UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA

JÉSSICA ALESSANDRA DA SILVA MOURA

POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES NO SEDIMENTO DO ESTUÁRIO DO CAPIBARIBE, RECIFE, PERNAMBUCO

RECIFE - PE
2016

JÉSSICA ALESSANDRA DA SILVA MOURA

POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES NO SEDIMENTO DO ESTUÁRIO DO CAPIBARIBE, RECIFE, PERNAMBUCO

Trabalho de Monografia apresentado ao Departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco como pré-requisito para a conclusão do curso de Bacharelado em Oceanografia.

Orientador: Prof. Dr. Gilvan Takeshi Yogui

RECIFE - PE
2016

Catalogação na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

M929p Moura, Jéssica Alessandra da Silva.
Poluentes orgânicos persistentes no sedimento do estuário do Capibaribe, Recife, Pernambuco / Jéssica Alessandra da Silva Moura. - Recife: O Autor, 2016.
79 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Gilvan Takeshi Yogui.
TCC (Graduação) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Departamento de Oceanografia, 2016.
Inclui Referências e Apêndices.

1. Oceanografia. 2. Composto organoclorado. 3. Contaminação. 4. PCB. 5. DDT. 6. Dragagem. I. Yogui, Gilvan Takeshi. (Orientador). II. Título.

UFPE

551.46 CDD (22. ed.) BCTG/2016-30

JÉSSICA ALESSANDRA DA SILVA MOURA

POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES NO SEDIMENTO DO ESTUÁRIO DO CAPIBARIBE, RECIFE, PERNAMBUCO

Trabalho de Monografia apresentado ao Departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco como pré-requisito para a conclusão do curso de Bacharelado em Oceanografia.

Data de Aprovação: 21 / 01 / 2016
Nota: 10,0

BANCA EXAMINADORA:

_____

Prof. Dr. Gilvan Takeshi Yogui (orientador)
Departamento de Oceanografia - UFPE

_____

Profa. Dra. Monica Ferreira da Costa (titular)
Departamento de Oceanografia - UFPE

_____

Profa. Dra. Lília Pereira de Souza Santos (titular)
Departamento de Oceanografia – UFPE

_____

Dra. Daniele Claudino Maciel (suplente)
Departamento de Oceanografia – UFPE

Recife, janeiro de 2016.

Aos meus pais, Maria do Carmo e João.
E à minha avó Nair (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela oportunidade da vida, por guiar as minhas decisões, pela força nos momentos difíceis e por colocar pessoas incríveis no meu caminho. Aos meus pais e à minha avó, os meus tesouros e primeiros educadores, que me ensinaram o respeito, a responsabilidade, a fé, a gratidão e o amor. Mais especificamente, à minha mãe Maria do Carmo, pela dedicação, cuidado e por ter um coração do tamanho do Oceano; ao meu pai João, por me ensinar o valor das pequenas coisas e por me mostrar que quando queremos alcançar um objetivo, basta acreditar e persistir; à minha avó Nair (*in memoriam*), minha segunda mãe, pelo carinho, por ter sido o meu porto seguro quando mais precisei e o meu exemplo de superação. Sem eles eu não seria quem sou, nem teria chegado até aqui.

Agradeço aos meus familiares, por torcerem por mim, especialmente a Ladjane, Geovanna e Givaldo, tios sempre presentes e dispostos a ajudar. À minha tia especial Maria da Conceição, nossa eterna criança, pela pureza e propagação de paz. Aos meus primos, principalmente a Rayanne, Rebeca e Ednally (minhas irmãs) por tudo que compartilhamos, por crescermos e aprendermos juntas. Aos meus irmãos por parte de pai, principalmente a Joelma (pelos cuidados com nosso pai), a Inaldo (por ajudar nosso pai no árduo trabalho) e a Adeíldo (por ter me incentivado desde cedo e aumentado meu gosto pela matemática; sem isso talvez eu não estivesse me formando num curso das Ciências Exatas). Agradeço ao meu afilhado Rayan, que nasceu num momento tempestuoso para trazer o brilho do Sol de volta e alegrar a família. Família grande... Gostaria de agradecer a cada um, pois recebi palavras sinceras de apoio, mas infelizmente o espaço é limitado. Mas amo todos! Muito obrigada!

Sou muito grata ao meu orientador, o Prof. Dr. Gilvan Yogui, pela paciência, respeito e dedicação aos seus alunos; pelos ensinamentos multidisciplinares; e por ser um exemplo de pessoa e profissional ético, digno de ser seguido. E aos demais membros da banca avaliadora: Profª Drª Mônica Costa, Profª Drª Lília Santos e Drª Daniele Maciel pelas sugestões dadas para melhorar este trabalho.

Agradeço aos meus amigos do curso, em especial a Bárbara Ehrhardt, Isabelle Vilela e Rafaela Fidelis (em ordem alfabética, tá? hahaha Pois amo todas igualmente) pela amizade verdadeira, apoio, companheirismo, estudos, festas, viagens e tudo que vivemos nesses 6 anos! Vocês estão entre os maiores presentes que a Oceanografia me deu! Aos demais amigos, pelos momentos descontraídos, refeições no RU com looongas conversas, sofrimentos divididos na Área II... kkkkkk, trabalhos, congressos... Enfim, muito obrigada:

Sayonara, Kleyton, Talita, Cristielen, Liza, Luís, Andressa, Germano, Lucas, Marília e Alexandre. A graduação sem vocês seria menos feliz!

Não posso deixar de agradecer às minhas amigas de longas datas: Amanda e Wialla, que são como irmãs para mim; a Isabelle, Renata, Petrúcia, Silvana e todos os amigos do CODAI, pessoas incríveis com quem passei momentos especiais e que, apesar da distância, tenho um carinho enorme. E também aos vizinhos e demais amigos pelo apoio e torcida.

Obrigada a todos que fazem parte da família OrganoMAR: Daniele Maciel, Daniele Miranda, Bruno Costa, Nykon Craveiro, Josineide Miranda, Roxanny Santos, Amanda Alves, Débora Bezerra, Nicole Favrod, Carol Cabral, Cíntia Régis e especialmente a Jéssica Resende pela coleta e extração das amostras de sedimento que dividimos, a Amanda Tavares pela ajuda na purificação dos extratos e à Profª Drª Eliete Lamardo pelos preciosos ensinamentos em Poluição Marinha. Aos demais organomarinhos, obrigada pelas contribuições em outros trabalhos que realizei no laboratório. Agradeço a Deus por fazer parte desta equipe!

Agradeço ao CNPq e à FACEPE pelo financiamento do projeto no qual o presente trabalho está inserido. À FACEPE pela concessão das bolsas de iniciação científica (processos BIC-0438-1.08/13 e BIC-0713-1.08/14). Este trabalho foi realizado no âmbito do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Ambientes Marinhos Tropicais (INCT AmbTropic) - CNPq (Proc. 565054/2010-4)/FAPESB (Proc. 8936/2011). À UFPE pelas dependências físicas. Sem estas instituições, este trabalho não sairia do papel.

Agradeço ainda aos meus professores que ministraram as disciplinas do curso de Bacharelado em Oceanografia, pelas informações transmitidas e por incentivar os alunos a se tornarem profissionais melhores. E a todos os funcionários que fazem o Docean, especialmente a André Cordeiro, o competente secretário da graduação.

Um obrigada especial à Profª Drª Núbia Chaves e demais colegas da Sala de Estudos Marinhos da Secretaria de Infraestrutura de Jaboatão dos Guararapes (Vivian, Willian, Lucas, Elida, Keitz e Pedro), onde realizei o estágio profissionalizante. Agradeço pelo aprendizado e apoio durante esse último período de faculdade e a difícil fase de monografia.

Enfim, obrigada a todos que de forma direta ou indireta, colaboraram para o meu crescimento profissional e pessoal. Foram muitas milhas percorridas, em meio a tempestades, correntes contrárias e grandes ondas. Mas se Deus me colocou duas vezes no mesmo lugar é porque existe um propósito maior. Portanto, navegarei sob qualquer condição de mar para honrar a minha profissão e proteger o maior e mais precioso bem do planeta: o Oceano.

“Não basta mostrar as belezas do mar. É preciso também agir e lutar para que essas belezas não sejam destruídas.”

(Jacques-Yves Cousteau)

RESUMO

Estuário é um ambiente de conexão entre águas marinhas e fluviais, importante para reprodução, alimentação e abrigo de diversas espécies. O estuário do Capibaribe está localizado em uma área urbanizada, recebendo efluentes e lixiviação da Região Metropolitana do Recife. Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) são produtos sintéticos, resistentes à degradação e englobam os compostos organoclorados (OCs), como as bifenilas policloradas (PCBs) e os pesticidas organoclorados (POCs). Por serem persistentes e lipofílicos tendem a acumular nos sedimentos e tecidos vivos e biomagnificar ao longo da teia trófica, prejudicando todos os níveis ecológicos, inclusive o homem. Os OCs podem causar sérios problemas à saúde, inclusive carcinogenia e morte. Apesar de proibidos, tem sido comumente detectados em vários locais. O objetivo deste trabalho foi diagnosticar o estuário do Capibaribe em relação à contaminação do sedimento por compostos organoclorados. Foram coletadas amostras de sedimento em 18 estações ao longo do estuário. A extração dos compostos orgânicos foi realizada com conjuntos Soxhlet e solução de n-hexano e diclorometano (1:1, v/v), por 8 horas. A purificação dos extratos foi feita em colunas cromatográficas de adsorção, sendo a fase estacionária composta por alumina 5% desativada e a fase móvel por uma mistura de diclorometano e n-hexano (3:7, v/v). Uma alíquota (1 µL) de cada extrato foi injetada no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS). Os cromatogramas foram integrados e cada analito foi identificado e quantificado. Os POPs detectados foram os DDTs (DDT, DDD, DDE) e os PCBs (somatório de 182 congêneres), com concentrações variando de 0,53 a 18,9 ng g^{-1} (média: 9,5 ng g^{-1}) e 1,39 a 54,8 ng g^{-1} (média: 22,0 ng g^{-1}), respectivamente. Os demais POCs investigados (HCHs, aldrin, dieldrin, endrin cetona, clordanos, heptacloros, endosulfans e mirex) não foram detectados no sedimento do Capibaribe. Os resultados foram interpretados de acordo com a Resolução 454/2012 do CONAMA, que estabelece as diretrizes para o procedimento de dragagem de sedimentos. Segundo os níveis de contaminação abordados por essa resolução, praticamente todo o estuário apresenta algum risco de efeitos adversos à biota bentônica. Porém, esta resolução considera apenas sete congêneres de PCB, que neste trabalho representaram cerca de metade da concentração dos PCBs detectados. Outros congêneres penta, hexa e heptaclorados revelaram-se significativos no sedimento do Capibaribe. O mesmo pode estar ocorrendo em outros estuários do Brasil. Por isso, sugere-se uma revisão da Resolução 454/2012 do CONAMA para evitar possíveis subestimações de contaminação por POPs e transferência dos mesmos para outros ambientes por resíduos de dragagem. A concentração relativa entre DDT e seus metabólitos indicou aporte recente de DDT em duas estações, sugerindo uso ilegal do mesmo. Nas demais estações foi identificado uso histórico de DDT. O estuário do Capibaribe está entre os mais contaminados por POPs do Brasil. Os resultados deste estudo podem ser úteis ao projeto “Navega Recife”, auxiliando em decisões sobre o processo de dragagem e contribuindo para prevenir impactos negativos sob os pontos de vista ambiental e humano, visto que a população ribeirinha utiliza recursos do Capibaribe como forma de subsistência.

Palavras-chave: Composto organoclorado. Contaminação. PCB. DDT. Dragagem.

ABSTRACT

Estuary is a transition environment between marine and riverine waters. It is important for many species as it provides suitable conditions for feeding, mating and sheltering. The Capibaribe estuary is surrounded by urbanized lands, receiving effluents from sewers of the Recife metropolitan area. Persistent organic pollutants (POPs) are recalcitrant man-made chemicals. They include chlorinated compounds (OCs) such as polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs). Their persistent and lipophilic nature make them suitable for accumulation in sediment and living tissues. They also biomagnify across the food chain, negatively affecting all trophic levels and the man. Health issues caused by OCs include carcinogenicity and death. Although prohibited, they have been detected in various environmental matrices worldwide. This study investigated OCs in sediments of the Capibaribe estuary. Sediment samples were collected at 18 sites along the estuary main channel. Sample extraction was performed in a Soxhlet apparatus for 8 hours with a mixture of n-hexane and dichloromethane (1:1, v/v). Extract was cleaned up using column chromatography (alumina 5% deactivated). The final extract was injected into a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer (GC-MS). Concentration of DDTs and PCBs (sum of 182 congeners) in sediments of the Capibaribe estuary ranged from 0.53 to 18.9 ng g^{-1} dry weight (mean: 9.5 ng g^{-1}) and 1.39 to 54.8 ng g^{-1} dw (mean: 22.0 ng g^{-1}), respectively. All other investigated OCPs (HCHs, aldrin, dieldrin, endrin ketone, chlordanes, heptachlors, endosulfans and mirex) were not detected in sediment samples. Results were interpreted in accordance with the Brazilian environmental regulation (CONAMA 454/2012). Almost all samples collected in the estuary revealed risk of adverse effects to benthic organisms. A drawback of the CONAMA regulation lies in the fact that it considers only seven PCB congener in the sum of PCBs. In this study, those seven congeners represented about half the sum of all PCBs. It is likely that CONAMA Regulation 454/2012 may be underestimating PCB levels in other Brazilian estuaries. Therefore, CONAMA Regulation 454/2012 should be reviewed to avoid contaminant underestimation. The DDD+DDE/ΣDDTs ratio suggested recent input of DDT at two sampling sites even after its ban in Brazil. All other sites indicated only historical use of DDT. A comparison with other studies revealed that the Capibaribe estuary is among the most contaminated coastal environments of Brazil. This assessment will be useful for both stakeholders and police makers as it may support future local environmental discussions and policies.

Keywords: Chlorinated compound. Contamination. PCB. DDT. Dredging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da bacia hidrográfica do rio Capibaribe e dos munícipios que a compõe **18**

Figura 2 – Estuário do rio Capibaribe **19**

Figura 3 – Estrutura química de alguns poluentes orgânicos persistentes: p,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE, PCB-209, γ-HCH (lindano) e dieldrin **22**

Figura 4 – Estações de coleta de sedimento no estuário do Capibaribe **35**

Figura 5 – Extração de um lote de amostras de sedimento do estuário do Capibaribe em conjuntos Soxhlet **37**

Figura 6 – Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS) **38**

Figura 7 – Tela do programa usado na integração dos cromatogramas para a identificação e quantificação dos analitos de interesse **41**

Figura 8 – Concentração de DDT (somatório de p,p'-DDT e o,p'-DDT, expresso em ng g^{-1} peso seco) no sedimento do estuário do Capibaribe **45**

Figura 9 – Concentração de DDT (somatório de p,p'-DDT e o,p'-DDT, expresso em ng g^{-1} peso seco) no sedimento do estuário do Capibaribe em cada estação de coleta, em comparação à classificação de contaminação estabelecida pela Resolução CONAMA 454/2012. As linhas amarela e vermelha representam os níveis 1 e 2 do CONAMA, respectivamente **46**

Figura 10 – Concentração de DDD (somatório de p,p'-DDD e o,p'-DDD, expresso em ng g^{-1} peso seco) no sedimento do estuário do Capibaribe **47**

Figura 11 – Concentração de DDD (somatório de p,p'-DDD e o,p'-DDD, expresso em ng g^{-1} peso seco) no sedimento do estuário do Capibaribe em cada estação de coleta, em comparação à classificação de contaminação estabelecida pela Resolução CONAMA 454/2012. As linhas amarela e vermelha representam os níveis 1 e 2 do CONAMA, respectivamente **48**

Figura 12 – Concentração de DDE (somatório de p,p'-DDE e o,p'-DDE, expresso em ng g^{-1} peso seco) no sedimento do estuário do Capibaribe **48**

Figura 13 – Concentração de DDE (somatório de p,p'-DDE e o,p'-DDE, expresso em ng g^{-1} peso seco) no sedimento do estuário do Capibaribe em cada estação de coleta, em comparação

à classificação de contaminação estabelecida pela Resolução CONAMA 454/2012. A linha amarela representa o nível 1 do CONAMA **49**

Figura 14 – Concentração de bifenilas policloradas no sedimento do estuário do Capibaribe. Valores expressos em ng g^{-1} peso seco **50**

Figura 15 – Concentração de bifenilas policloradas no sedimento do estuário do Capibaribe em cada estação de coleta, em comparação à classificação de contaminação estabelecida pela Resolução CONAMA 454/2012. A linha amarela representa o nível 1 do CONAMA. Valores expressos em ng g^{-1} peso seco **51**

Figura 16 – Concentração média dos grupos de isômeros de PCB no sedimento do estuário do Capibaribe para as duas abordagens de contaminação. As cores representam grupos de isômeros. Valores expressos em ng g^{-1} peso seco **53**

Figura 17 – Classificação de risco à biota pela contaminação por poluentes orgânicos persistentes (POPs) em cada estação no sedimento do estuário do Capibaribe, baseada na Resolução CONAMA 454/2012..... **54**

Figura 18 - Padrão residual de DDTs no sedimento do estuário do Capibaribe em comparação com a mistura técnica vendida comercialmente **57**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nomenclatura das bifenilas policloradas (PCBs) de acordo com o grau de cloração na molécula..... **25**

Tabela 2 - Recuperação percentual média do controle de qualidade..... **40**

Tabela 3 – Concentração de compostos organoclorados (ng g^{-1} peso seco) detectados no sedimento do estuário do Capibaribe em cada estação de coleta **43**

Tabela 4 – Classificação dos níveis de contaminação do sedimento por compostos organoclorados segundo a Resolução CONAMA 454/2012. As concentrações encontram-se em ng g^{-1} (peso seco)..... **44**

Tabela 5 – Diagnóstico de contaminação do sedimento do estuário do Capibaribe por poluentes orgânicos persistentes..... **55**

Tabela 6 – Contaminação por PCBs e DDTs em estuários e regiões costeiras ao redor do mundo. Os valores representam as concentrações medianas em ng g^{-1} (peso seco) **59**

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APAC – Agência Pernambucana de Águas e Clima

BCO – Branco

CA – Controle analítico

CFCs – Clorofluorcarbonos

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CPRH – Agência Estadual de Meio Ambiente do Estado de Pernambuco

DBOFB – 4,4'-dibromooctafluorbifenil

DDD – Diclorodifenildicloroetano

DDE – Diclorodifenildicloroetileno

DDT - Diclorodifeniltricloroetano

DDTs – Soma de DDT e seus metabólitos (DDD e DDE)

GC-MS – Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas

HCB – Hexaclorobenzeno

HCH – Hexaclorociclohexano

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LQ – Limite de quantificação

MF – Matriz fortificada

MFD - Matriz fortificada duplicata

MFT - Matriz fortificada triplicata

MMA – Ministério do Meio Ambiente

MPS – Material particulado em suspensão

MR – Material de referência

OCs – Compostos organoclorados

PCB – Bifenila policlorada

PCBs – Grupo de isômeros e congêneres da bifenila policlorada

PI – Padrão interno

POCs – Pesticidas organoclorados

POPs – Poluentes orgânicos persistentes

TCMX – Tetracloro-m-xileno

TBT – Tributilestanho

ZMT – Zona de máxima turbidez

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 16

2. ÁREA DE ESTUDO 18

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 21

3.1. Hidrocarbonetos halogenados e os poluentes orgânicos persistentes 21

3.2. Pesticidas organoclorados 22

3.3. Bifenilas policloradas 24

3.4. Fontes de compostos organoclorados para estuários e cinética ambiental 26

3.5. Toxicidade dos organoclorados 28

3.6. Uso de compostos organoclorados no Brasil e restrições ambientais 29

3.7. Estudos de contaminação por poluentes orgânicos persistentes em Pernambuco 30

3.8. Importância da preservação do estuário do Capibaribe 31

4. OBJETIVOS 33

4.1. Objetivo geral 33

4.2. Objetivos específicos 33

5. HIPÓTESES 34

6. MATERIAIS E MÉTODOS 35

6.1. Amostragem 35

6.2. Preparação das amostras de sedimento para a extração 36

6.3. Extração dos compostos orgânicos nas amostras 36

6.4. Purificação dos extratos 37

6.5. Preparação dos extratos para injeção no cromatógrafo 38

6.6. Análise de organoclorados por cromatografia gasosa 38

6.7. Controle de qualidade 39

6.8. Tratamento de dados 40

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO 42

7.1. Níveis de contaminação por POPs no estuário do Capibaribe 42

7.2. Análise crítica da Resolução CONAMA 454/2012 51

7.3. Diagnóstico de contaminação por POPs no estuário do Capibaribe 54

7.4. Padrão residual do DDT no sedimento do Capibaribe 57

7.5. Estimativa temporal do aporte de DDT no Capibaribe **58**

7.6. Comparação da contaminação do Capibaribe com outras áreas costeiras **59**

8. CONCLUSÃO..... **62**

REFERÊNCIAS **63**

APÊNDICE A – Coordenadas geográficas das estações de coleta..... **68**

APÊNDICE B – Concentrações dos analitos investigados em cada estação de coleta (ng g^{-1} peso seco) **69**

APÊNDICE C – Resultados das razões Q e R calculadas neste trabalho **78**

APÊNDICE D - Concentração média dos grupos de isômeros de PCB no sedimento do estuário do Capibaribe para as duas abordagens de contaminação **79**

1. INTRODUÇÃO

Com a industrialização e o crescimento da economia mundial, muitos compostos sintéticos foram introduzidos no ambiente com intenção de melhorar a qualidade de vida das pessoas, mas com o passar do tempo eles se mostraram perigosos à saúde ambiental e humana. Dentre esses produtos estão os poluentes orgânicos persistentes (POPs) que englobam os pesticidas organoclorados, as bifenilas policloradas e subprodutos de queima e processos industriais (MIRANDA FILHO; MONTONE; FILLMANN, 2008). As principais caracteristicas dos POPs são: persistência ambiental, alta toxicidade e resistência ao metabolismo, causando bioacumulação e biomagnificação ao longo da teia trófica (YOGUI, 2002). Assim, os POPs afetam principalmente os predadores de topo, incluindo o homem. Um tratado internacional para proibir o uso dos POPs, conhecido como Convenção de Estocolmo, foi elaborado em 2004. Atualmente 152 países ratificaram o tratado, incluindo o Brasil (STOCKHOLM-CONVENTION, 2015). Porém, por serem persistentes, esses compostos ainda têm sido detectados no ambiente. Além disso, há o uso indevido por falta de fiscalização e punição dos órgãos competentes (COMBI *et al.*, 2013).

