

DIAGNÓSTICO E AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR
COMPOSTOS ORGÂNICOS PERSISTENTES NO BAIXO RIO
PARAÍBA DO SUL E SEU ESTUÁRIO

GLAUCIA RIBEIRO GONZAGA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
FEVEREIRO DE 2010

DIAGNÓSTICO E AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR
COMPOSTOS ORGÂNICOS PERSISTENTES NO BAIXO RIO
PARAÍBA DO SUL E SEU ESTUÁRIO

GLAUCIA RIBEIRO GONZAGA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Ciências Naturais, na área de concentração Química e Física do Meio Ambiente.

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Cristina Canela

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Gomes de Almeida

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
FEVEREIRO DE 2010

DIAGNÓSTICO E AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR
COMPOSTOS ORGÂNICOS PERSISTENTES NO BAIXO RIO
PARAÍBA DO SUL E SEU ESTUÁRIO

GLAUCIA RIBEIRO GONZAGA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Ciências Naturais, na área de concentração Química e Física do Meio Ambiente.

Aprovada em: 22 / 02 / 2010.

Prof. Dr. Marihus Altoé Baldotto
Universidade Federal de Viçosa/CEDAF

Prof. Dr. Carlos Roberto Ribeiro Matos
Universidade Estadual do Norte Fluminense/CCT/LCQUI

Prof. Dr. Marcelo Gomes de Almeida
Universidade Estadual do Norte Fluminense/CBB/LCA

Prof^ª. Dr^ª. Maria Cristina Canela
Universidade Estadual do Norte Fluminense/CCT/LCQUI
(Orientadora)

Aos meus amados e atenciosos pais,
Rosângela e **Luiz Alberto**, razão da minha
vida. Amo vocês.

Ao meu querido e amado **Humberto**. As coisas que realizamos nunca são tão belas quanto a que sonhamos. Mas as vezes nos acontecem coisas tão belas, que nunca havíamos pensado em sonhá-las. Pra mim aconteceu... VOCÊ!!!

AGRADECIMENTOS

Esta é uma seção muito importante deste trabalho, pois é o momento de reconhecer toda a caminhada e a benção de ter podido contar com pessoas que, perto ou longe, constante ou intermitentemente, participaram deste projeto com trabalho, boa vontade, companheirismo, olhar crítico, revisão, equipamentos, reagentes, estrutura física, ombro amigo, pizzas, risadas, carinho, convivência.

Devido a grande importância, a elaboração dos Agradecimentos não é uma tarefa fácil, corro o risco de cometer injustiças ou de não expressar minha gratidão a contento, mas tentarei me lembrar de cada um que iluminou esta caminhada.

Então primeiramente agradeço à Deus, Maria e meus anjos da guarda pelo equilíbrio, paz de espírito, paciência e discernimento nas horas necessárias.

AGRADECIMENTOS PESSOAIS

Agradeço à minha família, fonte inesgotável de estímulo, apoio, amizade e amor. É impossível dimensionar minha gratidão a vocês, Papi, Mami e Gobi. Essa “equipe de peso” foi recentemente complementada com Beto, namorado querido, que participou desse projeto de todas as maneiras, possíveis e impossíveis, confortando, compreendendo e estimulando. Um companheiro incomparável...

À professora e amiga Maria Cristina pela valiosa orientação, comprometimento, incentivo, paciência, atenção, calma, pelo auxílio no desenvolvimento deste projeto e pela amizade alimentada desde a graduação. Obrigada pelo aprendizado e pelos puxões de orelha (são estes que fazem crescer). Meu respeito e amizade.

Ao professor Marcelo Almeida pela co-orientação, pelo apoio, pela ajuda na liofilização, pelas sugestões e incentivos a prosseguir.

Aos que sempre levarei comigo: (amigos de senzala) Rogério, Núbia, Valéria, Eduardo, Diego, Renata, Débora, Carlos Augusto, Edu “Nunquinha”; (amigos de sempre) Thiago, Carlinhos, Carlos, Laura, Daniele, Rúbia, Larissa, Karla, Juliana, Francele; pelos momentos de descontração, pelo apoio, risos, caronas, pizzas, filmes, pipocas, boliche, lanches e tudo o que fizeram e fazem por mim.

Ao “meu” GPQA (Grupo de Pesquisa em Química Ambiental) – Ruth, Ronan, Monique, Michel, Thayana, Samira – com quem pude dividir momentos de estudos e descontração. Nunca saímos por completo da vida de alguém, sempre levamos um pouco deles e deixamos um pouco de nós. Obrigada pelos ensinamentos.

AGRADECIMENTOS INSTITUCIONAIS

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro – FAPERJ, pela concessão da bolsa de estudo, Processo No E-26/101.907/2008 e pelo financiamento do projeto, Processo No E-26 112.003/2008.

Ao Laboratório Professor Wilson Antônio Gazotti por ser, mais uma vez, extensão da minha casa, me acolhendo nas madrugadas, finais de semana e feriados, permitindo que este trabalho fosse realizado com êxito.

A todos os professores pelos ensinamentos que promoveram meu desenvolvimento profissional, educacional e pessoal; àqueles que me acompanham de longa data, e àqueles que apenas passaram pela minha estrada; aos professores do PPGCN que tive contato, pelo período de aprendizagem tão valioso para a construção de um ser humano consciente e capaz.

Ao professor Carlos Eduardo Resende, do Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) e à professora Olga Lima Tavares Machado, do Laboratório de Química e Função de Proteínas e Peptídeos, pelo apoio educacional e estrutural; ambos do Centro de Biociências e Biotecnologias; ao Renato, técnico do LCA/CBB, e Prof. Marcos Sarmet de Barros Salomão, LCA/CBB, que contribuíram com este projeto nas coletas no rio Paraíba do Sul. À professora Emanuela Forestieri da Gama-Rodrigues, do Laboratório de Solos do Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias por ter me aberto os olhos com relação à matéria orgânica do solo.

À todos aqueles que antecederam este trabalho e cujas pesquisas foram utilizadas para elaboração e projeção da pesquisa aqui realizada.

Os meus mais sinceros agradecimentos.

“Há homens que lutam um dia e são bons;
Há outros que lutam um ano e são melhores.
Há os que lutam muitos anos e são muito bons;
Porém, há os que lutam toda vida.
Esses são os imprescindíveis.”



Bertolt Brecht

RESUMO

Título: Diagnóstico e avaliação da contaminação por compostos orgânicos persistentes no baixo Rio Paraíba do Sul e seu estuário

Autor: Glaucia Ribeiro Gonzaga

Orientadora: Maria Cristina Canela

Palavras chave: poluentes orgânicos persistentes, sedimentos, Rio Paraíba do Sul, estuário

A utilização de compostos orgânicos sintéticos tem causado muitos problemas de contaminação ambiental ao longo da História. Estes compostos passam a ser considerados poluentes quando persistem por muito tempo no ambiente, possuem toxicidade alta para o meio e a biota e estão presentes em concentrações acima dos limites considerados seguros. Muitos compostos orgânicos tiveram seu uso proibido devido a estes efeitos, porém os resíduos destes compostos ainda persistem no ambiente, principalmente em solos e sedimentos. O Rio Paraíba do Sul (RPS), corta três estados da região Sudeste (São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro), deságua no norte do estado do Rio de Janeiro, e tem sido vítima de muitos acidentes ambientais com poluentes orgânicos, além de receber efluentes urbano-industriais e agrícolas ao longo de percurso. Assim sendo, o diagnóstico ambiental do RPS pode proporcionar uma avaliação de sua qualidade ambiental, como conseqüência de ações do passado e do presente. A fim de conhecer os níveis de alguns poluentes orgânicos persistentes neste ambiente, este trabalho analisou compostos organoclorados, como PCBs, DDT/DDD/DDE e Drins – e agrotóxicos com utilização mais intensa em períodos recentes – como paration metílico e endosulfan – em amostras de sedimentos coletadas no RPS nas proximidades da cidade de Campos dos Goytacazes/RJ; nos estuários primário e secundário, bem como em amostras de sedimento marinho da sua foz. As amostras foram submetidas às análises de granulometria e elementar, e os compostos orgânicos foram analisados após extração utilizando cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-EM). Compostos como Paration, Endosulfan, DDT e análogos e Drins não foram determinados, dentro do limite de quantificação do método analítico nos ambientes analisados. Já a presença de PCBs foi detectada em concentrações que variam de $0,91 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (estuário) até $151,12 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (Foz). Estes valores são

considerados baixos tendo por base os critérios de qualidade de sedimentos (CQS) estabelecidos pelo NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), que é a fonte de informações mais utilizadas para CQS por pesquisadores, inclusive no Brasil. A ausência dos demais compostos também pode ser resultado das características do próprio sedimento, que são na maior parte arenosos e com baixa quantidade de carbono orgânico, e devido ao dinamismo dos locais de coleta. Apenas as amostras do RPS mostraram alguma relação com a quantidade de carbono orgânico e granulometria, principalmente no estuário. No entanto, os resultados de PCBs mostram a existência de diferentes fontes de contaminação ambiental, o que pode ser prejudicial ao desenvolvimento de todo o ecossistema. Também foram analisadas amostras de água coletadas durante e depois de um acidente ocorrido em novembro de 2008 que lançou toneladas do composto endosulfan no rio Paraíba do Sul. Os resultados mostraram que as concentrações encontradas para este poluente foram de $0,1499 \mu\text{g.L}^{-1}$ para a amostra coletada durante o acidente, e $0,0003 \mu\text{g.L}^{-1}$ para a amostra coletada após o acidente. A concentração obtida na última coleta mostra a rápida recuperação do corpo aquático, porém ainda acima dos critérios de qualidade de água estabelecidos pelo NOAA para este composto, o qual é muito tóxico para o ecossistema aquático.

ABSTRACT

Title: Diagnostics and evaluation of contamination by organic compounds in the lower basin of the Paraíba do Sul and its estuary.

Author: Glaucia Ribeiro Gonzaga

Advisor: Maria Cristina Canela

Keywords: persistent organic pollutants, sediment, Paraíba do Sul River, estuary

The use of synthetic organic compounds has caused many problems related to environmental contamination throughout history. These compounds become pollutants when they persist for long periods of time in the environment; presently high toxicity can be found in concentrations above their stipulated safety limits. Despite the fact that many organic compounds have been banned because of their negative effects, their residues still persist in the environment, especially in soils and sediments. The Paraíba do Sul River (RPS), which crosses Brazilian three states (São Paulo, Minas Gerais and Rio de Janeiro) and enters the ocean in the northern portion of Rio de Janeiro state, has been affected by several environmental accidents involving organic pollutants and receives large amounts of urban-industrial and agricultural residues throughout its course. An environmental diagnosis of the RPS environment can be used to conduct an evaluation of its environmental quality due to past and present human activities. In the present study, sediment samples were collected in the, in the RPS primary and secondary estuaries in proximity of Campos dos Goytacazes, as well as in marine sediments collected from its mouth. To determine the levels of persistent organic pollutants, organochlorine compounds (such as PCBS, DDT/DDD/DDE and Drins) and also pesticides used more intensely in recent times (such as parathion metallic and endosulfan) were analyzed. Samples were first screened to determine their granulometry and elemental composition. Organic compounds were measured after an extraction process using gaseous chromatography coupled to a mass spectrometer (GC-MS). Parathion metallic, Endosulfan, DDT and its analogous, and Drins were not identified within the limits of the analytical method for all studied sample points. On the other hand, PCBs were detected in a range varying from $0.91 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (estuary) to $151.12 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (mouth). The values found for PCBs can be considered as low according to the criteria of sediment quality adopted by the US National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA),

