técnica utilizada no estudo realizado pela CETESB (2001) é a

CGMS (método USEPA 8270B) onde o limite de quantificação indicado pelo método é de 660 µg/kg para cada um dos PAHs. A não detecção dos PAHs naquele estudo pode ser devido a esse alto LQ. A técnica de HPLC/flurescência utilizada no presente estudo permitiu a detecção de PAHs individuais abaixo de 660 µg/kg.

Os valores obtidos neste estudo estão bem abaixo dos valores encontrados em áreas contaminadas da região da Baixada Santista que chegam a apresentar concentrações elevadas (mg/kg), conforme Tabela 45.

Em termos de regulamentação para avaliação da qualidade de sedimentos no Brasil, existe apenas uma resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, a resolução CONAMA 344 (BRASIL, 2004) que estabelece as diretrizes para avaliação do material a ser dragado. Todos os valores de PAHs obtidos neste trabalho encontram-se abaixo do nível 1 da resolução CONAMA 344 (Tabela 70, Apêndice B), tanto para os PAHs individuais como para os PAHs totais, com exceção do dibenzo(a,h)antraceno acenafteno e fluoreno para os quais os limites de quantificação do método foram superiores aos valores estabelecidos para o nível 1 do CONAMA 344, não permitindo a comparação. Porém os resultados obtidos estão bem abaixo do nível 2 desta resolução.

As concentrações de PAHs totais determinadas nas duas campanhas de amostragem, variaram de <450 a 653 µg/kg (Tabelas 52 e 53), considerando apenas os resultados acima do limite de quantificação (LQ). Como se trata de um trabalho cuja proposta é contribuir com o estabelecimento de um valor de referência de qualidade de sedimento, considera-se que os dados tenham que oferecer uma margem de segurança para garantir que todos os PAHs analisados sejam computados. Como não é possível quantificar os resultados abaixo do LQ, para

efeito de somatória de PAHs, foi considerado o valor do LQ do método para cada um dos PAHs individuais cujos resultados foram inferiores ao LQ. Os resultados recalculados estão apresentados nas Tabelas 46 e 47 e Figura 29.

**Tabela 46 - Concentração de PAHs em amostras de sedimento (2004), considerando os valores de LQ para soma de PAHs**

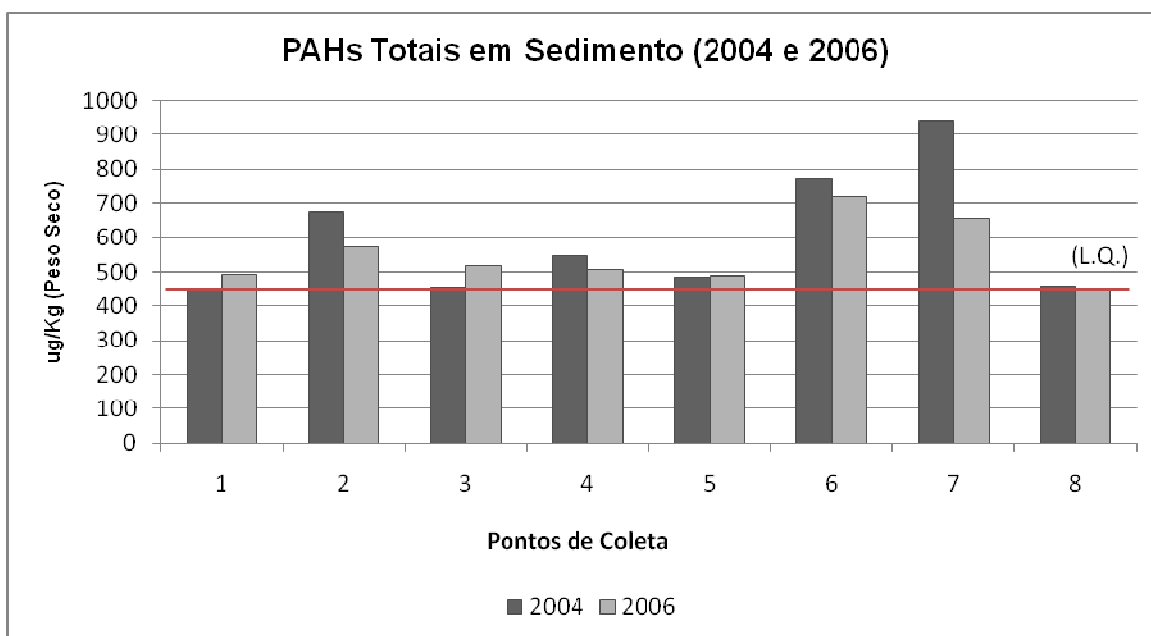
PAH	Concentração ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ – massa seca)							
	S01-04	S02-04	S03-04	S04-04	S05-04	S06-04	S07-04	S08-04
Nft	30,0	30,0	30,0	32,9	30,0	30,0	30,0	30,0
2mN	30,0	30,0	30,0	40,7	30,0	30,0	30,0	30,0
Ace	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Fle	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Fen	20,0	24,7	20,0	24,8	26,9	21,0	22,7	20,0
Ant	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	22,6	20,0
Fla	20,0	59,7	20,0	41,1	50,5	61,9	158	20,0
Pir	20,0	118	25,8	53,6	80,0	146	229	30,7
BaA	20,0	20,1	20,0	20,0	20,0	29,9	36,9	20,0
Cri	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	34,7	39,6	20,0
BbF	20,0	44,9	20,0	27,9	23,0	69,3	52,1	20,0
BkF	10,0	29,3	10,0	13,8	12,6	40,5	33,2	10,0
BaP	10,0	46,7	10,0	22,6	21,4	61,5	58,8	10,0
DbA	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
BPe	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
InP	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
$\Sigma$ PAH	450	673	456	547	484	775	943	461



**Tabela 47 - Concentração de PAHs em amostras de sedimento (2006), considerando os valores de LQ para soma de PAHs**

PAH	Concentração ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ – massa seca)							
	S01-06	S02-06	S03-06	S04-06	S05-06	S06-06	S07-06	S08-06
Nft	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
2mN	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Ace	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Fle	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Fen	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	48,0	20,9	20,0
Ant	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	32,4	20,0	20,0
Fla	25,9	41,2	40,7	32,2	28,9	39,7	50,9	20,0
Pir	41,2	81,2	49,3	47,4	43,6	107	117	20,0
BaA	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	21,1	24,6	20,0
Cri	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	50,9	34,3	20,0
BbF	21,3	29,6	20,8	25,1	20,0	41,3	35,1	20,0
BkF	12,0	18,5	13,7	11,3	10,0	26,2	22,0	10,0
BaP	21,2	34,0	24,5	19,4	16,8	61,5	43,5	10,0
DbA	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
BPe	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
InP	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
$\Sigma$ PAHs	492	575	519	505	489	718	658	450

**Figura 29 – PAHs totais em amostras de sedimento (2004 e 2006)**



Considerando o maior valor encontrado para os PAHs totais (943  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), pode-se observar que este ainda está abaixo dos limites estabelecidos por

estudos/entidades nacionais e internacionais (de 1000 a 3000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) para proteção da vida aquática (BUCHMAN, 2008; JOHNSON et. al., 2002; MacDonald, 1994; BRASIL, 2004).

A incerteza de medição calculada para o método de determinação de PAHs em amostra de sedimento variou de 47,8 a 63,6% dependendo do composto, com uma média de 50% (Tabela 31). Considerando a incerteza de medição do ensaio o valor médio da somatória dos PAHs analisados nas amostras de sedimento foi de 862  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (e desvio padrão de 213  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). A partir desses resultados pode-se afirmar, com alguma segurança, que os valores de somatória de PAHs das amostras de sedimento coletadas na região do Canal de Bertioga (Largo do Candinho) são, na sua grande maioria, inferiores a 1.000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , não superando 1.600  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

#### **4.2.3 Determinação de PAHs em amostras de ostras**

Não foi observada a presença de PAHs nas amostras de ostra, nas condições de análise descritas no item 3.3, conforme Tabela 54 (Apêndice A), nas duas campanhas de amostragens realizadas.

Organismos aquáticos podem acumular PAHs a partir da água, sedimentos e da alimentação (WHO, 1998). Devido à tendência dos PAHs em acumular no sedimento, organismos bentônicos podem estar continuamente expostos aos contaminantes, especialmente em áreas recebendo grande carga de poluentes. Os PAHs adsorvidos em sedimentos, entretanto, apresentam pouca biodisponibilidade para organismos marinhos, o que reduz muito o seu potencial tóxico (KENNISH, 1997).

A concentração média de PAHs encontrados em organismos aquáticos em diversas localidades no mundo varia de 1 a 100 µg/kg (WHO, 1998).

No estudo realizado pela CETESB (2001) na região da Baixada Santista, observou-se que a concentração de PAHs em diferentes organismos (caranguejos, siris, ostras e diferentes espécies de peixes) é variável, tendo sido relatados valores de 0,7 µg/kg de pireno a 1116 µg/kg para o naftaleno. No mesmo estudo foi observado concentração de benzo(a)pireno em ostras acima dos limites estabelecidos para consumo humano (CETESB, 2001).

Muitos estudos indicam que organismos expostos a PAHs por curto período de tempo (exposição aguda) são capazes de eliminar completamente a carga acumulada quando expostos novamente a ambientes limpos. Por outro lado, espécies cronicamente expostas a estes compostos não são capazes de eliminar a carga acumulada pelo metabolismo ou pela difusão passiva. Este fato coloca em vantagem animais expostos a PAHs em eventos agudos (como derramamento de óleo) em relação aos organismos expostos cronicamente a ambientes contaminados. Desta forma, os PAHs provenientes da combustão podem ocorrer mais comumente em sedimentos e organismos devido à exposição crônica, enquanto que os hidrocarbonetos de petróleo em sedimento e tecidos podem estar associados com eventos agudos (MEADOR et al., 1995).

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que não há indícios que as concentrações de PAHs encontradas em amostras de sedimento possam ser concentradas em ostras da região do canal de Bertioga.

#### 4.2.4 Determinação de PAHs em amostras de água

Não foi detectada a presença de PAHs nas amostras de água, nas condições de análise descritas no item 3.3, conforme Tabela 51 (Apêndice A), nas duas campanhas de amostragem.

A concentração de PAHs é menor na coluna d'água em relação ao sedimento e à biota, em parte devido à baixa solubilidade dos PAHs na água. Matéria orgânica dissolvida ou coloidal (ex. ácidos húmicos e fúlvicos) presentes na água de rios, estuários e oceanos podem aumentar a solubilidade dos PAHs. Por outro lado, o aumento do número de anéis aromáticos na estrutura, resulta em uma solubilidade menor. Por exemplo, a solubilidade do naftaleno (2 anéis) é de aproximadamente 30ppm, enquanto para PAHs de cinco anéis, varia de 0,5 a 5ppb (KENNISH, 1997).

Uma vez na água, os PAHs se aderem rapidamente ao material particulado e acabam atingindo o fundo dos rios, estuários e oceanos. A partição dos PAHs para o sedimento e partículas suspensas resulta em uma predominância (fator de 1000 ou mais) destes contaminantes nos sedimentos do mar em relação à coluna d'água. A degradação de PAHs dissolvidos na coluna d'água pode ocorrer rapidamente por fotoxidação, que pode ser acelerada com o aumento da temperatura, oxigênio dissolvido e incidência de radiação solar. A oxidação fotoquímica de PAHs diminui no sedimento, mais acentuadamente em sedimentos anóxicos (KENNISH, 1997).

A concentração total de PAHs em águas de rios de regiões com altos níveis de contaminação, provenientes de atividades industriais, varia de 1 a 5 µg/L. Em rios não poluídos e em águas marinhas, os níveis encontrados são menores que 0,1 µg/L (KENNISH, 1997). A Tabela 48 apresenta as concentrações de PAHs encontrados em águas de diversas localidades no mundo. Conforme dados da Tabela 40, não há indicação da contaminação da coluna d'água em regiões da Baixada Santista e no Canal de Bertioga. A baixa solubilidade dos PAHs em água e a eventual fotodegradação destes compostos na coluna d'água, podem ter contribuído para a não detecção destes compostos.