Estuários são ambientes de transição entre águas marinhas e fluviais. Geralmente apresentam alta produtividade além de relações físicas e químicas complexas e específicas, que lhes conferem um importante papel ambiental e econômico. São importantes para a conservação de espécies, pois atuam como berçários naturais não apenas para organismos estuarinos (que passam todo o ciclo de vida dentro do estuário) mas também para espécies tipicamente marinhas e de água doce, que precisam do estuário em momentos específicos, principalmente no período de reprodução. Os estuários são os principais transportadores de nutrientes para a zona costeira adjacente, contribuindo para a produção pesqueira local. São ainda ambientes abrigados, com condições hidrodinâmicas favoráveis à instalação de portos comerciais. Por esses motivos, a maior parte das principais cidades litorâneas brasileiras se desenvolveram em torno dos estuários, desde o período colonial, fazendo uso dos mesmos para alimentação e transporte, mas também como receptores de resíduos sólidos e efluentes domésticos e industriais. Apesar de estarem classificados entre os ambientes mais valiosos, ambientalmente e economicamente (MAY; VEIGA-NETO; POZO, 2000), estuários são considerados também um dos ecossistemas mais sensíveis do planeta.

O estuário do Capibaribe apresenta um histórico de contaminação em seus diversos compartimentos (água, sedimento e biota) e por diferentes contaminantes (metais,

hidrocarbonetos do petróleo, excesso de matéria orgânica e resíduos sólidos) (MACEDO *et al.*, 2007; MACIEL *et al.*, 2015; RESENDE, 2015; NOBREGA, 2011). Porém, não foi encontrado nenhum trabalho descrevendo os níveis de contaminação por compostos organoclorados no sedimento do Capibaribe, apesar da ampla utilização nacional desses compostos sugerir a presença dos mesmos nesse estuário.

É importante identificar quais compostos organoclorados estão presentes no ambiente e se a concentração existente está dentro dos níveis permitidos pela legislação ambiental. Dessa forma, é possível avaliar os riscos à biota local e até mesmo ao homem, pois algumas populações ribeirinhas ainda utilizam recursos do Capibaribe para alimentar as suas famílias.

O estuário do Capibaribe foi recentemente dragado para receber um sistema de transporte fluvial aprovado pelo governo do Estado de Pernambuco (CARUSO-JR, 2012). A partir da implantação do projeto, ele passará a ser dragado periodicamente para manter o funcionamento adequado desse meio de transporte. O processo de dragagem pode ressuspender contaminantes que estão armazenados no sedimento, tornando-os disponíveis à biota. Entre esses contaminantes destacam-se os poluentes orgânicos persistentes. Portanto, avaliar a contaminação do sedimento é importante para a execução adequada das próximas dragagens no Capibaribe, eventualmente prevenindo danos ecológicos e à saúde humana.

2. ÁREA DE ESTUDO

O rio Capibaribe nasce no município de Poção, no agreste do estado de Pernambuco, percorrendo 280 km até a sua foz na cidade do Recife e desaguando no Oceano Atlântico (APAC, 2015a). A bacia do rio Capibaribe abrange 42 municípios pernambucanos, estando estes totalmente ou parcialmente inseridos na bacia, ocupando uma área total de 7.454,88 km² (APAC, 2015a). A bacia hidrográfica do Capibaribe está totalmente inserida no estado de Pernambuco. A mesma está representada na Figura 1, juntamente com os 42 municípios que a compõe. A maior parte destes municípios não apresenta tratamento de esgoto adequado, lançando efluentes sem nenhum tratamento no rio Capibaribe (NÓBREGA, 2011). Além disso, este rio recebe efluentes de indústrias que se estabeleceram em suas margens e proximidades ao longo de seu curso (NÓBREGA, 2011).

Figura 1 – Representação da bacia hidrográfica do rio Capibaribe e dos munícipios que a compõe.

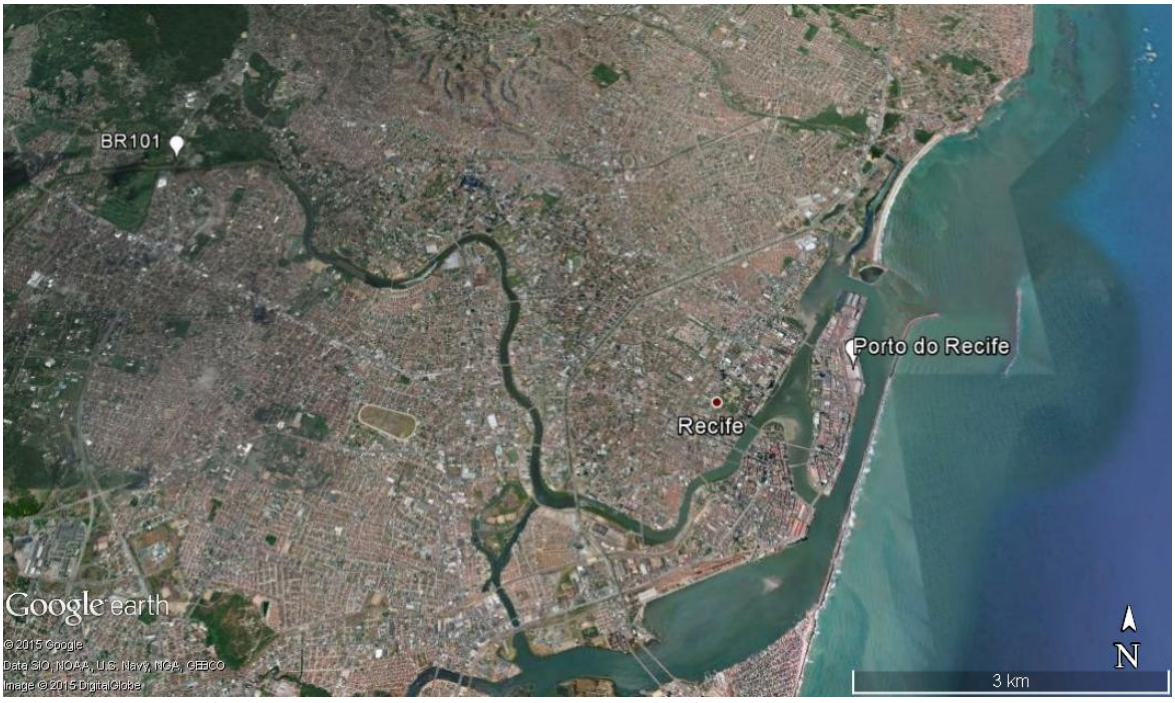
Fontes: a) Associação Brasileira de Recursos Hídricos
b) Secretaria de Recursos Hídricos e Energéticos de Pernambuco

O clima local é caracterizado como tropical quente e úmido, com duas estações bem definidas: estação seca (de setembro a fevereiro) e estação chuvosa (de março a agosto) (MACIEL; COSTA *et al.*, 2015). No agreste do estado, onde o rio Capibaribe nasce, a temperatura média anual do ar é de 22 °C e o índice pluviométrico anual é de 795 mm

(APAC, 2015b). Na zona da mata e litoral de Pernambuco, onde está situado o estuário do Capibaribe, a temperatura média anual do ar é de 25 °C e a precipitação total anual média é de 2464 mm. (APAC, 2015b).

O estuário do Capibaribe está localizado na cidade do Recife, capital do estado de Pernambuco. No presente trabalho ele é definido como a região do canal fluvial onde há influência marinha, isto é, onde os valores de salinidade são diferentes de zero. Neste caso, o estuário é limitado pela região do curso do rio que passa próximo à BR 101, definindo o início do alto estuário (SCHETTINI, C. A. F., comunicação pessoal) (8°1'37.90"S, 34°56'36.10"O) até as áreas adjacentes ao porto do Recife, definindo o fim do baixo estuário (8°2'39.42"S, 34°51'30.06"O) (Figura 2). No baixo estuário, próximo à desembocadura, ocorre confluência com outros estuários de rios de menor porte. Os principais são Beberibe, Tejipió e Jordão. Todos eles formam o Complexo Estuarino do Capibaribe (TRUCCOLO *et al*., 2014).

Figura 2 – Estuário do rio Capibaribe.



Fonte: Google Earth

A hidrodinâmica do estuário do Capibaribe é influenciada por um regime de mesomaré semidiurna, podendo alcançar uma amplitude máxima de 2,9 m (TRUCCOLO *et al.*, 2014). A vazão média no estuário é de 10 $m^3 s^{-1}$ (SCHETTINI, C. A. F., comunicação pessoal).

Desde o período colonial, o rio Capibaribe tem exercido grande importância na economia local e desenvolvimento do estado de Pernambuco. Em suas margens se desenvolveram a agricultura e a pecuária e o mesmo serviu como via de transporte durante a cultura da cana-de-açúcar, ligando a zona da mata à região portuária (COSTA; ARAÚJO; SILVA-CAVALCANTI, 2015), servindo também como fonte de alimento.

Atualmente, o estuário do Capibaribe encontra-se contaminado, devido ao crescimento desordenado em suas margens e ao lançamento de resíduos sólidos e líquidos provenientes de atividades portuárias, industriais e domésticas (COSTA *et al.*, 2015; NÓBREGA, 2011). A Agência Estadual de Meio Ambiente do Estado de Pernambuco (CPRH) classifica o estuário como muito poluído (CPRH, 2013). O maior aporte de contaminantes para o estuário provém dos municípios de São Lourenço da Mata, Camaragibe e Recife, que apresentam juntos várias indústrias com significativo potencial poluidor (NÓBREGA, 2011) e alta descarga de efluentes domésticos (COSTA *et al.*, 2015). Apesar disso, peixes, moluscos e crustáceos ainda são extraídos do Capibaribe por populações ribeirinhas para alimentar as suas famílias.

O estuário do Capibaribe possui elevada importância cultural para o povo pernambucano, sendo o principal cartão postal do Recife, conferindo-lhe a alcunha de "Veneza brasileira". Em suas margens e pontes está retratado um pouco da história local, com esculturas de grandes escritores e poetas, sendo portanto um dos principais atrativos turísticos da cidade.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Hidrocarbonetos halogenados e os poluentes orgânicos persistentes

Os hidrocarbonetos halogenados são compostos orgânicos formados por átomos de carbono, hidrogênio e um ou mais átomos da família dos halogênios (cloro, flúor, bromo ou iodo) (KENNISH, 1997). Os hidrocarbonetos halogenados podem ser de baixo peso molecular ou de alto peso molecular.

Dentre os hidrocarbonetos halogenados de baixo peso molecular estão os mais voláteis, com destaque para alguns solventes industriais, como o diclorometano, e os clorofluorcarbonos (CFCs), que foram usados em refrigeradores, aerosois e na indústria do plástico (CLARK, 2001). Por serem voláteis, quando são lançados no ambiente tendem a se dispersar por todo o planeta e se acumular na atmosfera e na superfície do oceano, mas não apresentam grande risco aos ambientes estuarinos e marinhos (KENNISH, 1997). Os CFCs foram os responsáveis pela redução da camada de ozônio que envolve o planeta e protege organismos vivos da radiação ultravioleta emitida pelo Sol. Muitos hidrocarbonetos halogenados de baixo peso molecular são produzidos pelo homem, mas uma parte significativa deles pode ser sintetizada por alguns invertebrados, algas marinhas (CLARK, 2001), bactérias e fungos (MIRANDA FILHO *et al.*, 2008).

Os hidrocarbonetos halogenados com alto peso molecular são semivoláteis e geralmente estão presentes no solo, na atmosfera, em corpos hídricos e em tecidos biológicos, gerando impactos negativos em ambientes estuarinos e marinhos (KENNISH, 1997). Uma classe importante destes compostos são os hidrocarbonetos clorados, isto é, que possuem como halogênio átomos de cloro.

Os compostos organoclorados englobam os pesticidas organoclorados, as bifenilas policloradas, as dioxinas e os furanos (MIRANDA FILHO *et al.*, 2008). Estes compostos são geralmente de cadeia cíclica, quimicamente muito estáveis e altamente resistentes à degradação química, física e biológica, permanecendo no ambiente por décadas (MIRANDA FILHO *et al.*, 2008). Além disso, eles são hidrofóbicos e lipofílicos, isto é, têm maior afinidade por moléculas orgânicas apolares, tendendo a acumular nos tecidos lipídicos dos organismos (YOGUI, 2002).

Estas características, somadas à elevada toxicidade desses compostos, levaram os pesquisadores a criar um grupo exclusivo para eles, chamado de poluentes orgânicos

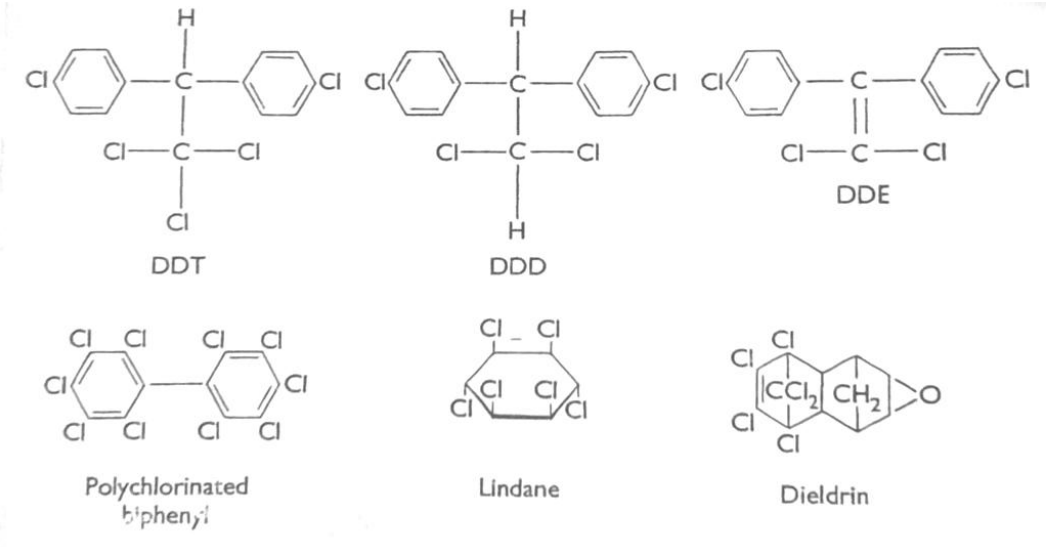
persistentes (POPs). Os hidrocarbonetos halogenados são mais tóxicos que os hidrocarbonetos do petróleo, pois estes últimos sofrem oxidação química e são degradados mais facilmente, diferente dos halogenados, que são poluentes recalcitrantes (CLARK, 2001).

3.2. Pesticidas organoclorados

Os pesticidas organoclorados são compostos que foram amplamente utilizados no mundo para combater pragas na agricultura e em campanhas de saúde pública. Eles incluem: inseticidas, herbicidas, fungicidas, bactericidas, larvicidas, biocidas, ovicidas, moluscicidas, algicidas, acaricidas, entre outros (KENNISH, 1997). A utilização de pesticidas organoclorados foi iniciada durante a Segunda Guerra Mundial, principalmente para combater epidemias.

Os pesticidas organoclorados mais utilizados foram: DDT (diclorodifeniltricloroetano), os ciclodienos (aldrin, dieldrin, endrin, clordano, endosulfan, heptacloro, heptacloro epóxido), HCH (hexaclorociclohexano), HCB (hexaclorobenzeno) e mirex (KENNISH, 1997; YOGUI, 2002). Alguns deles são apresentados na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura química de alguns poluentes orgânicos persistentes: p,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE, PCB-209, γ-HCH (lindano) e dieldrin.



Fonte: Clark, 2001.

As principais características que fizeram esses compostos se tornarem, em um primeiro momento, amplamente aceitos e empregados como pesticidas no mundo foram:

baixo custo de produção, prolongada ação residual e persistência no local de aplicação, garantindo rápida atuação e durabilidade do produto (MIRANDA FILHO *et al.*, 2008).

No início não se conhecia os malefícios que os pesticidas organoclorados poderiam causar à saúde ambiental e humana. Pelo contrário, acreditava-se que o DDT era o melhor pesticida, como de fato foi até um primeiro momento. O DDT foi responsável pela erradicação da malária em muitos países do mundo, controle de outras doenças transmitidas por insetos e também foi bastante eficiente no combate a pragas na agricultura (CLARK, 2001; MIRANDA FILHO *et al.*, 2008).

Com o passar dos anos foi percebido que espécies não-alvo estavam sendo prejudicadas. A primeira escritora a relatar esse fato foi Rachel Carson, em seu livro intitulado Primavera Silenciosa (título original: Silent Spring) publicado em 1962 (MIRANDA FILHO *et al.*, 2008). Nele, a autora relaciona a morte de pássaros e outros animais ao uso do DDT e demais pesticidas organoclorados, os quais ela chama de "elixires da morte".

O DDT foi introduzido como inseticida em 1939 (KENNISH, 1997) e desde então foram utilizados mundialmente mais de dois bilhões de quilogramas de DDT, 80% direcionado à agricultura, sendo portanto o pesticida mais utilizado na história do planeta (MIRANDA FILHO *et al.*, 2008). O mesmo deu origem à palavra dedetização na língua portuguesa, que hoje é empregada para o uso de qualquer pesticida.

No ambiente, o DDT pode ser transformado em dois metabólitos, o DDD e o DDE, através da fotólise e do metabolismo biológico (KENNISH, 1997). A via aeróbia transforma o DDT em DDE (diclorodifenildicloroetileno), fazendo-o perder um átomo de hidrogênio e um de cloro; enquanto que na via anaeróbia o DDT é metabolizado em DDD (diclorodifenildicloroetano), perdendo um átomo de cloro e ganhando um de hidrogênio (CLARK, 2001; COMBI *et al.*, 2013) (ver Figura 3). Em ambientes marinhos e estuarinos, cerca de 80% do DDT é metabolizado em DDE (KENNISH, 1997). O DDT e seus metabólitos apresentam, cada um, duas diferentes conformações químicas relacionadas à estrutura geométrica molecular, isto é, o arranjo entre os átomos, formando os isômeros: p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDE, o,p'-DDE, p,p'-DDD e o,p'-DDD.