since Brazil has not yet established any limits for this substance. The absence of compounds other than PCBs can be the result of sediment characteristics which are mostly sandy and have low qualities of organic carbon. Meanwhile, only the samples collected within the RPS channel presented some relationship between organic carbon and granulometry, specifically in the estuarine zone. However, the PCBs results indicate the existence of different sources of environmental contamination which can be prejudicial to the functioning of the entire ecosystem. Water samples collected during and after an industrial accident involving the release of several tons of endosulfan into the Paraíba do Sul River main channel in November of 2008 were also analyzed. The results show that Endosulfan concentrations for water samples collected were of $0.1499 \mu\text{g.L}^{-1}$ during the accident, and $0.0003 \mu\text{g.L}^{-1}$ after. The post-accident value indicated that the aquatic body had recovered its pre-accident levels, but it still was not within the limits set by the NOAA for Endosulfan which is very toxic for aquatic ecosystems.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação toxicológica dos pesticidas. (ANDEF, 2001)	31
Figura 2: (a) diclorofeniltricloroetano (DDT); (b) difeniltricloroetano (análogo ao DDT)	33
Figura 3: Degradação do DDT e formação do DDD e DDE.	34
Figura 4: Rota de degradação do DDT	35
Figura 5: Reação de síntese do Dieldrin a partir do Aldrin pela reação de Diels-Alder.	36
Figura 6: Estruturas químicas do aldrin, dieldrin e endrin.....	38
Figura 7: Estrutura química e fórmula molecular do endosulfan I (α -Endosulfan).	38
Figura 8 : Rota de degradação dos isômeros do endosulfan.	39
Figura 9: Estrutura molecular básica das bifenilas policloradas, onde $x+y \leq 10$	41
Figura 10: Estrutura básica de um composto organofosforado	45
Figura 11: Estrutura básica dos organofosforados derivados dos ácidos fosfórico (A), tiofosfórico (B), ditiofosfórico (C) e fosfônico (D).	46
Figura 12: Abrangência da Bacia do Rio Paraíba do Sul em três estados da região sudeste.....	48
Figura 13: Ponto de drenagem do RPS no estado do Rio de Janeiro. (Fonte: Krüger, 2003)	50
Figura 14: Indicação da localização dos estuários principal e secundário do RPS (Fonte: Krüger, 2003).	50
Figura 15: Localização dos pontos de coleta de sedimento.	59
Figura 16: Distribuição das Estações de coleta do projeto Foz do RPS.	60
Figura 17: Coleta das amostras de água.	61
Figura 18: Instrumento de coleta das amostras de sedimento na foz.	63
Figura 19: Instrumento de coleta das amostras de sedimento no RPS.....	63
Figura 20: Sistema de extração sólido-líquido – Soxhlet.....	65
Figura 21: Granulometria do triângulo ternário.....	67
Figura 22: Resultado granulométrico das amostras do RPS.....	77
Figura 23: Resultado qualitativo da análise química das amostras do RPS.	85
Figura 24: Perfil cromatográfico da amostra C01 em suas três frações do <i>clean up</i> .	86
Figura 25: Resultado qualitativo da análise química das amostras da Foz.....	88

Figura 26: Perfil cromatográfico da amostra F06 em suas três frações.	89
Figura 27: Visão geral dos pontos amostrais da Foz.	92
Figura 28: Registro da mortandade da biota do RPS após acidente ambiental (Jornal O Globo).....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação Toxicológica dos pesticidas quanto à dose letal (Henao e Corey, 1986).....	30
Tabela 2: Outras classes de substâncias orgânicas empregadas como inseticida, herbicida e fungicida.	32
Tabela 3: Dose letal do endosulfan em três tipos possíveis de exposição (DeLorenzo <i>et al</i> , 2002).	40
Tabela 4: Sistema de nomenclatura de alguns congêneres de PCB.	42
Tabela 5: Algumas características físico-químicas dos PCBs.....	43
Tabela 6: Padrão de referência para substâncias químicas estudadas em sedimento.	55
Tabela 7: Escala granulométrica de acordo com a NBR 6502/95.....	67
Tabela 8: Resultado granulométrico das amostras do RPS.....	78
Tabela 9: Resultado granulométrico individual das amostras da foz.....	79
Tabela 10: Coeficientes de partição dos compostos de estudo.	81
Tabela 11: Resultado de C e N	81
Tabela 12: Resultados da eficiência do método empregado.....	84
Tabela 13: Resultado quantitativo das amostras do RPS.	87
Tabela 14: Critérios de qualidade de sedimento para PCB (fragmento da tabela 6).87	
Tabela 15: Resultado quantitativo das amostras da Foz.....	90
Tabela 16: Resultado quantitativo geral das amostras de RPS e Foz.	93
Tabela 17: Resultado quantitativo das amostras de água durante e depois do acidente no RPS.	94

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

2,4-DCF	2,4-diclorofenol
AET	<i>Apparent Effect Level</i> (Nível de Efeito Aparente)
AGROFIT	Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários
ANDEF	Associação Nacional de Defensivos Agrícolas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASEAC	Associação dos Empregados de Nível Universitário da CEDAE
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
CCC	<i>Criteria Continuous Concentration</i> (Critério de Concentração Contínua)
CCME	Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente
CEMC	Centro de Modelagem Ambiental do Canadá
CG-EM	Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa
CMC	<i>Criteria Maximun Concentration</i> (Critério de Concentração Máxima)
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
CQS	Critério de Qualidade de Sedimento
DDD	<i>para</i> -diclorodifenildicloroetano ou 1,1-dicloro-2,2-di(p-clorofenil)etano
DDE	Diclorodifeniletileno ou 1,1-dicloro-2,2-di(p-clorofenil)etileno
DDT	Diclorodifeniltricloroetano ou 1,1,1-tricloro-2,2-di(p-clorofenil)etano
DIC/FID	Detector de Ionização em Chama/Flame Ionization Detector
DL ₅₀	Dose Letal Mediana
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental)
ERL	<i>Effet Range Low</i> (Faixa de Baixo Efeito)
ERM	<i>Effect Range Median</i> (Faixa de Médio Efeito)
FEEMA	Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
GC-ECD	Cromatografia Gasosa com Detector de Captura de Elétrons
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis
IDA	Ingestão Diária Aceitável
ISQG	<i>Interim Sediment Quality Guidelines</i> (Diretrizes Provisórias de Qualidade de Sedimento)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Aplied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
JMPR	<i>Joint Meeting on Pesticide Residue</i> (Reunião Conjunta sobre Resíduos de Pesticidas)
kg.ha ⁻¹	Quilograma por hectare
K _{oc}	Coefficiente de adsorção

K _{ow}	Coeficiente de partição octanol/água
KS	Sílica Básica
L.s ⁻¹	Litro por Segundo
LD	Limite de Detecção
LEL	<i>Lowest Effect Level</i> (Nível de Menor Efeito)
LQ	Limite de Quantificação
mg.L ⁻¹	Miligrama por Litro
N	Norte
ng.L ⁻¹	Nanograma por Litro
O	Oeste
OC	Organoclorados
OF	Organofosforados
OPAS	Organização Pan-Americana da Saúde
PAH	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbon</i> (Hidrocarboneto Aromático Policíclico)
PCB	<i>Polychlorinated Biphenyls</i> (Bifenilas Policloradas)
PCF	Pentaclorofenol
pE	Potencial de oxiredução
PEC	<i>Probable Effect Concentration</i> (Concentração do Efeito Provável)
PEL	<i>Probable Effect Level</i> (Nível de Efeito Provável)
pH	Potencial Hidrogeniônico
PM	Paration Metílico
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
PVC	Cloreto de Polivinila
Q	Resíduo
R	Coeficiente de Correlação
R ²	Coeficiente de Determinação
RMRJ	Região Metropolitana do Rio de Janeiro
RPS	Rio Paraíba do Sul
Séc.	Século
SEL	<i>Severe Effect Level</i> (Nível de Efeito Severo)
SINDAG	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para a Defesa Agrícola
STP	Substância Tóxica Persistente
TCB	Tetrafenilapoliclorada
TEC	<i>Threshold Effect Concentration</i> (Concentração do Efeito Limiar)

TEL	<i>Threshold Effects Level</i> (Nível do Efeito Limiar)
TEP	Teoria do Equilíbrio de Partição
UFRRJ	Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
UNEP	<i>United Nations Environmental Program</i> (Programa Ambiental das Nações Unidas)
UTM	Universal Transversal de Mercator
v/v	Razão volume/volume
VMP	Valor máximo permitido
WHO/OMS	<i>World Health Organization</i> (Organização Mundial da Saúde)
WRI	<i>World Resources Institute</i> (Instituto de Recursos Mundiais)
$\mu\text{g.kg}^{-1}$	Micrograma por Quilograma
$\mu\text{g.L}^{-1}$	Micrograma por Litro

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	vi
RESUMO.....	ix
ABSTRACT	xi
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	xvi
SUMÁRIO.....	19
1. Introdução	21
2. Revisão Bibliográfica.....	23
2.1 Histórico da agricultura e da utilização de pesticidas	23
2.2 Substâncias orgânicas potencialmente tóxicas no ambiente.....	26
2.3 Classificação dos pesticidas	29
2.3.1 Quanto à finalidade	29
2.3.2 Quanto a toxicidade	29
2.3.3 Quanto a composição	31
2.3.3.1 Pesticidas Organoclorados (OC)	32
DDT, DDD e DDE	33
Aldrin, Endrin e Dieldrin	36
Endosulfan.....	38
Bifenila Policlorada (PCB).....	40
2.3.3.2 Pesticidas Organofosforados (OF)	44
Paration Metílico (PM).....	47
2.4 Rio Paraíba do Sul (RPS) e seus estuários.....	47
2.5 Sedimentos: definição, formação e importância ambiental.....	52
2.6 Critério de Qualidade de Sedimento (CQS)	53
3. Justificativa e Objetivos	56
3.1 Justificativa	56
3.2 Objetivos.....	57
3.2.1 Objetivo principal.....	57
3.2.2 Objetivos específicos	57
4. Metodologia.....	57
4.1. Escolha dos compostos analisados	57
4.2. Amostragem e procedimentos iniciais.....	58
4.2.1 Local de Coleta	58
4.2.1.1 Para sedimentos	58

4.2.1.2 Para água.....	60
4.2.2 Amostragem.....	61
4.2.2.1 Procedimento de limpeza	61
4.2.2.2 Para sedimento	62
4.2.2.3 Para água.....	64
4.3. Monitoração dos poluentes orgânicos de na região do Norte Fluminense	64
4.3.1 Preparo das amostras	64
4.3.1.1 Extração para amostras sólidas.....	64
4.3.1.2 Extração para amostras líquidas	65
4.3.2 Clean Up das amostras.....	66
4.4. Caracterização das amostras.....	66
4.5. Análise dos compostos orgânicos.....	68
4.5.1 Curva de Calibração.....	68
4.5.2 Critérios de controle de análise	75
5. Resultados e Discussões	76
5.1. Caracterização das amostras.....	76
5.1.1 Análise granulométrica.....	76
5.1.2 Composição elementar	80
5.2. Análise dos poluentes orgânicos nas amostras de sedimento	83
5.2.1 Avaliação da metodologia de análise	83
5.2.2 Análise cromatográfica.....	85
5.2.2.1 Amostras de sedimento.....	85
5.2.2.2 Amostras de água	94
6. Conclusões	96
Referências Bibliográficas	98
ANEXOS.....	108
Anexo I: Preparo do material para clean up.....	108
Anexo II: Programação empregada no CG-EM.....	109
APÊNDICES.....	110
Apêndice I: Resultado de análise granulométrica do RPS	111
Apêndice II: Resultado de análise granulométrica da Foz.....	112
Apêndice III: Cromatogramas dos testes de recuperação.....	119
Apêndice IV: Perfil cromatográfico das amostras do RPS.....	120
Apêndice V: Perfil cromatográfico das amostras da Foz	121

1. Introdução

Os compostos orgânicos sintéticos são utilizados pela humanidade há muito tempo e alguns deles permanecem no ambiente por décadas e causar efeitos toxicológicos incalculáveis não apenas para o ambiente, mas também para toda a população.

Uma classe de compostos que possuem esta capacidade são os compostos organoclorados que inclui desde pesticidas¹ que são utilizados para controle de pragas e infestações em plantações do mundo todo e também as bifenilas policloradas utilizadas em sistemas de isolamento térmico. Os compostos organoclorados tiveram repercussão mundial por serem usados por muito tempo sem que se soubessem os efeitos maléficos que produziam no ambiente e na humanidade. Estes compostos, devido ao grande número de átomos de cloro em sua estrutura, são de difícil degradação e, devido a isso, capazes de permanecer no ambiente por gerações.

Devido à alta toxicidade e capacidade de bioacumulação e biomagnificação, alguns dos compostos organoclorados foram banidos no mundo inteiro (tanto sua produção, quanto uso e comércio); porém, outros ainda são comercializados.

O destino de grande parte destes compostos persistentes no ambiente são recursos hídricos superficiais e subterrâneos e principalmente os sedimentos. Monitorar a qualidade dos sedimentos é importante uma vez que os mesmos estão em troca constante de nutrientes e contaminantes com os corpos aquáticos e podem ser fonte ou sumidouro destes poluentes. Uma vez presente nos sedimentos, contaminantes como os pesticidas, podem causar um grande impacto ambiental, atingindo a vida marinha e ampliando o campo de contaminação.