As águas do Canal de Bertioga são consideradas salobras. O teor de salinidade variou de 21,3 a 25,2‰ nas duas campanhas de amostragem. Para avaliação da qualidade das águas, o Conselho Nacional do Meio Ambiente estabelece na Resolução Conama nº357 de 2005, disposição para classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento (Tabela 72, Apêndice B). Nesta mesma resolução não há indicação de padrões para PAHs em águas salobras (classe 1). Para águas salobras (Classe 1) onde haja pesca ou cultivo intensivo de organismos para fins de consumo intensivo, a resolução estabelece padrões para classificação para alguns PAHs estudados e os limites estabelecidos para BaA, BaP, BbF, BkF, Cri, DbA, InP é de 0,018 µg/L para cada um dos analitos. Porém não seria aplicável para o caso das amostras coletadas e analisadas neste estudo.

**Tabela 48 – Concentração (ng/L) de PAHs em águas superficiais de diversas localidades no mundo**

PAH	Alemanha (1)	Alemanha (2)	Austrália (3)	Inglaterra (4)	China (5)	Noruega (6)	Brasil (7)	Brasil (8)
Nft	-	0,4-9,2	-	-	-	50-2090	*	<30,0
2mN	-	-	-	-	-	-	-	<30,0
Ace	-	0,08-1,1	-	-	-	14-1232	*	<20,0
Aci	-	0,02-1,7	-	-	-	12-1024	*	-
Fle	1,9-5,2	0,33-3,2	-	-	-	25-1995	*	<20,0
Fen	2,4-2,7	0,24-5,8	<1-3	-	8,0-93	101-5656	*	<20,0
Ant	-	0,01-1,5	<1-25	-	0,8-9,5	18-932	*	<20,0
Fla	1,4-2,6	0,40-14	-	20-360	10-25	285-3269	*	<20,0
Pir	0,82-1,7	0,12-15	<1-53	50-260	8,8-25	485-3099	*	<20,0
BaA	-	0,04-6,8	-	-	ND-9,6	-	*	<20,0
Cri	-	-	-	-	-	-	*	<20,0
BbF	-	0,04-12	-	-	-	70-678	*	<20,0
BkF	-	0,02-7,7	-	80-140	-	-	*	<10,0
BaP	-	0,03-8,8	-	130-150	-	19-311	*	<10,0
DbA	-	-	-	-	-	-	*	<30,0
BPe	-	0,02-3,8	<0,3-16	30-160	-	33-636	*	<80,0
InP	-	0,01-3,5	-	50-210	-	17-299	*	<80,0

Fonte: adaptado de WHO, 1998; CETESB, 2001 ND = Não detectado

Alemanha (1): águas costeiras (1982)

Alemanha (2): água do mar (1990)

Austrália (3): águas costeiras (1983)

Inglaterra (4): vários rios (1976)

China (5): água de rio (1981)

Noruega (6): água de rio (1979)

Brasil (7) Baixada Santista: Baía do Cubatão, Estuário de Santos, Estuário de São Vicente, Baía de Santos (CETESB, 2001). \* todos os valores foram inferiores aos limites de detecção que variaram de 0,1 a 1,0 µg/L para diferentes PAHs.

Brasil (8): Resultados obtidos no presente estudo

#### 4.2.5 Determinação de PCBs em amostras de sedimento

Não foi observada presença de PCBs nas amostras de sedimento, nas condições de análise descritas no item 3.3, conforme Tabelas 56 e 57 (Apêndice A), nas duas campanhas de amostragens realizadas.

No presente trabalho a determinação de PCBs foi efetuado utilizando-se os sete congêneres (28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180) como padrão de quantificação, conforme discutido no item 1.6.1.2 e, devido a limitações analíticas não foram analisados os 12 PCBs com TEF.

Devido a não detecção dos sete congêneres escolhidos em todas as amostras estudadas (Tabelas 56 e 57), outros congêneres com disponibilidade de padrão foram analisados (1, 5, 18, 31, 44, 66, 87, 110, 141, 151, 170, 183, 187, 206). Estes congêneres também não foram detectados em nenhuma das amostras analisadas (Tabelas 56 e 57).

Dados experimentais e de monitoramento mostram que a concentração de PCBs no sedimento e materiais suspensos são maiores que aqueles associados à coluna d'água. A forte adsorção em sedimentos, especialmente em casos de PCBs altamente clorados, diminui a taxa de volatilização. Os congêneres com poucos cloros na estrutura adsorvem menos fortemente que os congêneres mais clorados, que pode ser explicado pelo coeficiente de partição octanol-água (WHO, 1993). Sedimentos suspensos e de fundo funcionam como um escoadouro de PCBs e outros poluentes orgânicos hidrofóbicos. A capacidade de sorção do sedimento marinho e estuarino aos PCBs cresce com o aumento da matéria orgânica. A concentração da matéria orgânica é de fundamental importância na associação PCB-sedimento (KENNISH, 1992).

As concentrações de PCBs nos sedimentos variam amplamente. Podem apresentar concentrações extremamente baixas em áreas marinhas não contaminadas a extremamente elevadas em áreas estuarinas e sistemas costeiros altamente poluídos. Sedimentos marinhos não contaminados por fontes antrópicas

de PCBs contém concentrações menores que 25µg/kg de peso seco. Em sistemas altamente contaminados, as concentrações de PCBs são maiores que 1000µg/kg de peso seco (ex. rio Hudson, baía de Escambia na Tabela 49) (KENNISH, 1992).

No estudo realizado em 1999 na região da Baixada Santista (CETESB, 2001), observou-se presença de PCBs totais na faixa de concentração de não detectado (ND) a 12,85 µg/kg na região do Estuário de Santos, de ND a 6,29 µg/kg na região do Estuário de São Vicente, de ND a 175 µg/kg na região da Baía de Santos, e de 0,28 a 28,4 µg/kg na Bacia do Cubatão. Neste mesmo estudo, amostras de sedimento coletadas no Canal de Bertioga (Largo do Candinho) apresentaram concentração de PCBs totais de 0,02 µg/kg e no estudo anterior realizado em 1997 não foram detectados PCBs no Canal de Bertioga. Como o estudo não indica o valor do limite de detecção, é difícil comparar os dados de não detecção a valores baixos encontrados.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2004) na sua resolução nº 344 de 2004 (Tabela 70 – Apêndice B), estabelece valores de PCBs para classificação do material a ser dragado. Porém o valor indicado na resolução não deixa claro que se refere a PCB total. Pela avaliação da referência indicada na resolução, conclui-se que se trata de PCB total, não sendo possível comparar os dados deste trabalho (soma de 7 congêneres) com a legislação. Conforme discutido no item 1.6.2, existe uma necessidade de adequação da legislação, estabelecendo claramente os padrões de quantificação para os PCBs.



**Tabela 49 – Faixa de concentração de PCBs (ng/g – peso seco) encontradas em sedimentos de áreas relativamente não contaminadas a altamente contaminadas**

<b>Local</b>	<b>Concentração</b>	<b>Referência</b>
Mar Mediterrâneo	0,8 – 9	KENNISH, 1992
Golfo do México	0,2 – 35	“
Baía Chesapeake	4 – 400	“
Lago Superior	5 – 390	“
Estuário Tiber	28 – 770	“
Estuário Rhine Mouse	50 – 1000	“
New York Bight	0,5 – 2200	“
Península Palos verdes	30 – 7900	“
Rio Hudson	traços – 6700	“
Baía de Escambia	190 – 61000	“
Rice Creek – Lago Ontario <sup>d</sup>	8,2 – 78,8 <sup>c</sup> (0-44cm)	CHIARENZELLI et al., 2001
E. Santos e São Vicente <sup>c</sup>	<0,05 – 254	BÍCEGO et al., 2006
E. Santos e São Vicente	<0,1 – 4,0	CESAR et. al., 2007
Baixada Santista <sup>b</sup>	ND – 175	CETESB, 2001
Resultados deste estudo <sup>a</sup>	<2,5 (cada congêneres) <sup>a</sup> <2,50 a <250 <sup>a</sup>	

ND: não detectado

a: congêneres 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 (LQ <2,50) e também os congêneres: 1, 5, 18, 31, 44, 66, 87, 110, 141, 151, 170, 183, 187, 206 (LQ <2,5 a <250)

b: soma PCB 28, 52, 77, 101, 105, 118, 126, 138, 153, 156, 169, 180.

c: soma dos congêneres: 8, 18, 28, 29, 44, 49, 50, 52, 66, 87, 101, 105, 110, 118, 128, 138, 149, 151, 153, 157, 160, 170, 173, 180, 187, 194, 195, 201, 206.

d: soma de congêneres (sem indicação da composição de congêneres), amostras coletadas em diferentes profundidades (0-44cm)

A soma dos 7 congêneres de PCBs sugeridos no item 1.6.2, corresponderia a 20,8% do PCB total, considerando as principais misturas técnicas comerciais utilizadas. Para avaliar estes dados na prática, seria recomendável efetuar este estudo com os dados obtidos, porém por se tratar de uma região sem fontes antrópicas próximas e não apresentar valores de PCBs, não é o local mais adequado para efetuar este estudo de comparação. Não foi encontrada na literatura científica, informações da possibilidade de comparação de resultados de PCBs utilizando diferentes congêneres de PCBs e/ou PCBs totais.

Esta correlação (20,8%) proposta no item 1.6.2 e as informações disponíveis na Tabela 13, possibilita comparar os dados atuais de análise de PCBs obtidos em diversos estudos com dados no passado quando os resultados de PCBs eram

expressos como PCBs totais quantificados como mistura técnica, ou para avaliar diversos estudos utilizando diferentes congêneres como os dados da Tabela 49, onde pode ser observada claramente a dificuldade de comparação.

No presente estudo não foi detectada a presença de PCBs nas amostras de sedimento. Como não foram detectados os congêneres de PCBs, sugere-se o uso do limite de quantificação (Tabelas 37, 56 e 57) como referência para a região da Baixada Santista. Para determinação de PCBs em amostras ambientais, sugere-se o uso de no mínimo a análise dos sete congêneres de PCBs (28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180) classificados como os mais abundantes que apresentam melhor resolução cromatográfica e também a análise dos 12 congêneres que apresentam fator de equivalência toxicológica (TEF), quando possível (Tabela 10).

#### **4.2.6 Determinação de PCBs em amostras de ostra**

Não foi observada a presença de PCBs em amostras de ostra, nas condições de análise descritas no item 3.3, conforme Tabela 58 (Apêndice A), nas duas campanhas de amostragens realizadas.

Vários fatores determinam o grau de bioacumulação em tecidos adiposos: a duração e nível de exposição, a estrutura química do composto e a posição do cloro na estrutura do bifenilo. Em geral, congêneres altamente clorados são acumulados mais facilmente e verifica-se a predominância destes em predadores de níveis tróficos mais elevados. Fatores de bioconcentração determinados experimentalmente para vários PCBs em espécies aquáticas (peixe, camarão, ostra) variam de 200 a 70.000 ou mais (WHO, 1993).

O conteúdo de gordura no organismo é especialmente importante no monitoramento de PCBs no sistema aquático. Organismos bivalves tem sido utilizados como organismos de escolha em muitos projetos de monitoramento de PCBs. O maior valor de concentração de PCBs registrado num estudo realizado na baía de Chesapeake, EUA, foi de 2,8ppm (peso úmido) (KENNISH, 1992).

No estudo realizado em 1999 na região da Baixada Santista (CETESB, 2001), observou-se presença de PCBs em diferentes organismos (caranguejos, mexilhões, siris, ostras e diferentes espécies de peixes), sendo que os resultados variaram de não detectado a 45,05 ug/kg.