O DDT foi comercializado com grande variedade de nomes comerciais, sendo o grau técnico produzido nas seguintes proporções: 71,1% de p,p'-DDT, 14,9% de o,p'-DDT, 4% de

p,p’-DDE, 0,1% de o,p’-DDE, 0,3% de p,p’-DDD, 0,1% de o,p’-DDD e 3,5% de impurezas (MIRANDA FILHO *et al*., 2008).

Os ciclodienos possuem alta persistência e estão entre os organoclorados mais tóxicos, apesar de alguns compostos, como o aldrin e o heptacloro, serem rapidamente metabolizados por organismos. Porém, seus metabólitos (dieldrin e heptacloro epóxido, respectivamente) são tão tóxicos quanto os precursores (KENNISH, 1997). O clordano afeta significativamente os organismos aquáticos (YOGUI, 2002). Apesar do endosulfan ser um ciclodieno, ele possui relativamente baixa lipofilicidade e persistência nos tecidos biológicos *(MIRANDA FILHO et al*., 2008).

O HCH foi o primeiro organoclorado sintetizado, em 1825, mas só foi usado como pesticida em 1940. Ele possui quatro isômeros principais, sendo o γ-HCH o mais expressivo, conhecido comercialmente por lindano. O HCH foi usado ao mesmo tempo que o DDT, mas diferentemente deste apresenta baixa lipofilicidade e maior volatilidade (CLARK, 2001), sendo mais facilmente transportado pela atmosfera e por correntes marinhas.

O HCB é relativamente hidrofóbico, altamente persistente e se adsorve fortemente a partículas sedimentares (CLARK, 2001). O mirex pode causar toxicidade crônica nos organismos marinhos, pois é facilmente bioacumulado e lentamente metabolizado, sendo considerado um contaminante em potencial (KENNISH, 1997).

Além de serem utilizados para combater pragas na agricultura e vetores de doenças, alguns pesticidas organoclorados também serviram para fins industriais, como aditivos em produtos e retardantes de chama (YOGUI, 2002).

3.3. Bifenilas policloradas

As bifenilas policloradas (PCBs) são hidrocarbonetos aromáticos sintéticos, representados quimicamente por dois anéis aromáticos clorados (ver Figura 3). O grau de cloração das moléculas, representado pelo número de átomos de cloro e seu arranjo químico na bifenila, define cada um dos 209 isômeros e congêneres possíveis. Porém, nos produtos comerciais é possível encontrar apenas 130 congêneres (PENTEADO e VAZ, 2001). Isômeros são moléculas que apresentam a mesma fórmula química, mas que possuem arranjo molecular diferente, e portanto são compostos químicos diferentes. Congênere é o nome dado ao conjunto de PCBs com número de cloros diferentes. Porém, um conjunto de PCBs incluindo congêneres e também isômeros tem sido historicamente citado como congêneres. A

IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) atribuiu números de 1 a 209 para identificar os congêneres de PCB, seguindo uma sequência dos menos aos mais clorados (Tabela 1).

Tabela 1 – Nomenclatura das bifenilas policloradas (PCBs) de acordo com o grau de cloração na molécula.

Nome IUPAC	Número de isômeros	Número de átomos de cloro	Grau de Cloração (% Cl)
PCB 1 – PCB 3	3	1 (monocloro-bifenila)	18,8
PCB 4 – PCB 15	12	2 (dicloro-bifenila)	21,8
PCB 16 – PCB 39	24	3 (tricloro-bifenila)	41,3
PCB 40 – PCB 81	42	4 (tetracloro-bifenila)	48,6
PCB 82 – PCB 127	46	5 (pentacloro-bifenila)	54,3
PCB 128 – PCB 169	42	6 (hexacloro-bifenila)	58,9
PCB 170 – PCB 193	24	7 (heptacloro-bifenila)	62,8
PCB 194 – PCB 205	12	8 (octacloro-bifenila)	66,0
PCB 206 – PCB 208	3	9 (nonacloro-bifenila)	68,7
PCB 209	1	10 (decacloro-bifenila)	71,2

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada).
Fonte: Adaptado de Miranda Filho *et al*. (2008) e Penteado e Vaz (2001).

Os PCBs começaram a ser usados antes dos pesticidas, a partir de 1930 (CLARK, 2001). Suas principais características são estabilidade química, elétrica e resistência a temperaturas elevadas. Por isso, foram muito utilizados como isolantes e fluidos dielétricos em transformadores e capacitores elétricos, retardantes de chama, aditivos de óleos, lubrificantes, compostos de revestimento e na fabricação de plásticos, adesivos, papel, tintas e vernizes (CLARK, 2001; KENNISH, 1997; PENTEADO; VAZ, 2001; YOGUI, 2002). Alguns PCBs também foram usados na formulação técnica de pesticidas organoclorados (PENTEADO; VAZ, 2001). Mas os PCBs só foram considerados como contaminantes em 1966, quando foram detectados em altas concentrações no ambiente (PENTEADO; VAZ, 2001).

Os PCBs podem ser tão prejudiciais quanto os pesticidas mais tóxicos, pois são apolares, lipossolúveis, resistentes à degradação e altamente persistentes. Quanto maior o número de átomos de cloro na molécula, maior a persistência do PCB (MIRANDA FILHO *et*

al., 2008). De uma forma geral, os PCBs menos clorados são mais voláteis e tendem a ser transportados na atmosfera, enquanto que os mais clorados são adsorvidos mais fortemente aos sedimentos e são mais resistentes à degradação (MIRANDA FILHO *et al.*, 2008).

A toxicidade dos PCBs está relacionada com a estrutura molecular, sendo os mais tóxicos aqueles que apresentam conformações coplanares com átomos de cloro ligados às posições para ou meta e sem ligações de cloro nas posições orto. Entre esses PCBs destacam-se os congêneres 77, 126 e 169 (YOGUI, 2002).

As penta, hexa e hepta-clorobifenilas foram as mais comercializadas e usadas em transformadores. Consequentemente, geralmente apresentam os maiores níveis de contaminação mundial (MIRANDA FILHO *et al.*, 2008). O hemisfério norte apresenta as maiores contaminações por PCBs na água superficial dos oceanos em relação ao hemisfério sul, devido à atividade industrial mais intensa (KENNISH, 1997).

No Brasil não houve produção de PCBs. Eles foram importados principalmente dos Estados Unidos e fabricados pela empresa Monsanto com o nome técnico de Aroclor, mas ficaram conhecidos no Brasil por Ascarel (PENTEADO; VAZ, 2001). Uma parte dos PCBs utilizados no Brasil também foi importada da Alemanha.

3.4. Fontes de compostos organoclorados para estuários e cinética ambiental

As fontes naturais de compostos organoclorados, sintetizados por bactérias, fungos e outros organismos, correspondem a moléculas simples. Enquanto todos os POPs, responsáveis pela contaminação dos meios aquáticos, terrestres e biológicos, foram produzidos de forma artificial. Pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas foram extensivamente utilizados por décadas e descartados sem preocupação com a saúde ambiental. Vários acidentes ambientais envolvendo animais e pessoas foram relatados em todo o mundo decorrente da contaminação por compostos organoclorados. Porém, a contaminação ambiental não se restringe às áreas de fontes pontuais. Na verdade, esses contaminantes se espalham por todo o planeta, atingindo inclusive áreas remotas como a Antártica (YOGUI, 2002). Isso ocorre devido a sua estabilidade químca e alta mobilidade. As principais vias de contaminação por POPs para os ambientes estuarinos e marinhos são os rios, a atmosfera e as fontes pontuais (CLARK, 2001).

As fontes pontuais destes contaminantes para os estuários são geralmente decorrentes do lançamento de efluentes não tratados ou tratados de forma incorreta. Isso pode causar

problemas ambientais drásticos em escala local, mas também pode afetar escalas espaciais maiores, se houver transporte significativo desse material. Atualmente, o descarte de POPs sem tratamento prévio é proibido, mas ambientes contaminados no passado ainda apresentam um passivo significativo, devido a alta persistência e baixa degradação dos organoclorados.

Alguns pesticidas e PCBs mais leves e voláteis podem ser transportados de forma efetiva por via aérea. O HCH é um exemplo, sua elevada pressão de vapor permite a volatilidade e transporte na atmosfera (MIRANDA FILHO *et al.*, 2008). O processo de volatilização dos organoclorados é mais intenso em regiões tropicais (CLARK, 2001). Seu transporte acontece de regiões de baixa latitude para alta latitude, sendo conhecido por destilação global (MIRANDA, 2015). Nesse processo, os organoclorados utilizados e descartados em regiões equatoriais e tropicais volatilizam, acumulam-se na atmosfera, são transportados pelas correntes de ar e precipitam em regiões de altas latitudes (MIRANDA, 2015). Isso explica a ocorrência destes compostos em regiões inóspitas, como a Antártica, onde não existem fontes industriais nem agrícolas.

O transporte atmosférico também acontece para os organoclorados menos voláteis que possuem maior adsorção a partículas, como o DDT e os ciclodienos (CLARK, 2001). Fatores que contribuem para a dispersão de pesticidas organoclorados para a atmosfera são o cultivo de regiões áridas e a pulverização aérea de pesticidas na agricultura (CLARK, 2001). O transporte também pode acontecer por correntes oceânicas e espécies migratórias, mas em pequena proporção.

Para estuários de regiões tropicais, como é o caso do Capibaribe, provavelmente a via de contaminação mais significativa é a fluvial. O rio recebe o aporte de efluentes domésticos e industriais que vão sendo acumulados, desde a nascente, passando por vários municípios, até chegar ao estuário. Além disso, os rios recebem os contaminantes lixiviados do solo de toda bacia hidrográfica e aqueles aportados da atmosfera pela precipitação pluvial.

As características químicas e físicas próprias do estuário, devido a confluência de águas fluviais e marinhas, condicionam a retenção da matéria orgânica e contaminantes da coluna d'água seguido pela deposição dos mesmos. Isso faz desses ambientes verdadeiros filtros, impedindo que grande parte do material trazido do continente chegue ao oceano adjacente (SCHETTINI *et al.*, 2014).

Os POPs podem sofrer vários processos no estuário. Como são hidrofóbicos, tendem a deixar a coluna d'água e se adsorver a outras matrizes. Por isso, geralmente sua saturação na

água não passa de 1 parte por bilhão (CLARK, 2001). Então, os mais voláteis tendem a migrar para a atmosfera, enquanto outros se adsorvem fortemente às partículas em suspensão, no sedimento ou na superfície de organismos vivos. Os contaminantes podem sofrer, em pequenas proporções, processos de fotólise e metabolização aeróbia ou anaeóbia.

Quando os POPs se adsorvem a colóides presentes na água, pode ocorrer o processo de floculação, que é a formação crescente de um agregado de partículas, que ganha peso, ocasionando a sedimentação. Esse processo contribui para o acúmulo destes contaminantes no sedimento, formando verdadeiros depósitos tóxicos. Este material contaminado pode ser consumido, principalmente por organismos detritívoros, sendo incorporado nos tecidos biológicos e entrando na teia trófica.

Apesar da ingestão ser a principal via de contaminação dos organismos, existem outras formas de incorporação destes poluentes, como a respiração e a absorção cutânea (MIRANDA, 2015; MIRANDA FILHO *et al.*, 2008). Como a metabolização desses compostos é lenta, dificilmente eles são excretados. Por isso, ocorre a bioacumulação, ou seja, a concentração de contaminantes nos tecidos dos organismos. Além disso, acontece também a biomagnificação, isto é, a transferência dos contaminantes para os níveis tróficos superiores. Isto acarreta numa contaminação maior para os animais predadores de topo de cadeia, incluindo o homem (PENTEADO; VAZ, 2001).

Animais com elevada taxa de gordura corporal, como os golfinhos, tendem a acumular maiores quantidades de compostos organoclorados, devido à lipofilicidade dos mesmos (YOGUI, 2002). Eles podem sofrer sérios riscos quando ficam muito tempo sem se alimentar e passam a utilizar suas reservas energéticas contaminadas. Nos mamíferos, os POPs são transferidos das fêmeas para a prole, por meio da gestação e amamentação (YOGUI, 2002).

Os resíduos dos POPs podem persistir no ambiente por décadas, dependendo das condições ambientais como temperatura, pH, atividade microbiana, entre outras (MIRANDA FILHO *et al.*, 2008).

3.5. Toxicidade dos organoclorados

Os POPs têm capacidade de gerar efeitos deletérios, agudos ou crônicos, em praticamente todos os grupos biológicos, incluindo produtores primários, plâncton, invertebrados, peixes, aves e mamíferos, prejudicando toda a comunidade (KENNISH, 1997).

Todavia, são mais prejudiciais aos predadores de topo de cadeia, devido à capacidade de biomagnificação.

Esses poluentes podem gerar danos aos sistemas reprodutivo, nervoso, endócrino e imunológico. Mais especificamente podem causar alterações morfológicas, desregulações endócrinas, problemas gástricos e hepáticos, problemas na determinação sexual, problemas de fertilidade e sucesso reprodutivo e formação de tumores cancerígenos (MIRANDA FILHO *et al.*, 2008). Nos produtores primários, podem causar redução na síntese de clorofila-a em células fitoplanctônicas, inibindo a fotossíntese (KENNISH, 1997).

Os níveis de toxicidade, metabolização e o tempo de meia vida são exclusivos para o contaminante e para a espécie biológica, pois depende da estrutura química do composto e de fatores biológicos específicos. PCBs e DDTs possuem relatos extensos de efeitos deletérios, inclusive em humanos; talvez por terem sido empregados com maior intensidade que os demais organoclorados. A contaminação por POPs no homem pode gerar danos ao sistema reprodutivo, circulatório, funcionamento da tireóide, fígado e pâncreas (MIRANDA, 2015).

No Japão, mais de 1600 pessoas foram contaminadas pelo consumo de óleo de arroz contaminado com PCBs e outros compostos clorados, sendo observado o aumento da incidência de câncer de fígado nessas pessoas, entre outros efeitos (PENTEADO; VAZ, 2001). Outros acidentes envolvendo contaminação em humanos foram relatados nos Estados Unidos, Taiwan, entre outros locais (PENTEADO; VAZ, 2001).

No Brasil, Meyer *et al.* (2003) sugeriram que o aumento de incidência de câncer em trabalhadores rurais da região serrana do Rio de Janeiro esteve associado à contaminação por pesticidas organoclorados. Um monitoramento feito pelo Ministério do Meio Ambiente em 2012, em todas as regiões do país, detectou a presença de POPs no leite materno humano, sendo as maiores concentrações para DDE e DDT (MMA, 2015).

3.6. Uso de compostos organoclorados no Brasil e restrições ambientais

Registros apontam que o uso de organoclorados no Brasil começou em 1946, primariamente com HCH e DDT, para conter pragas na produção de café e algodão (MMA, 2015). Esses pesticidas foram os organoclorados mais utilizados no país, assim como os PCBs. Estima-se que o consumo total de DDT, HCH e PCB no Brasil foi de 110, 26,4 e 26 mil toneladas, respectivamente (YOGUI *et al.*, 2010). Outros compostos usados em quantidades consideráveis foram aldrin, endrin, heptacloro e mirex.

É possível que o DDT tenha sido o pesticida mais usado na agricultura e em campanhas de saúde pública em Pernambuco, devido a sua grande difusão no Brasil e no mundo. Uma evidência disso são estudos que indicam a contaminação por esse composto na costa de Pernambuco (ver seção 3.7 abaixo).

Diante do extenso panorama mundial de contaminação por POPs, com efeitos deletérios à biota e ao homem, convenções e tratados mundiais e leis locais começaram a ser criados visando banir a produção, uso e descarte incorreto destes compostos. O tratado internacional mais expressivo foi a Convenção de Estocolmo, que entrou em vigor em 2004, banindo inicialmente o uso de 12 POPs (aldrin, clordano, DDT, dieldrin, endrin, heptacloro, HCB, mirex, PCB, toxafeno, dioxinas e furanos) (STOCKHOLM-CONVENTION, 2015). Endofulfan, HCH e outros POPs foram incluídos no tratado posteriormente. Atualmente, 152 países assinaram esse tratado, incluvise o Brasil, que o ratificou em 2004 (STOCKHOLM-CONVENTION, 2015).

Atualmente, o uso e produção de todos os pesticidas organoclorados estão proibidos no Brasil, até mesmo em campanhas de saúde pública (MMA, 2015). O uso e descarte inadequado de PCBs foi proibido por volta de 1980, mas foi permitido que equipamentos contendo esses compostos permanessem em uso até o fim de suas vidas úteis (COMBI *et al.*, 2013).

Estima-se que apenas 30% de todo PCB produzido mundialmente foi disperso no ambiente, evidenciando que a maior parte ainda pode causar sérios riscos ao meio ambiente, se não for descartada corretamente (MIRANDA FILHO *et al.*, 2008). Um inventário feito pelo Ministério do Meio Ambiente estimou que 74% dos equipamentos que contém PCB ainda estão em uso no Brasil (MMA, 2015). Segundo o MMA, esse valor pode estar subestimado, pois infere-se que o inventário representa apenas 20% do total de PCBs do país. Diante disso, espera-se que as autoridades públicas tomem medidas para fiscalizar e promover o descarte correto dessas substâncias.

3.7. Estudos de contaminação por poluentes orgânicos persistentes em Pernambuco

Os únicos trabalhos encontrados que abordam a contaminação por POPs na costa de Pernambuco foram realizados por Sericano *et al.* (1995) e Miranda (2015), em matrizes biológicas, e por Silva (2015), em sedimento.

Sericano *et al.* (1995) analisou POPs em amostras de bivalves coletados no Golfo do México e América Latina, incluindo o litoral brasileiro. Recife foi listado entre os locais que apresentaram as maiores concentrações de POPs, com média de 120 ng g^{-1} de DDTs, 280 ng g^{-1} de PCBs e <10 ng g^{-1} de clordanos. No Brasil, a concentração de DDTs nos bivalves de Recife ficou abaixo apenas daquela encontrada em Fortaleza (130 ng g^{-1}). No caso dos PCBs, os níveis encontrados foram os maiores do Brasil, superando centros industriais como a Baía de Santos e a Baía de Guanabara.

Miranda (2015) analisou POPs em tecidos de *Scomberomorus cavalla,* uma espécie de peixe de importância comercial no Recife. Os grupos de PCBs encontrados em maiores proporções foram hexa e heptaclorados. Os DDTs representaram mais de 90% dos pesticidas organoclorados analisados nos tecidos, mas também detectou-se clordanos. As concentrações no músculo alcançaram valores de 29,4 e 5,23 ng g^{-1} de PCBs e DDTs, respectivamente. Níveis mais elevados foram detectados no fígado. Não foram investigados possíveis efeitos adversos à espécie, mas foi verificado que o consumo diário de *S. cavalla* por humanos é seguro.

Silva (2015) analisou pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas no sedimento do Canal de Santa Cruz, no litoral norte de Pernambuco. Foram encontrados 20 congêneres de PCBs e alguns pesticidas organoclorados e metabólitos (clordano, metoxicloro, mirex, DDD, DDE). As maiores concentrações detectadas foram de 5,62 e 4,4 ng g^{-1} para PCBs e DDTs, respectivamente. Entre as 12 estações amostradas por Silva (2015), apenas duas (as mais próximas de um centro urbano) apresentaram concentrações acima de níveis considerados seguros, podendo ocasionalmente afetar a biota local.

3.8. Importância da preservação do estuário do Capibaribe

O código florestal brasileiro estabelece áreas de preservação permanente, a fim de proteger recursos hídricos, geológicos, biológicos e garantir o bem estar da população. Estuários, manguezais e margens de rios são exemplos dessas áreas protegidas por lei, de modo que qualquer intervenção antrópica nelas precise de autorização ambiental (PROJETEC-BRLI, 2010). Porém, em muitas situações a lei não é respeitada.

Estuários, juntamente com manguezais, representam os ecossistemas de maior valoração econômica, superando em vários fatores biomas com importância popularmente reconhecida como a floresta amazônica (MAY *et al*., 2000). Ao mesmo tempo, os estuários estão classificados entre os biomas mais sensíveis, e por isso requerem atenção e cuidados especiais.

Além da importância ecológica, comum a todo estuário, o Capibaribe apresenta importância histórica, cultural, turística e econômica ao povo pernambucano. Por isso, o estuário é alvo de projetos socio-ambientais como o Navega Recife e o Parque Capibaribe, que visam a implementação de hidrovias e a ampliação de parques verdes e áreas de convivência, respectivamente. Há ainda a importância para a preservação da saúde da população ribeirinha que pratica pesca artesanal como forma de subsistência.