Por isso medidas como banimento dos compostos mais tóxicos e prejudiciais e restrição do uso de outros compostos foram tomadas por todo o mundo. No entanto, um diagnóstico da presença destes compostos em alguns ambientes pode auxiliar na avaliação dos riscos de contaminação ainda existentes e avaliar fontes recentes de compostos que ainda não foram banidos ou que estão sendo utilizados de forma clandestina. Este projeto se propôs a monitorar a qualidade dos sedimentos para

¹ Foi estabelecida pela legislação brasileira relacionada à Agricultura, que os compostos com a finalidade biocida seriam denominados "agrotóxicos", que é um sinônimo para o termo "pesticida" (o qual será empregado nesta dissertação).

avaliar a poluição causada na região Norte Fluminense do rio Paraíba do Sul e sua Foz por alguns destes compostos persistentes e de alguns compostos emergentes, empregados nas plantações regionais.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Histórico da agricultura e da utilização de pesticidas

As atividades agrícolas separam o período neolítico do período da pedra lascada. O início da agricultura se deu antes do início da escrita, por isso sua gênese não é clara; porém admite-se que tenha surgido simultânea e independentemente em diversos locais do mundo, principalmente próximo a vales e várzeas fluviais, onde era possível a habitação de civilizações.

O início da vida humana no planeta Terra ocorreu com a caça e a coleta de alimentos. Com a evolução da espécie e as mudanças climáticas, o ser humano se transformou em produtor de seu próprio alimento. A Revolução Agrícola se iniciou quando se descobriu e se dominou a agricultura, e isso modificou para sempre a vida dos seres humanos. Com esta nova descoberta da civilização, a primeira mudança foi o estilo de vida, que deixou de ser nômade para ser tornar sedentário, fixando-se em um lugar só (Petta e Ojeda, 1999). Durante o período conhecido como neolítico (período da Revolução Agrícola), as principais áreas agrícolas eram próximas aos rios Nilo (no Egito), Tigre e Eufrates (na Mesopotâmia, atualmente Iran e Iraque), Amarelo e Azul (na China) (Rosa, 2004; Barker, 1985; Bender, 1975).

O crescimento populacional fez com que houvesse um aumento na demanda de alimentos, e isso exigiu dos produtores o uso de grandes quantidades de pesticidas nas plantações, devido à necessidade de aceleração da produção e maior produtividade (Caldas e Souza, 2000).

A agricultura e sua evolução podem ser divididas em três etapas principais, de acordo com o desenvolvimento da sociedade: antiga, moderna e contemporânea. A antiga (ou arcaica) é caracterizada pela utilização intensiva da força humana e animal nas plantações e é geralmente de subsistência (Rosa, 2004; Barker, 1985; Bender, 1975).

A agricultura moderna surgiu após a primeira fase da Revolução Industrial, baseando-se na utilização da energia a vapor, eletricidade e combustíveis fósseis. Houve regularização das safras e aumento da produção agrícola devido à utilização

de maquinário agrícola (como tratores, colheitadeiras, semeadeiras) e produtos para combater pragas e aumentar a produtividade. O principal fator de estímulo ao desenvolvimento e a modernização da agricultura foi o acúmulo de bens de capital (provocado pela Revolução Industrial), que proporcionaram aumento na capacidade de financiar máquinas modernas (Rosa, 2004; Barker, 1985; Bender, 1975).

A contemporânea se caracteriza pela extensiva utilização de tecnologia, que amplia a quantidade e a qualidade da produção. Com o desenvolvimento de equipamentos de grande porte, e usufruindo das inovações tecnológicas, surgiu o conceito de latifúndio, principalmente nos países em desenvolvimento (Rosa, 2004; Barker, 1985; Bender, 1975; Stedile, 2003).

Desde os primórdios da humanidade, competições por alimentos sempre existiram, assim, o homem utilizava (e utiliza) sua inteligência para obtê-los. Elaborando uma análise histórica sobre o surgimento dos pesticidas, constatamos que remonta aos antigos romanos, que se valiam da fumaça proveniente da queima do enxofre para combater insetos que atacavam a lavoura. Ainda na antiguidade, gregos, chineses e sumérios notaram o efeito de alguns sais inorgânicos que atacavam os insetos que prejudicavam suas colheitas. Posteriormente, algumas plantas como a *Nicotina tabacum* funcionavam como venenos fortes e eficazes para alguns animais. Estes “defensivos” eram empregados, mesmo não se conhecendo os reais motivos deste fato (Baird, 2002; Peres, 1999).

O termo pesticida foi oficializado no final do século XIX, com a comercialização de alguns sais inorgânicos que atuavam sobre espécies de escaravelhos, que destruíam as plantações de tubérculos.

A Revolução Industrial provocou mudanças nos meios de produção afetando diretamente os modelos econômicos e sociais de toda a Europa. Com a Revolução Industrial, o modelo feudal de natureza essencialmente agrária começa a entrar em decadência, cedendo lugar para o novo modelo de produção industrial. Essa revolução começou no setor da indústria têxtil, a princípio na Inglaterra (séc. XVIII), em virtude das inovações tecnológicas, do rápido crescimento da população e da migração do campo para as grandes cidades, o que gerou uma grande demanda de mão-de-obra. A mão-de-obra excedente aliada ao avanço do desenvolvimento científico permitiu a exploração e a expansão dos negócios que proporcionariam o acúmulo de capital (Capitalismo) pela então burguesia emergente (Galvêas, 2005).

Segundo Chaim (1999), essa migração da população aumentou a demanda por alimentos. Para suprir tal demanda, surgiram novas tecnologias, onde a preferência foi dada a meios que proporcionassem que um número cada vez mais reduzido de pessoas fosse capaz de cultivar uma área cada vez maior. Deste modo, prevaleceu a prática de monoculturas em larga escala, que acelerou a utilização de fertilizantes e pesticidas.

Após o final da Segunda Guerra Mundial, os pesticidas continuaram a ser usados intensivamente na agricultura. Os países vitoriosos tinham o objetivo de expandir seus negócios, dando grande ênfase à indústria, dentre elas, a química. Outra grave consequência resultante da Segunda Guerra Mundial foi o alastramento da fome, principalmente na Europa. Como resposta ao problema da fome surge então a chamada Revolução Verde. Segundo Guimarães (1982), a Revolução Verde consistiu no desenvolvimento de um pacote de medidas destinadas a aumentar a produção mundial de alimentos. A Revolução Verde tratava-se de um grande “pacote de insumos” (sementes melhoradas, sistemas de irrigação e maquinários modernos, acompanhados pela adoção de uma ampla gama de pesticidas). Em suma, a Revolução Verde teve importante papel no que diz respeito à ampliação da produção e comercialização dos pesticidas, visto que uma premissa básica para tal foi à incorporação destes produtos químicos no ciclo produtivo.

Segundo Ecobichón (2001), os objetivos da Revolução da Verde impuseram uma grande diversificação dos pesticidas que acabaram incluindo inseticidas, herbicidas e fungicidas. Dentre os produtos químicos que foram empregados exaustivamente na primeira fase da Revolução Verde encontrava-se o DDT (1,1'-(2,2,2-tricloroetilideno)-bis-[4-clorobenzeno]) que havia sido utilizado com sucesso durante a II Guerra Mundial.

Em 1962, Rachel Louise Carson (bióloga marinha norte-americana) escreveu o livro (que chegou a ser um de seus três *best-sellers* literários) que foi um alerta aos efeitos do DDT: “A Primavera Silenciosa” (*The Silent Spring*). Esse livro foi a mais conhecida de suas obras e acabou se tornando um marco da defesa ambiental; ele contribuiu como ferramenta de modificação do comportamento das comunidades científica e social no que diz respeito ao Meio Ambiente. Rachel Carson escreveu em seu livro como o DDT penetra na cadeia alimentar e como se acumula nos tecidos dos seres vivos, mostrou que uma única aplicação de DDT matava insetos

durante meses, mas não apenas insetos, outras espécies também eram afetadas, e nem mesmo as chuvas diluindo-o, diminuía sua permanência no ambiente (Carson, 1962).

“A nossa alarmante infelicidade reside no fato de uma ciência tão primitiva se ter armado a si própria com as armas mais modernas e terríveis, e que ao dirigi-las contra os insetos ela as tenha voltado, igualmente contra a Terra.” (Carson, 1962)

As evidências e posteriores restrições sobre o uso do DDT (banido em 1972) não detiveram a difusão dos pesticidas em todo o mundo, especialmente nos países tropicais que buscavam participar do mercado mundial com frutas e legumes, e onde a ocorrência de pestes agrícolas é especialmente prevalente (Ecobichón, 2001).

2.2 Substâncias orgânicas potencialmente tóxicas no ambiente

As substâncias orgânicas potencialmente tóxicas produzidas pelo homem são mais de 87.000. E já é sabido que estas substâncias podem afetar não apenas o ambiente, mas também a todas as formas de vida, inclusive os seres humanos. As substâncias podem possuir maior permanência em água e sedimento de lagos e outros reservatórios, do que em córregos e rios; isso torna os lagos e outros locais que acumulam água, fontes de risco à exposição da biota e dos seres humanos (Couto, 2004).

Os agrotóxicos, também considerados substâncias orgânicas potencialmente tóxicas, são produtos químicos naturais ou sintéticos utilizados para o controle de formas de vida prejudiciais a lavoura; são perigosos não apenas para o agricultor, mas também a toda biota (Couto, 2004).

O relatório de Avaliação de Substâncias Tóxicas Persistentes (STP) (UNEP, 2002) na América do Sul, inclui os pesticidas oriundos da agricultura como uma das principais fontes de STP. Alguns destes pesticidas já estão proibidos em diversos países devido a sua toxicidade e persistência. Como estes compostos foram utilizados intensamente no passado e ou ainda são usados clandestinamente no Brasil, contaminações destes compostos são encontradas em solos, águas superficiais e subterrâneas. Segundo Connell *et al.* (1999) (Apud D'Amato *et al.*,

2002), a América do Sul é o continente que houve o uso mais intenso de DDT², além de toxafeno e lindano.

De acordo com o World Resources Institute (WRI), a maioria dos pesticidas comercializados nos países subdesenvolvidos até a década de 90 consistia de organoclorados e carbamatos, conhecidos por sua alta toxicidade (WRI, 1998). O uso errôneo, desregulado, equivocado e/ou indiscriminado dos pesticidas trazia e ainda traz sérios problemas ao ambiente e aos seres vivos. Dados da Associação Nacional de Defensivos Agrícolas (ANDEF) mostram que o uso de pesticidas duplicou na década de 90, sendo que os herbicidas representam cerca de 85% desse aumento (Silva, 1999). Segundo a Lei Federal nº 7.802 de 11/07/89, regulamentada através do Decreto 98.816, em seu Artigo 2º, Inciso I, que define o termo Agrotóxico para os pesticidas, existem atualmente no mercado 300 princípios ativos e 1200 formulações de defensivos agrícolas.

Os 12 POPs (Poluentes Orgânicos Persistentes) mais tóxicos do mundo listados pela UNEP (*United Nations Environment Programme* – Programa Ambiental das Nações Unidas) em 2001 são: Aldrin, Clordano, DDT, Dieldrin, Endrin, Heptacloro, Hexaclorobenzeno (HCB), Mirex, PCBs, Toxafeno, Dioxinas e Furanos (UNEP, 2003).

Os POPs listados acima são compostos organoclorados que foram utilizados nas lavouras durante várias décadas e, diferente do esperado, verificou-se que grande parte deles apresentava elevada estabilidade em relação à decomposição e degradação ambiental, podendo persistir por até 30 anos no solo (Brasil, 1998).

Apesar desta alta probabilidade de contaminação e persistência, somente em 1985, através da Portaria nº 329/85, os produtos organoclorados destinados à agropecuária tiveram uso, comercialização e distribuição proibidos em todo o território nacional.

Em 1997, a UNEP decidiu que deveria haver uma ação mundial para a proteção ao ambiente e a saúde humana, aplicando medidas que reduzissem ou eliminassem emissões e descargas dos 12 POPs (UNEP, 2003). O relatório de 2003 da UNEP aponta que as PCBs continuam sendo um dos grandes problemas em várias regiões, sendo importante a avaliação de sua presença, destino e

² O DDT foi utilizado no Brasil e no Peru até 1979 no combate à Malária. O Equador continuou os programas de pulverização com DDT contra o mosquito da malária até 2000. (Klein, 2000)

comportamento no ambiente. Este documento também mostra que medidas devem ser tomadas e o porquê devem ser tomadas com relação a aplicação do DDT no ambiente e esta conclusão é proveniente de estudos que comprovaram que os lagos são recicladores de poluentes persistentes (UNEP, 2003). Algumas regiões, como América Central, alguns países da Ásia e da África, relatam o uso de POPs desde a década de 70; isso ajuda no levantamento de possíveis focos de contaminação. Porém outras regiões não têm registro algum do uso destas substâncias; sendo até hoje fontes desconhecidas de contaminantes (UNEP, 2003).