No presente estudo, não foi detectado a presença de PCBs em tecidos de ostras ou estão presentes em concentrações abaixo do limite de detecção do método analítico empregado.

#### **4.2.7 Determinação de PCBs em amostras de água**

Não foi observada a presença de PCBs nas amostras de água, nas condições de análise descritas no item 3.3, conforme Tabela 55 (Apêndice A), nas duas campanhas de amostragens realizadas.

Devido a sua alta persistência e propriedades físico-químicas, os PCBs estão presentes no meio ambiente por toda a parte do planeta (WHO, 1993; UNEP, 2001). Na atmosfera, os PCBs existem principalmente na fase de vapor e a tendência de se adsorver em material particulado aumenta com o grau de cloração (WHO, 1993). Águas superficiais podem ser contaminadas com PCBs pela deposição atmosférica e pela emissão direta de fontes pontuais. Devido a adsorção

dos PCBs nas partículas suspensas, as concentrações de PCBs em águas altamente contaminadas podem ser várias vezes maiores que a sua solubilidade na mesma. A solubilidade dos PCBs em água decresce com o aumento do número de átomos de cloro na molécula e varia entre 0,01 a 0,0001 µg/L a 25°C (ALMEIDA, 2007). A Tabela 50 apresenta as concentrações de PCBs encontradas em diferentes tipos de água no mundo.

No estudo realizado em 1999 na região da Baixada Santista (CETESB, 2001), não foi observada a presença de PCBs em amostras de água (Tabela 50).

**Tabela 50 – Concentrações de PCBs em águas de diferentes países**

<b>País</b>	<b>Local e/ou tipo de água</b>	<b>Concentrações de PCBs</b>
Alemanha	Vários rios	5-103 ng/L
Holanda	Rio Rhine(1976/1977)	100-500 ng/L
Suécia	Entrada do sistema de tratamento	0,5 ng/L
EUA	Água de torneira (saída do tratamento)	0,33 ng/L
	Vários rios	0,1-0,3 ng/L
	Áreas costeiras poluídas	100 – 450 ng/L
	Lago Michigan	
	Sistema de abastecimento e distribuição do reservatório <i>Fort Eduards</i> em Nova York	< 12 – 160 ng/L
	Rio Rudson reservatório Fort Eduards	Acima de 530 ng/L
Brasil	Baixada Santista <sup>a</sup>	ND
Brasil	Canal de Bertioga <sup>b</sup>	< 10 ng/L (cada congêner)

Fonte: adaptado de WHO, 1993; CETESB, 2001

ND = não detectado

a: Baixada Santista: Bacia do Cubatão, Estuário de Santos, Estuário de São Vicente, Baía de Santos (CETESB, 2001)

b: Resultados obtidos neste trabalho: Bertioga 2004/2006 \* o LQ para cada congêner é de 0,01 µg/kg e para a soma de 7 PCBs analisados é de 0,07 µg/kg,

O Conselho Nacional do Meio Ambiente estabelece na Resolução Conama nº357 de 2005, disposição para classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento (Tabela 72, Apêndice B). Nesta mesma resolução o padrão de PCBs em águas salobras (classe 1) é de 0,03 µg/L para PCBs totais.

Os dados obtidos no presente estudo permitem concluir que os resultados de PCBs é inferior a 0,01 µg/L para cada um dos 7 congêneres indicados para análise.

#### 4.2.8 Determinação de Pesticidas Organoclorados (OCPs)

Não foi detectada a presença de OCPs nas amostras de água e ostras nas condições de análise descritas no item 3.3, conforme Tabelas 59 e 62 (Apêndice A), nas amostragens de 2004 e 2006. Não foi detectada a presença de OCPs em amostras de sedimentos, com exceção do HCB (2,34 µg/kg) em um ponto de amostragem e o DDE (5,30 µg/kg) em outro ponto de amostragem, ambos na campanha de 2006 (Tabelas 60 e 61).

O limite estabelecido para o DDE na resolução CONAMA nº 344 (BRASIL, 2004) é de 2,07 µg/kg (nível 1) e de 374 µg/kg (nível 2), conforme Tabela 70 (Apêndice B). O nível 1 corresponde ao valor abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica. O nível 2 corresponde ao nível provável efeito adverso à comunidade biológica. Os valores da resolução CONAMA nº 344 são os mesmos utilizados pelo Canadá (CCME, 1999). Nos EUA, a Agência de Proteção Ambiental (EPA), da região 5, estabelece o valor de 3,16 µg/kg para DDE em sedimento para proteção ecológica (US EPA, 2003). O valor encontrado em um dos pontos amostrados excede o valor do nível 1 da resolução CONAMA 344/04 porém está bem abaixo do nível 2.

Estudos realizados no período de 1974 a 1975 (TOMMASI, 1985) indicam ocorrências frequentes de DDT na água (ND a 0,15 µg/L) e no sedimento (ND a 301 µg/kg) na região do Estuário de Santos e São Vicente. Estudos realizados no período de 1975 a 1976 (CETESB, 1978) indicam presença de DDE em amostras de água em alguns pontos amostrados, sendo observados traços de DDE e ocorrências

isoladas de DDD em amostras de sedimento na mesma região. No estudo realizado em 1989 (CETESB, 1990) na região da bacia do rio Cubatão, não foram detectados DDT, DDE e DDD em amostras de água, sendo detectado em apenas dois pontos de amostragem de sedimento (283 e 6,56  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de DDT). No mesmo estudo, foram detectadas DDE e DDD em 2,3% das amostras de musculatura e 1,2% das vísceras analisadas, em concentrações abaixo do permitido para consumo humano. No estudo realizado em 1999 (CETESB, 2001), indicam ausência de DDT, DDE e DDD nas amostras de água, sedimento e organismos da região da Baixada Santista.

É possível que ainda possa existir resíduos de DDE na região da Baixada Santista, como produto de degradação do DDT. Segundo KENNISH (1997) o DDE é extremamente importante em sistemas estuarinos e marinhos, visto que representa maior parte do DDT total nestes ambientes e 80% do DDT total presente em organismos marinhos.

O HCB não consta na lista do CONAMA nº 344 (BRASIL, 2004). A resolução SMA 39 estabelece valor de referência de 0,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  para este composto (Tabela 71) para disposição de material dragado em solo.

Na região da Baixada Santista, o estudo realizado em 1999 (CETESB, 2001) mostra tendência de redução dos níveis de contaminação nos compartimentos água, sedimento e biota, ao longo dos últimos dez anos. Em 1989, o maior valor encontrado em amostras de sedimento na Bacia do Cubatão era de 1.240  $\mu\text{g}/\text{kg}$  e em 1999 o maior valor encontrado na mesma região foi de 280  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Porém o estudo indica preocupações em relação às grandes quantidades de resíduos de compostos organoclorados estocados provisoriamente nas áreas contaminadas e o

nível desses poluentes nas águas subterrâneas consituírem um risco para a saúde pública e ao meio ambiente.

Os resultados obtidos neste estudo indicam a presença isolada de DDE e HCB em apenas um ponto amostrado. O transporte atmosférico e deposição na região do Canal de Bertioga ou contaminação devido a presença de depósitos antigos, poderiam explicar a presença destes compostos na região.

Os limites de quantificação obtidos para a matriz sedimento, para as determinações de OCPs, são superiores aos valores indicados na resolução 344/04 do CONAMA para classificação de material a ser dragado. Os valores de limites de quantificação obtidos são elevados em função da complexidade da matriz, e mesmo com uso de procedimentos de limpeza do extrato, não foi possível melhorias significativas. Para atendimento da legislação vigente, existe a necessidade de melhorias no método analítico para determinação destes compostos.

Para os OCPs não detectados, sugere-se o valor do limite de quantificação (Tabelas 38, 60 e 61) como valor de referência para outras regiões da Baixada Santista. Para o composto toxafeno que apesar de ser considerado como um POP (UNEP, 2001), não apresenta registros de uso na região da América Latina e/ou registros de detecção no Brasil (UNEP, 2002), portanto não há necessidade de ser incluído como composto de interesse para avaliação da região da Baixada Santista.



#### **4.2.9 Determinação de compostos orgânicos voláteis (VOCs) e compostos fenólicos**

Não foi observada presença de VOCs e fenóis em amostras de sedimento e de VOCs em amostras de água, nas condições de análise descritas no item 3.3, conforme Tabelas 63, 64, 65, 66 e 67 (Apêndice A). Com base nos dados obtidos, conclui-se que não há evidências de fontes potenciais de poluição próximas para estes compostos e/ou fontes naturais de contaminação para os compostos fenólicos.

## 5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os dados obtidos neste estudo indicam que o Canal de Bertioga (próximo ao Largo do Candinho) pode ser considerado como candidato a ambiente de referência para qualidade de sedimento, por apresentar baixos teores de contaminantes orgânicos, granulometria semelhante às áreas deposicionais de interesse e localização afastada de fontes pontuais de poluição. O sedimento da região, com base nos oito pontos de amostragem, pode ser considerado homogêneo, a exceção da amostra do ponto 1, campanha de 2004. As características do sedimento desta região em termos de granulometria, com um valor médio da fração silte-argila de 94,8 % (desvio padrão de 4,1%) e teor médio de carbono orgânico total de 7% (desvio padrão de 2%) (para n=15), são semelhantes a regiões contaminadas da Baixada Santista.

Os PAHs, PCBs e OCPs foram os compostos de interesse para o levantamento da qualidade do sedimento de referência na região estudada. Os valores de concentração dos contaminantes avaliados, embora sejam provavelmente resultantes de contribuição antrópica, foram inferiores aos valores registrados por estudos prévios realizados em região contaminada da Baixada Santista.

As concentrações de PAHs totais ( $\leq 943 \mu\text{g}/\text{kg}$ , considerando os valores de LQ como margem de segurança) encontradas nas amostras de sedimento, foram inferiores aos limites recomendados por entidades e/ou estudos internacionais para a proteção da vida aquática (1.000 a 3.000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Considerando a incerteza de medição do ensaio ( $\leq 63,6\%$ ) o valor médio da somatória dos PAHs analisados nas amostras de sedimento foi de 862  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (e desvio padrão de 213  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), com

resultados, na sua grande maioria, inferiores a 1000 µg/kg, podendo-se afirmar, com alguma segurança, que o valor de PAHs totais nos sedimentos da região não superou 1.600 µg/kg.

Os compostos de OCPs exceto DDE (5,30 µg/kg) e HCB (2,34 µg/kg) e os congêneres 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180 de PCBs não foram detectados. Os congêneres de PCBs 1, 5, 18, 31, 44, 66, 87, 110, 141, 151, 170, 183, 187, 206 também não foram detectados.

Não foi detectada a presença de PAHs, PCBs e OCPs em amostras de água e ostras coletadas na região estudada, nas condições de análise estabelecidas.

Não houve evidências de possíveis fontes de emissão próximas à região estudada para compostos fenólicos e VOCs. Não foi detectada a presença destes compostos em amostras de sedimento e de VOCs em amostras de água.

Do ponto de vista metodológico, os resultados da determinação de TOC evidenciaram que os métodos testados (Combustão e oxidação com dicromato/titulação) foram equivalentes para as amostras de sedimento do Canal de Bertioaga, porém para o material de referência certificado apresentou uma tendência para resultados menores utilizando o método titulométrico. Seria recomendável a análise de amostras de locais contaminados para se concluir a avaliação dos dois métodos.

Com relação aos compostos analisados pode-se concluir que, apesar do toxafeno, um OCP, ser considerado um POP da lista da Convenção de Estocolmo, não há registro de sua utilização na América do Sul e não tem sido encontrado no Brasil, nem foi detectado neste trabalho, portanto não necessita ser incluído como composto para avaliação da região da Baixada Santista. Para os compostos não

detectados, sugere-se o uso do limite de quantificação como referência para outras regiões da Baixada Santista.