Diante dessas perspectivas, o conhecimento e monitoramento do estuário do Capibaribe é importante para auxiliar as politicas públicas na preservação desse ecossistema e conservação de seus valores.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo Geral

Diagnosticar o estuário do Capibaribe em relação à contaminação do sedimento por poluentes orgânicos persistentes.

4.2. Objetivos específicos

- Determinar a concentração de pesticidas organoclorados no sedimento do estuário do Capibaribe;
- Determinar a concentração de bifenilas policloradas (PCBs) no sedimento do estuário do Capibaribe;
- Determinar, segundo a legislação ambiental, se a concentração de pesticidas organoclorados e PCBs presentes no sedimento do estuário do Capibaribe oferece risco à biota local.

5. HIPÓTESES

- Hipótese 1: O sedimento do estuário do Capibaribe está contaminado por compostos organoclorados.

  Essa inferência é justificada por se tratar de um ambiente poluído e pelo uso excessivo dos POPs mundialmente, compostos com características químicas peculiares, que lhes conferem elevada persistência ambiental.

- Hipótese 2: A contaminação do sedimento do Capibaribe por compostos organoclorados apresenta algum risco de causar efeitos tóxicos nos organismos bentônicos locais.

  As principais caracteristicas dos POPs (hidrofobia, lipofilia e persistência) os fazem bioacumular nos tecidos dos organismos. Como são metabolizados muito lentamente, raramente esses compostos são excretados e causam inúmeros danos aos sistemas biológicos. Os organismos bentônicos geralmente são os primeiros a bioacumular os contaminantes presentes nos sedimentos. Assumindo que a hipótese 1 é verdadeira e que os níveis de contaminação no sedimento do estuário estão altos, o bentos pode ser diretamente afetado.

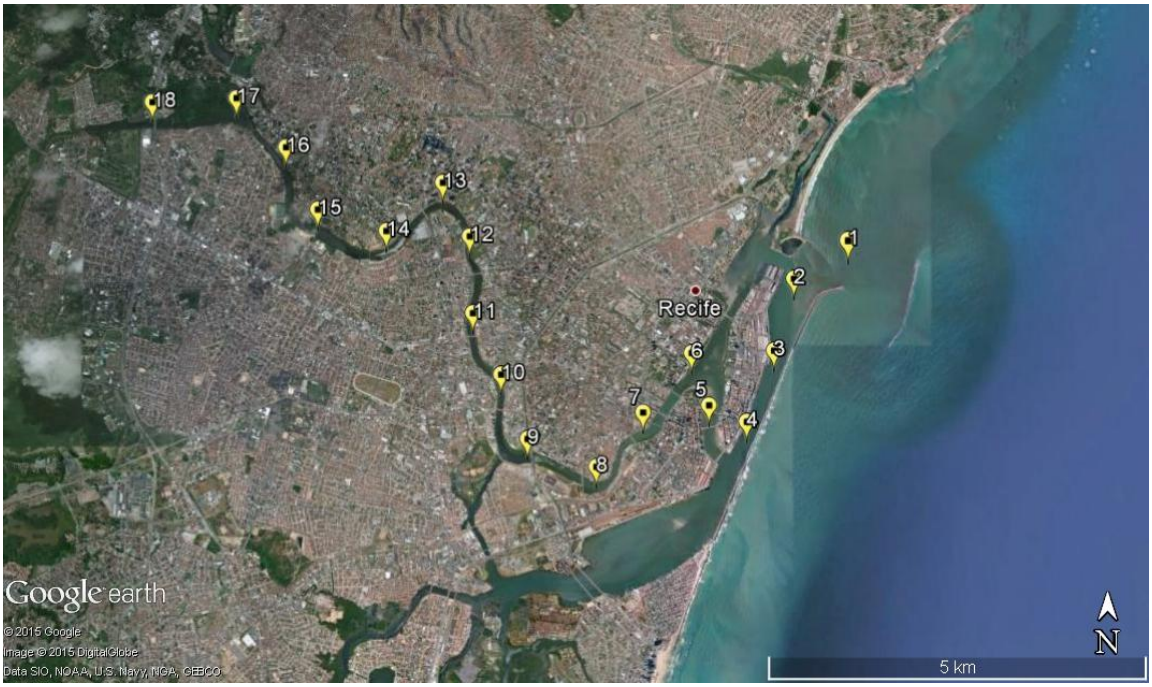
  Esta hipótese será testada segundo à resolução CONAMA 454/2012 que estabelece os níveis de contaminação e risco de efeitos adversos à biota para sedimentos sujeitos à dragagem.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1. Amostragem

As amostras de sedimento foram coletadas pontualmente em 18 estações ao longo do estuário do Capibaribe (Figura 4), durante a estação chuvosa, no dia 26 de junho de 2013. Neste momento, o processo de dragagem no estuário do Capibaribe para implantação de um transporte fluvial já havia começado, mas não se sabe em que trechos. A amostragem abrange 17 km do estuário, tendo espaçamento de 1 km entre as estações. As coordenadas geográficas de cada estação encontram-se no Apêndice A.

Figura 4 – Estações de coleta de sedimento no estuário do Capibaribe, Pernambuco, Brasil.



Fonte: Google Earth

As coletas foram feitas com um amostrador de fundo do tipo *van Veen*, do qual foi retirada a parte superficial do sedimento para fazer as análises em laboratório. As amostras foram acondicionadas em bandejas de alumínio com tampa, previamente descontaminadas e livres de compostos orgânicos. As bandejas foram armazenadas em freezer (-20 ºC).

As amostras utilizadas neste trabalho foram as mesmas coletadas e analisadas por Resende (2015) que investigou a origem e distribuição da matéria orgânica no sedimento do estuário do Capibaribe.

6.2. Preparação das amostras de sedimento para a extração

Antes da extração dos compostos orgânicos, as amostras de sedimento foram secas, homogeneizadas e maceradas. A secagem foi feita por liofilização, processo no qual a água do sedimento passa diretamente da fase sólida para a fase gasosa (sem passar pela fase líquida) por sublimação. Depois da secagem, as amostras foram homogeneizadas e maceradas para deixar os grãos menores e mais uniformes. Isso foi feito com uso de almofariz e pistilo de porcelana, previamente muflados ou lavados com solventes para remoção de compostos orgânicos, assim como toda a vidraria utilizada neste trabalho. Foi feita a maceração até toda a amostra passar por uma peneira de 500 µm de malha. As amostras foram armazenadas em potes de vidro e conservadas à temperatura de -20 °C.

6.3. Extração dos compostos orgânicos nas amostras

A extração foi feita em três lotes de análise com conjuntos Soxhlet (ver Figura 5), seguindo a metodologia de Bícego *et al.* (2006). Foi pesado cerca de 15 g (no primeiro lote), 5 g (no segundo lote) e 2,5 g (no terceiro lote) de cada amostra em balança analítica. Foram adicionados padrões internos (DBOFB, PCB-103 e PCB-198 com concentrações conhecidas) em cada amostra e nos controles de qualidade, para corrigir possíveis perdas de analitos durante os procedimentos de laboratório. A extração foi feita com 70 mL de solução n-hexano e diclorometano (1:1, v/v), durante 8 horas. Esse processo se dá por um sistema de aquecimento e resfriamento contínuo, no qual a mistura de solventes entra em contato direto com o sedimento, extraindo todo o material orgânico adsorvido ao mesmo.

Figura 5 – Extração de um lote de amostras de sedimento do estuário do Capibaribe em conjuntos Soxhlet.

Durante o procedimento de extração, o extrato ficou em contato com cobre ativado para remoção de enxofre, que é um interferente na análise.

Após a extração, as amostras foram concentradas a 1 mL no evaporador rotativo a vácuo e no evaporador em fluxo de nitrogênio (quando necessário). Esses extratos foram armazenados em frascos de vidro âmbar (vials), sob refrigeração a -20 °C, até a purificação dos mesmos.

6.4. Purificação dos extratos

A purificação dos extratos foi realizada por cromatografia de adsorção em coluna, seguindo a metodologia de Bícego *et al.* (2006). Nesse processo, foram utilizadas colunas cromatográficas de vidro, sendo a fase estacionária composta por alumina 5% desativada e a fase móvel por uma solução de 20 mL da mistura diclorometano:n-hexano (3:7, v/v). A montagem de cada coluna foi feita manualmente, com 3,2 g da alumina 5% desativada imersa em n-hexano. Foi colocado sulfato de sódio no topo da coluna para reter a umidade do extrato. Em seguida, o excesso de n-hexano foi eluído, até o menisco alcançar a superfície do sulfato de sódio. Então, os extratos das amostras foram transferidos para as colunas com pipetas de Pasteur, lavando os vials três vezes para prevenir a perda dos analitos. Por fim, foi eluído 20 mL da fase móvel, recolhendo o eluato no fim da coluna.

6.5. Preparação dos extratos para injeção no cromatógrafo

Depois da purificação, os extratos foram concentrados a 0,5 mL com auxílio do evaporador rotativo a vácuo e do evaporador em fluxo de nitrogênio. Depois, foi adicionado 50 µL do padrão interno cromatográfico (TCMX) a cada uma das amostras e dos controles de qualidade para cálculos de recuperação dos padrões internos. Os extratos foram armazenados em frascos de vidro âmbar (vials) sob refrigeração (-20 ºC) até a análise.

6.6. Análise de organoclorados por cromatografia gasosa

O equipamento utilizado para as análises qualitativas e quantitativas de poluentes orgânicos persistentes no sedimento do estuário do Capibaribe foi um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS) (Figura 6).

Figura 6 – Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS).

Cada grupo de organoclorados (PCBs ou pesticidas) possui um método de análise padronizado previamente, onde estão definidas as temperaturas do injetor, da rampa de aquecimento do forno, entre outras especificações (ver Miranda, 2015). Antes da análise foi realizada a calibração (*autotune*) do espectrômetro de massas e verificado se o mesmo encontrava-se livre de vazamentos.

Alíquotas de 50 µL de cada extrato de amostra e dos controles de qualidade foram transferidas para insertos e estes foram organizados no carrossel do amostrador automático.

Desta alíquota, o injetor automático retirou 1 µL para injeção no instrumento analítico. Os compostos da amostra foram volatilizados no injetor do cromatógrafo e transferidos para a coluna cromatográfica através do gás de arraste (hélio). Cada analito apresenta uma interação diferente com a fase estacionária da coluna cromatográfica. Isso faz com que os mesmos sejam separados dentro da coluna e eluam ao final da mesma em tempos diferentes (tempos de retenção). No espectrômetro de massas, cada analito foi ionizado e fragmentado em massas menores. Os analitos foram identificados através da proporção entre seus principais fragmentos de massa juntamente com seus tempos de retenção.

6.7. Controle de qualidade

Para garantir a confiabilidade dos resultados analíticos foram inseridos controles de qualidade nos lotes de análise, incluindo: branco (BCO), matriz fortificada (MF), matriz fortificada duplicata (MFD), matriz fortificada triplicata (MFT), material de referência (MR) e controle analítico (CA).

O BCO é uma amostra "vazia" que passa por todas as etapas de laboratório, juntamente com as amostras, visando identificar possíveis contaminações ao longo dos processos de extração e purificação. Na etapa de extração foi utilizado sulfato de sódio anidro previamente muflado (isto é, livre de contaminantes orgânicos).

A MF trata-se de uma amostra de sedimento fortificada com os analitos de interesse em concentrações conhecidas. Esta passa por todas as etapas de laboratório. A MFD e MFT são idênticas à MF e portanto precisam apresentar recuperações semelhantes dos analitos de interesse adicionados à matriz de sedimento. Dessa forma, MF, MFD e MFT são usadas em conjunto para avaliar a precisão do método de análise. Individualmente, a recuperação dos analitos de interesse em cada matriz serve para avaliar a exatidão do método de análise.

O MR é uma amostra de sedimento que apresenta concentrações conhecidas de vários contaminantes, inclusive compostos organoclorados, com certificação internacional. Essa amostra também passa por todo processo de laboratório e no final da análise deve apresentar concentrações dos analitos de interesse próximas àquelas especificadas no certificado de análise. Portanto, a MR serve para avaliar a exatidão do método analítico.

O CA é uma solução que não passa por nenhum processo de laboratório e contém todas as soluções adicionadas às amostras e controles de qualidade (padrões internos, padrão interno cromatográfico, fortificados). As perdas no CA relacionadas às análises laboratoriais são consideradas nulas. Portanto, é usado para avaliar a integridade das soluções utilizadas no

laboratório e para calcular a recuperação dos padrões internos nas amostras e controles de qualidade.

Além destas, uma outra solução contendo todos os analitos estudados é inserida em cada lote de amostras na etapa de injeção no GC-MS. Essa solução serve para verificar a qualidade da curva analítica e identificar possíveis problemas no funcionamento do GC-MS. Essa verificação é feita uma vez a cada 12 horas de trabalho do instrumento analítico.

Quando os resultados do controle de qualidade estão dentro de uma margem de erro aceitável, está garantida a confiabilidade dos resultados analíticos. Os critérios para uma boa recuperação estão dispostos na Tabela 2, juntamente com a recuperação percentual média do controle de qualidade nos lotes analíticos, considerando o padrão interno (PI), as matrizes fortificadas, o material de referência e o controle analítico.

Tabela 2 - Recuperação percentual média do controle de qualidade.

Controle de qualidade	Critérios de recuperação	Recuperação média (%)	Desvio padrão	N[a]
PI	40-120%	88,3	8,80	276
MF/MFD/MFT	40-130% para 80% dos analitos	113 (4,38)[b]	17,9	522
MR	65-135% para 80% dos analitos com concentração maior que 10 vezes o LQ	73,3	14,2	104
CA	80-120% para 95% dos analitos	102	6,45	150

[a] N refere-se ao número de analitos verificados.
[b] O número entre parênteses é o coeficiiente de variação médio entre MF, MFD e MFT nos lotes de análise.

As recuperações do controle de qualidade foram verificadas para cada analito em cada lote de análise, e de forma geral obedeceram aos critérios. Além disso, o coeficiente de variação médio entre MF, MFD e MFT em todos os lotes de análise ficou abaixo de 20%, também obedecendo ao critério. Dessa forma, os resultados deste trabalho têm confiabilidade analítica garantida.

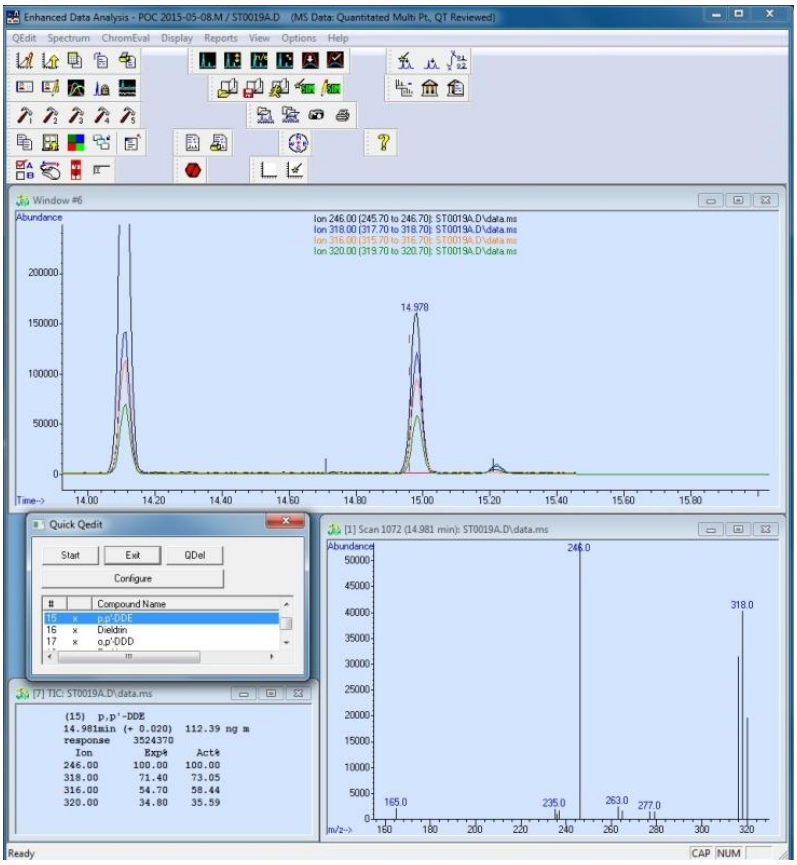
6.8. Tratamento de dados

Os resultados das análises são mostrados através de cromatogramas. No caso do GC-MS, esses cromatogramas representam a intensidade de íons m/z monitorados ao longo do tempo. No processo de ionização no MS as moléculas são fragmentadas, adquirindo diferentes massas e cargas que são agrupadas por meio da razão m/z (massa/carga) no espectro de massas (SKOOG *et al.*, 2006). A proporção entre os íons m/z auxilia na

identificação dos analitos. A intensidade do pico de cada analito na amostra é proporcional à sua quantidade na mesma (ver Figura 7).

Os cromatogramas obtidos nas análises foram integrados e os resultados da identificação e quantificação dos compostos organoclorados presentes nas amostras foram compilados em tabelas e gráficos.

Figura 7 – Tela do programa usado na integração dos cromatogramas para a identificação e quantificação dos analitos de interesse.



Por fim, os valores foram comparados com a legislação ambiental brasileira (Resolução CONAMA 454/2012), que estabelece as diretrizes para o gerenciamento de sedimentos sujeitos à dragagem. Assim o estuário do Capibaribe foi avaliado quanto à contaminação por organoclorados.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. Níveis de contaminação por POPs no estuário do Capibaribe

Com os métodos de análise utilizados foi possível identificar e quantificar 21 pesticidas organoclorados (α-HCH, β-HCH, γ-HCH, δ-HCH, aldrin, dieldrin, endrin cetona, cis-clordano, trans-clordano, heptacloro, heptacloro epóxido, α-endosulfan, β-endosulfan, endosulfan sulfato, o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE, p,p'-DDE e mirex) e 182 congêneres de PCBs (PCB 1, PCB 2, PCB 3, PCB 4/10, PCB 5, PCB 6, PCB 7/9, PCB 8, PCB 11, PCB 12/13, PCB 14, PBC 15, PCB 16/32, PCB 17, PCB 18, PCB 19, PCB 20/33, PCB 21, PCB 22, PCB 23/34, PCB 24/27, PCB 25, PCB 26, PCB 28, PCB 29, PCB 30, PCB 31, PCB 35, PCB 36, PCB 37, PCB 38, PCB 39, PCB 40, PCB 41, PCB 42, PCB 43, PCB 44, PCB 45, PCB 46, PCB 47/75, PCB 49, PCB 50, PCB 51, PCB 52/73, PCB 53, PCB 54, PCB 55, PCB 56/60, PCB 57, PCB 58, PCB 59, PCB 61/74, PCB 63, PCB 64/71/72, PCB 65, PCB 66/80, PCB 67, PCB 68, PCB 69, PCB 70/76, PCB 77, PCB 78, PCB 79, PCB 84, PCB 86/97, PCB 87/115, PCB 88/91, PCB 90/101, PCB 93, PCB 94, PCB 95,PCB 96, PCB 98/102, PCB 99, PCB 100, PCB 104, PCB 105/127, PCB 107/108, PCB 109, PCB 110, PCB 111/116/117, PCB 112, PCB 114, PCB 118, PCB 121, PCB 123, PCB 125, PCB 126, PCB 128, PCB 131/142, PCB 134, PCB 135/144, PCB 137, PCB 138/160, PCB 139/149, PCB 140, PCB 141, PCB 143, PCB 145, PCB 146, PCB 147, PCB 150, PCB 151, PCB 152, PCB 153, PCB 154, PCB 155, PCB 156, PCB 157, PCB 158, PCB 162, PCB 163/164, PCB 165, PCB 169, PCB 170/190, PCB 171, PCB 172/192, PCB 173, PCB 174/181, PCB 175, PCB 176, PCB 177, PCB 178, PCB 179, PCB 180, PCB 182/187, PCB 183, PCB 184, PCB 185, PCB 186, PCB 188, PCB 189, PCB 191, PCB 193, PCB 194, PCB 195, PCB 196/203, PCB 197, PCB 199, PCB 200, PCB 201, PCB 202, PCB 204, PCB 205, PCB 206, PCB 207, PCB 208, PCB 209). Foram observadas algumas coeluições, isto é, formação de um único pico no cromatograma, entre os PCBs (congêneres separados por barras na lista acima). Nesse caso, não é possível a identificação e quantificação isolada dos mesmos.