Os níveis de POPs no ambiente estão em declínio uma vez que medidas foram e estão sendo tomadas para a preservação do ambiente de uma forma geral; medidas estas como, restrição e proibição do uso de algumas substâncias como alguns organoclorados (DDT, por exemplo). Os POPs banidos que se encontram em níveis detectáveis apontam o uso ilegal e transporte descuidado entre regiões³, como ocorreu com o lindano – mesmo após proibição, esta substância foi detectada devido à recipientes antigos armazenados inadequadamente, contaminando solo, lençóis freáticos e corpos aquáticos. Alguns dos POPs foram banidos apenas nos países desenvolvidos; mas em países em desenvolvimento, como o Brasil, e os subdesenvolvidos ainda foram utilizados por um tempo, como é o caso dos PCBs (Bifenila Policlorada) (UNEP, 2003).

As PCBs são uma subclasse de organoclorados de origem antropogênica muito utilizados, até hoje, como fluidos de refrigerador. Sua produção e comercialização foi proibida em 1981 (Portaria Interministerial (MIC/MI/MME) Nº19 de 29/01/81) (SIA, 2000), mas estas substâncias ainda estão em uso. As máquinas que necessitam desta substância e ainda estão em funcionamento podem manter-se ativas até o total esgotamento do fluido, sendo obrigatória a troca das máquinas após tal esgotamento (Penteado e Vaz, 2001).

A partir do declínio da utilização dos organoclorados, outras classes começaram a ser sintetizadas para uso na agricultura. Dentre elas podem-se destacar os compostos organofosforados, triazinas e piretróides (Silva *et al.*, 1999).

³ Existe, para estes casos, um Disque Denúncia para Agrotóxicos Ilegais (0800 940 7030) para receber indicações do comércio e uso de agrotóxicos ilegais (contrabandeados ou falsificados) (SINDAG, 2006; Brasil, 2003)

2.3 Classificação dos pesticidas

O termo pesticida é atribuído à substância, ou mistura de substâncias, cuja finalidade é a prevenção da ação ou destruição (in)direta de formas de vida animal ou vegetal, considerados prejudiciais à lavoura (Santisteban, 1999; OPAS/OMS, 1996). No Brasil, a adoção dos termos defensivos agrícolas, produtos fitossanitários, pesticidas, biocidas e agrotóxicos tem sido marcada por controvérsias há anos. A legislação brasileira, como já mencionado anteriormente, adotou e definiu o termo “agrotóxicos” (Lei 7.802/89 e Decretos 98.816/90 e 4.074/2002) para: substâncias, ou mistura de substâncias, de natureza química, destinadas a prevenir, destruir ou repelir, (in)direta qualquer forma patogênica ou de vida animal ou vegetal que seja nociva às plantas e animais úteis, seus produtos e subprodutos e ao homem (Spadotto *et al.*, 2004).

Os agrotóxicos podem se classificados quanto a três critérios principais: finalidade da aplicação e modo de ação, toxicidade e composição química.

2.3.1 Quanto à finalidade

Os agrotóxicos podem ser subclassificados de acordo com a finalidade para qual são desenvolvidos (Melnikov, 1971), ou seja, para um organismo alvo específico (aficida, ovicida, larvicida, raticida, formicida, acaricida, inseticida, entre outros); e o modo de ação, ou seja, a forma com a qual haverá a interação com o organismo indesejado (ingestão, contato, microbiano e fumegante). Essa subclassificação possibilita que um produto se enquadre em mais de uma classe.

2.3.2 Quanto a toxicidade

A classificação toxicológica é definida de acordo com a capacidade de produzir danos à saúde humana (ou animal) através de uma ou mais exposições a determinada substância em curto espaço de tempo.

Esta classificação permite que a periculosidade da substância que está sendo utilizada seja identificada não apenas pelo agricultor, mas também por todas as

peças que possam ter contato com a substância ou com o frasco que contém a mesma (WHO, 2004). A classificação se baseia no valor estatístico da dose letal (DL) (expressa em miligrama de agrotóxico por quilograma de massa corpórea) capaz de eliminar 50% da população estudada por intoxicação aguda (Rüegg, 2000). Os valores da DL₅₀ (observados na tabela 1) são determinados em cobaias animais, mas podem ser revertidos para o interesse humano através da relação do efeito com a massa corpórea. Quanto menor o valor da DL₅₀ maior é a toxicidade do composto, já que seria necessária uma menor quantidade do mesmo para afetar o organismo alvo.

Tabela 1: Classificação Toxicológica dos pesticidas quanto à dose letal (Henao e Corey, 1986)

Classe toxicológica	Categoria	DL ₅₀ oral (mg/kg)		DL ₅₀ dermal (mg/kg)		DL (homem adulto) equivalente
		Em sólidos	Em líquidos	Em sólidos	Em líquidos	
I	Extrema	< 5	< 20	< 10	< 40	1 pitada
II	Alta	5 - 50	20 - 200	10 - 100	40 - 400	1 colher de chá
III	Moderada	50 - 500	200 - 2000	100 - 1000	400 - 4000	Até 2 colheres de sopa
IV	Baixa	> 500	> 2000	> 1000	> 4000	Até 2 copos

Para melhor identificação da periculosidade, principalmente para agricultores analfabetos, estipulou-se para cada uma das classes toxicológicas uma coloração diferente de rótulo nas embalagens dos produtos comercializados (figura 1). As de classe I são extremamente tóxicas e apresentam rótulo vermelho (encontram nesta classe as substâncias que tiveram efeitos carcinogênicos e mutagênicos comprovados); as de classe II são altamente tóxicas e possuem rótulo amarelo; as de classe III têm toxicidade moderada e o rótulo azul; e as de classe IV são pouco tóxicas e têm o rótulo verde (Levigard, 2001; ANDEF, 2001).



Figura 1: Classificação toxicológica dos pesticidas (ANDEF, 2001)

2.3.3 Quanto a composição

Os pesticidas também podem ser classificados quanto a sua composição, sendo divididos em três grandes grupos: inorgânicos (baseados em compostos de mercúrio, bário, enxofre e cobre), orgânicos de origem vegetal, bacteriana e fúngica (compostos piretrinos, fotocidas e antibióticos) e os orgânicos sintéticos (como organoclorados e organofosforados) (Cavalheiros, 1993).

O maior grupo de produtos que apresentam alta atividade fisiológica é constituído pelas substâncias orgânicas. As principais classes deste grupo de substâncias, empregadas como inseticidas, são os organoclorados (OC) e os organofosforados (OF), mas também podem ser citadas outras classes, apresentadas na tabela 2 que segue:

Tabela 2: Outras classes de substâncias orgânicas de inseticida, herbicida e fungicida

Uso	Classe	Exemplo
Inseticida	Piretróides	deltametrina, cipermetrina, permetrina, fenpropratina
	Carbamatos	aldicarb, carbaril, e zectran
	neonicotinóides	imidacloprido, tiacloprido
Herbicida	cloroacetanilidas	metolaclo, alaclo, acetocloro
	ácidos ariloxialcanóico	2,4-D; 2,4,5-T; MPCA
	Dipiridilas	paraquat, diquat
	Triazinas	atrazina, ametrina, simazina
	Uréias	diurom, linurom, fluometuron
	Dinitroanilinas	trifluralim, benafin
	ácidos alifáticos	dalapon
Fungicida	glicina substituída	glifosato
	Triazóis	propiconazol, difenoconazol, tebuconazol
	Mercuriais	ceresan
	tiocarbamatos	ferban, maneb
	ditiocarbamatos	mancozebe, manebe, propinebe, metiram
	benzimidazóis	carbendazim, metiltiofanato
	dicarboximidas	captana

Fonte: Cavalheiros, 1993; Levigard, 2001

Muitos agrotóxicos, principalmente da classe dos OC e OF, tiveram seu uso proibido devido ao favorecimento a formação de tumores cancerígenos, dentre outros problemas à saúde humana (Galli *et al.*, 2006).

2.3.3.1 Pesticidas Organoclorados (OC)

Estes pesticidas foram amplamente utilizados como combatentes de fatores epidemiológicos, inclusive em casos de malária. Com relação a outros grupos químicos, estes compostos são geralmente menos tóxicos em termos de toxicidade aguda, porém são mais persistentes em animais, seres humanos e no meio ambiente, se tornando poluentes de solos, águas e seres vivos (Costabeber *et al.*, 2002).

Suas moléculas caracterizam-se por apresentarem estruturas cíclicas, serem bastante lipofílicos e altamente resistentes aos mecanismos de degradação presentes no ambiente. A característica da lipossolubilidade faz com que a

contaminação por este tipo de poluente se prolongue para outras gerações de mamíferos (pois pode ser transferido através do leite materno) além do alto índice de disseminação (pois vários produtos têm o leite na sua composição básica).

Os compostos organoclorados e os que possuem moléculas de cloro em sua estrutura que estão sendo estudados neste projeto são: DDT e seus derivados, aldrin e seus derivados, e endosulfan.

DDT, DDD e DDE

O termo DDT também é aplicado a produtos isômeros da molécula do diclorofeniltricloroetano (figura 2A), também chamada de 1,1'-(2,2,2-tricloroetilideno)-bis[4-clorobenzeno]], ou 1,1,1-tricloro-2,2-bis-(p-clorofenil) etano, principalmente ao isômero p,p'-DDT. De forma geral, de acordo com WHO (1989) o inseticida DDT é composto por p,p'- DDT (77,1%), o,p'- DDT (14,9%), p,p'- DDD (0,3%), o,p'- DDD (0,1%) e impurezas (3,5%). Todos os isômeros possuem as mesmas características visuais e o isômero mais observado do DDT é o p,p'-DDT (WHO, 1989).

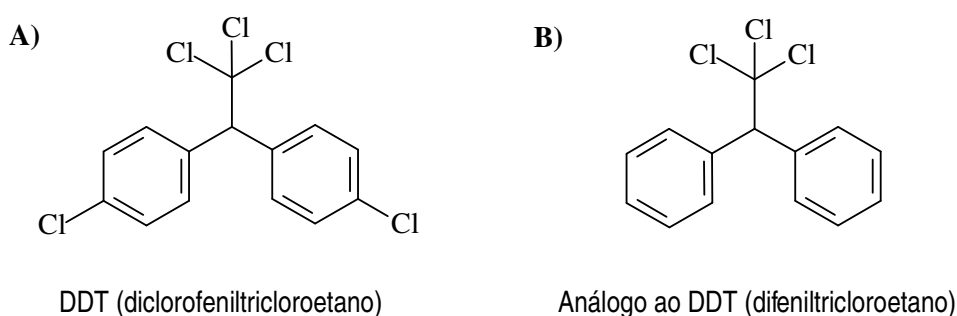


Figura 2: (a) diclorofeniltricloroetano (DDT); (b) difeniltricloroetano (análogo ao DDT)

O DDT pode sofrer degradação (através de desidrogenação) e ser “transformado” em duas outras substâncias (figura 3), também tóxicas:

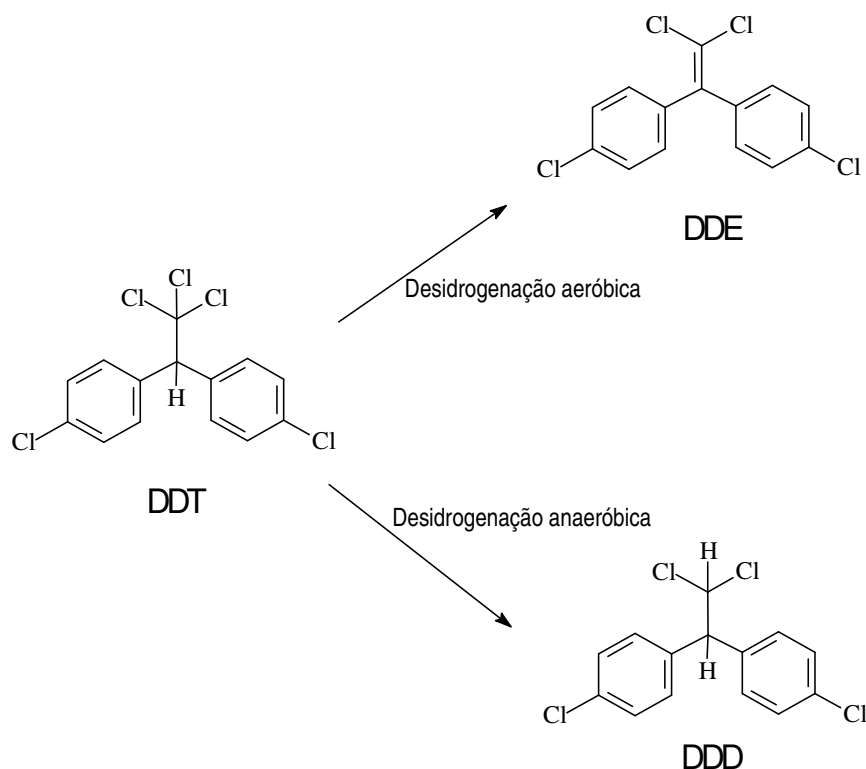


Figura 3: Degradação do DDT e formação do DDD e DDE.