Para determinação de PCBs em amostras ambientais, recomenda-se no mínimo a determinação dos congêneres 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180. A escolha destes congêneres foi baseada na abundância, no efeito toxicológico, no histórico de uso das misturas técnicas comerciais de PCBs utilizadas no passado e na facilidade analítica. Recomenda-se também a determinação dos congêneres 77, 81, 126, 169, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189 de PCBs que apresentam maior fator de equivalência toxicológica, quando possível.

Finalizando, espera-se que os resultados obtidos neste estudo possam fornecer subsídios para futuramente estabelecer uma área de referência para qualidade de sedimentos na região da Baixada Santista, ou ainda serem utilizados em conjunto com as avaliações de contaminantes inorgânicos, testes ecotoxicológicos e indicadores biológicos, como ferramenta para avaliação da qualidade de sedimento e/ou para a classificação de material a ser dragado na região da Baixada Santista. Estes dados também poderão ser utilizados como subsídios para a revisão da legislação vigente para a classificação de material a ser dragado.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAURRE, M.G.B; CARDOSO Jr., H.G.; TRAVASSOS, M.P.; TORRONTÉGUY, M. Gestão ambiental das dragagens no Estado do Espírito Santo (ES). In: BOLDRINI, E.B.; SOARES, C.R.; De PAULA, E.V. **Dragagens Portuárias no Brasil: Licenciamento e Monitoramento Ambiental**. Antonina: Governo do Paraná/SEMA/ADEMADAN/INIBEM, 2007. Capítulo 2, p.88-98.

ABESSA, D.M.S. **Avaliação da Qualidade de sedimentos do sistema estuarino de Santos, SP, Brasil**. 2002. 290f. Tese de doutorado – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

[ABNT] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT/NBR 8371: Ascarel para transformadores e capacitores – características e riscos**. 2ª Ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2005. 14p.

ALMEIDA, F. V., CENTENO, A. J., BISINOTI, M. C., JARDIM, W.F. Substâncias Tóxicas Persistentes no Brasil. **Quím. Nova**, v.30(8), p.1976-1985, 2007.

ANDREWS, P.; VETTER, W. A Systematic nomenclature system for toxaphene congeners. I: chlorinated bornanes. **Chemosphere**, v.31(8), p.3879-3886, 1995.

APHA, AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20ªed. Washington DC: APHA/AWWA/WEF, 1998.

ARNALOT, E.C. **Avaliação das concentrações de hidrocarbonetos de petróleo no Canal de São Sebastião, SP: Influência no lançamento de um efluente petroquímico**. 2002. 100f. Dissertação de mestrado – Instituto oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

ASIA, L.; MAZOUZ, S.; GUILIANO, M.; DOUMENQ, P.; MILLE, G. Occurrence and distribution of hydrocarbons in surface sediments from Marseille Bay (France). **Baseline/Marine Pollution Bulletin**, v.58, p. 443 – 451, 2009.

[ATSDR] – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for Aldrin/Dieldrin**. Atlanta: US Department of Health and Human Service, 2002. 354p. Disponível em:< [www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp1.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp1.pdf) >. Acesso em: jan. 2010.

[ATSDR] – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for Chlordane**. Atlanta: US Department of Health and Human Service, 1994. 262p. Disponível em:< [www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp31.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp31.pdf) >. Acesso em: jan. 2010.

[ATSDR] – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for DDT, DDE e DDD**. Atlanta: US Department of Health and Human Service, 2002. 497p. Disponível em:< [www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp35.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp35.pdf) >. Acesso em: jan. 2010.

[ATSDR] – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for Endosulfan**. Atlanta: US Department of Health and Human Service, 2000. 284p. Disponível em:< [www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp41.pdf) >. Acesso em: jan. 2010.

[ATSDR] – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for Endrin**. Atlanta: US Department of Health and Human Service, 1996. 209p. Disponível em:< [www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp89.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp89.pdf) >. Acesso em: jan. 2010.

[ATSDR] – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for Heptachlor and Heptachlor epoxide**. Atlanta: US Department of Health and Human Service, 2007. 203p. Disponível em:< [www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp12.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp12.pdf) >. Acesso em: jan. 2010.

[ATSDR] – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for Hexachlorobenzene**. Atlanta: US Department of Health and Human Service, 2002. 403p. Disponível em:< [www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp90.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp90.pdf) >. Acesso em: jan. 2010.

[ATSDR] – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for Mirex and Chlordecone**. Atlanta: US Department of Health and Human Service, 1995. 362p. Disponível em:< [www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp66.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp66.pdf) >. Acesso em: jan. 2010.

[ATSDR] – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs)**. Atlanta: US Department of Health and Human Service, 2000. 948p. Disponível em:< [www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp17.html](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp17.html) >. Acesso em: set. 2008.

[ATSDR] – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for toxaphene**. Atlanta: US Department of Health and Human Service, 1996. 252p. Disponível em:< [www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp94.pdf](http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp94.pdf) >. Acesso em: jan. 2010.

BAIRD, C. Química Ambiental. Tradução Maria Angeles L. Recio; Luiz Carlos M. Carrera. 2ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622p.

BALLSCHMITTER, K.; ZELL, M. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. **Fresenius Z. Anal. Chem.**, Berlim, v.302, p.20-31, 1980.

BIANCHI, A.L.; VARNEY, M.S. Volatile Organic Compounds in the surface waters of British Estuary. Part 1: Ocurrence, distribution and variation. **Wat. Res.**, v.32 (2), p.352-370, 1998a.

BIANCHI, A.L.; VARNEY, M.S. Volatile Organic Compounds in the surface waters of British Estuary. Part 2: Fate processes. **Wat. Res.**, v.32 (2), p.371-379, 1998b.

BÍCEGO, M.C.; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G.T.; MONTONE, R.C.; SILVA, D.A.M.; LOURENÇO, R.A.; MARTINS, C.C.; SASAKI, S.T.; PELLIZARI, V.H.; WEBER, R.R. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente estuary system, São Paulo, Brazil. **Mar. Pollut. Bull.**, v.52, p.1804 – 1816, 2006.

BIDONE, E.D.; SILVEIRA, R.P.; FIORI, C.S.; RODRIGUES, A.P.C.; PIRES, M.F.A.; CASTILHOS, Z.C. Custo Sócio-econômico de dragagens portuárias. In: BOLDRINI, E.B.; De PAULA, E.V. **Gestão Ambiental Portuária: Subsídios para o licenciamento das dragagens**. Curitiba: Ademadan, 2009. Capítulo 1, p.75-88.

BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML. **Guia para a expressão da incerteza da medição**. Tradução ABNT, INMETRO. 3ª Ed. Rio de Janeiro: ABNT, INMETRO, 2003. 120p.

BOER, J.; LAW, R.J. Developments in the use of chromatographic techniques in marine laboratories for the determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons. **J. Chromatography A**, 1000, p.223-251, 2003.

BOLOUETTE, C.; FORTI, M.C.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M.C.; LOTUFO, P. A. A wintertime study of PAHs in fine coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. **Atmospheric Environment**, v.39, p.3799-3811, 2005.

BORDO, A.A. Os eixos do desenvolvimento e a estruturação urbano-industrial do Estado de São Paulo, **Brasil. Scripta Nova: revista Electrónica de Geografia y Ciências Sociales**, Barcelona, v.9, 2005. Disponível em: <http://www.ub.es/geocrit/sn-194-79.htm>. Acesso em dez. 2009.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente – Resolução nº 20 de 18 de junho de 1986. Estabelece classificação das águas doces, salobras e salinas no território nacional. **Diário Oficial da União**, executivo, de 30.07.1986.



BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 344, de 25 de março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 07 de Maio de 2004.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente – Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispões sobre classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Diário Oficial da União**, executivo, de 18 de março de 2005.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispões sobre critérios e valores orientadores de qualidade de solo quanto à presença de substâncias químicas. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 de Dezembro de 2009.

BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Instrução Normativa nº 132, de 10 de novembro de 2006. Medidas restritivas quanto à continuidade de atividades que envolvam os produtos lindano e pentaclorofenol. **Diário Oficial da União**, DF, 13 de Novembro de 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Portaria MA nº329, de 02 de setembro de 1985. Proibir, em todo território nacional, a comercialização, o uso e a distribuição dos produtos agrotóxicos organoclorados, dentre outros. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 03 de Setembro de 1985.

BRASIL. Ministério da Agricultura – Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Portaria SNDA nº95, de 21 de novembro de 1995. Autorizar a comercialização e o uso dos produtos que contenham os princípios ativos Endosulfan e Dicofol. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 22 de Novembro de 1995.

BRASIL. Ministério do Interior. Portaria interministerial MINTER/MIC/MME N.19, de 29.01.81. Proibir em todo território nacional, a implantação de processos que tenham

como finalidade principal a produção, uso e comercialização de PCBs. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 02 de Fevereiro de 1981.

BRASIL. Presidente da República. Decreto nº5.472, de 20 de junho de 2005. Promulga o texto da convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada naquela cidade, em 22 de maio de 2001. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 21 de Junho de 2005.

BRASIL. Senado Federal. Decreto Legislativo nº204 de 07 de maio de 2004. Aprova o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes, adotada naquela cidade, em 22 de maio de 2001. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 10 de Maio de 2004.

BUCHMAN, M.F. **NOAA Screening quick reference tables, NOAA OR&R report 08-1**. Seattle WA: NOAA, 2008. 34p. Disponível em <<http://response.restoration.noaa.gov/book-shelf/122-new-squirtz.pdf>> Acesso em: jan. 2010.

BURTON, G.A. **Sediment toxicity assessment**. Boca Raton: Lewis, 1992. 457p.

[CCME] Canadian Council of Ministers of the Environment. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: Protocol for the derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life**. Ottawa: Environment Canada, 1999. 35p. Disponível em <<http://documents.ccme.ca/>> Acesso em: jan. 2008.

CESAR, A.; PEREIRA C.D.C.; SANTOS, A.R.; ABESSA, D.M.S.; FERNÁNDEZ, N.; CHOUERI, R.B.; DeIVALLS, T.A. Ecotoxicological assessment of sediments from the Santos and São Vicente Estuarine System – **Brazil**. **J. Oceanogr.**, v.54(1), p.55-63, 2006.

CESAR, A.; CHOUERI, R.B.; RIBA, I.; MORALES-CASELLES, C.; PEREIRA, C.D.S.; SANTOS, A.R. ABESSA, D.M.S.; DeIVALLS, T.A. Comparative sediment

quality assessment in different littoral ecosystems from Spain (Gulf of Cadiz) and Brazil (Santos and São Vicente estuarine system). **Environment International**, v.33, p.429-435, 2007.

[CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Contaminantes na Bacia do Rio Cubatão e seus reflexos na biota aquática**. São Paulo: CETESB, 1990. 81p.

[CETESB] Companhia de tecnologia de Saneamento Ambiental. **Poluição das águas no estuário e baía de Santos**. São Paulo: CETESB, 1978. 71p. (Volume 1)

[CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Sistema Estuarino de Santos e São Vicente**. São Paulo: CETESB, 2001. 141p.

[CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Valores de referência de toxicidade para a saúde humana, 1: Aldrin, Dieldrin e Endrin**. São Paulo: CETESB, 2008. 98p.

CHESTER, R. **Marine Geochemistry**. 2<sup>a</sup> ed. Oxford: Blackwell Science, 2000. 506p.

CHIARENZELLI, J.R.; ALEXANDER, C.; SCRUDATO, R. PAGANO, J.; RAMIREZ, W. Polychlorinated biphenyls in nonaccumulating, century-old sediments: sources, signatures, and mechanism of introduction. **Environ. Sci. Technol.**, v.35, p.2903-2908, 2001.

CLEVERLY, D. **Memorandum: Response to Ecological Risk Assessment Forum Request for Information on the Benefits of PCB Congener-Specific Analyses**. Cincinnati: US EPA, 2005. 19p.

CROMPTON, T.R. **Determination of organic compounds in soils, sediments and sludges**. E&FN Spon: London, 2000. 490p.