Dentre os 21 pesticidas organoclorados investigados, apenas seis foram detectados no sedimento do estuário do Capibaribe (o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE e p,p'-DDE). Dentre os 182 congêneres de PCBs analisados, 62 foram detectados nas amostras, considerando as coeluições. Porém, a resolução CONAMA 454/2012 estabelece os

níveis de contaminação do sedimento com base na somatória de apenas sete bifenilas policloradas (PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180).

Os resultados das concentrações dos poluentes orgânicos persistentes analisados no sedimento do Capibaribe estão dispostos na Tabela 3. A tabela completa, contendo todos os analitos investigados está apresentada no Apêndice B.

Tabela 3 – Concentração de compostos organoclorados (ng g^{-1} peso seco) detectados no sedimento do estuário do Capibaribe em cada estação de coleta.

Estação	∑ DDT[a]	∑ DDD[a]	∑ DDE[a]	∑ DDTs[b]	7 PCBs[c]	∑ PCBs[d]	∑ POPs[e]
1	nd	nd	2,22	2,22	4,09	9,11	11,3
2	nd	nd	3,34	3,34	5,09	8,19	11,5
3	nd	nd	5,95	5,95	8,20	14,1	20,1
4	nd	1,39	7,27	8,66	6,95	17,9	26,5
5	nd	10,5	4,88	15,33	3,74	8,42	23,8
6	nd	12,4	6,00	18,38	6,73	13,6	32,0
7	nd	2,55	13,1	15,6	15,1	54,8	70,4
8	nd	nd	5,03	5,03	21,4	48,6	53,7
9	nd	nd	0,53	0,53	1,39	1,39	1,91
10	nd	nd	11,6	11,6	17,7	31,3	42,9
11	4,65	nd	5,00	9,65	10,0	17,4	27,0
12	nd	nd	3,03	3,03	9,91	22,0	25,1
13	nd	nd	8,28	8,28	24,8	38,4	46,6
14	11,1	3,68	4,09	18,86	12,7	19,2	38,0
15	5,4	nd	4,44	9,85	13,5	19,7	29,6
16	nd	5,22	3,27	8,50	nd	< 2,00	10,4
17	nd	6,06	10,9	16,9	20,5	37,3	54,3
18	nd	nd	8,46	8,46	21,4	32,0	40,4

nd: não detectado. Concentrações abaixo do limite de detecção do equipamento.
[a] Indica o somatório das concentrações dos dois isômeros.
[b] Indica o somatório das concentrações de DDT e seus metabólitos (o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE e p,p'-DDE).
[c] Indica o somatório das concentrações dos 7 PCBs considerados na Resolução CONAMA 454/2012 (PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180).
[d] Indica o somatório das concentrações dos 182 congêneres de PCB analisados.
[e] Indica o somatório das concentrações de todos os POPs.

A Resolução CONAMA 454/2012 classifica a contaminação de sedimentos sujeitos a dragagem em dois níveis (nível 1 e nível 2), de acordo com a concentração de uma série de substâncias e a probabilidade de causarem efeitos adversos à biota. Entre essas substâncias estão metais, semi-metais, TBT, pesticidas organoclorados, PCBs e hidrocarbonetos

policíclicos aromáticos. A classificação do nível 1 e do nível 2 para pesticidas organoclorados e PCBs em sedimentos de águas salinas/salobras está disposta na Tabela 4.

Tabela 4 – Classificação dos níveis de contaminação do sedimento por compostos organoclorados segundo a Resolução CONAMA 454/2012. As concentrações encontram-se em ng g^{-1} (peso seco).

POPs	Nível 1	Nível 2
α-HCH	0,32	0,99
β-HCH	0,32	0,99
δ-HCH	0,32	0,99
γ-HCH	0,32	0,99
α-Clordano	2,26	4,79
γ-Clordano	2,26	4,79
DDD[a]	1,22	7,81
DDE[a]	2,07	374
DDT[a]	1,19	4,77
Dieldrin	0,71	4,3
Endrin	2,67	62,4
∑ 7 PCBs[b]	22,7	180

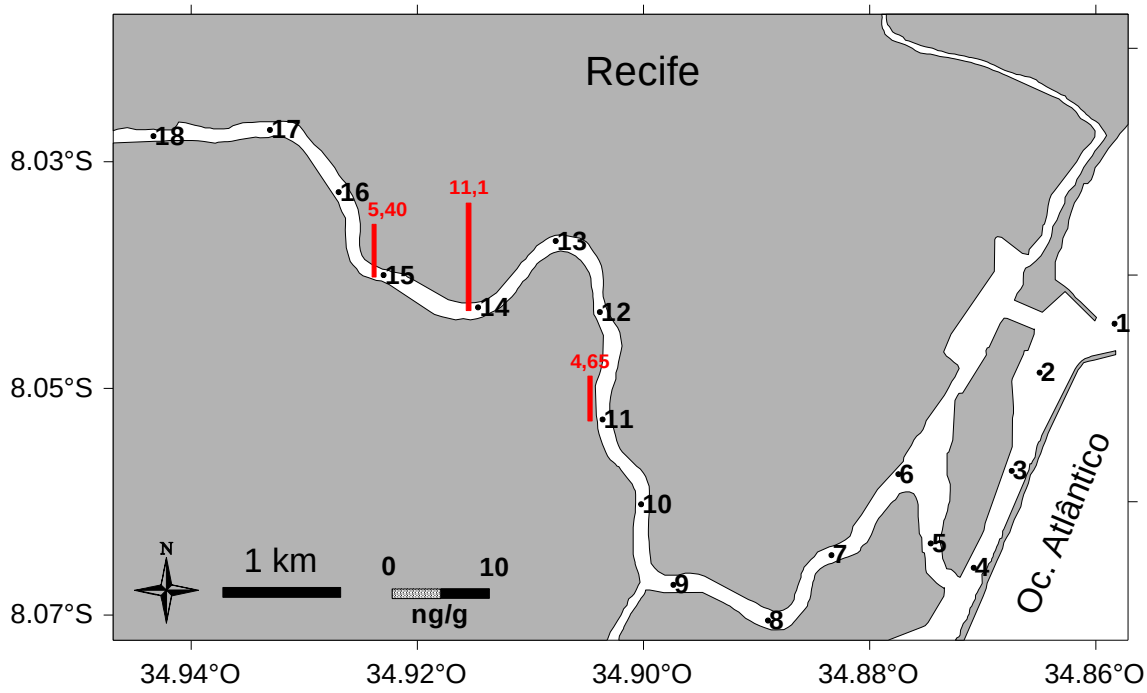
[a] Se aplica ao somatório dos dois isômeros.
[b] Somatório de 7 bifenilas policloradas (PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180).

Segundo o CONAMA (2012), o nível 1 equivale à concentração de determinado composto no sedimento, abaixo da qual é improvável a ocorrência de efeitos adversos à biota. Por outro lado, o nível 2 refere-se à concentração a partir da qual a probabilidade de causar efeitos negativos à biota é frequente. Concentrações entre os níveis 1 e 2 indicam que ocasionalmente pode haver efeitos adversos à biota.

Para facilitar a interpretação, os resultados foram plotados em mapas gráficos que estão representados nas Figuras 8, 10, 12 e 14. Elas representam o estuário do Capibaribe, sendo o eixo das abcissas correspondente à longitude e o eixo das ordenadas à latitude, ambas medidas em graus. As barras coloridas representam a concentração de um grupo de compostos organoclorados, em cada uma das estações amostradas. As Figuras 9, 11, 13 e 15 mostram os resultados da contaminação no estuário do Capibaribe para cada POP encontrado, em comparação com os níveis 1 e 2 estabelecidos pelo CONAMA, representados pelas linhas amarela e vermelha, respectivamente. Em todos os gráficos as concentrações dos contaminantes estão mensuradas em nanograma de organoclorados por grama de sedimento seco.

A Figura 8 mostra as concentrações de DDT no sedimento do estuário. Os resultados apresentados representam a soma dos dois isômeros do DDT (o,p'-DDT e p,p'-DDT) detectados em cada estação de coleta. Os valores de DDT variaram entre nd (não detectado) e 11,1 ng g^{-1}. Porém, entre as 18 estações amostradas, apenas três delas apresentaram concentrações detectáveis. A estação 11 apresentou 4,65 ng g^{-1}, a estação 14 apresentou 11,1 ng g^{-1} e a estação 15 apresentou 5,40 ng g^{-1} de DDT no sedimento.

Figura 8 – Concentração de DDT (somatório de p,p'-DDT e o,p'-DDT, expresso em ng g^{-1} peso seco) no sedimento do estuário do Capibaribe.

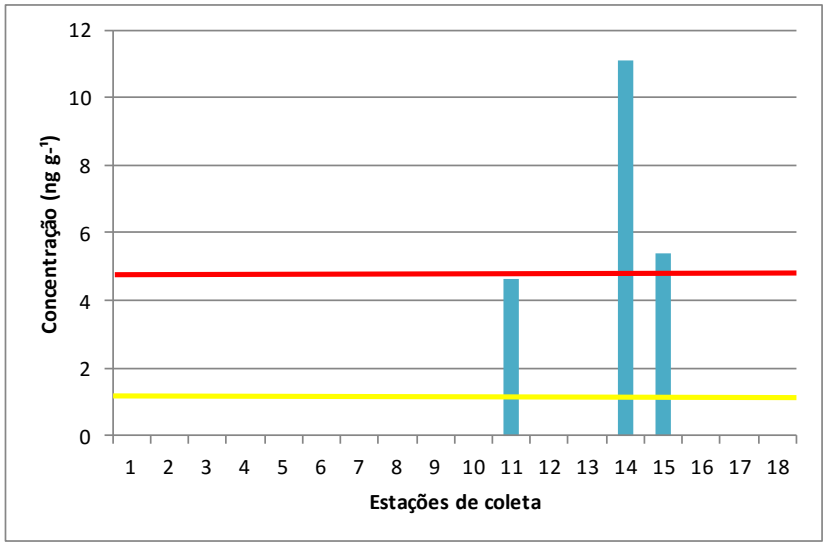


Schettini *et al.* (2014) fizeram uma caracterização preliminar da zona de máxima turbidez (ZMT) no Capibaribe, no mesmo ano das coletas do presente estudo e com amostragem espacial muito parecida. As estações 14 e 15 do presente estudo coincidem com a ZMT descrita por Schettini *et al.* (2014). Na ZMT, a concentração do material particulado em suspensão (MPS) alcançou valores de 30 mg L^{-1}, com tamanho médio de partícula em torno de 20 µm. Segundo os mesmos autores, esse tamanho de partícula presente no MPS da ZMT é maior do que aquele encontrado no baixo e no alto estuário, sugerindo processos de floculação. A partir disso, pode-se sugerir que o DDT apresentou as maiores concentrações nas estações 14 e 15 do estuário devido a deposição de partículas decorrente de processos de floculação. Nesses processos, colóides (que podem conter contaminantes adsorvidos) geram

um agregado de partículas que cresce, alcança o tamanho do MPS, ganha peso e deposita-se no fundo.

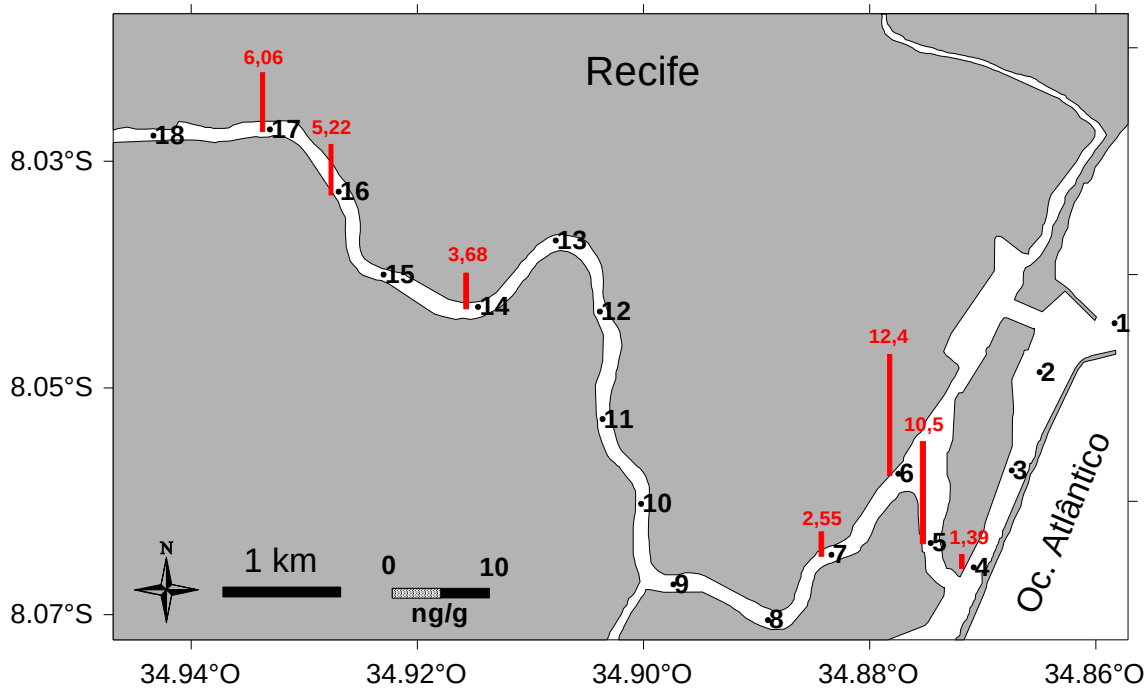
Comparando os resultados obtidos para DDT com a classificação de níveis de contaminação do CONAMA (ver Figura 9), a estação 11 apresentou concentração acima do nível 1 (1,19 ng g^{-1}) e as estações 14 e 15 apresentaram concentrações de DDT acima do nível 2 (4,77 ng g^{-1}). Isto sugere que efeitos adversos podem ocorrer ocasionalmente em organismos bentônicos que vivem próximos à estação 11, enquanto que nas estações 14 e 15 a probabilidade de tais efeitos ocorrer é alta. Os organismos detritívoros, residentes nessas localidades, são os primeiros a incorporar os contaminantes, podendo desenvolver efeitos deletérios que podem ser potencializados à medida que esses contaminantes sejam incorporados em níveis superiores da teia trófica. Isto se deve ao efeito de biomagnificação dos POPs (KENNISH, 1997).

Figura 9 – Concentração de DDT (somatório de p,p'-DDT e o,p'-DDT, expresso em ng g^{-1} peso seco) no sedimento do estuário do Capibaribe em cada estação de coleta, em comparação à classificação de contaminação estabelecida pela Resolução CONAMA 454/2012. As linhas amarela e vermelha representam os níveis 1 e 2 do CONAMA, respectivamente.



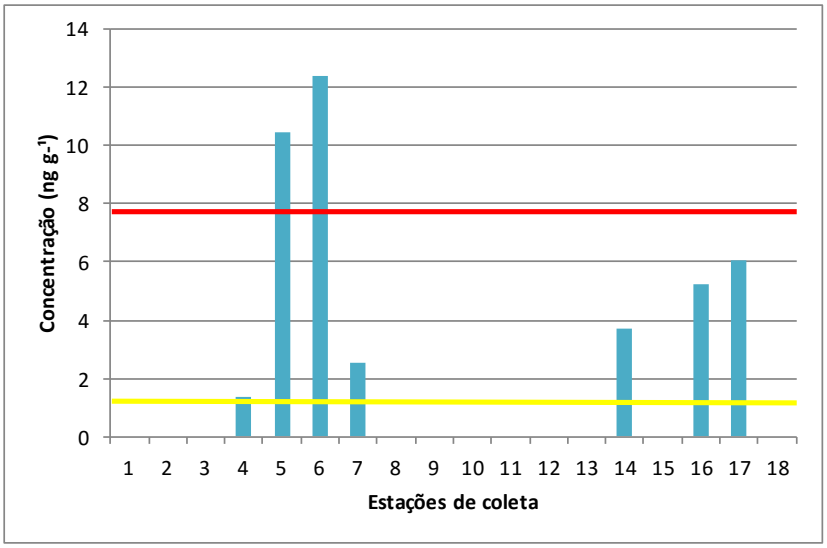
A Figura 10 apresenta as concentrações de DDD no sedimento, considerando o somatório dos isômeros (o,p'-DDD e p,p'-DDD) encontrados em cada estação. Os resultados variaram de nd (não detectado) a 12,4 ng g^{-1}, com o maior valor encontrado na estação 6. Sete estações apresentaram concentrações detectáveis.

Figura 10 – Concentração de DDD (somatório de p,p'-DDD e o,p'-DDD, expresso em ng g^{-1} peso seco) no sedimento do estuário do Capibaribe.



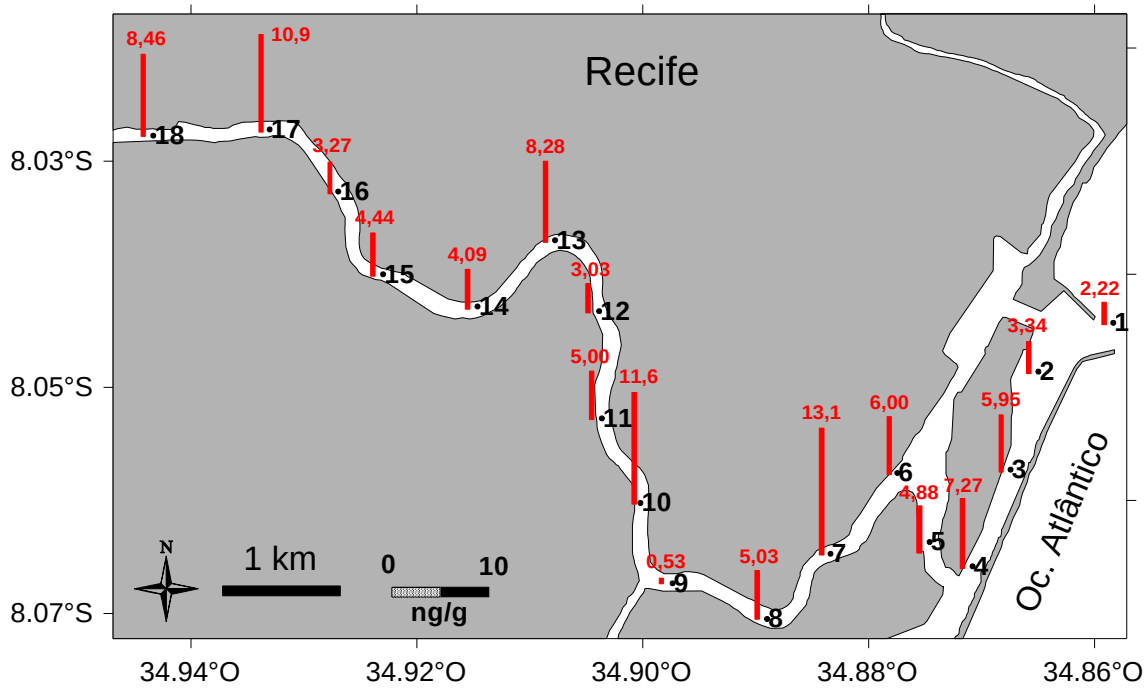
A Figura 11 mostra a relação dos resultados com a classificação de contaminação do CONAMA. As estações 4, 7, 14, 16 e 17 apresentaram concentrações superiores ao nível 1 (1,22 ng g^{-1}), sugerindo que efeitos negativos podem ser causados ocasionalmente à biota local. As estações 5 e 6 apresentaram concentrações de 10,5 e 12,4 ng g^{-1}, respectivamente, sendo portanto superiores ao nível 2 (7,81 ng g^{-1}) e sugerindo que efeitos adversos podem ser causados frequentemente aos organismos bentônicos.

Figura 11 – Concentração de DDD (somatório de p,p'-DDD e o,p'-DDD, expresso em ng g^{-1} peso seco) no sedimento do estuário do Capibaribe em cada estação de coleta, em comparação à classificação de contaminação estabelecida pela Resolução CONAMA 454/2012. As linhas amarela e vermelha representam os níveis 1 e 2 do CONAMA, respectivamente.