A desidrogenação aeróbica (que ocorre com maior probabilidade do que a anaeróbica) geralmente ocorre através do metabolismo animal do DDT. A molécula do DDT perde uma molécula de HCl (ácido clorídrico), formando uma ligação dupla, o que caracteriza a molécula de DDE (diclorodifenildicloroeteno – produto majoritário do processo de degradação). Além da metabolização animal, o DDE também pode ser produzido através de degradação do DDT em meio alcalino (D'Amato *et al.*, 2002; OMS, 1982; Bressa *et al.*, 1997; ATSDR, 2002).

Uma cadeia mais completa de degradação do DDT com produtos primários (DDE e DDD (para-diclorodifenildicloroetano)), secundários (que se originam a partir dos produtos primários) e terciários (originários dos produtos secundários) pode ser observada na figura 4.

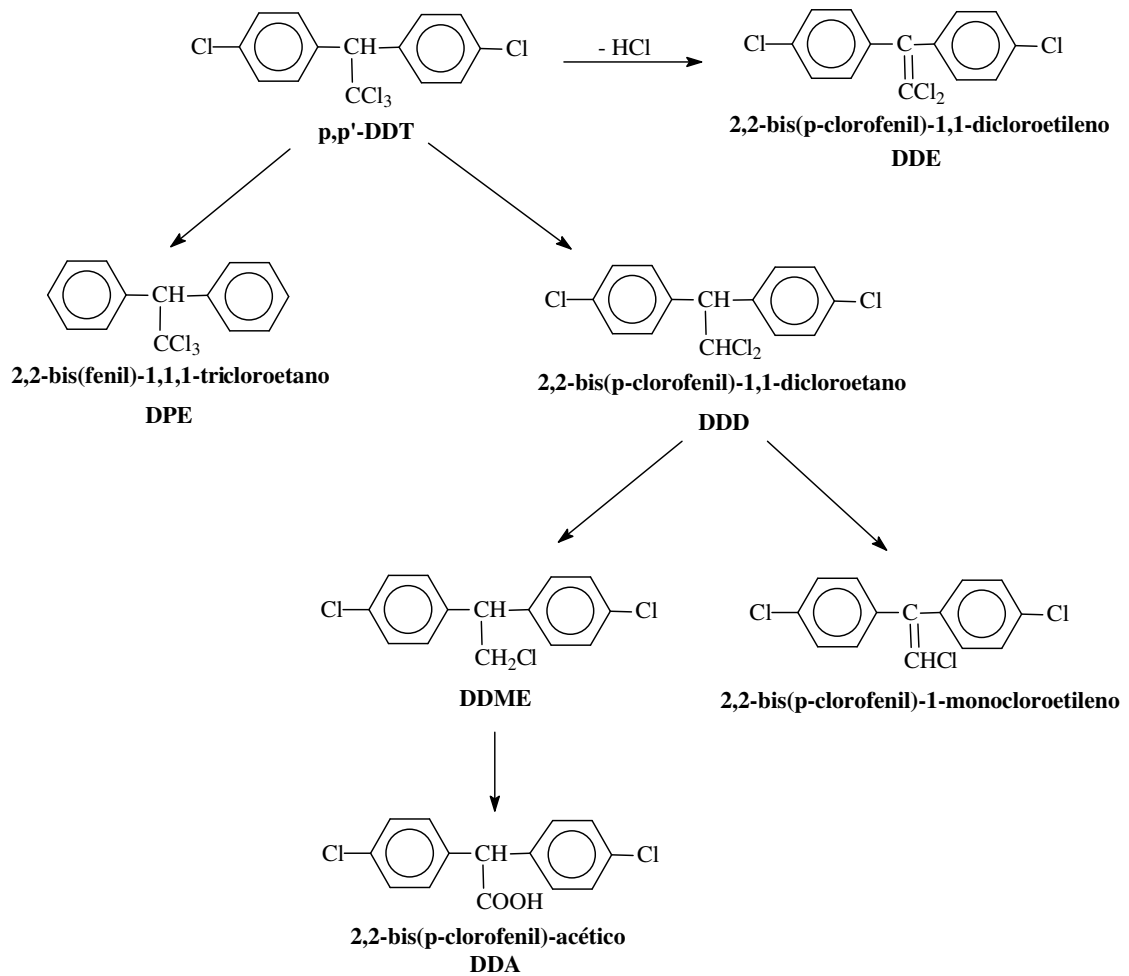


Figura 4: Rota de degradação do DDT

Quanto a toxicidade destes metabólitos, para algumas espécies de animais, o DDE age como inibidor da enzima responsável pela distribuição do cálcio no organismo. Muitas espécies de aves foram prejudicadas com o uso intensivo do DDT, já que a metabolização em DDE interferia na calcificação dos ovos de seus filhotes – fato este abordado por Rachel Carson em seu livro *Primavera Silenciosa*. Devido a semelhança estrutural, o DDD também já foi vendido como inseticida, porém também teve seu uso proibido devido a capacidade de bioacumulação (a concentração no organismo aumenta com o tempo de exposição, já que o tempo de persistência é prolongado e a degradação biológica bastante lenta) (Ferreira *et al*, 1999; Golka *et al*, 2000).

Aldrin, Endrin e Dieldrin

O Aldrin (1,2,3,4,10,10-hexacloro-1,4,4a,5,8,8a-hexaidro-1,4:5,8-dimetanonaftaleno) é um inseticida da classe dos ciclodienos que, antes de ter seu uso proibido, era aplicado principalmente nas culturas de milho e batata. É a base para a formação do dieldrin (uma neurotoxina⁴ de nome oficial 1,2,3,4,10,10-hexacloro-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octaidro-endo,exo-1,4:5,8-dimetanonaftaleno), também empregado como inseticida.

A reação que sintetiza o aldrin é a Reação de Diels-Alder e tem por compostos de partida o norbornadieno e o hexacloro-1,3-ciclopentadieno (figura 5); esta reação é seguida pela epoxidação do anel norborneno para o formação do dieldrin, e pode ser observada abaixo.

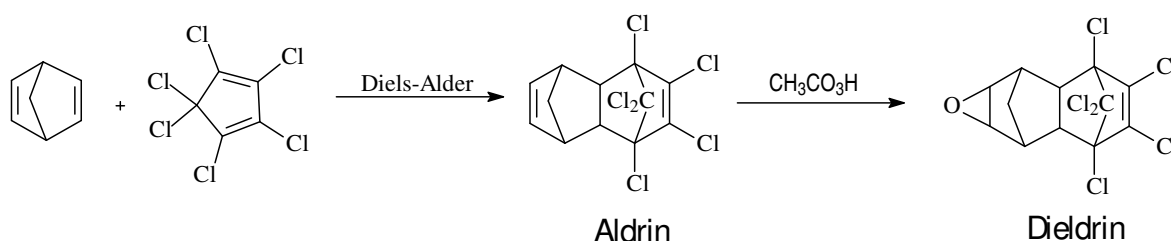


Figura 5: Reação de síntese do Dieldrin a partir do Aldrin pela reação de Diels-Alder

O composto aldrin em si não é considerado tão tóxico aos insetos ou mamíferos devido a sua baixa atividade. A dose letal em adultos humanos foi estimada em 5 g, equivalente a 83 mg/kg peso corporal (Suassuna, 2001) – ou seja, 5 g para um indivíduo com aproximadamente 60 kg de peso corporal. O fato de ser utilizado como inseticida, já que possui baixa atividade se deve a, uma vez dentro do organismo do inseto, o aldrin é oxidado a dieldrin (Larini, 1999), seu composto ativo, e permanece na cadeia alimentar (sendo propagado através da mesma) sob esta forma (Frank *et al.*, 1988). Esta propagação atinge os mamíferos e seres humanos; após a absorção pelo organismo, ele é distribuído rapidamente para os órgãos e tecidos do corpo, ocorrendo troca contínua deste inseticida entre o sangue e os tecidos (WHO, 1989).

O aldrin possui persistência de 3 a 6 anos no ambiente (Jensen, 1983), porém tem sido quantificado com tempo maior a 6 anos, provavelmente por vários fatores

⁴ Toxina com capacidade de lesar o sistema nervoso central; podem também afetar outras partes do organismo.

que desfavorecem sua degradação. Teve sua fabricação proibida nos Estados Unidos, em 1974 pela EPA (Environmental Protection Agency – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), mas ainda foi comercializado até 1987 (Bowler e Cone, 2001). A comercialização deste produto foi interrompida no Brasil em 1985, através da portaria 329 de 02 de setembro de 1985 do Ministério da Agricultura, sendo ainda permitida a comercialização de iscas para formigas em plantações de eucalipto e descupinização (Mendes Filho, 1979; Fontes, Berti Filho, 1998). Entretanto a fabricação para exportação continuou até 1990, e em 1998, através da Portaria nº 12 do Ministério da Saúde, estes produtos foram completamente proibidos.

O desenvolvimento do composto dieldrin ocorreu por ser um inseticida alternativo ao DDT, porém, com efeito inseticida maior. Também foi bastante empregado na descupinização em construções, mas proibido na metade dos anos 80. Apesar desta proibição, continua sendo empregado no combate às moscas “tsé-tsé” nos países tropicais e aos cupins e, conseqüentemente, ainda pode ser encontrado em corpos aquáticos, solos e sedimentos marinhos. Há pesquisas que relacionam a incidência de câncer de mama aos níveis de dieldrin no organismo (Baird, 2002).

O dieldrin é um composto muito estável, pois se decompõe lentamente sob a ação da luz; devido a isso, seu poder residual no meio ambiente é alto, podendo resistir até décadas com média de permanência de 8 anos. A dose letal em adultos humanos foi estimada em 10 mg.kg^{-1} peso corporal/dia (Suassuna, 2001).

O endrin, composto que também pertence a “grupo dos drins”, é um diastereoisômero⁵ do dieldrin, que quando biotransformado no organismo humano gera compostos com grupos ceto e hidro (de toxicidade ainda mais elevada) denominados endrin cetona e endrin aldeído. Estes compostos são poluentes orgânicos altamente persistentes, não sendo facilmente degradados. O endrin tem vida curta no sangue, e sua quantificação no mesmo é usada somente para determinar exposição recente. A principal fonte de exposição do endrin para a população geral é sob forma de resíduos em alimentos; no entanto, a ingestão

⁵ São compostos que possuem a mesma constituição (átomos ligados na mesma seqüência), porém não são a imagem especular um do outro (as estruturas não são sobreponíveis uma a outra).

média atual está abaixo da ingestão diária tolerável de $0,0002 \text{ mg.kg}^{-1}$ peso corporal recomendada pela FAO/OMS (Suassuna, 2001).

Uma de suas características comuns é a biomagnificação, que inclui insetos, animais e humanos. Devido a isso, estes compostos (observados na figura 6) tiveram seu uso proibido em diversos países do mundo.