DEN BESTEN, P.J.; DECKERE, E.; BABUT, M.P.; DEL VALLS, T.A.; ZAGO, C.; OEN, A.M.P.; HEISE, S. Biological effect based sediment quality in ecological risk assessment for European waters. **J. Soils & Sediments**, v.3(3), p. 144-162, 2003.

DePINTO, J. V.; LICK, W.; PAUL, J.F. **Transport and Transformation of Contaminants near Sediment-Water Interface**. Boca Raton: CRC Press, 1994. 351p.

DIEGUES, A.C. Conservação e desenvolvimento sustentado de ecossistemas litorâneos no Brasil. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSSITEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA, 1987, Cananéia. **Anais da Academia de Ciências do Estado de São Paulo**, São Paulo: ACIESP, 1987. p.196-243.

DIN – Deutsches Institut für Normung. **Water Quality – Gas Chromatographic determination of some selected chlorophenols in water – DIN EN 12673**. Berlin: DIN EN, 1999.

DiTORO, D.M.; ZARBA, C.S; HANSEN, D.J.; BERRY, W.J.; SWARTZ, R.C.; COWAN, C.E.; PAVLOU, S.P.; ALLEN, H.E.; THOMAS, N.A.; PAQUIN, P.R. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.10, p.1541-1583, 1991.

DURELL, G.S. **Concentrations of contaminants in Dorchester Bay and Boston Harbor sediments collected in the vicinity of CSO discharges and comparison to 1990 concentrations**. Boston: Massachusetts Water Resource Authority, 1995. 144p.

EKICI, P.; FRIESS, A.; PARLAR, H. Permissible levels of toxaphene residues in fish from German market based on in vivo and in vitro effects to tumor promotion. **Food Chemical Toxicology**, v46 (7), p. 2320-2325, 2008.

ENVIRONMENT CANADA AND MINISTÈRE DU DEVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT ET DES PARCS DU QUÉBEC. **Criteria for the assessment of sediment quality in Quebec and application frameworks: prevention, dredging and remediation.** Québec: Environment Canada/Québec, 2008. 39p.

FERNÍCOLA, N. A.G.G.; OLIVEIRA, S.S. **Poluentes Orgânicos Persistentes - POPs.** Série Cadernos de Referência Ambiental. V13. Salvador: CRA, 2002. 500p.

GAUDETTE, H.E.; FLIGHT, W.R. An Inexpensive Titration Method for the Determination of Organic Carbon in Recent Sediments. **J. of sedimentary Petrology**, 44 (1), 249-253, 1974

GONÇALVES, J.E.; NOCKO, H.F.; GONÇALVES, R.C. Modelagem hidrodinâmica e de transporte de sedimento para estudos de assoreamento e de descarte de material dragado no complexo estuarino de Paranaguá. In: BOLDRINI, E.B.; SOARES, C.R.; De PAULA, E.D. **Dragagens Portuárias no Brasil: Licenciamento e Monitoramento Ambiental.** Antonina: Governo do Paraná/SEMA/ADEMADAN/INIBEM, 2007. Capítulo 3, p.181-191

HU, D.; HORNBUCKLE, K.C. Inadvertent polychlorinated biphenyls in commercial paint pigments. **Environ. Sci. Technol.**, v.44, p.2822-2827, 2010.

HUNT, J.W.; ANDERSON, B.S.; PHILLIPS, B.M. NEWMAN, J.; TJEERDEMA, R.S.; FAIREY, R.; PUCKETT, H.M.; STEPHENSON, M.; SMITH, R.W.; WILSON, C.J.; TABERSKI, K.M. Evaluation and use of sediment toxicity reference sites for statistical comparison in regional assessments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.20(6), p.1266-1275, 2001.

HUYBRECHTS, T.; DEWULF, J.; VAN LANGENHOVE, H. State-of-the-art of gas chromatography-based methods for analysis of antropogenic volatile compounds in estuarine waters, illustrated with the river Scheldt as an example. **Jornal of Chromatography A**, v.1000, p. 283-297, 2003.

[IGC] Instituto Geográfico e Cartográfico - **Mapas das regiões administrativas e metropolitanas do estado de São Paulo. Região Metropolitana da Baixada Santista.** 2003. Disponível em: [http://www.igc.sp.gov.br/mapras\\_bsantista.htm](http://www.igc.sp.gov.br/mapras_bsantista.htm). Acesso em: out. 2005.

[IPCS] International programme on chemical safety concise international assessment document-55 – **Polychlorinated biphenyls : Human health aspects.** Geneva: WHO, 2003. 58p.

[INMETRO] Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial. **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos - DOQ-CGCRE-008.** Revisão 01. Rio de Janeiro: INMETRO, 2003.

JOHNSON, L. L.; COLLIER, T.K.; STEIN, J. E. An analysis in support of sediment quality thresholds for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to protect estuarine fish. **Aquatic Conserv.: Mar. Freshw. Ecosyst.**, v.12, p.517-538, 2002.

KAPP, T.; KAMMANN, U.; VOBACH, M.; VETTER, W. Synthesis of low and high chlorinated toxaphene and comparison of their toxicity by zebrafish (*Danio Rerio*) embryo test. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.25 (11), p.2884-2889, 2006.

KAWATA, K.; TANABE, A.; SAITO, S.; SAKAI, M.; YASUHARA, A. Screening of volatile organic compounds in River sediment. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v.58, p.893-900, 1997.

KENNISH, M. J. **Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects.** CRC Press. Boca Raton. 494p. 1992.

KENNISH, M. J. **Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution.** Boca Raton: CRC Press, 1997. 524p.

LAMPARELLI, M.C.; QUINÁGLIA, G.A.; OLIVEIRA, E.; TOMINAGA, M.Y.; SANTOS, P.E.; RECH, C..M.; UMBUZEIRO, G.A.; SATO, M.I.Z.; BEVILACQUA, J.E. – Bertioga as a Possible Referente Region for Studies in the Baixada Santista for Carcinogenic

Metals, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Mutagenicity. In: VIII Congresso Brasileiro de Mutagênese, Carcinogênese e Teratogênese Ambiental; 2007 Outubro 28-31, Angra dos Reis - RJ, Brasil. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v.20, suplemento 2 – outubro de 2007. Resumo 1-3.

LI, K.; CHRISTENSEN, E.R.; VAN CAMP, R.P.; IMAMOGLU, I. PAHs in dated sediments of Ashtabula river, Ohio, USA. **Environ. Sci. Technol.**, v.35(14), p.2896-2902, 2001.

LIU, G.Q.; ZHANG, G.; LI, X.D.; LI, J.; PENG, X.Z.; QI, S.H. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from the Pearl River Estuary, South China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 51, p.912-921, 2005.

MacDONALD, D.D. **Approach to the assessment of sediment quality in Florida coastal Waters** - Development and Evaluation of sediment quality assessment guidelines. v.1. Tallahassee: FDEP/MacDonald Environmental Science Ltd., 1994. 140p.

MacDONALD, D.D.; SHAW, P. **A review of environmental quality criteria and guidelines for priority substances in the Fraser River basin**. British Columbia: MacDonald Environmental Sciences Limited/Environmental Canada, 1994. Disponível em: < [www.rem.sfu.ca/frap/9430.pdf](http://www.rem.sfu.ca/frap/9430.pdf) > . Acesso em out. 2008.

MARTINS, C.C. **Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimento do sistema estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho**. 2005. 215f. Tese de doutorado – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MATOS, M.A.C. **Resíduos de pesticidas organoclorados e bifenilos policlorados em sedimentos e algas de Santos e Cananéia, São Paulo, Brasil**. 2002. 201f. Tese de doutorado – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

MEADOR, J.P.; STEIN, J.E.; REICHERT, W.L.; VARANASI, U. Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Marine Organisms. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.143, p.79-165, 1995.

MEDEIROS, P.M.; BÍCEGO, M.C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP – Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v.49, p.761-769, 2004a.

MEDEIROS, P.M.; BÍCEGO, M.C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP – Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v.49, p.892-899, 2004b.

MICHELSEN, T. **Organic carbon normalization of sediment data**. Washington, DC: Washington State Department of Ecology, 1992. 15p. Disponível em: <[www.ecy.wa.gov/biblio/0509050.html](http://www.ecy.wa.gov/biblio/0509050.html)> . Acesso em: out. 2009.

MILLER, J.C.; MILLER, J.N. **Statistics for analytical chemistry**. 2<sup>nd</sup> ed. Chichester: Ellis Horwood, 1988. 227p.

MIRANDA, L.B.; CASTRO, B.M.; KJERFIVE, B. **Princípios de oceanografia física de estuários**. São Paulo: Edusp, 2002. 414p.

NETO, B.B.; SCARMINO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2<sup>a</sup> Ed. Campinas: Editora Unicamp, 2003. 401p.

OLIVEIRA, M.L.J.; TORRADO, P.V.; OTERO, X.L.; FERREIRA, J.R. Mercúrio total em solos de manguezais da Baixada Santista e ilha do Cardoso, Estado de São Paulo. **Quim. Nova**, 30(3): 519-524, 2007.

PAGE, D.S.; BOEHM, P.D.; DOUGLAS, G.S.; BENCE, A.E; BURNS, W.A.; MANKIEWICZ, P.J. The natural petroleum hydrocarbon background in subtidal



sediments of Prince William Sound, Alaska, USA. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.15 (8), p.1266-1281, 1996.

PENTEADO, J. C. P.; VAZ, M. V. – O legado das Bifenilas Policloradas (PCBs). **Quím. Nova**, v. 24(3): 390-398, 2001.

PERSAUD, D., JAAGUMASI, R. HAYTON, A. **Guidelines for the Protection and Management of Aquatic Sediment Quality in Ontario**. Ontario: Ministry of the Environment, 1993. 26 p.

PRASSE, J.; LEO W.; DELANEY, M. F.; ESPELMAN, P. RHODE, S. **Quality assurance Project plan for sediment chemistry analyses for harbor and outfall monitoring**. Boston: Massachusetts Water Resources Authority, 2008. 46p.

PRÓSPERI, V.A. **Comparação de métodos ecotoxicológicos na avaliação de sedimentos marinhos e estuarinos**. 2002. 119f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

QUINÁGLIA, G.A. **Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista**. 2006. 239f. Tese de doutorado – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

RITTER, L.; SOLOMON, K.R. FORGET, J. **Persistent organic pollutants: an assessment report on DDT, aldrin, dieldrin, endrin, chlordane, heptachlor, hexachlorobenzene, mirex, toxafene, polychlorinated biphenyls, dioxins and furans**. Genebra: IPCS, 1995. Disponível em <[www.chem.unep.ch/pops/ritter/en/ritteren.pdf](http://www.chem.unep.ch/pops/ritter/en/ritteren.pdf)> Acesso em nov. 2009

RODENBURG, L.A.; GUO, J.; DU, S.; CAVALLO, G.J. Evidence for unique and ubiquitous environmental source of 3,3'-dichlorobiphenyl (PCB11). **Environ. Sci. Technol.**, v.44, p.2816-2821, 2010.

ROOSE, P.; DEWULF, J.; BRINKMAN, U.A.T.; VAN LANGENHOVE, H. Measurement of volatile organic compounds in sediments of the Scheldt Estuary and the Southern North Sea. **Water Res.**, v.35 (6), p.1478-1488, 2001.

SANDER, L.C.; WISE, S.A. **NIST Special Publication 922: Polycyclic aromatic hydrocarbon structure index**. Washington, DC: NIST, 1997.105p.

SANTOS, P.E. **Biomarcadores genotóxicos no monitoramento de estuários com diferentes níveis de contaminação utilizando peixes coletados *in situ***. 2009. 147f. Tese de doutorado – Área de Toxicologia e Análises Toxicológicas, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SÃO PAULO – Governo do Estado, Secretaria de Economia e Planejamento – Região Metropolitana da Baixada Santista. São Paulo, Janeiro de 2007. Disponível em: <<http://www.ppa.sp.gov.br/perfis/PerfilRMBaixadaSantista.pdf>> . Acesso em out. 2008.