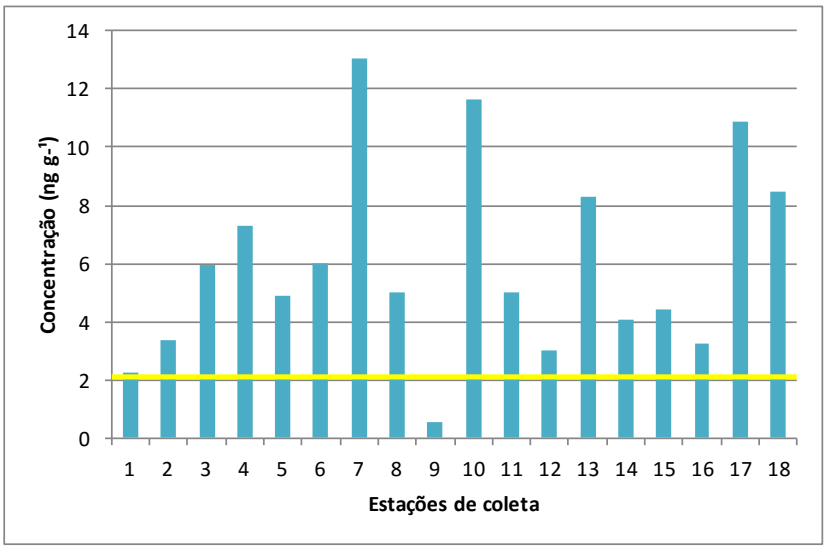
A Figura 12 mostra as concentrações de DDE (somatório dos isômeros o,p'-DDE e p,p'-DDE) no sedimento do Capibaribe. O DDE foi detectado em todas as estações, com concentrações variando entre 0,53 e 13,1 ng g^{-1} nas estações 9 e 7, respectivamente.

Figura 12 – Concentração de DDE (somatório de p,p'-DDE e o,p'-DDE, expresso em ng g^{-1} peso seco) no sedimento do estuário do Capibaribe.



Apenas a estação 9 apresentou concentração abaixo do nível 1 (2,07 ng g^{-1}) e portanto o DDE não representa riscos aos organismos residentes neste local. Todas as demais estações apresentaram concentrações superiores ao nível 1, indicando que ocasionalmente pode haver efeitos adversos à biota local (ver Figura 13). Nenhuma estação superou o nível 2 de contaminação.

Figura 13 – Concentração de DDE (somatório de p,p'-DDE e o,p'-DDE, expresso em ng g^{-1} peso seco) no sedimento do estuário do Capibaribe em cada estação de coleta, em comparação à classificação de contaminação estabelecida pela Resolução CONAMA 454/2012. A linha amarela representa o nível 1 do CONAMA.



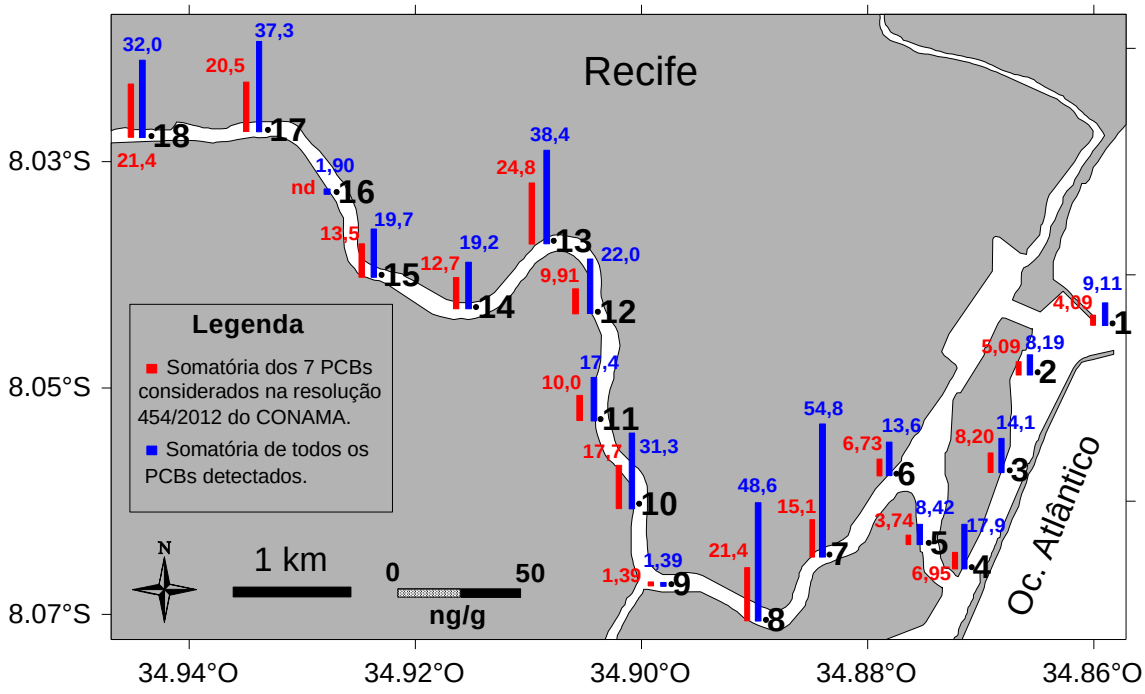
Os demais pesticidas organoclorados (HCHs, aldrin, dieldrin, endrin cetona, clordanos, heptacloros, endosulfans e mirex) não foram detectados nas amostras de sedimento. Apesar de bastante utilizados no Brasil e possivelmente também em Pernambuco, os HCHs não foram encontrados no sedimento do Capibaribe. Uma possível explicação é que esse grupo de pesticidas, por apresentar maior pressão de vapor, tende a volatilizar para a atmosfera onde os compostos são transportados para regiões de alta latitude. Este processo é conhecido por destilação global (MIRANDA, 2015).

A interpretação da contaminação do sedimento do Capibaribe por bifenilas policloradas foi feita sob duas abordagens (ver Figura 14):

- Primeira abordagem: A concentração é representada com base no somatório dos sete PCBs considerados na Resolução CONAMA 454/2012 (PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180)

- Segunda abordagem: A concentração é representada pelo somatório de todos os congêneres de PCB detectados nas amostras.

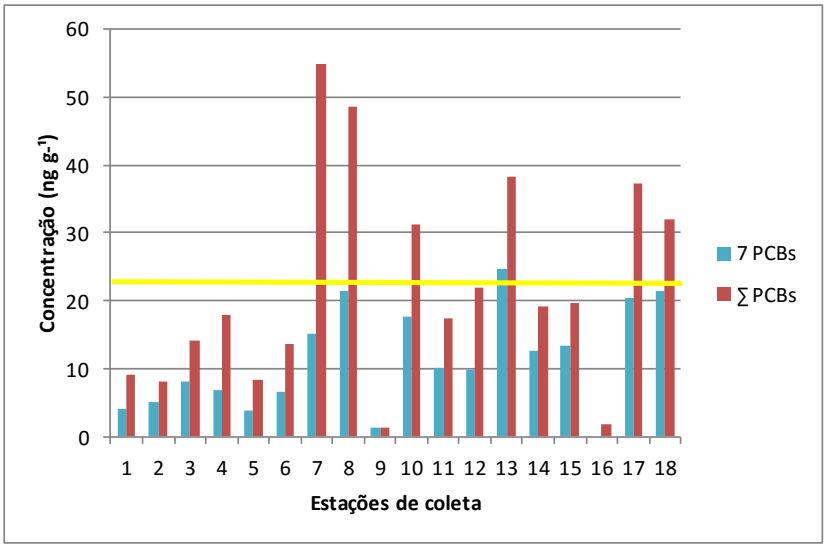
Figura 14 – Concentração de bifenilas policloradas no sedimento do estuário do Capibaribe. Valores expressos em ng g^{-1} peso seco.



Os valores referentes à primeira abordagem, isto é, considerando apenas os PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180, variaram de nd a 24,8 ng g^{-1}. Apenas na estação 16 não foi detectada nenhuma das sete bifenilas policloradas consideradas. A estação 13 apresentou a maior concentração (24,8 ng g^{-1}) e foi a única que superou o nível 1 (22,7 ng g^{-1}) (ver Figura 15).

No contexto da segunda abordagem, isto é, considerando o somatório de todos os PCBs detectados, nenhuma estação ficou livre de PCBs. As concentrações variaram de < 2,00 ng g^{-1} (abaixo do limite de quantificação) a 54,8 ng g^{-1}, sendo o menor valor detectado na estação 9 e o maior na estação 7, com algumas estações superando o nível 1 (estações 7, 8, 10, 13, 17 e 18) (Figura 15).

Figura 15 – Concentração de bifenilas policloradas no sedimento do estuário do Capibaribe em cada estação de coleta, em comparação à classificação de contaminação estabelecida pela Resolução CONAMA 454/2012. A linha amarela representa o nível 1 do CONAMA. Valores expressos em ng g^{-1} peso seco.



7.2. Análise crítica da Resolução CONAMA 454/2012

Os níveis de risco adotados pelo CONAMA para os PCBs são baseados em um estudo feito na América no Norte (LONG *et al*., 1995). Porém, esse estudo não aborda quais os congêneres de PCB devem ser considerados, apenas apresenta o resultado em termos de PCBs totais. Os 7 PCBs abordados na resolução CONAMA são os mesmos considerados por um programa de monitoramento ambiental da Europa, estabelecido desde 1998 (WEBSTER *et al*., 2013).

Considerando os resultados da primeira abordagem de contaminação por PCBs (mencionada na seção acima), o estuário do Capibaribe não estaria consideravelmente contaminado em relação a PCBs e só apresentaria algum risco à biota em uma única estação de coleta de sedimento. Porém, se considerarmos o somatório de todos os PCBs detectados, dentre os 182 congêneres analisados, a situação muda.

A segunda abordagem de contaminação mostra que outros PCBs, além dos sete considerados pelo CONAMA, estão presentes no estuário do Capibaribe, com destaque para os PCBs 95, 110, 135/144, 139/149, 175 e 182/187 que foram detectados em mais da metade das estações amostradas (Apêndice B). A maioria deles são penta, hexa e heptaclorados, que segundo Miranda Filho *et al*. (2008) foram os mais comercializados e usados, apresentando os maiores níveis de contaminação mundial e também estão entre os mais persistentes, por

apresentarem alto grau de cloração. Por esse motivo, além da estação 13 (considerada a única que apresentaria risco, segundo a Resolução CONAMA), em outras estações como 7, 8, 10, 17 e 18 (que apresentaram concentrações de PCBs totais, acima do nível 1), a biota bentônica pode ser ocasionalmente afetada (ver Figura 15).

O maior produtor de PCBs foi a empresa americana Monsanto Corporation, que os comercializou com o nome de Aroclor, em diferentes formulações técnicas (PENTEADO E VAZ, 2001). Os mais utilizados em transformadores elétricos foram o Aroclor 1254 e o Aroclor 1260, que apresentam 54% e 60% de cloro por peso, respectivamente (MIRANDA FILHO *et al.*, 2008). Os PCBs majoritários em porcentagem média em peso das misturas técnicas dos Aroclor 1254 e 1260 são os congêneres 70, 95, 101, 105, 110, 118, 138, 149, 153 e 180 (ATSDR, 2000). Dentre estes, os PCBs 95, 110 e 149 estão entre os mais expressivos no sedimento do Capibaribe, mas não são considerados pela resolução CONAMA 454/2012.

Para verificar o quão divergente pode estar a classificação de contaminação do CONAMA em relação à contaminação real, foi criado o quociente Q:

$$Q = \frac{\sum PCBs}{\sum 7PCBs}$$

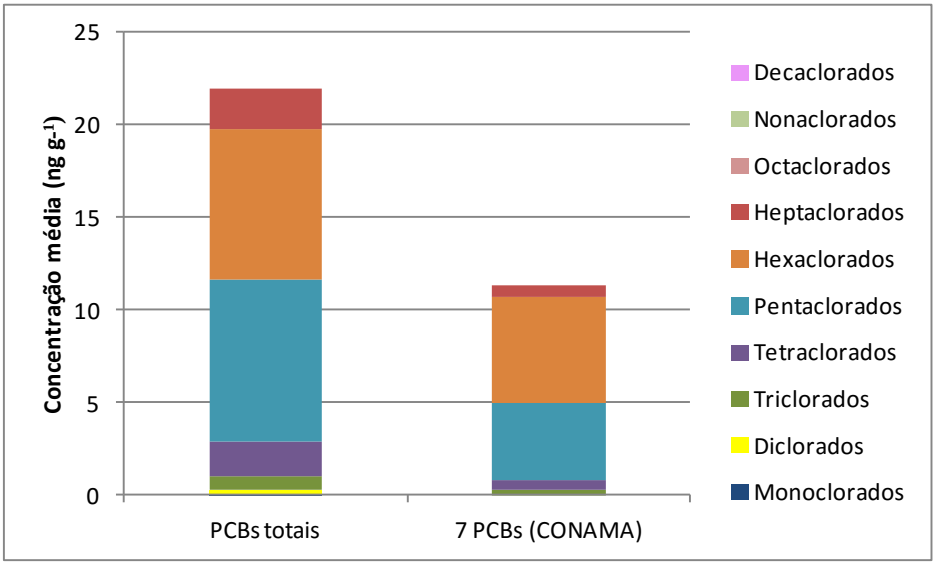
Onde: $\sum$ PCBs = somatório de todos os PCBs detectados.

$\sum$ 7PCBs = somatório dos 7 PCBs considerados pelo CONAMA.

Esse quociente mede quantas vezes a concentração de PCBs real (somatório de todos os PCBs) é superior à concentração considerada pelo CONAMA (somatório de 7 PCBs). O quociente Q foi calculado para cada estação de coleta (Apêndice C). A média de Q nas 18 estações foi 1,93 ± 0,57. Isto indica que, considerando apenas sete bifenilas policloradas, o CONAMA está subestimando a contaminação pela metade, isto é, se fosse considerada a concentração dos demais PCBs, o valor seria duplicado.

Para verificar quais são os grupos de PCB mais subestimados pelo CONAMA, foi calculada a concentração média nas estações de coleta para cada grupo de isômeros de PCB, em relação às duas abordagens de contaminação. Os resultados podem ser observados na Figura 16 e no Apêndice D.

Figura 16 – Concentração média dos grupos de isômeros de PCB no sedimento do estuário do Capibaribe para as duas abordagens de contaminação. As cores representam grupos de isômeros. Valores expressos em ng g^{-1} peso seco.



A Figura 16 mostra que os grupos de PCBs mais abundantes no sedimento do Capibaribe são penta, hexa e heptaclorados, representando concentrações médias de 8,76, 8,18 e 2,15 ng g^{-1}, respectivamente, para os PCBs totais. Enquanto que considerando apenas os sete PCBs abordados pelo CONAMA, as concentrações médias dos mesmos grupos (penta, hexa e heptaclorados) diminuem para 4,25, 5,65 e 0,64 ng g^{-1}, respectivamente. Isso mostra que, abordando apenas os 7 PCBs do CONAMA, a contaminação é subestimada pela metade para os pentaclorados, em cerca de um terço para os hexaclorados e dois terços para os heptaclorados.

Isso pode trazer sérios problemas, pois a Resolução CONAMA 454/2012 é o documento que dá suporte ambiental às operações de dragagem, visando prevenir que contaminantes que apresentem algum risco à biota sejam remobilizados e biodisponibilizados para outros compartimentos. No caso dos PCBs, a resolução CONAMA pode não ser adequada para prevenir danos ambientais.

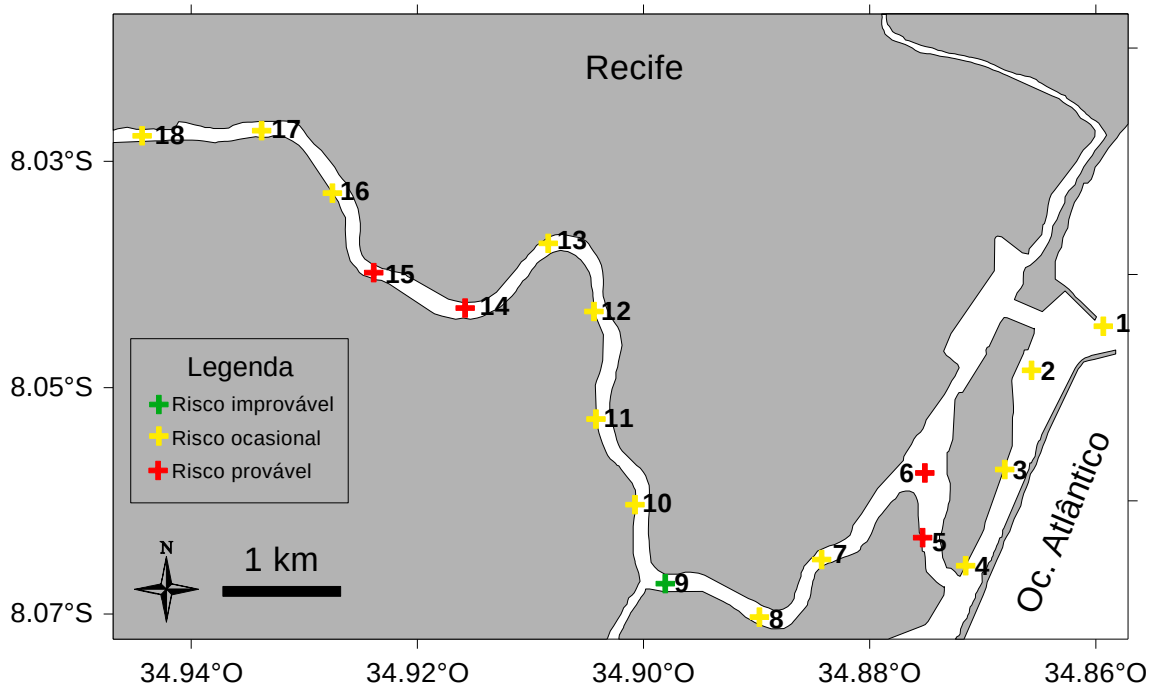
Esse problema foi detectado no estuário do Capibaribe, que atualmente está passando por processos de dragagem, mas provavelmente está acontecendo em outros locais do Brasil. Portanto, para prevenir que locais não contaminados, tornem-se contaminados ao receber os resíduos de dragagem, é importante que haja uma revisão na Resolução CONAMA 454/2012, de modo a incluir outros congêneres de PCB, prevenindo potenciais riscos à saúde ambiental e humana.

7.3. Diagnóstico de contaminação por POPs no estuário do Capibaribe

A Figura 17 sintetiza o risco iminente à biota associada em cada estação de coleta, com base nos níveis de contaminação abordados anteriormente de forma separada para cada POP, de acordo com as especificações do CONAMA. Para isso, o risco foi classificado em três categorias de acordo com os critérios abaixo:

- Risco improvável: Quando a estação apresenta todos os POPs com concentração abaixo do nível 1.
- Risco ocasional: Quando há pelo menos um POP com concentração acima do nível 1, mas abaixo do nível 2.
- Risco provável: Quando a estação apresenta ao menos um POP com concentração acima do nível 2.

Figura 17 – Classificação de risco à biota pela contaminação por poluentes orgânicos persistentes (POPs) em cada estação no sedimento do estuário do Capibaribe, baseada na Resolução CONAMA 454/2012.



As estações que apresentaram maior risco foram 5, 6, 14 e 15. Estas estações tiveram concentração de pelo menos um POP acima do nível 2 de classificação do CONAMA (Resolução 454/2012), indicando provável risco de causar efeitos adversos à biota local. As demais estações (com exceção da estação 9) apresentaram risco ocasional à biota, segundo os

limites do CONAMA, pois mostraram pelo menos um POP com concentração acima do nível 1 e abaixo do nível 2.

A única estação que apresentou risco improvável, por ter concentrações de todos os POPs investigados abaixo do nível 1 (CONAMA, 2012), foi a estação 9. Esta fica próxima à região onde há divisão no fluxo do rio, formando um braço que deságua na Bacia do Pina. Este é conhecido como “braço sul do Capibaribe” e forma um complexo estuarino com rios litorâneos. Isso influencia o padrão de circulação de água e pode alterar o padrão de sedimentação do local, eventualmente desfavorecendo o acúmulo de POPs.

A avaliação de risco acima leva em consideração a segunda abordagem para contaminação por PCBs. Apesar de que não há diferença na classificação de risco entre as duas abordagens de contaminação por PCBs, porque o DDE está acima do nível 1 em todas as estações (com exceção da estação 9) e as classifica em risco ocasional. Logo, essa classificação de risco pode ser utilizada para fins jurídicos (considerando a primeira abordagem) ou científicos (considerando a segunda abordagem).