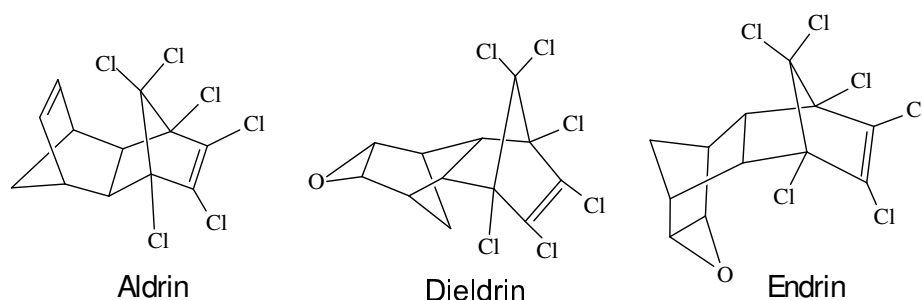


Figura 6: Estruturas químicas do aldrin, dieldrin e endrin

Algumas doenças e problemas de saúde já foram relacionados à exposição a esses compostos, principalmente o dieldrin, como por exemplo, a doença de Parkinson, câncer, redução de imunidade biológica, alteração nos sistemas reprodutor masculino e feminino (podendo causar danos ao feto) e nervoso (Baird, 2002).

Endosulfan

O endosulfan é um composto organoclorado (que também pode ser classificado como ciclodieno) de fórmula molecular $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_3\text{S}$, como observado na figura 7. É considerado um pesticida (inseticida e acaricida) de classe I (extremamente tóxico).

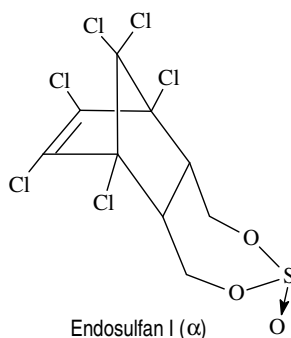


Figura 7: Estrutura química e fórmula molecular do endosulfan I (α -Endosulfan)

O primeiro registro como pesticida ocorreu nos Estados Unidos em 1954, e atualmente já existem 94 produtos registrados. O endosulfan é tido como poluente primário pela EPA, e não se encontra na lista dos poluentes orgânicos persistentes de uso proibido pelas Nações Unidas.

O endosulfan pode ser mais encontrado sob 4 formas diferentes: dois isômeros conformacionais (α e β -endosulfan) – também chamados confôrmeros – e dois produtos de degradação (diol e acetato de endosulfan, sendo que a forma diol ainda pode sofrer transformações) (Peterson e Batley, 1993), como mostra a figura 8.

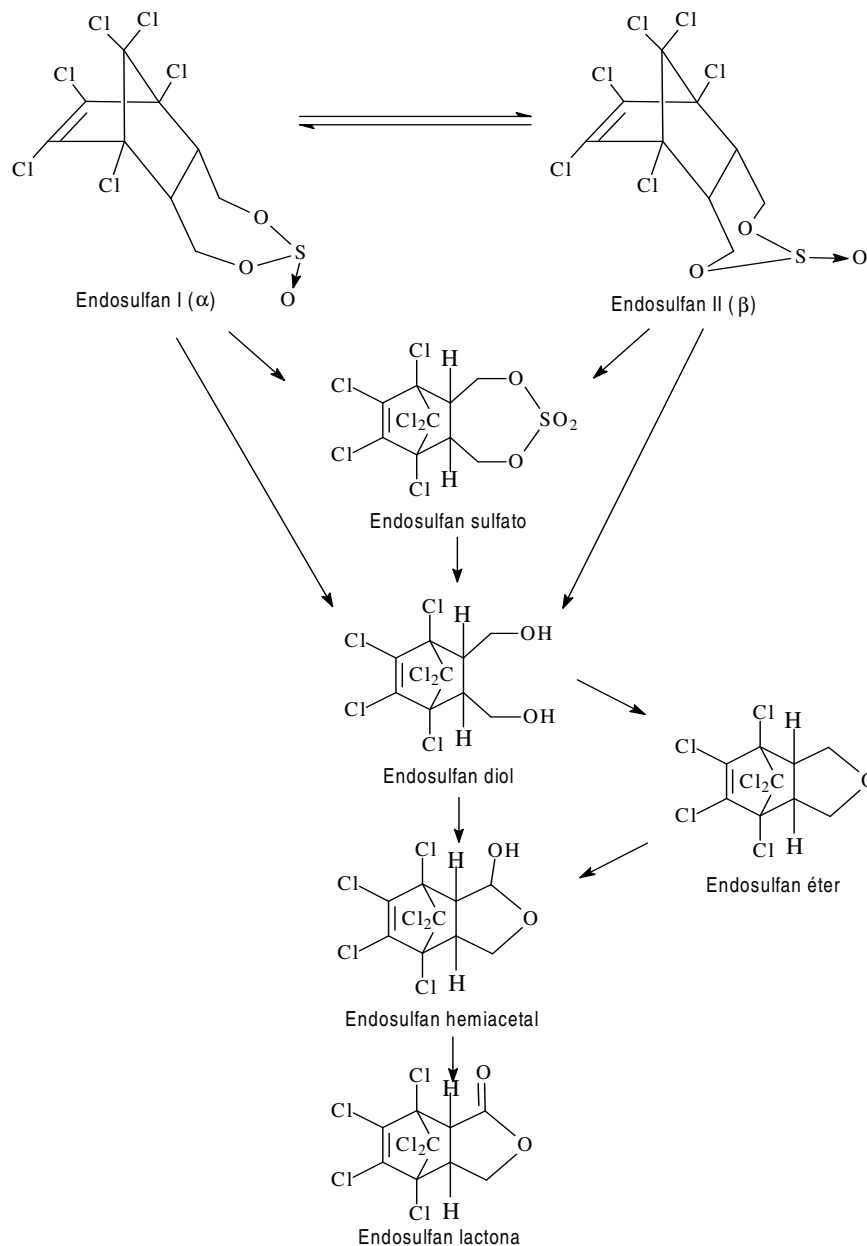


Figura 8 : Rota de degradação dos isômeros do endosulfan

De todas as formas possíveis de se encontrar o endosulfan, a forma isomérica α é a menos persistente, porém três vezes mais tóxica do que o isômero β (que também é tóxico e possui maior persistência) ou que o endosulfan sulfato. O endosulfan sulfato também é tóxico e é a forma mais importante encontrada no solo aeróbico sendo formado por oxidação biológica; é muito mais persistente do que as outras formas isoméricas ou derivadas. Já o diol endosulfan não é tóxico, é o mais importante produto gerado em solos anaeróbicos inundados e é formado por hidrólise química ou biológica (Peterson e Batley, 1993; DeLorenzo *et al.*, 2002).

De todos os ciclodienos, o endosulfan é o que possui bioconcentração e persistência mais baixas, devido à maior reatividade proporcionada pela presença do grupamento S=O (enxofre-oxigênio). Ele é rapidamente absorvido pela pele, estômago e pulmões.

A sua baixa persistência não é apenas em termos ambientais, mas também no que diz respeito a seres humanos e demais mamíferos. Ele se degrada com compostos solúveis em água (curto tempo de meia-vida – $t_{1/2}$; variando de 5 a 7 dias) (Fracácio *et al.*, 2008) e é eliminado do corpo em poucos dias, no máximo semanas; não sendo preocupante no que diz respeito ao consumo de água e alimentos pouco contaminados.

Sua maior toxicidade refere-se a trabalhadores que manuseiam e aplicam o composto na agricultura, peixes, pássaros e outros animais. Sendo assim, este composto foi proibido em 1998 na União Européia, Camboja e Filipinas. Os valores de dose letal (DL_{50}) para cada tipo de exposição de seres humanos podem ser observados na tabela 3:

Tabela 3: Dose letal do endosulfan em três tipos de exposição (DeLorenzo *et al.*, 2002)

Tipo de exposição	Valor de DL_{50}
Dérmica	2000 mg.kg ⁻¹
Oral	30-82 mg.kg ⁻¹
Inalação	0,16-0,5 mg.L ⁻¹

Bifenila Policlorada (PCB)

PCB (bifenila policlorada) é o nome dado à classe de compostos organoclorados de origem completamente antropogênica, não sendo produto de degradação de nenhuma outra espécie existente. Estes compostos resultam da

reação de uma molécula bifênica com (uma ou mais moléculas) cloro anidro na presença de um catalisador (estrutura básica apresentada na figura 9). Foram sintetizados inicialmente por volta de 1800 na Alemanha, tendo a produção em larga escala iniciada em 1922 (Jensen, 1972; Hutzinger *et al.*, 1974; Schmidt e Schultz, 1981).

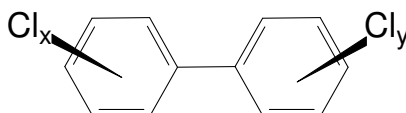


Figura 9: Estrutura molecular básica das bifênicas policloradas, onde $x+y \leq 10$

Em observação a estrutura básica das PCB (figura 9), nota-se a possibilidade de diversas formas de substituição possível, alterando a quantidade e a posição do átomo de cloro (cada cloro adicionado apresenta um número de isômeros diferentes; por exemplo: uma bifênica com 1 átomo de cloro possui três isômeros, uma bifênica com 2 átomos de cloro possui 12 isômeros, e assim por diante).

A produção das PCB ocorre com o aquecimento do benzeno a temperaturas elevadas para romper as ligações carbono-hidrogênio. Quando a temperatura atinge 750°C, tendo chumbo metálico (Pb^0) como catalisador, duas moléculas de benzeno se ligam formando uma bifênica (Nass e Francisco, 2002). Em seguida, esta molécula reage com cloro na presença de cloreto férrico e tem alguns de seus átomos de hidrogênio substituídos por átomos de cloro. Essa substituição varia com o tempo de reação (Baird, 2002). O número máximo de substituintes é de 10 átomos de cloro; o que torna possível a obtenção de 209 estruturas diferentes (congêneres). Cada um dos congêneres possui uma nomenclatura (Ballschmitter *et al.*, 1980; Ballschmitter *et al.*, 1987) adotada pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry* – União Internacional de Química Pura e Aplicada) que considera a posição relativa dos átomos de cloro. A posição 1 é a que faz ligação entre os anéis aromáticos; as posições do anel da esquerda são contadas em ordem crescente no sentido anti-horário, enquanto que no anel da direita são contadas no sentido horário. Alguns exemplos podem ser observados na tabela 4.

Tabela 4: Sistema de nomenclatura de alguns congêneres de PCB

<i>Nº de átomos de cloro</i>	<i>Nome usual</i>	<i>Nome IUPAC</i>
3	PCB 28	2,4,4'-triclorobifenil
4	PCB 77	3,3',4,4'-tetraclorobifenil
5	PCB 126	3,3',4,4',5-pentaclorobifenil
7	PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-heptaclorobifenil
10	PCB 209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-decaclorobifenil

As PCB, também conhecidas industrialmente como “Ascarel” (nome comercial dado pela Monsanto), são muito estáveis, possuem baixa constante dielétrica e alta capacidade de trocar calor, e por isso são consideradas ideais para o uso em transformadores e sistemas de refrigeração.

De acordo com WHO/OMS (1990), dos 209 congêneres possíveis apenas 130 podem estar presentes em formulações comerciais; essas formulações são produzidas por misturas com quantidades variadas de átomos de cloro. As misturas conhecidas por Aroclor são identificadas por quatro dígitos, onde os dois primeiros representam a estrutura central (12 para PCB; 54 para TCB (tetrafenilapoliclorada), 44 para mistura de PCB e TCB com 60% de PCB, 25 para a mesma mistura contendo 75% de PCB) e os dois últimos representam a quantidade de cloro existente na mistura. Assim, um Aroclor 1242 contém PCB com 42% da massa em cloro.

Os PCBs também podem sofrer hidroxilação no ambiente ter efeitos secundários graves. Em ratos, foi demonstrado que ele se liga seletivamente a proteína chamada “transportador transtiretina” e desempenha um papel importante no transporte do hormônio tireoidiano (responsável pelo desenvolvimento do cérebro, funções sensoriais e audição) (Baird, 2002; Lintelmann *et al.*, 2003; Hoffman, 2003; Almeida, 2003)

Não há registro da produção de PCB no Brasil, todo o produto encontrado no país é importado principalmente dos Estados Unidos e da Alemanha, os maiores produtores. Seu uso foi restringido pela Portaria Interministerial 19, de 2 de janeiro de 1981, que proibiu a fabricação, comercialização e uso em todo território nacional. Porém os equipamentos industriais já instalados que necessitem do composto para

funcionamento poderão manter as atividades até que sejam substituídos por novos equipamentos ou que o fluido seja trocado por um produto que não contenha PCB (Penteado e Vaz, 2001).