SÃO PAULO. Governo do Estado, Secretaria do Meio Ambiente. Resolução SMA N.39, de 21/07/2004. Estabelecer as diretrizes gerais à caracterização do material a ser dragado para o gerenciamento de sua disposição em solo. **Diário Oficial do Estado**, São Paulo, SP, 22 de Julho de 2004.

SCHUMACHER, B.A. **Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments**. Las Vegas: ERASC/US EPA, 2002. 22p. Disponível em <<http://www.epa.gov/nerlesd1/cmb/research/papers/bs116.pdf>>. Acesso em nov. 2009.

SCHWARTZ, T.R.; STALLING, D.L.; RICE, C.L. Are polychlorinated biphenyls residues adequately described by aroclor mixture equivalents? Isomer specific principal components analysis of such residues in fish and turtles. **Environ. Sci. Technol.**, v.21, p.72-76, 1987.

SIMPSON, S.L.; BATLEY, G.E.; CHARITON, A. A.; STAUBER, J. L.; KING, C.K.; CHAPMAN, J.C.; HYNE, R.V; GALE, S.A.; ROACH, A.C; MAHER, W.A. **Handbook for Sediment Quality Assessment**. Bangor: CSIRO, 2005. 126p.

SLOAN, C.A.; BROWN, D.W.; YLITALO, G.M.; BUZITIS, J.; HERMAN, D.P.; BURROWS, D.G.; YANAGIDA, G.; PEARCE, R.W.; BOLTON, J.L.; BOYER, R. H.; KRAHN, M.M. **Quality assurance plan for analyses of environmental samples for polycyclic aromatic compounds, persistent organic pollutants, fatty acids, stable isotope ratios, lipid classes, and metabolites of polycyclic aromatic compounds**. Washington: NOAA, 2006. 30p.

SOCLO, H.H.; GARRIGUES, P. EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) áreas. **Mar. Pollut. Bull.**, v.40(5), p.387-396, 2000.

SOUSA, E.C.P.M.; ABESSA, D.M.S.; RACHID, B.R.F. GASPARRO, M.R., ZARONI, L.P. Ecotoxicological assessment of sediments from the Port of Santos and the disposal sites of dredged material. **Braz. J. Oceanogr.**, v.55 (2), p.75-81, 2007.

TALLEY, J.W. GHOSH, U.; TUCKER, S.G.; FUREY, F.S.; LUTHY, R.G. Particle-scale understanding of the bioavailability of PAHs in sediment. **Environ. Sci. Technol.**, v.36, p.477-483, 2002.

TANIGUCHI, S. Pesticidas organoclorados e bifenilos policlorados em bivalves ao longo da costa brasileira. 1995. 65f. Dissertação (Mestrado) – Instituto oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

TAYLOR, J.K. **Quality assurance of chemical measurements**. Boca Raton: Lewis publishers, 1987. 328p.

TOMMASI, L. R. Resíduos de praguicidas em águas e sedimentos de fundo do Sistema Estuarino de Santos (SP). **Ciência e Cultura**, v.37(6), p.1001-1012, 1985.

TOMMASI, L.R. **Considerações ecológicas sobre o sistema estuarino de Santos (SP)**. 1979. 489fl. Tese (Livre-docência). Instituto oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1979.

[UNEP] UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAMME – CHEMICALS. **Guidance for a Global Monitoring Programme for Persistent Organic Pollutants**. 1ªed. Geneva: UNEP, 2004. 103p.

[UNEP] UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAMME – CHEMICALS. **Guidance on the Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants**. Geneva: UNEP, 2007. 139p.

[UNEP] UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAMME. **Eastern and Western South America Regional Report: Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances**. Geneva: UNEP Chemicals, 2002. 90p.

[UNEP] UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAMME – CHEMICALS. **Stockolm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs)**. Geneva: UNEP, 2001. 56p.

[UNEP] UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAMME – CHEMICALS. **Stockolm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) - The Nine New POPs: An introduction to the nine chemicals added to the Stockolm Convention by the Conference of the Parties at its fourth meeting**. Geneva: UNEP, 2009. 15p.

[US EPA] United States Environmental Protection Agency – EPA/600/R-02-013. **Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organism: PAH mixtures**. Washington DC: EPA, 2003. Disponível em [www.epa.gov/nheer/publications/files/PAHESB.pdf](http://www.epa.gov/nheer/publications/files/PAHESB.pdf). Acesso em: 03 nov. 2008.

[US EPA] United States Environmental Protection Agency – Region 5. **Ecological screening levels**. U.S. EPA, 2003. 13p. Disponível em <<http://www.epa.gov/region5/rcraca/edql.html>>. Acesso em: maio, 2008.

[US EPA] United States Environmental Protection Agency. National Center for Environmental Assessment Office of Research and Development. EPA/600/P-96/00 1F. **PCBs: Cancer Dose-Response Assessment and Application to Environmental Mixtures**. Washington: U.S. EPA, 1996.

[US EPA] United States Environmental Protection Agency. Test methods for evaluating solid waste - Physical/chemical methods (SW-846). **Method 3510C – Separatory funnel liquid-liquid extraction**. Revision 3. Washington: US EPA, December, 1996.

[US EPA] United States Environmental Protection Agency. Test methods for evaluating solid waste - Physical/chemical methods (SW-846). **Method 3540C – Soxhlet Extraction**. Revision 3. Washington: US EPA, December, 1996.

[US EPA] United States Environmental Protection Agency. Test methods for evaluating solid waste - Physical/chemical methods (SW-846). **Method 3630C – Silica gel cleanup**. Revision 3. Washington: US EPA, December, 1996.

[US EPA] United States Environmental Protection Agency. Test methods for evaluating solid waste - Physical/chemical methods (SW-846). **Method 3640A – Gel permeation cleanup**. Revision 1. Washington: US EPA, September, 1994.

[US EPA] United States Environmental Protection Agency. Test methods for evaluating solid waste - Physical/chemical methods (SW-846). **Method 3660B – Sulfur cleanup**. Revision 2. Washington: US EPA, December, 1996.

[US EPA] United States Environmental Protection Agency. Test methods for evaluating solid waste - Physical/chemical methods (SW-846). **Method 8081B – Organochlorine pesticides by gas chromatography**. Revision 2. Washington: US EPA, January, 1998.

[US EPA] United States Environmental Protection Agency. Test methods for evaluating solid waste - Physical/chemical methods (SW-846). **Method 8082 – Polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography**. Revision 0. Washington: US EPA, December, 1996.

[US EPA] United States Environmental Protection Agency. Test methods for evaluating solid waste - Physical/chemical methods (SW-846). **Method 8260B – Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GCMS)**. Revision 2. Washington: US EPA, December, 1996.

[US EPA] United States Environmental Protection Agency. Test methods for evaluating solid waste - Physical/chemical methods (SW-846). **Method 8270B – Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GCMS)**. Revision 2. Washington: US EPA, 1994.

[US EPA] United States Environmental Protection Agency. Test methods for evaluating solid waste - Physical/chemical methods (SW-846). **Method 8310 – Polynuclear aromatic hydrocarbons**. Revision 0. Washington: US EPA, September, 1986.

VIDAL, D.E.; BAY, S. M. Comparative Sediment Quality Guideline Performance to Predicting Sediment Toxicity in Southern California, USA. **Environ. Toxicol. Chem.**, 2005, v.24, p.3173-3182.

VOOGT, P.; WELLS, D.E.; REUTERGARDH, L.; BRINKMAN, U.A.T. Biological Activity, Determination and Occurrence of Planar, Mono- and Di-Ortho PCBs. In: ALBAIGÉS, J. **Environmental Analytical Chemistry of PCBs**. Barcelona; Gordon and Breach Science Publishers, 1993.

WEELS, P.G.; ROLSTON, S.J. **Health of our Oceans: A Status Report on Canadian Marine Environmental Quality**. Ottawa: Environment Canada, 1991. 186p.

WENNING, R. J.; INGERSOL, C.G. **Use of Sediment Quality Guidelines and Related Tools for the Assessment of Contaminated Sediments – Executive Summary Booklet of a SETAC Pellston Workshop**. Montana: SETAC, 2002. 41p.

WHO - World Health Organization. **Environmental Health Criteria 40: Endosulfan**. Geneva: WHO, 1984. 70p.

WHO - World Health Organization. **Environmental Health Criteria 45: Camphechlor**. Geneva: WHO, 1984. 66p.

WHO - World Health Organization. **Environmental Health Criteria 123: Alpha and beta hexachlorocyclohexanes**. Geneva: WHO, 1992. 170p.

WHO - World Health Organization. **Environmental Health Criteria 124: Lindane**. Geneva: WHO, 1991. 208p.

WHO - World Health Organization. **Environmental Health Criteria 130: Endrin**. Geneva: WHO, 1992. 241p.

WHO – **Environmental Health Criteria 140 – Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls**. 2<sup>a</sup>ed. Geneva, 1993, 682pg.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION - **Environmental Health Criteria 202: Selected Non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons**. Geneva: WHO, 1998. 883p.

WISCONSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES. **Consensus-based sediment quality guidelines**. Madison: WI department of natural resources, 2003. 35p.

YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R.H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal

of PAH ratios indicators of PAH source and composition. **Org. Geochem.**, v.33 (4), p.489-515, 2002.

ZAUGG, S.D.; BURKHARDT, M.R.; BURBANK, T.L.; OLSON, M.C.; IVERSON, J.L.; SCHROEDER, M.P. **Determination of semivolatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in solids by gas chromatography/mass spectrometry**. Virginia: USGS, 2006. 54p.

ZHENG, G.J.; MAN, B.K.W.; LAM, J.C.W.; LAM, M. H.W.; LAM, P.K.S. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of a sub-tropical coastal wetland. **Water Res.**, v.36, p.1457-1468, 2002.



## APÊNDICE A

Tabela resultados analíticos

Tabela 51 - Concentração de PAHs em amostras de água

PAH	Concentração ( $\mu\text{g/L}$ )			
	Ponto 3		Ponto 6	
	A03-04	A03-06	A06-04	A06-06
Nft	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030
2mN	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030
Ace	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
Fle	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
Fen	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
Ant	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
Fla	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
Pir	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
BaA	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
Cri	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
BbF	<0,020	<0,020	<0,020	<0,020
BkF	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
BaP	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
DbA	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030
BPe	<0,080	<0,080	<0,08	<0,08
InP	<0,080	<0,080	<0,080	<0,080

Tabela 52 - Concentração de PAHs em amostras de sedimento (2004)

PAH	Concentração ( $\mu\text{g/kg}$ – massa seca)							
	S01-04	S02-04	S03-04	S04-04	S05-04	S06-04	S07-04	S08-04
Nft	<30,0	<30,0	<30,0	32,9	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0
2mN	<30,0	<30,0	<30,0	40,7	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0
Ace	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0
Fle	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0
Fen	<20,0	24,7	<20,0	24,8	26,9	21,0	22,7	<20,0
Ant	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	22,6	<20,0
Fla	<20,0	59,7	<20,0	41,1	50,5	61,9	158	<20,0
Pir	<20,0	118	25,8	53,6	80,0	146	229	30,7
BaA	<20,0	20,1	<20,0	<20,0	<20,0	29,9	36,9	<20,0
Cri	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	34,7	39,6	<20,0
BbF	<20,0	44,9	<20,0	27,9	23,0	69,3	52,1	<20,0
BkF	<10,0	29,3	<10,0	13,8	12,6	40,5	33,2	<10,0
BaP	<10,0	46,7	<10,0	22,6	21,4	61,5	58,8	<10,0
DbA	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0
BPe	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0
InP	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0
$\Sigma$ PAH	<450	<450	<450	<450	<450	465	653	<450