A classificação de risco mostrada na Figura 17, assim como a resolução CONAMA 454/2012, não considera efeitos combinados entre os contaminantes presentes em cada estação. Por isso, existe a possibilidade de que estações que apresentem mais de um POP, tenham o risco minimizado ou potencializado resultante da interação entre eles.

A Tabela 5 lista o diagnóstico geral de contaminação por POPs no estuário do Capibaribe, apresentando as estações com seus pontos de referência e a classificação de contaminação e risco.

Tabela 5 – Diagnóstico de contaminação do sedimento do estuário do Capibaribe por poluentes orgânicos persistentes.

Estação	Ponto de referência	Classificação	Risco
1	Desembocadura do estuário	Contaminado	Ocasional
2	Porto do Recife	Contaminado	Ocasional
3	Porto do Recife	Contaminado	Ocasional
4	Marco Zero	Contaminado	Ocasional
5	Ponte Maurício de Nassau	Poluído	Provável
6	Palácio do Campo das Princesas	Poluído	Provável
7	Casa da Cultura	Contaminado	Ocasional

8	Comunidade dos Coelhos	Contaminado	Ocasional
9	Braço sul do Capibaribe	Contaminado	Improvável
10	Ilha do Retiro/Praça do Derby	Contaminado	Ocasional
11	Ponte da Capunga	Contaminado	Ocasional
12	Ponte da Torre	Contaminado	Ocasional
13	Parque da Jaqueira	Contaminado	Ocasional
14	Passarela Santana-Vila Santa Luzia	Poluído	Provável
15	Poço da Panela	Poluído	Provável
16	Capibar[a]	Contaminado	Ocasional
17	Apipucos	Contaminado	Ocasional
18	Ponte da BR-101	Contaminado	Ocasional

[a] Bar decorado com resíduos sólidos retirados do Capibaribe.

Um ambiente é considerado contaminado quando apresenta algum composto, introduzido pelo homem, em concentração acima da condição natural do mesmo (Clark, 2001). Como os POPs são compostos sintéticos, qualquer quantidade presente no ambiente é considerada contaminação. Quando a concentração dos contaminantes atinge um nível capaz de causar efeitos deletérios na biota, o ambiente é considerado poluído (Clark, 2001).

O estuário do Capibaribe apresenta-se contaminado em todas as estações e pode ser considerado poluído nas quatro estações onde, segundo os limites do CONAMA, o risco à biota é provável. De qualquer maneira, existe algum grau de risco em todas as estações amostradas. Apesar da estação 9 apresentar baixo risco, também é considerada contaminada, pois a presença de POPs foi detectada.

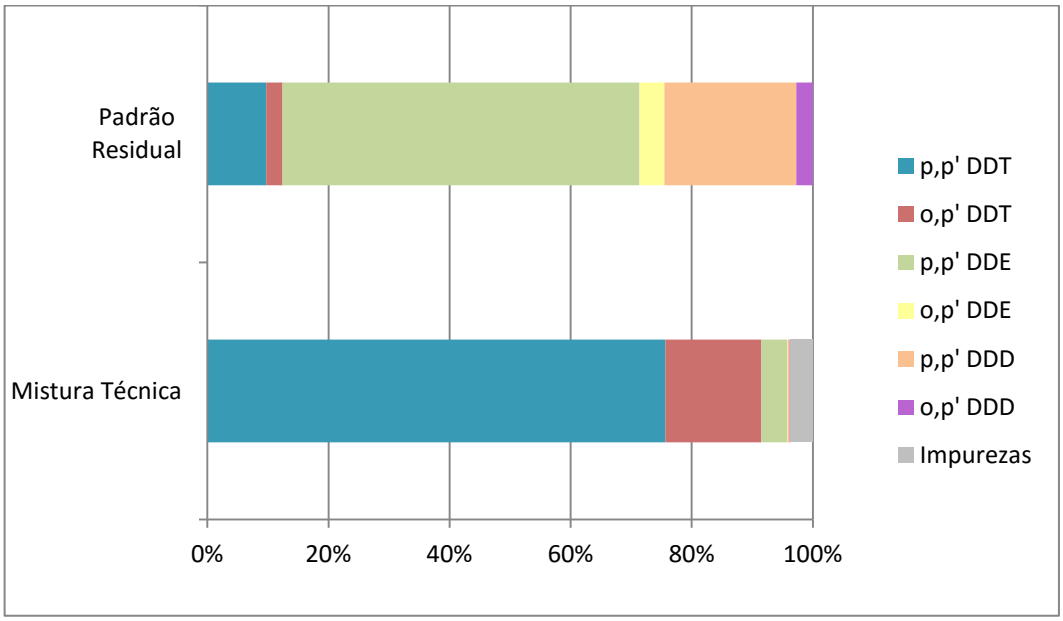
Com esse diagnóstico, é preciso ter cautela no processo de dragagem do Capibaribe para implementação do transporte fluvial. É inevitável a ressuspensão do sedimento contaminado para a coluna d'água, o que torna biodisponíveis para organismos plânctônicos e nectônicos os contaminantes que estavam sedimentados. É possível diminuir os riscos ambientais se as análises de contaminação e o tratamento e/ou disposição do material dragado forem feitos de maneira adequada. Nesse sentido, a resolução CONAMA 454/2012 estabelece que sejam feitos estudos complementares sobre a disposição do material a ser dragado em locais onde a concentração de qualquer POP supere o nível 1. Se for superado o nível 2, a mesma resolução estabelece que deverão ser feitos obrigatoriamente testes ecotoxicológicos no sedimento a ser dragado, antes de dar um destino ao mesmo.

Vale ressaltar que na data das coletas de sedimento deste estudo, já havia começado o processo de dragagem, mas não se sabe exatamente em quais trechos do estuário. Logo, não descarta-se a possibilidade de que, durante o processo, os contaminantes podem ter sido remobilizados e transportados de um ponto a outro do estuário.

7.4. Padrão residual do DDT no sedimento do Capibaribe

O pesticida DDT não foi comercializado em sua forma pura, mas como uma mistura técnica com seus metabólitos e outros compostos. Na Figura 18 estão representadas as proporções do DDT grau técnico em contraste com o padrão residual no sedimento do Capibaribe. O padrão residual representa a média de cada metabólito do DDT nas estações de coleta.

Figura 18 - Padrão residual de DDTs no sedimento do estuário do Capibaribe em comparação com a mistura técnica vendida comercialmente.



A Figura 18 mostra que, em média, 9,69% de p,p'-DDT e 2,73% de o,p'-DDT ainda permanecem no sedimento do estuário. Essas proporções são inferiores àquelas presentes na mistura técnica. É possível notar que o p,p'-DDT (isômero majoritário na mistura técnica) foi metabolizado preferencialmente em p,p'-DDE (58,9%) no sedimento do estuário. Em menor proporção, o p,p'-DDT também foi convertido em p,p'-DDD (21,8%). Esses resultados sugerem a existência tanto de condições aeróbias quanto anaeróbias no sedimento do estuário

do Capibaribe. O mesmo aconteceu com a metabolização do o,p'-DDT da mistura técnica, que foi preferencialmente transformado por via aeróbia (o,p'-DDE; 4,15%) em relação à via anaeróbia (o,p'-DDD; 2,72%).

7.5. Estimativa temporal do aporte de DDT no Capibaribe

Desde a década de 1980 o DDT e os demais POPs vem sendo banidos no Brasil; porém, acredita-se que ainda pode haver comércio e uso ilegal (COMBI *et al*., 2013).

Vários estudos utilizam a razão (DDDs + DDEs) / ∑DDTs para indicar se a entrada de DDT no ambiente é recente ou histórica (BARAKAT *et al*., 2013; ZHAO *et al*., 2010). A fórmula completa é a seguinte:

$$R = \frac{\text{o,p'DDD} + \text{p,p'DDD} + \text{o,p'DDE} + \text{p,p'DDE}}{\text{o,p'DDT} + \text{p,p'DDT} + \text{o,p'DDD} + \text{p,p'DDD} + \text{o,p'DDE} + \text{p,p'DDE}}$$

Se R for maior que 0,5 indica que houve aporte antigo de DDT no ambiente. Se R for menor que 0,5 indica que a entrada de DDT no ambiente foi recente (BARAKAT *et al*., 2013; ZHAO *et al.*, 2010).

Essa razão foi calculada neste trabalho (ver Apêndice C). Como o DDT não foi detectado na maioria das estações, o valor de R foi igual a 1, indicando aporte antigo de DDT e que este foi completamente metabolizado para DDD e DDE. A razão R só diferiu de 1 nas estações que apresentaram valores de DDT superiores ao limite de detecção do instrumento (estações 11, 14 e 15). Na estação 11 o valor de R foi de 0,52, isto é, indica que o aporte de DDT nesse sedimento foi antigo. Nas estações 14 e 15, os valores de R foram 0,41 e 0,45, respectivamente, ou seja, eles foram inferiores a 0,5 em ambas as amostras, sugerindo entrada recente de DDT nesses sedimentos. Esses resultados sugerem que o DDT pode ter sido utilizado ilegalmente na bacia hidrográfica do Capibaribe mesmo após seu banimento em campanhas de saúde pública, que ocorreu em 1998 (YOGUI *et al.*, 2010).

Um estudo feito no litoral norte do estado de Pernambuco, no Canal de Santa Cruz, não detectou DDT no sedimento, foi encontrado apenas os seus metabólitos (SILVA, 2015), indicando uso histórico nesse local. Isso pode indicar que o uso do DDT não foi suspenso ao

mesmo tempo em todo o estado, corroborando com a idéia de que o DDT foi usado recentemente na bacia de drenagem do Capibaribe.

7.6. Comparação da contaminação do Capibaribe com outras áreas costeiras

Além de estabelecer os níveis de contaminação no sedimento do estuário do Capibaribe, é importante enquadrá-lo também em um contexto de contaminação nacional e global. Por isso, os resultados obtidos no presente estudo foram comparados com trabalhos realizados em outros sedimentos de estuários e regiões costeiras do mundo (ver Tabela 6). Vale ressaltar que o número de PCBs que compõe o somatório da Tabela 6 difere nos diversos trabalhos.

Tabela 6 – Contaminação por PCBs e DDTs em estuários e regiões costeiras ao redor do mundo. Os valores representam as concentrações medianas em ng g^{-1} (peso seco).

Local	∑ PCBs	∑ DDTs*	Referência
Estuário do Capibaribe, PE, Brasil	18,6	8,58	Presente estudo
Canal de Santa Cruz, PE, Brasil	0,33	0,61	Silva (2015)
Estuário de Santos, SP, Brasil	1,59	1,54	Bícego *et al.* (2006)
Baía de Guaratuba, PR, Brasil	<LQ	<LQ	Combi *et al.* (2013)
Baía de Guanabara, RJ, Brasil	50,3	18,1	Souza *et al.* (2008)
Baía de Florianópolis, SC, Brasil	n.d.	2,89	Souza *et al*. (2012)
Vários estuários, Golfo do México, EUA	22,4	n.a.	Maruya *et al.* (1997)
Costa de Cingapura	55,4	6,10	Wurl e Obbard (2005)
Estuário Ba Lat, Vietnã	0,12	0,92	Hong *et al.* (2008)
Estuário Hugli, Índia	0,55	0,63	Guzzella *et al.* (2005)
Baía Ariake, Japão	n.a.	1,25	Kim *et al.* (2007)
Mar Negro	0,87	4,52	Fillmann *et al.* (2002)
Costa oeste do Sri Lanka	1,20	0,27	Guruge e Tababe (2001)

Estuário de Wu-Shi, Taiwan	n.a.	1,55	Doong *et al.* (2002)
Vários estuários, China	7,19	30,7	Yuan *et al.* (2001)
Baía Daya, China	6,91	0,40	Zhou *et al.* (2001)
Porto de Alexandria, Egito	9,87	1,87	Barakat *et al.* (2013)
Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica	1,36	n.a.	Montone *et al.* (2001)
Svalbard, Ártico	0,42	0,13	Jiao *et al.* (2009)
Mar de Trinidad e Tobago	0,30	9,90	Mohammed *et al.* (2011)
Mar Mediterrâneo, Golfo de Leão, França	8,60	3,78	Salvadó *et al.* (2013)
Houston Ship Channel Texas, EUA	14,0	n.a.	Howell e Rifai (2015)
Estuário Mersey, Reino Unido	54,1	n.a.	Vane *et al.* (2007)

Fonte: Bícego *et al.* (2006) e Combi *et al*. (2013) com adaptações.
n.d. – não detectado.
n.a. – não analisado.
<LQ – concentração abaixo do limite de quantificação.
* Somatório dos isômeros do DDT e de seus metabólitos (DDD e DDE).

No contexto nacional, a contaminação do estuário do Capibaribe por PCBs é semelhante à Baía de Guanabara e relativamente maior (em uma ordem de grandeza) que no estuário de Santos, na baía de Florianópolis e na baía de Guaratuba. A contaminação por PCBs é maior também do que no Canal de Santa Cruz, localizado no litoral norte do estado de Pernambuco. Em relação à contaminação do Capibaribe por DDTs, o mesmo está tão contaminado quanto a Baía de Guanabara, o estuário de Santos e a baía de Florianópolis. Por outro lado, pesticidas organoclorados como clordanos, HCHs e HCB não foram detectados no Capibaribe, mas foram encontrados em outras áreas de estudo no Brasil (BÍCEGO *et al.*, 2006; COMBI *et al.*, 2013).

Em nível mundial, o estuário do Capibaribe possui contaminação por PCBs semelhante a locais como o Golfo do México, Cingapura, Texas (EUA), Reino Unido, China, Egito e França (MARUYA *et al.*, 1997; WURL e OBBARD, 2005; HOWELL e RIFAI, 2015; VANE *et al.*, 2007; YUAN *et al.*, 2001; ZHOU *et al.*, 2001; BARAKAT *et al.*, 2013; SALVADÓ *et al.*, 2013) e está relativamente mais contaminado que regiões costeiras da Índia, Vietnã, Sri Lanka e Mar Negro (GUZZELLA *et al.*, 2005; HONG *et al.*, 2008; GURUGE e TABABE, 2001; FILLMANN *et al.*, 2002). O Capibaribe apresenta níveis de contaminação por DDTs semelhantes a Cingapura, Mar Negro, Japão, Taiwan, Egito e França

(WURL e OBBARD, 2005; FILLMANN *et al.*, 2002; KIM *et al.*, 2007; DOONG *et al.*, 2002; BARAKAT *et al.*, 2013; SALVADÓ *et al.*, 2013). Porém encontra-se menos poluído que estuários da China (YUAN *et al.*, 2001).

A partir desses resultados, pode-se enquadrar o estuário do Capibaribe como um dos mais contaminados do Brasil e que apresenta níveis de contaminação por compostos organoclorados semelhantes a alguns países desenvolvidos e emergentes. Isso é preocupante e mostra a necessidade de atenção por parte do poder público em relação a um dos mais simbólicos patrimônios naturais de Pernambuco.

8. CONCLUSÃO

Com base na discussão exposta acima, o estuário do Capibaribe está contaminado por POPs (DDTs e PCBs). Segundo a resolução CONAMA 454/2012, as concentrações de alguns POPs no sedimento são superiores àquelas consideradas seguras para organismos bentônicos. Os níveis encontrados podem causar efeitos deletérios (ocasionais ou frequentes) à biota bentônica local, podendo eventualmente afetar toda a teia trófica, incluindo o homem.

Em duas estações de coleta, a elevada concentração de DDT em relação aos seus metabólitos sugere que o mesmo pode ter sido ilegalmente utilizado na bacia hidrográfica do Capibaribe após o seu banimento em campanhas de saúde pública no país em 1998. Isto pode indicar a falta de fiscalização dos órgãos competentes. Atualmente, o Brasil (principalmente o estado de Pernambuco) está enfrentando problemas de saúde pública devido à crescente transmissão de vírus pelo mosquito *Aedes aegypti* com incidência de doenças pouco conhecidas. É importante que haja fiscalização nos processos empregados para controle desses vetores de forma a prevenir que o DDT ou outros pesticidas organoclorados sejam utilizados novamente.

O texto da resolução CONAMA 454/2012 subestima a concentração de PCBs em sedimento pelo fato de considerar apenas sete congêneres no somatório de PCBs. No sedimento do estuário do Capibaribe foram encontrados diversos outros congêneres, sendo a maioria compostos penta, hexa e heptaclorados. Estima-se que os critérios da resolução CONAMA subestimaram a concentração total de PCBs pela metade no estuário do Capibaribe. Situações semelhantes provavelmente ocorrem em outros locais do Brasil. Por isso, sugere-se que seja feito um estudo aprofundado no país sobre os congêneres de PCB que estão presentes no sedimento em maior frequência e concentração, bem como seus efeitos tóxicos. Assim, a resolução CONAMA 454/2012 poderá ser melhor adequada para a realidade brasileira. Esse esforço é importante, visto que estudos do Ministério do Meio Ambiente apontam que mais da metade dos PCBs utilizados no país ainda não foram descartados e eventualmente chegarão aos estuários e outros ambientes costeiros por lixiviação nos próximos anos/décadas.

Esse panorama de contaminação gera preocupação com a conservação ambiental e com a saúde de populações ribeirinhas que utilizam recursos do Capibaribe para alimentar suas famílias. Além de alertar os governantes sobre estes problemas, o presente estudo pode ser útil na recuperação desse estuário e de seus valores.

REFERÊNCIAS

APAC. **Bacias hidrográficas: Rio Capibaribe**. Recife, 2015a. Disponível em: <http://www.apac.pe.gov.br/pagina.php?page_id=5&subpage_id=14 >. Acesso em: 25 de outubro de 2015.

_____. Meteorologia. **Estações do ano**, Recife, 2015b. Disponível em: <http://www.apac.pe.gov.br/meteorologia/estacoes-do-ano.php?estacao=inverno>. Acesso em: 30 de outubro de 2015.

ATSDR. **Toxicological Profile For Polychlorinated Biphenyls (PCBs).** U.S. Department Of Health And Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, Georgia, 2000.

BARAKAT, A. O. et al. Distribution and ecological risk of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments from the Mediterranean coastal environment of Egypt. **Chemosphere,** v. 93, p. 545-554, 2013.

BÍCEGO, M. C. et al. 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.

CARUSO-JR. **RIMA - Projeto de Navegabilidade dos rios Capibaribe e Beberibe**. Recife. 2012.

CLARK, R. B. Halogenated hydrocarbons. Em: PRESS, O. U. (Ed.). **Marine Pollution**. New York, 2001. p.127-150.

COMBI, T. et al. Spatial distribution and historical input of polychorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from a subtropical estuary (Guaratuba Bay, SW Atlantic). **Mar. Pollut. Bull.,** v. 70, p. 247-252, 2013.

CONAMA. **RESOLUÇÃO No 454, 01 DE NOVEMBRO DE 2012 Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional.:** 17 p., 2012.

COSTA, M. F.; ARAÚJO, M. C. B.; SILVA-CAVALCANTI, J. S. **Guia de Campo: estuário do Rio Capibaribe**. Recife: 2015, 35 p.

CPRH. **Relatório de monitoramento da qualidade da água de bacias hidrográficas do estado de pernambuco em 2013** Agência Estadual de Meio Ambiente. Recife, p.50-58, 2013.

DOONG, R.A. et al. Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-Shi river estuary, Taiwan. **Mar. Pollut. Bull**., v.45, p.246–253, 2002.

FILLMANN, G. et al. Persistent organochlorine residues in sediments from the Black Sea. **Mar. Pollut. Bull**., v.44, p.122–133, 2002.

GURUGE, K.S.; TANABE, S. Contamination by persistent organochlorines and butyltin compounds on the west coast of Sri Lanka. **Mar. Pollut. Bull.,** v.42 (3), p.179–186, 2001.

GUZZELLA, L. et al. Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB, PCB and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli estuary, West Bengal, northeast India. **Environ. Int.,** v. 31, p. 523– 534, 2005.

HONG, S. H. et al. Persistent organochlorine residues in estuarine and marine sediments from Ha Long Bay, Hai Phong Bay, and Ba Lat Estuary, Vietnam. **Chemosphere,** v. 72, p. 1193–1202, 2008.

HOWELL, N. L.; RIFAI, H. S. Longitudinal estimates of sediment-water diffusive flux of PCB congeners in the Houston Ship Channel **Estuarine, Coastal and Shelf Sci.,** v. 164, p. 19-27, 2015.

JIAO, L. et al. Persistent toxic substances in remote lake and coastal sediments from Svalbard, Norwegian Arctic: Levels, sources and fluxes. **Environ. Pollut.,** v.157, p. 1342–1351, 2009.