A forma com que se encontram e o destino no ambiente se devem às propriedades físico-químicas (tabela 5), principalmente da pressão de vapor, lipofilicidade e solubilidade. Os congêneres com menos átomos de cloro possuem pressão de vapor e solubilidade em água maior do que os congêneres com mais átomos de cloro, que, por sua vez, são mais lipofílicos. Essa diferença faz efeito na persistência dos compostos no ambiente.

Tabela 5: Algumas características físico-químicas dos PCBs

PCB	Solubilidade em água ($\mu\text{g.L}^{-1}$) ^a	Pressão de vapor (mPa, 25°C) ^a	Log k_{ow} ^{6b,c}
Mono	1200-6000	200-1120	4,51-4,71
Di	56-1100	2,53-239	5,00-5,60
Tri	130-410	12-117	5,24-5,60
Tetra	4,6-92	0,306-11,4	5,66-6,36
Penta	1,0-21	0,0771-2,13	6,26-6,89
Hexa	0,36-1,8	0,213-0,692	6,47-7,42
Hepta	0,63-2,0	0,129-0,239	7,27-7,55
Octo	0,22	-	7,80-8,00
Nona	0,018	-	7,71-8,09
Deca	0,0013	-	8,18

Fonte: ^a Lang, 1992; ^b Niimi, 1996; ^c Hansen *et al*, 1999.

De forma geral, as PCB que contém até 5 átomos de cloro são encontrados predominantemente na fase gasosa, enquanto os congêneres contendo mais que 5 átomos de cloro são encontrados no material particulado (Haner e Bidleman, 1998; Barber e Writer, 1998). As PCB podem representar até 85% do total dos OC encontrados no sedimento (Kaiser *et al.*, 1999).

Essas mesmas propriedades físico-químicas influenciam na entrada das PCB na cadeia alimentar; podendo sofrer bioconcentração e biomagnificação, sendo este último determinado pela lipofilicidade e estrutura do composto (Bro-Rassmussen, 1996; Letcher *et al*, 1998). Esse acúmulo nos tecidos pode ocorrer por ingestão e

⁶ Log k_{ow} significa o logaritmo de partição octanol-água, ou seja, é um indicativo da hidrofobicidade aplicável somente a substâncias orgânicas; quanto maior o valor do log maior a hidrofobicidade, então mais lipossolúvel é a substância.

contato com água contaminada, alimentação e sedimento contaminado (Theelen *et al.*, 1993; Currado e Harrad, 1998; Shecter *et al.*, 1998).

O quanto do composto é absorvido pelo organismo e o tempo de permanência do mesmo, assim como a taxa de absorção, é influenciado pela quantidade de átomos de cloro presentes na molécula. Os congêneres que possuem poucos átomos de cloro são mais rapidamente excretados pelo organismo, enquanto que os que possuem grande quantidade de átomos de cloro permanecem no organismo por mais tempo (Meadows *et al.*, 1998).

A toxicidade crônica tem sido observada em peixes, pássaros e mamíferos. Estudos demonstram que cada congêneres de PCB pode agir de forma diferente, causando efeitos potenciais diferentes. Seu impacto no meio ambiente e na biota pode ser observado pela ação dos componentes individuais, pelas interações entre os congêneres presentes na mistura ou entre estes congêneres e outros compostos. Sendo assim, diferentes misturas apresentam diferentes toxicidades críticas (Seegal, 1996).

Algumas doenças associadas à exposição aos PCB com alto número de átomos de cloro são: promoção de tumores (Andersen *et al.*, 1983), supressão da atividade do sistema imunológico (Koller e Thigpen, 1973; Street e Sharma, 1975) e efeitos teratogênicos (observados apenas em camundongo). Em seres humanos, os efeitos da exposição são cloracnes⁷ (Goto e Higuchi, 1969; Okumura e Katsuki, 1969), hiperpigmentação da pele, neuropatia periférica, desordens pulmonares, alteração do ciclo menstrual e do sistema imunológico, elevação da concentração de triglicerídeos, dor de cabeça e músculos, desordens do estado geral de saúde (inapetência, fraqueza, perda de peso), incidência de alguns tipos de câncer (Kusuda, 1971; Uzawa *et al.*, 1972; Shigematsu *et al.*, 1978; Ikeda *et al.*, 1986).

2.3.3.2 Pesticidas Organofosforados (OF)

⁷ Erupções cutâneas como a acne causada por exposição a compostos contendo cloro. A exposição pode ser por inalação, ingestão, ou através da pele. A cloracne frequentemente é vista em pessoas que têm contato ocupacional com pesticidas clorados, conservantes de madeira e selantes.

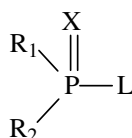
Os organofosforados (OF) são substâncias largamente utilizadas na agricultura brasileira como forma de controle a diversos tipos de pragas. O uso abusivo por agricultores acaba acarretando na contaminação do solo, das águas superficiais (através do processo de escoamento superficial) e das águas subterrâneas (através do processo de lixiviação) (Cardeal *et al.*, 2000).

Estes compostos são mais tóxicos que os organoclorados em termos de toxicidade aguda, porém, possuem rápida degradabilidade no ambiente e não se acumulam nos tecidos gordurosos (Gilman *et al.*, 1990).

Os OF são inibidores de acetilcolinesterase (enzima que torna possível a transmissão de impulsos nervosos no organismo), o que provoca a alteração de glândulas, músculos e sistema nervoso (Gilman *et al.*, 1990). São produtos derivados do ácido fosfórico, tiofosfórico ou ditiofosfórico (Brasil, 1998), fosfônico, fosfínico ou fosforamídico (dos Santos *et al.*, 2007); e devem seu caráter pesticida e recalcitrante principalmente à relação fósforo-éter (Kotronarou *et al.*, 1992).

Os organofosforados são derivados de ácidos contendo fósforo pentavalente que podem estar ligados a diferentes átomos ou grupos de átomos, como por exemplo: a um átomo de oxigênio/enxofre, unido ao átomo de fósforo por ligação dupla; a um ou dois grupos metoxi (-OCH₃), etoxi (-OCH₂CH₃) ou tiometila (-SCH₃) unidos ao átomo de fósforo por ligação simples; ou a um grupo amina (NX₃) ou grupo R mais longo e mais complexo, ligado ao átomo de fósforo, através de um átomo de oxigênio ou enxofre por ligação simples.

A estrutura básica de um OF é apresentada na figura 10.



X = O, S ou Se

R₁; R₂ = alquil, SR', OR' ou NHR'

L = halogênios, alquil, aril ou heterocíclicos

Figura 10: Estrutura básica de um composto organofosforado

Algumas das subclasses nas quais se dividem os OF estão representadas na figura 11, e são derivados do ácido fosfórico (como Diclorvos, Fosfamidon, Mevinfós e Monocrotofós), derivados do ácido tiofosfórico (como Cloropirifós, Diazinon,

Fention, Omeotoato, Paration Metílico), derivados do ácido ditiofosfórico (como Azinfós, Etion, Forato, Malation, Tiometon) e derivados do ácido fosfônico (como Triclorfon).

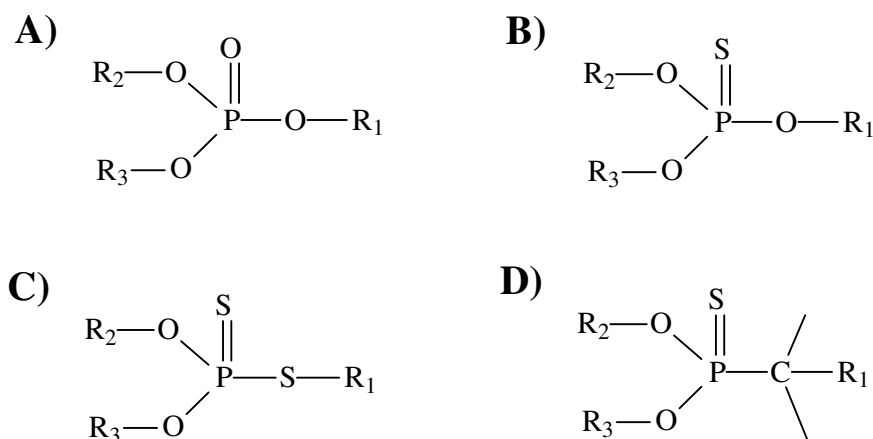


Figura 11: Estrutura básica dos organofosforados derivados dos ácidos fosfórico (A), tiofosfórico (B), ditiofosfórico (C) e fosfônico (D)

Como indicado anteriormente, a ligação dupla pode ocorrer com oxigênio, enxofre ou selênio; os radicais (R_2 e R_3) podem ser grupos alquil, tio, oxi ou amino; e o radical R_1 pode ser grupo com halogênio, alquil, aril ou um heterocíclico.

Os OF são considerados não-persistentes, ou seja, uma vez presentes no ambiente, a sua decomposição ocorre em dias ou poucas semanas (Baird, 2002); contudo evidências científicas indicam que esta premissa não é totalmente verdadeira, pois alguns compostos desta classe podem persistir no ambiente por até 1 ano (Racke *et al.*, 1996). Também é importante notar que, como no caso dos OC, mesmo que os OF sejam mais facilmente degradados, isto não significa necessariamente a diminuição dos impactos negativos ao ambiente, visto que produtos mais tóxicos podem ser formados durante a degradação, mesmo que esta seja rápida (Wolfe *et al.*, 1990; Mansour *et al.*, 1997). Além disso, os agrotóxicos OF apresentam efeito mais agudo para os seres vivos do que os OC. A exposição a esta classe de compostos químicos com inalação, ingestão oral ou absorção pela pele, pode resultar em problemas imediatos à saúde humana (Baird, 2002).

Paration Metílico (PM)

O paration metílico (O,O-Dietil-O-(p-Nitrofenil) Fosforotioato ou O,O-Dietil-O-p-Nitrofenil tiofosfato) é um éster utilizado como inseticida e acaricida fitossanitário aplicado nas partes aéreas de diversas culturas, como de algodão, amendoim, soja, pastagens, dentre outras.

Este composto tem sido empregado mundialmente como alternativo do DDT e outros organoclorados. Em pH 7,0 e temperatura de 20°C o PM tem a vida média em corpos aquáticos de 5 dias (Hornsby *et al.*, 1996; Tomlin, 2000; Paraíba *et al.*, 2003). O PM é considerado altamente perigoso e tóxico pela OMS (Cruz *et al.*, 2004); Rodrigues *et al.* (1997)) e sua contaminação ocorre por inalação ou contato com o produto. Sua DL₅₀, medida por testes de ingestão em ratos, é de 14 mg/kg (Araújo, 2006).

A curta exposição provoca dores de cabeça, sudorese, náuseas, vômitos, diarreia, perda de coordenação e até a morte; afeta o sistema nervoso central periférico e causa alterações cardíacas e respiratórias; também pode afetar o desenvolvimento embrionário dos fetos.

A degradação deste composto se inicia com as ligações tiofosfato (P=S) sendo oxidadas a ortofosfato (P=O), sendo que sob esta última forma os organofosforados são considerados inibidores diretos das colinesterases – causando paralisia muscular (Lima *et al.*, 2001). Esta degradação pode ocorrer por diversos fatores como, hidrólise e fotólise direta e indireta (Araújo, 2006).

2.4 Rio Paraíba do Sul (RPS) e seus estuários

A bacia do Rio Paraíba do Sul (RPS) abrange uma área de 55.400 km², banhando os estados de São Paulo (23,7%), Minas Gerais (39,6%) e Rio de Janeiro (36,7%), onde deságua. O rio corre no sentido oeste-leste numa altitude média de 370 m, seus afluentes originam-se das serras da Mantiqueira e do Mar.



Figura 12: Abrangência da Bacia do Rio Paraíba do Sul em três estados da região sudeste

O RPS é formado pela confluência dos rios Paraitinga e Paraibuna, na serra da Bocaina/SP, e deságua no norte fluminense, no município de São João da Barra (figura 12), percorrendo uma extensão aproximada de 1.150 km (Jornal da ASEAC, 2001). É o principal manancial de águas lóxicas do Estado do Rio de Janeiro, fornecendo cerca de 80% do suprimento de água da área metropolitana do Grande Rio, sendo também responsável por cerca de 20% da produção de energia hidrelétrica.

A Bacia do RPS é fortemente urbanizada e industrializada e abrange 180 municípios, com uma população total de 5.588.237 habitantes, 88,79% da qual vive nas áreas urbanas. O principal usuário da água, em termos de volume de captação, é o setor de irrigação ($49,73 \text{ m}^3/\text{s}$), se não se considerarem as transposições dos rios Paraíba do Sul ($160 \text{ m}^3/\text{s}$) e Piraí ($20 \text{ m}^3/\text{s}$) para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ). O abastecimento urbano utiliza cerca de $16,50 \text{ m}^3/\text{s}$, enquanto que o setor industrial capta $13,65 \text{ m}^3/\text{s}$, superando somente o setor de pecuária, cujo consumo é inferior a $4 \text{ m}^3/\text{s}$ (Gruben *et al.*, 2005).