**Tabela 53 - Concentração de PAHs em amostras de sedimento (2006)**

PAH	Concentração ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ – massa seca)							
	S01-06	S02-06	S03-06	S04-06	S05-06	S06-06	S07-06	S08-06
Nft	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0
2mN	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0
Ace	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0
Fle	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0
Fen	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	48,0	20,9	<20,0
Ant	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	32,4	<20,0	<20,0
Fla	25,9	41,2	40,7	32,2	28,9	39,7	50,9	<20,0
Pir	41,2	81,2	49,3	47,4	43,6	107	117	<20,0
BaA	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	21,1	24,6	<20,0
Cri	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	50,9	34,3	<20,0
BbF	21,3	29,6	20,8	25,1	<20,0	41,3	35,1	<20,0
BkF	12,0	18,5	13,7	11,3	10,0	26,2	22,0	<10,0
BaP	21,2	34,0	24,5	19,4	16,8	61,5	43,5	<10,0
DbA	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0
BPe	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0
InP	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0	<80,0
$\Sigma$ PAH	<450	<450	<450	<450	<450	<450	<450	<450

**Tabela 54 - Concentração de PAHs em amostras compostas de Ostra**

PAH	Concentração ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ – massa bruta)		
	2004		2006
	B09-04	B10-04	B(9 +10)-06
Nft	<30,0	<30,0	<30,0
2mN	<30,0	<30,0	<30,0
Ace	<20,0	<20,0	<20,0
Fle	<20,0	<20,0	<20,0
Fen	<20,0	<20,0	<20,0
Ant	<20,0	<20,0	<20,0
Fla	<20,0	<20,0	<20,0
Pir	<20,0	<20,0	<20,0
BaA	<20,0	<20,0	<20,0
Cri	<20,0	<20,0	<20,0
BbF	<20,0	<20,0	<20,0
BkF	<10,0	<10,0	<10,0
BaP	<10,0	<10,0	<10,0
DbA	<30,0	<30,0	<30,0
BPe	<80,0	<80,0	<80,0
InP	<80,0	<80,0	<80,0

Tabela 55 – Concentração de PCBs em amostras de água

PCB	Concentração (µg/L)			
	Ponto 3		Ponto 6	
	A03-04	A03-06	A06-04	A06-06
PCB 1	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
PCB 5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
PCB 18	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<b>PCB 28</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>
PCB 31	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PCB 44	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<b>PCB 52</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>
PCB 66	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PCB 87	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<b>PCB 101</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>
PCB 110	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<b>PCB 118</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>
<b>PCB 138</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>
PCB 141	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PCB 151	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<b>PCB 153</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>
PCB 170	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<b>PCB 180</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>
PCB 183	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PCB 187	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
PCB 206	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01



Tabela 58 - Concentração de PCBs em amostra compostas de Ostra ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

PCB	Concentração ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ – massa bruta)		
	B09-04	B10-04	B(9 + 10)-06
PCB 1	<250	<250	<250
PCB 5	<12,5	<12,5	<12,5
PCB 18	<2,50	<2,50	<2,50
<b>PCB 28</b>	<b>&lt;2,50</b>	<b>&lt;2,50</b>	<b>&lt;2,50</b>
PCB 31	<2,50	<2,50	<2,50
PCB 44	<2,50	<2,50	<2,50
<b>PCB 52</b>	<b>&lt;2,50</b>	<b>&lt;2,50</b>	<b>&lt;2,50</b>
PCB 66	<2,50	<2,50	<2,50
PCB 87	<2,50	<2,50	<2,50
<b>PCB 101</b>	<b>&lt;2,50</b>	<b>&lt;2,50</b>	<b>&lt;2,50</b>
PCB 110	<2,50	<2,50	<2,50
<b>PCB 118</b>	<b>&lt;2,50</b>	<b>&lt;2,50</b>	<b>&lt;2,50</b>
<b>PCB 138</b>	<b>&lt;2,50</b>	<b>&lt;2,50</b>	<b>&lt;2,50</b>
PCB 141	<2,50	<2,50	<2,50
PCB 151	<2,50	<2,50	<2,50
<b>PCB 153</b>	<b>&lt;2,50</b>	<b>&lt;2,50</b>	<b>&lt;2,50</b>
PCB 170	<2,50	<2,50	<2,50
<b>PCB 180</b>	<b>&lt;2,50</b>	<b>&lt;2,50</b>	<b>&lt;2,50</b>
PCB 183	<2,50	<2,50	<2,50
PCB 187	<2,50	<2,50	<2,50
PCB 206	<2,50	<2,50	<2,50

Tabela 59 - Concentração de OCP em amostras de água

Pesticida organoclorado	Concentração ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )			
	Ponto 3		Ponto 6	
	A03-04	A03-06	A06-04	A06-06
$\alpha$ -BHC	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<i>cis</i> -clordano	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Aldrin	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
$\beta$ -BHC	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
$\delta$ -BHC	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dieldrin	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Endosulfan I	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Endosulfan II	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Endosulfan Sulfato	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Endrin	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015
Endrin aldeído	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015
Endrin cetona	<0,015	<0,015	<0,015	<0,015
$\gamma$ -BHC (lindano)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
<i>trans</i> -clordano	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
HCB	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Heptacloro	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Heptacloro Epóxido	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Metoxicloro	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Mirex	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
pp'-DDE	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
pp'-TDE	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Toxafeno	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50







**Tabela 62 - Concentração de OCPs em amostras compostas de Ostra**

Pesticida Organoclorado	Concentração (µg/kg – massa bruta)		
	2004		2006
	B09-04	B10-04	B(9 + 10)-06
α-BHC	<6,25	<6,25	<6,25
<i>cis</i> -clordane	<12,5	<12,5	<12,5
Aldrin	<3,13	<3,13	<3,13
β-BHC	<6,25	<6,25	<6,25
δ-BHC	<6,25	<6,25	<6,25
Dieldrin	<3,13	<3,13	<3,13
Endosulfan I	<6,25	<6,25	<6,25
Endosulfan II	<6,25	<6,25	<6,25
Endosulfan Sulfato	<6,25	<6,25	<6,25
Endrin	<9,38	<9,38	<9,38
Endrin aldeído	<9,38	<9,38	<9,38
Endrin cetona	<9,38	<9,38	<9,38
γ-BHC	<3,13	<3,13	<3,13
<i>trans</i> -clordano	<12,5	<12,5	<12,5
HCB	<1,25	<1,25	<1,25
Heptacloro	<3,13	<3,13	<3,13
Heptacloro Epóxido	<3,13	<3,13	<3,13
Metoxicloro	<6,25	<6,25	<6,25
Mirex	<6,25	<6,25	<6,25
Pp´-DDE	<6,25	<6,25	<6,25
Pp´-DDT	<6,25	<6,25	<6,25
Pp´-TDE	<6,25	<6,25	<6,25
Toxafeno	<125	<125	<125

**Tabela 63 Concentração de VOCs em amostras de água**

VOC	Concentração (µg /L)			
	Ponto 3		Ponto 6	
	A03-04	A03-06	A06-04	A06-06
Benzeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
Tolueno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
Etilbenzeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
Estireno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
1,2 dicloroetano	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,00
1,1dicloroetano	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
1,1dicloroetano	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
Tetracloroeto de Carbono	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
Clorofórmio	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
Tetracloroetano	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
Tricloroetano	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
1,1,1 Tricloroetano	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
1,1,2,2 Tetracloroetano	< 5,00	< 5,00	< 5,00	< 5,00
1,1,1,2 Tetracloroetano	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
Bromodiclorometano	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
Dibromoclorometano	< 5,00	< 5,00	< 5,00	< 5,00
Clorobenzeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
Bromofórmio	< 5,00	< 5,00	< 5,00	< 5,00
Hexaclorobutadieno	< 5,00	< 5,00	< 5,00	< 5,00
Cloreto de metileno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
Trans- 1,2 dicloroetano	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
Cis-1,2 dicloroetano	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
Bromoclorometano	< 5,00	< 5,00	< 5,00	< 5,00
1,1 dicloro 1 propeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
Dibromometano	< 5,00	< 5,00	< 5,00	< 5,00
1,1,2 Tricloroetano	< 5,00	< 5,00	< 5,00	< 5,00
1,2 dibromometano	< 5,00	< 5,00	< 5,00	< 5,0
o-Xileno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
m, p Xileno	< 5,00	< 5,00	< 5,00	< 5,00
Bromobenzeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
1,2,3 Tricloropropano	< 5,00	< 5,00	< 5,00	< 5,00
Propilbenzeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
1Cloro 2 metilbenzeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
1,3,5 Trimetilbenzeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
1-Cloro 4 metilbenzeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
Terc-butilbenzeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
1,2,4 Trimetilbenzeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
1,3 Diclorobenzeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
1,4 diclorobenzeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
Butilbenzeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
1,2 Diclorobenzeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
1,2,4 Triclorobenzeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
1,2,3 Triclorobenzeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
Isopropilbenzeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50
Séc butilbenzeno	< 2,50	< 2,50	< 2,50	< 2,50





**Tabela 66 - Concentração de compostos fenólicos em amostras de sedimento (2004)**

Fenóis	Concentração ( $\mu\text{g /kg}$ – massa seca)							
	S01-04	S02-04	S03-04	S04-04	S05-04	S06-04	S07-04	S08-04
2,4,6 TCP	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0
PCP	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
Fenóis totais	-	-	-	-	-	-	-	-

**Tabela 67 - Concentração de compostos fenólicos em amostras de sedimento (2006)**

Fenóis	Concentração ( $\mu\text{g /kg}$ – massa seca)							
	S01-06	S02-06	S03-06	S04-06	S05-06	S06-06	S07-06	S08-06
2,4,6 TCP	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0
PCP	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
Fenóis totais	<1125	<1125	<1125	<1125	<1125	<1125	<1125	<1125

**Tabela 68 – Teor de TOC e umidade em amostras de sedimento (2004)**

	Percentagem (%) (massa seca)							
	S01-04	S02-04	S03-04	S04-04	S05-04	S06-04	S07-04	S08-04
TOC (titulométrico)	3,35	6,06	2,34	6,48	6,31	7,69	7,18	7,54
TOC (combustão)	3,76	5,37	2,19	6,61	6,18	7,23	7,15	7,19
Umidade	58,9	74,6	64,3	81,0	74,3	76,0	75,1	74,9

**Tabela 69 – Teor de TOC e umidade em amostras de sedimento (2006)**

	Percentagem (%) (massa seca)							
	S01-06	S02-06	S03-06	S04-06	S05-06	S06-06	S07-06	S08-06
TOC (titulométrico)	5,60	5,62	3,72	7,29	6,86	8,75	8,02	11,2
TOC (combustão)	5,89	5,74	5,85	7,41	6,55	8,17	7,54	9,21
Umidade	67,8	73,4	79,7	80,4	79,9	72,1	75,6	73,8