KENNISH, M. J. Halogenated Hydrocarbons. Em: (Ed.). **Practical handbook of estuarine and marine pollution**. Boca Raton: CRC Press, 1997. p.177-252.

KIM, Y. S. et al. Vertical distributions of persistent organic pollutants (POPs) caused from organochlorine pesticides in a sediment core taken from Ariake bay, Japan. **Chemosphere,** v. 67, p. 456–463, 2007.

LONG, E. R. et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environ. Manage.,** v. 19 (1), p. 81-97, 1995.

MACEDO, S. J. et al. Heavy Metal Concentrations in Sediments of Capibaribe River Estuary in the Metropolitan Region of Recife, Pernambuco-Brazil. **Sustainable Dev. Plann. III,** v. 102, p. 9, 2007.

MACIEL, D. C. et al. Avaliação da toxicidade dos sedimentos do sistema estuarino do rio Capibaribe (Pernambuco, Brasil) utilizando o copépodo bentônico Tisbe biminiensis Volkmann Rocco (1973). **Tropical Oceanography,** v. 43 (1), p. 26-37, 2015.

_____. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. **Mar. Pollut. Bull.,** v. 101 (1), p. 429–433, 2015.

MARUYA, K.A. et al. Organic and organometallic compounds in estuarine sediments from the Gulf of Mexico (1993–1994). **Estuaries,** v.20(4), p.700–709, 1997.

MAY, P. H.; VEIGA-NETO, F. C.; POZO, O. V. C. **Valoração econômica da biodiversidade: estudos de caso no Brasil**. AMBIENTE, M.-M. D. M.**:** 200 p., 2000.
MEYER, A. et al. Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil. **Environ. Res.,** v. 93, p. 264-271, 2003.

MIRANDA, D. A. **Bifenilas policloradas (PCBs) e pesticidas organoclorados em *Scomberomorus cavalla* pescado de importância econômica na região metropolitana do Recife - PE**. 2015. 111 p. (Mestrado). Departamento de Oceanografia, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

MIRANDA FILHO, K. C.; MONTONE, R. C.; FILLMANN, G. Compostos Organoclorados. Em: BAPTISTA-NETO, J. A.; WALLNER-KERSANACH, M., *et al* (Ed.). **Poluição Marinha**. Rio de Janeiro: Interciência, 2008. p. 97- 59.

MMA. **Plano nacional de implementação Brasil: Convenção de Estocolmo**. AMBIENTE, M. D. M. Brasília**:** 192 p. 2015.

MOHAMMED, A. et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in harbor sediments from Sea Lots, Port-of-Spain, Trinidad and Tobago. **Mar. Pollut. Bull.,** v. 62, p. 1324–1332, 2011.

MONTONE, R.C. et al. Polychlorinated biphenyls in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Mar. Pollut. Bull.,** v. 42, p. 611–614, 2001.

NÓBREGA, A. S. C. **Fontes de contaminação no estuário do rio Capibaribe, Pernambuco**. 2011. 57 p. Monografia de graduação (Bacharel em Ciências Biológicas). Centro de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

PENTEADO, J. C. P.; VAZ, J. M. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). **Quim. Nova,** v. 24, n. 3, p. 390-398, 2001.

PROJETEC-BRLI. **Plano hidroambiental da bacia hidrográfica do rio Capibaribe: Tomo I - diagnóstico hidroambiental volume 02/03 / Projetos Técnicos.** PERNAMBUCO, G. D. Recife**:** 197 p., 2010.

RESENDE, J. S. S. **Caracterização de fontes e distribuição de matéria orgânica no sedimento do estuário do Capibaribe (Pernambuco, Brasil) através de marcadores elementares, isotópicos e moleculares.** 2015. 101 p. (Mestrado). Departamento de Oceanografia, Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

SALVADÓ, J. A. et al. Distribution of organochlorine compounds in superficial sediments from the Gulf of Lion, northwestern Mediterranean Sea. **Prog. Oceanogr.,** v. 118, p. 235–248, 2013.

SCHETTINI, C. A. F. et al. **The Estuarine Turbidity Maxima of the Highly Impacted Capibaribe Estuary, Brazil** Proceedings of the 17th Physics of Estuaries and Coastal Seas (PECS) Porto de Galinhas - PE - Brasil**:** 3 p., 2014.

SERICANO, J. L. et al. Trace Organic Contamination in the Americas: An Overview of the US National Status & Trends and the International 'Mussel Watch' Programmes. **Mar. Pollut. Bull.,** v. 31, p. 214 - 225, 1995.

SILVA, A. T. A. **Pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas no canal de Santa Cruz, PE** 2015. 47 p. Monografia de graduação (Bacharel em Ciências Biológicas). Departamento de Ciências Biológicas da Faculdade Frassinetti do Recife, Recife.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Cengage Learning, Ed. 8, 2006, 1124 p.

SOUZA, A.S. et al. Organochlorine pesticides (OCs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and crabs (Chasmagnathus granulata, Dana, 1851) from mangroves of Guanabara Bay, Rio de Janeiro State, Brazil. **Chemosphere**, v. 73, p. 186-192, 2008.

SOUZA, D.S.M. et al. Evaluation of tropical water sources and mollusks in southern Brazil using microbiological, biochemical, and chemical parameters. **Ecotox. Environ. Safe**., v. 76, p. 153–161, 2012.

STOCKHOLM-CONVENTION. Status of Ratifications. Disponível em: <http://chm.pops.int/Countries/StatusofRatifications/PartiesandSignatoires/tabid/4500/Default.aspx>. Acesso em: 02 de agosto de 2015.

TRUCCOLO, E. C. et al. **Variabilidade hidrodinâmica do complexo estuarino do rio Capibaribe (PE), durante a estação seca**. XII Simpósio de recursos hídricos do Nordeste. Natal - RN**:** 10 p. 2014.

VANE, C. H. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, U.K. **Sci. Total Environ.,** v. 374, p. 112–126, 2007.

WEBSTER, L., et al. Determination of polyclhorinated biphenyls (PCBs) in sediment and biota **ICES Techniques in marine environmental sciences** Copenhagen: International Council for the Exploration of the Sea: 18 p. 2013.

WURL, O.; OBBARD, J.P. Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Singapore's coastal marine sediments. **Chemosphere,** v. 58, p. 925–933, 2005.

YOGUI, G. T. **Ocorrência de compostos organoclorados (Pesticidas e PCBs) em mamíferos marinhos da costa de São Paulo (Brasil) e Ilha Rei George (Antártica)**. 2002. 139 p. Dissertação (Mestrado). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.

YOGUI, G. T. et al. Levels of persistent organic pollutants and residual pattern of DDTs in small cetaceans from the coast of São Paulo, Brazil. **Mar. Pollut. Bull.,** v. 60, p. 1862-1867, 2010.

YUAN, D. et al. Status of persistent organic pollutants in the sediment from several estuaries in China. **Environ. Pollut.,** v. 114, p. 101–111, 2001.

ZHAO, L. et al. Distribution and ecological risk of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surficial sediments from Haihe River and Haihe Estuary Area, China. **Chemosphere,** v. 78, p. 1285-1293, 2010.

ZHOU, J.L. et al. Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China. **Environ. Pollut.,** v. 113, p. 373–384, 2001.

APÊNDICE A – Coordenadas geográficas das estações de coleta

Estação	Latitude (° Sul)	Longitude (° Oeste)
1	8,044	34,858
2	8,049	34,865
3	8,057	34,867
4	8,066	34,871
5	8,064	34,875
6	8,058	34,877
7	8,065	34,883
8	8,071	34,889
9	8,068	34,897
10	8,060	34,901
11	8,053	34,904
12	8,044	34,904
13	8,037	34,908
14	8,043	34,915
15	8,040	34,923
16	8,033	34,927
17	8,027	34,933
18	8,027	34,943

APÊNDICE B – Concentrações dos analitos investigados em cada estação de coleta (ng g^{-1} peso seco)

Analito	Estações de coleta / Código de identificação usado no laboratório / Lote de análise								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	OM00393	OM00394	OM00395	OM00396	OM00397	OM00398	OM00399	OM00400	OM00401
	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003
a-HCH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
b-HCH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
g-HCH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
d-HCH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Aldrin	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Dieldrin	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Endrin cetona	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
a-clordano (cis)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
g-clordano (trans)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Heptacloro	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Heptacloro epóxido	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Endosulfan I (alfa)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Endosulfan II (beta)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Endosulfan sulfato	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
o,p' - DDT	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p,p' - DDT	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
o,p' - DDD	nd	nd	nd	nd	1,37	3,26	nd	nd	nd
p,p' - DDD	nd	nd	nd	1,39	9,09	9,12	2,55	nd	nd
o,p'-DDE	nd	<0,33	<0,33	nd	nd	nd	0,50	<0,33	nd
p,p'-DDE	2,22	3,15	5,67	7,27	4,88	6,00	12,57	4,76	0,53
Mirex	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-4/10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-7/9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-12/13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-16/32	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,67	nd	nd
PCB-17	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,84	nd	nd
PCB-18	nd	nd	nd	1,16	nd	0,83	1,82	nd	nd

Analito	Estações de coleta / Código de identificação usado no laboratório / Lote de análise								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	OM00393	OM00394	OM00395	OM00396	OM00397	OM00398	OM00399	OM00400	OM00401
	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003
PCB-19	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-20/33	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-21	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-22	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-23/34	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-24/27	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-25	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-26	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-28	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,71	nd	nd
PCB-29	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-30	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-31	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-35	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-41	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-42	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-43	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-44	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,14	0,84	nd
PCB-45	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-46	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-47/75	nd	nd	nd	0,60	nd	nd	2,48	nd	nd
PCB-49	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4,85	nd	nd
PCB-50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-51	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,95	nd	nd
PCB-52/73	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,43	3,30	nd
PCB-53	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,28	nd	nd
PCB-54	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,40	nd	nd
PCB-55	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-56/60	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-57	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4,20	nd	nd
PCB-58	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-59	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-61/74	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-63	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-64/71/72	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-65	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-66/80	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,45	nd	nd
PCB-67	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Analito	Estações de coleta / Código de identificação usado no laboratório / Lote de análise								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	OM00393	OM00394	OM00395	OM00396	OM00397	OM00398	OM00399	OM00400	OM00401
	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003
PCB-68	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-69	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-70/76	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,08	nd	nd
PCB-77	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-78	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-79	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-84	nd	nd	nd	0,39	nd	nd	0,64	1,02	nd
PCB-86/97	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,65	1,07	nd
PCB-87/115	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,63	2,14	nd
PCB-88/91	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-90/101	0,75	0,74	1,43	1,35	0,77	1,25	2,20	4,78	0,34
PCB-93	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-94	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-95	0,43	0,41	0,69	0,81	0,49	0,70	1,59	3,46	nd
PCB-96	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-98/102	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-99	0,53	nd	nd	0,87	0,68	0,86	1,30	1,94	nd
PCB-100	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-104	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-105/127	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-107/108	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-109	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-110	0,66	0,80	1,22	1,30	0,78	1,11	2,15	4,54	nd
PCB-111/116/117	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-112	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-114	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-118	0,89	1,40	1,87	1,57	nd	1,76	1,51	3,56	nd
PCB-121	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,61	0,77	nd
PCB-123	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-125	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-126	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-128	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,77	nd
PCB-131/142	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-134	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-135/144	0,37	0,38	0,46	0,48	0,39	0,44	0,57	0,83	nd
PCB-137	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-138/160	1,01	1,28	2,11	1,74	1,31	1,73	2,20	4,51	0,66
PCB-139/149	0,56	0,51	0,99	0,96	0,58	0,80	1,45	2,56	nd
PCB-140	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-141	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,49	1,05	nd
PCB-143	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-145	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Analito	Estações de coleta / Código de identificação usado no laboratório / Lote de análise								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	OM00393	OM00394	OM00395	OM00396	OM00397	OM00398	OM00399	OM00400	OM00401
	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003
PCB-146	0,41	nd	nd	0,56	0,34	nd	0,68	0,85	nd
PCB-147	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,36	nd	nd
PCB-150	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-151	0,33	nd	0,49	0,45	0,38	0,48	0,53	0,84	nd
PCB-152	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-153	0,97	1,14	1,94	1,65	1,12	1,41	2,31	4,20	0,38
PCB-154	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-155	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-156	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-157	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-158	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,55	nd
PCB-162	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-163/164	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-165	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-169	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-170/190	0,49	nd	nd	0,63	nd	0,51	0,65	0,82	nd
PCB-171	nd	nd	nd	<0,33	nd	nd	0,33	0,44	nd
PCB-172/192	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-173	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-174/181	0,33	nd	0,47	0,43	0,36	nd	0,46	0,61	nd
PCB-175	<0,33	0,34	0,33	<0,33	0,33	0,34	0,33	0,37	nd
PCB-176	nd	nd	nd	<0,33	nd	nd	<0,33	nd	nd
PCB-177	nd	nd	0,40	0,35	nd	nd	0,39	0,45	nd
PCB-178	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,33	nd	nd
PCB-179	nd	nd	nd	<0,33	nd	nd	0,35	0,39	nd
PCB-180	0,47	0,53	0,84	0,64	0,54	0,58	0,76	1,02	nd
PCB-182/187	<0,33	0,34	0,47	0,40	0,35	0,42	0,46	0,53	nd
PCB-183	<0,33	<0,33	0,42	0,34	nd	0,36	0,36	0,44	nd
PCB-184	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-185	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-186	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-188	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-189	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-191	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-193	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-194	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-195	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-196/203	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-197	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-199	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-200	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-201	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Analito	Estações de coleta / Código de identificação usado no laboratório / Lote de análise								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	OM00393	OM00394	OM00395	OM00396	OM00397	OM00398	OM00399	OM00400	OM00401
	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003	A0003
PCB-202	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-204	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-205	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-206	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-207	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-208	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-209	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

nd: não detectado. Concentrações abaixo do limite de detecção do equipamento.

Continuação do Apêndice B

Analito	Estações de coleta / Código de identificação usado no laboratório / Lote de análise								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	OM00402	OM00403	OM00404	OM00405	OM00406	OM00407	OM00408	OM00409	OM00410
	A0008	A0008	A0008	A0008	A0008	A0008	A0015	A0015	A0015
a-HCH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
b-HCH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
g-HCH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
d-HCH	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Aldrin	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Dieldrin	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Endrin cetona	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
a-clordano (cis)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
g-clordano (trans)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Heptacloro	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Heptacloro epóxido	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Endosulfan I (alfa)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Endosulfan II (beta)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Endosulfan sulfato	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
o,p' - DDT	nd	4,65	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p,p' - DDT	nd	nd	nd	nd	11,08	5,42	nd	nd	nd
o,p' - DDD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p,p' - DDD	nd	nd	nd	nd	3,68	nd	5,22	6,06	nd
o,p'-DDE	1,29	0,96	nd	nd	nd	nd	nd	<2,00	<2,00
p,p'-DDE	10,33	4,04	3,03	8,28	4,09	4,44	3,27	9,30	6,48
Mirex	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-3	nd	nd	1,14	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-4/10	nd	nd	3,80	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Analito	Estações de coleta / Código de identificação usado no laboratório / Lote de análise								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	OM00402	OM00403	OM00404	OM00405	OM00406	OM00407	OM00408	OM00409	OM00410
	A0008	A0008	A0008	A0008	A0008	A0008	A0015	A0015	A0015
PCB-5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-7/9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-12/13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-16/32	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-17	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-18	nd	nd	1,03	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-19	nd	nd	<0,95	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-20/33	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-21	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-22	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-23/34	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-24/27	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-25	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-26	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-28	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<2,00	nd
PCB-29	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-30	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-31	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-35	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-41	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-42	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-43	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-44	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-45	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-46	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-47/75	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-49	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,89	nd
PCB-50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-51	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-52/73	nd	nd	nd	2,49	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-53	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-54	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Analito	Estações de coleta / Código de identificação usado no laboratório / Lote de análise								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	OM00402	OM00403	OM00404	OM00405	OM00406	OM00407	OM00408	OM00409	OM00410
	A0008	A0008	A0008	A0008	A0008	A0008	A0015	A0015	A0015
PCB-55	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-56/60	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-57	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-58	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-59	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-61/74	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-63	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-64/71/72	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-65	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-66/80	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-67	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-68	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-69	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-70/76	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-77	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-78	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-79	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-84	nd	nd	nd	1,52	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-86/97	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-87/115	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-88/91	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-90/101	2,75	1,53	1,71	3,39	1,71	2,04	nd	2,90	3,02
PCB-93	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-94	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-95	1,67	1,34	1,05	2,37	1,20	1,60	<2,00	2,61	2,23
PCB-96	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-98/102	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-99	nd	1,27	nd	nd	nd	nd	nd	2,86	nd
PCB-100	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-104	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-105/127	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-107/108	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-109	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-110	3,08	2,05	2,01	3,96	2,06	2,71	nd	4,53	3,99
PCB-111/116/117	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-112	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-114	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-118	4,19	2,45	2,50	6,77	2,91	3,59	nd	4,20	4,58
PCB-121	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-123	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-125	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-126	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Analito	Estações de coleta / Código de identificação usado no laboratório / Lote de análise								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	OM00402	OM00403	OM00404	OM00405	OM00406	OM00407	OM00408	OM00409	OM00410
	A0008	A0008	A0008	A0008	A0008	A0008	A0015	A0015	A0015
PCB-128	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-131/142	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-134	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-135/144	1,28	1,19	nd	1,50	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-137	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-138/160	5,25	3,98	3,78	6,21	4,35	4,87	nd	7,61	7,89
PCB-139/149	2,37	1,50	1,40	2,85	1,45	1,95	nd	2,81	2,69
PCB-140	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-141	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-143	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-145	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-146	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-147	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-150	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-151	1,30	nd	nd	1,37	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-152	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-153	4,05	2,05	1,92	4,46	2,58	2,99	nd	4,21	3,82
PCB-154	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-155	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-156	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-157	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-158	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-162	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-163/164	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-165	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-169	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-170/190	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-171	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-172/192	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-173	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-174/181	1,12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-175	0,96	nd	0,95	nd	<1,00	nd	nd	<2,00	<2,00
PCB-176	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-177	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-178	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-179	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-180	1,47	nd	nd	1,48	1,14	nd	nd	nd	2,07
PCB-182/187	<0,96	nd	nd	nd	<1,00	nd	nd	nd	<2,00
PCB-183	<0,96	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-184	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-185	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-186	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Analito	Estações de coleta / Código de identificação usado no laboratório / Lote de análise								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	OM00402	OM00403	OM00404	OM00405	OM00406	OM00407	OM00408	OM00409	OM00410
	A0008	A0008	A0008	A0008	A0008	A0008	A0015	A0015	A0015
PCB-188	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-189	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-191	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-193	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-194	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-195	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-196/203	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-197	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-199	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-200	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-201	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-202	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-204	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-205	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-206	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-207	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-208	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PCB-209	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

nd: não detectado. Concentrações abaixo do limite de detecção do equipamento.

APÊNDICE C – Resultados das razões Q e R calculadas neste trabalho.

Estação	Q	R
1	2,23	1
2	1,61	1
3	1,72	1
4	2,57	1
5	2,25	1
6	2,02	1
7	3,62	1
8	2,28	1
9	1,00	1
10	1,77	1
11	1,74	0,52
12	2,22	1
13	1,55	1
14	1,51	0,41
15	1,46	0,45
16	1,90	1
17	1,82	1
18	1,49	1

APÊNDICE D – Concentração média dos grupos de isômeros de PCB no sedimento do estuário do Capibaribe para as duas abordagens de contaminação.

	Concentração média (ng g^{-1})	
	PCBs totais[a]	**7 PCBs (CONAMA)[b]**
Monoclorados	0,06	nd
Diclorados	0,21	nd
Triclorados	0,75	0,24
Tetraclorados	1,85	0,51
Pentaclorados	8,76	4,25
Hexaclorados	8,18	5,65
Heptaclorados	2,15	0,64
Octaclorados	nd	nd
Nonaclorados	nd	nd
Decaclorados	nd	nd
Total	22,0	11,3

nd: não detectado. Concentrações abaixo do limite de detecção do equipamento nas 18 estações de coleta.

[a] Indica a média das concentrações dos isômeros de PCBs dentro dos 182 congêneres analisados, nas 18 estações de coleta.

[b] Indica a média das concentrações dos isômeros de PCBs dentro dos 7 PCBs considerados na Resolução CONAMA 454/2012 (PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180), nas 18 estações de coleta.