## **APÊNDICE B**

### **DADOS DE LEGISLAÇÃO**

**Tabela 70 - Resolução Conama 344 - Níveis de Classificação do Material a ser dragado (compostos orgânicos)**

Poluentes		Níveis de Classificação do Material a ser Dragado			
		Água Doce		Água Salina-Salobra	
		Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
Pesticidas Organo- clorados (µg/kg)	BHC (Alfa)	-	-	0,32 <sup>3</sup>	0,99 <sup>3</sup>
	BHC (beta)	-	-	0,32 <sup>3</sup>	0,99 <sup>3</sup>
	BHC (delta)	-	-	0,32 <sup>3</sup>	0,99 <sup>3</sup>
	BHC (gama)	0,94 <sup>1</sup>	1,38 <sup>1</sup>	0,32 <sup>1</sup>	0,99 <sup>1</sup>
	Clordano (alfa)	-	-	2,26 <sup>3</sup>	4,79 <sup>3</sup>
	Clordano (gama)	-	-	2,26 <sup>3</sup>	4,79 <sup>3</sup>
	DDD (TDE)	3,54 <sup>1</sup>	8,51 <sup>1</sup>	1,22 <sup>1</sup>	7,81 <sup>1</sup>
	DDE	1,42 <sup>1</sup>	6,75 <sup>1</sup>	2,07 <sup>1</sup>	374 <sup>1</sup>
	DDT	1,19 <sup>1</sup>	4,77 <sup>1</sup>	1,19 <sup>1</sup>	4,77 <sup>1</sup>
	Dieldrin	2,85 <sup>1</sup>	6,67 <sup>1</sup>	0,71 <sup>1</sup>	4,3 <sup>1</sup>
Endrin	2,67 <sup>1</sup>	62,4 <sup>1</sup>	2,67 <sup>1</sup>	62,4 <sup>1</sup>	
PCBs (µg/kg)	PCBs totais	34,1 <sup>1</sup>	277 <sup>1</sup>	22,7 <sup>1</sup>	180 <sup>2</sup>
PAHs (µg/kg)	Grupo A				
	Benzo(a)antraceno	31,7 <sup>1</sup>	358 <sup>1</sup>	74,8 <sup>1</sup>	693 <sup>1</sup>
	Benzo(a)pireno	31,9 <sup>1</sup>	782 <sup>1</sup>	88,8 <sup>1</sup>	763 <sup>1</sup>
	Criseno	57,1 <sup>1</sup>	862 <sup>1</sup>	108 <sup>1</sup>	846 <sup>1</sup>
	Dibenzo(a,h)antraceno	6,22 <sup>1</sup>	135 <sup>1</sup>	6,22 <sup>1</sup>	135 <sup>1</sup>
	Grupo B				
	Acenafteno	6,71 <sup>1</sup>	88,9 <sup>1</sup>	16 <sup>2</sup>	500 <sup>2</sup>
	Acenaftileno	5,87 <sup>1</sup>	128 <sup>1</sup>	44 <sup>2</sup>	640 <sup>2</sup>
	Antraceno	46,9 <sup>1</sup>	245 <sup>1</sup>	85,3 <sup>2</sup>	1100 <sup>2</sup>
	Fenantreno	41,9 <sup>1</sup>	515 <sup>1</sup>	240 <sup>2</sup>	1500 <sup>2</sup>
	Fluoranteno	111 <sup>1</sup>	2355 <sup>1</sup>	600 <sup>2</sup>	5100 <sup>2</sup>
	Fluoreno	21,2 <sup>1</sup>	144 <sup>1</sup>	19 <sup>2</sup>	540 <sup>2</sup>
	2-Metilnaftaleno	20,2 <sup>1</sup>	201 <sup>1</sup>	70 <sup>1</sup>	670 <sup>1</sup>
Naftaleno	34,6 <sup>1</sup>	391 <sup>1</sup>	160 <sup>2</sup>	2100 <sup>2</sup>	
Pireno	53 <sup>1</sup>	875 <sup>1</sup>	665 <sup>2</sup>	2600 <sup>2</sup>	
Soma# de PAHs	1000		3000		

# Considerando os 13 compostos avaliados

Fonte: BRASIL, 2004

Nível 1: nível limiar abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica

Nível 2: nível acima do qual é provável a ocorrência de efeito à comunidade biológica

**Tabela 71 - Resolução SMA-39 – SP 21.07.04 – Valores orientadores para disposição de material dragado em solo no Estado de São Paulo (compostos orgânicos)**

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor de Referência de Qualidade (mg/kg peso seco)</b>	<b>Valor de Intervenção Residencial (mg/kg peso seco)</b>
Benzeno	0,25	1,5
Tolueno	0,25	40
Xilenos	0,25	6,0
Estireno	0,05	35
Naftaleno	0,20	60
Diclorobenzeno	0,02	7,0
Hexaclorobenzeno	0,0005	1,0
Tetracloroetileno	0,10	1,0
Tricloroetileno	0,10	10
1,1,1 tricloroetano	0,01	20
1,2 Dicloroetano	0,5	1,0
Cloreto de Vinila	0,05	0,2
Pentaclorofenol	0,01	5,0
2,4,6 Triclorofenol	0,2	5,0
Fenol	0,3	5,0
Aldrin e dieldrin	0,00125	1,0
DDT	0,0025	1,0
Endrin	0,00375	1,0
Lindano (BHC)	0,00125	1,0

Fonte: SÃO PAULO, 2004



**Tabela 72 – Resolução Conama 357 – Tabela VII – Classe 1 - Salobra**

<b>Tabela VII – Classe 1 – Águas salobras</b>	
<b>Parâmetros orgânicos</b>	<b>Valor máximo</b>
Aldrin + dieldrin	0,019 µg/L
Benzeno	700 µg/L
Carbaril	0,32 µg/L
Clordano (cis + trans)	0,004 µg/L
2,4-D	10,0 µg/L
DDT (pp'-DDT + p,p'-DDE + p,p'-DDD)	0,001 µg/L
Demeton (Demeton O+S)	0,1 µg/L
Dodecacloro pentaciclodecano (Mirex)	0,001 µg/L
Endrin	0,004 µg/L
Endosulfan (a + b + sulfato)	0,01 µg/L
Etilbenzeno	25,0 µg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,003 mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Gution	0,01 µg/L
Heptacloro + heptacloro epóxido	0,001 µg/L
Lindano (g-HCH)	0,004 µg/L
Malation	0,1 µg/L
Metoxicloro	0,03 µg/L
Monoclorobenzeno	25 µg/L
Paration	0,04 µg/L
Pentaclorofenol	7,9 µg/L
PCBs- Bifenilas policloradas	0,03 µg/L
Substâncias tensoativas que reagem com azul de metileno	0,2 mg/L LAS
2,4,5-T	10,0 µg/L
Tolueno	215 µg/L
Toxafeno	0,0002µg/L
2,4,5-TP	10,0 µg/L
Tributilestanho	0,010 µg/L TBT
Triclorobenzeno (1,2,3-TCB + 1,2,4 TCB)	80,0 µg/L

Fonte: BRASIL, 2005

Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências

## SÚMULA CURRICULAR

### 1. DADOS PESSOAIS

Nome: MARIA YUMIKO TOMINAGA

Data de nascimento: 22/03/1967

Local de nascimento: Embu-SP

### 2. EDUCAÇÃO

#### 2.1 Graduação

Curso de Farmácia e Bioquímica

Modalidade Análises Clínicas e Toxicológicas

Universidade de São Paulo - São Paulo - SP

Período: 1987 a 09/1992

#### 2.2 Pós-graduação em Farmácia (Mestrado)

Curso de Toxicologia e Análises Toxicológicas

Título da dissertação: "Trihalometanos em água de abastecimento - Validação e correlação de dois métodos de análise por cromatografia em fase gasosa".

Universidade de São Paulo – São Paulo - SP

Período: 1993-1998

#### 2.3 Formação complementar (Curso de especialização e aperfeiçoamento)

Curso de Treinamento em Análises Orgânicas

Entidade: Intituto Fresenius - Taunusstein/Alemanha

Período: 09 a 27/09/96.

Curso de Controle de Qualidade Analítica Laboratorial  
Entidade: WTI - Water Tecnology International Corporation  
Local: SABESP -SP  
Período: 23 a 27/03/98

Curso : Interpretação da ISO-IEC 17025 e Boas Práticas de Laboratório  
Entidade: Escola SENAI Mario Amato em Química, Plástico e Cerâmica.  
Período: 14 a 18/02/2000 - Total: 40,0 h

Curso de Treinamento: Chemical Analysis of Dioxins  
Entidade: Jasco International Co./Environmental Control Center – Tokyo - Japão  
Período: 21/06/00 a 24/08/00

Curso: Incerteza de Medição em Laboratórios Químicos.  
Entidade: SQL – Metrologia e Qualidade.  
Período: 18 a 22/12/00 - Total: 40,0 h

Curso: Estatística Aplicada à Validação de Ensaios  
Entidade: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP  
Local: São Paulo (CETESB)  
Período: 24 a 28/09/01 - Total: 40,0 h

### **3. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL**

#### **3.1 Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB – SP**

##### **Cargos:**

Técnico Químico - Período: 07/1992 - 06/1996

Farmacêutico Bioquímico - Período : 07/1996 – 12/2007

Gerente da Divisão de Análises Físico-Químicas: 01/2008 - atual

Atividades Desenvolvidas: Análises de rotina e desenvolvimento/implantação de metodologias analíticas para identificação de compostos orgânicos em amostras ambientais por cromatografia gasosa, utilizando-se detetores específicos tais como ECD, FID, NPD, ELCD, PID; espectrometria de massa/sistema de dados;

cromatografia líquida; otimização de parâmetros instrumentais, treinamento de técnicos, etc. Implementação do Sistema de Qualidade Laboratorial segundo ISO/IEC/Guia 25/17025.

Gerenciamento da Divisão de Análises Físico- Químicas.

### **3.2 Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo**

Laboratório de Análises Toxicológicas

Cargo: Técnico de Laboratório

Período: 05/1989 a 06/1992

Atividades desenvolvidas: Auxílio à pesquisa e às aulas práticas ministradas nos cursos de graduação e pós-graduação no Setor de Toxicologia, desenvolvimento de novas metodologias analíticas e análises toxicológicas de rotina (utilizando cromatografia gasosa, líquida e em camada delgada, espectrofotometria de absorção atômica, espectrofluorimetria; etc.)

### **3.3 Estágios**

Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo

Laboratório de Gastroenterologia

Período: 01/09/87 a 12/05/89

Atividades desenvolvidas: Desenvolvimento de métodos para análise de ácidos biliares por cromatografia líquida de alto desempenho

### **3.4 Atividades Docentes**

Curso de Treinamento Prático Especializado em Análises de Trihalometanos.

Local: CETESB - SP.

Períodos: 14 a 18/10/96

03 a 07/11/97

08 a 12/11/99

20 a 24/11/00

22 a 26/10/01

#### 4. PUBLICAÇÕES (artigos completos e resumos em congressos)

TOMINAGA, M.Y. & MIDIO, A.F. - Determination of thiocyanate in urine by ion-exchange chromatography and spectrophotometry. Rev. Farm. Bioquim. Univ. S. Paulo, 26(1):73-74 jan/jun, 1990..

TOMINAGA, M.Y. & MIDIO, A.F. - Modified method for the determination of thiocyanate in urine by ion-exchange chromatography and spectrophotometry. Rev. Farm. Bioquim. Univ. S. Paulo, 27(1):100-105 jan/jun, 1991.

TOMINAGA, M.Y. & MIDIO, A F. - Comparação de dois métodos de análise por cromatografia em fase gasosa para determinação de trihalometanos em água de abastecimento. Rev. Brasileira de Toxicologia, 10(2):91, 1997.

TOMINAGA, M.Y. e MIDIO, A. F. – Exposição humana a trihalometanos presentes em água tratada. Rev. Saúde Pública, 33(4), 413-21, 1999.

UMBUZEIRO, G.A.; KUMMROW, F.; ROUBICEK, D.A.; TOMINAGA, M.Y. - Evaluation of the water genotoxicity from Santos Estuary (Brazil) in relation to the sediment contamination and effluent discharges. *Environment International*, 32:359-364, 2006.

LAMPARELLI, M.C.; QUINÁGLIA, G.A.; OLIVEIRA, E. TOMINAGA, M.Y., SANTOS, P.E., RECH, C.M., UMBUZEIRO, G.A., SATO, M.I.Z., BEVILACQUA, J.E. – Bertioga as a Possible Reference Region for Studies in the Baixada Santista for Carcinogenic Metals, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Mutagenicity. *VIII Congresso Brasileiro de Mutagênese e Teratogênese Ambiental - Brazilian Journal. of Toxicology*, v.20 (S2) – 2007.

TOMINAGA, M.Y., QUINAGLIA, G.A.; MENEGON, N.; PERES, L.B., NIWA, N.A. – Persistent Organic Pollutants Concentration Levels in Sediments in the Inland Water Monitoring Program of São Paulo State, Brazil – A Six Year Survey, *28<sup>th</sup> International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2008)* – August, 2008. Birmingham, UK.