Este rio recebeu por muito tempo, efluentes domésticos, agrícolas e industriais, lançados diária e diretamente sem tratamento prévio (Costa e Neves, 1993). Um dos impactos causados pela ação antrópica é proveniente da agroindústria açucareira através de vinhoto e água de lavagem de cana-de-açúcar (Griffith e Rezende, 1980), e pode ser observado no estuário através do estudo de sedimento fluvial e marinho, além da observação da diminuição da diversidade biológica local (Ketchum, 1983). Atualmente, a mais notória e prejudicial fonte de poluição são os efluentes

domésticos e os resíduos sólidos oriundos das cidades de médio e grande portes localizadas às margens do rio (FEEMA, 2010).

Considera-se estuário o sistema costeiro, semi-enclausurado, com conexão livre com o oceano, e possui água basicamente salobra. Devido a esta condição geográfica, um estuário é influenciado por mudanças das marés, sendo uma região transitória entre ambientes terrestres e marinhos (Pritchard, 1955; Araújo, 1998; Barros et al, 2000). Estes ambientes são frágeis e com grande biodiversidade – apresentando alta atividade biológica e elevados teores de biomassa auto e heterotrófica (Nixon, 1981) – que, infelizmente, estão sendo agredidos pela ação antrópica. Por apresentar alta fertilidade, são considerados berçários de peixes e animais que buscam local apropriado para seu desenvolvimento. Funcionam como hábitat de aves, mamíferos e peixes, e é o ambiente de desova e criação de muitas comunidades biológicas, desempenhando um papel importante nas rotas migratórias de peixes de valor comercial. Também são considerados reservatórios de sedimentos, que podem (em grande ou pequena escala) serem lançados ao oceano (CPRM, 2007). Contudo, pelo fato de ser uma região semifechada, sofre particularmente os efeitos da poluição e pode transformar-se em um deserto biológico (Pritchard, 1967).

O estuário do RPS (figuras 13 e 14) possui uma saída denominada Estuário Principal, na região de Atafona (município de São João da Barra), e outra saída, o Estuário Secundário, ao norte da desembocadura, nas proximidades de Gargaú (município de São Francisco de Itabapoana), observáveis na figura 14. Este local apresenta uma planície formada por faixas arenosas sucessivas e alongadas, intercalada por faixas argilosas (Bernini e Resende, 2004).

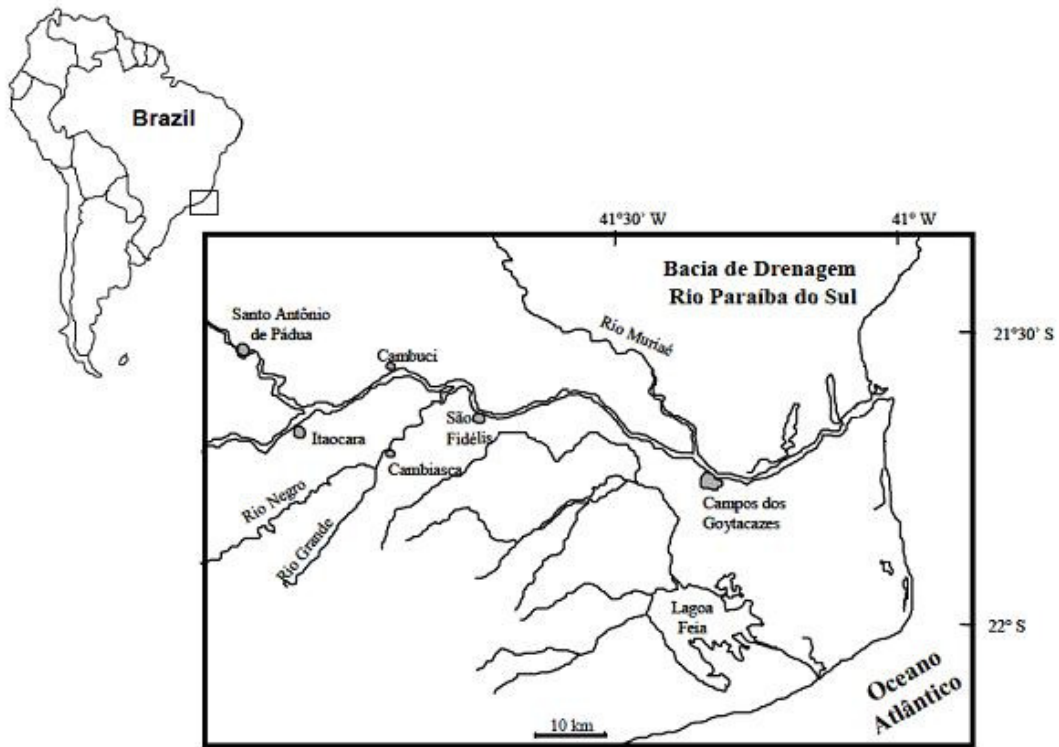


Figura 13: Ponto de drenagem do RPS no estado do Rio de Janeiro (Fonte: Krüger, 2003)

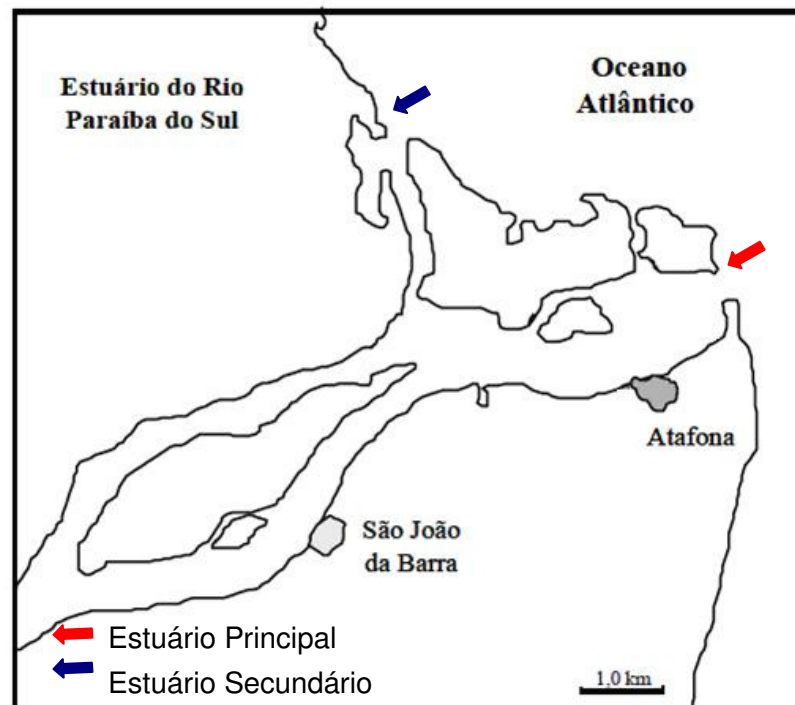


Figura 14: Localização dos estuários principal e secundário do RPS (Fonte: Krüger, 2003)

O regime pluviométrico nesta região é bem caracterizado. No período de novembro a janeiro tem-se o trimestre mais chuvoso da região, provocando grandes cheias no RPS; o período de junho a agosto é o mais seco, ocorrendo vazões mínimas médias em torno de $200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ em Campos dos Goytacazes (Costa, 1994). As enchentes do rio, que ocorrem no período de dezembro a março, afetam mais a região do trecho inferior do rio, principalmente a planície Campista e São João da Barra.

O RPS na localidade de Campos dos Goytacazes e seus estuários, principal e secundário, são fontes constantes de análise, uma vez que recebem substâncias dos três Estados pelos quais se estende. Além dos impactos sofridos cronicamente no RPS, citados acima, suas águas foram vítimas de vários acidentes e impactos ambientais. O acidente mais recente ocorreu através da empresa Servatis, que é uma empresa do setor agroquímico, responsável pelo vazamento de cerca de 8.000 litros de endosulfan nas águas do Rio Pirapetinga, um afluente do RPS, na cidade de Resende/RJ (EcoDebate, 27/nov/2008).

Esta contaminação por endosulfan ocorreu justamente durante a piracema (época na qual os peixes sobem o rio para desova, período de reprodução dos peixes). Segundo o RJTV, em depoimento à polícia, diretores da Servatis admitiram que o produto foi despejado acidentalmente durante descarregamento. Em vistoria realizada dia 25 de novembro de 2008 na empresa, os técnicos da FEEMA descobriram que a capacidade do caminhão de onde vazou o inseticida era de 30.000 litros. No entanto, somente 12.000 litros, misturados à água da chuva, foram recolhidos do dique de contenção da empresa (Jornal O Globo, 26/nov/08).

De acordo com o Ministério da Saúde o limite de absorção tolerado pelos seres humanos (para água ingerida) é de $20 \mu\text{g}$ por litro (este é o limite para água de captação); já os peixes, são extremamente sensíveis ao inseticida e suportam uma concentração 100 vezes menor do que os humanos, ou seja, um limite de apenas $0,2 \mu\text{g}$ por litro (Brasil, 2000). O órgão responsável relatou através da análise de água de cada cidade que recebia a contaminação que no momento em que a substância passou por uma determinada região, a contaminação foi de $70 \mu\text{g}$ de endosulfan por litro (Jornal O Globo, 26/nov/08).

Este foi um dos vários acidentes ocorridos na história do RPS. São várias as substâncias causadoras de impacto, e uma vez de frente a esta diversidade faz-se

cada vez mais necessário o estudo não apenas das águas do rio, mas a análise de todo um conjunto que inclui biota e sedimento. O sedimento é o principal reservatório dos POPs, não só de uso atual, mas como de uso passado; sendo assim uma importante fonte de informação sobre o histórico do uso de POPs nas agriculturas locais e POPs carregados de outras localidades.

2.5 Sedimentos: definição, formação e importância ambiental

Por definição, sedimento é todo material não consolidado, formado por partículas de diferentes tamanhos, formas e composição química, que é transportado por água ou ar e distribuído pelos vales dos sistemas de drenagem (Mudroch e Macknight, 1991). Este material tem contribuição do intemperismo e da erosão de diversos tipos de rochas e/ou seus produtos de intemperização (Moreira e Boaventura, 2003).

O processo de transferência e acúmulo dos constituintes dos sedimentos ocorre por precipitação, processos químicos e biológicos em lagos, rios e oceanos (Mudroch e Macknight, 1991). A constituição básica dos sedimentos é: água intersticial (cerca de 50% do sedimento), material inorgânico (rochas, fragmentos de conchas e material particulado oriundo do solo que, dependendo do intemperismo, constituem as frações granulométricas mais analisadas: areia, silte e argila), material orgânico (em pequena quantidade, porém responsável pelas características de sorção e biodisponibilidade de muitos contaminantes) e material de origem antrópica.

Os sedimentos possuem um importante papel no que diz respeito a poluição de corpos aquáticos e biodisponibilidade de diversos compostos químicos, além do fornecimento de substrato para diversos organismos que vivem no interior ou próximo ao sedimento. Refletem a qualidade do sistema aquático sendo usados para detectar a presença de contaminantes e agindo como carreadores e até mesmo como fontes de poluentes (que pode ser ressolubilizado para a água) (Bevilacqua, 1996).

Um fator que tem influência sobre a adsorção de contaminantes é o tamanho da partícula do sedimento. Uma tendência observada é que quanto menor o grão,

maior a concentração do contaminante, isso porque as pequenas partículas têm grandes áreas superficiais para a adsorção por contaminantes. Por outro lado, a capacidade de adsorção e a força de ligação deste processo podem influenciar a disponibilidade do poluente para o meio ambiente. Isto inclui os POPs, que tem no sedimento um local apropriado para o aumento do tempo de persistência no ambiente. Com a sobreposição do sedimento mais antigo pelo sedimento recém formado, há a presença destes POPs nas maiores profundidades do sedimento dos corpos aquáticos; deixando assim um perfil do uso destes poluentes, principalmente em ambientes lênticos.

2.6 Critério de Qualidade de Sedimento (CQS)

Pode haver uma estreita ligação entre poluição de sedimento e poluição das águas, uma vez que há contato direto entre os compartimentos. Esta poluição tem origem em diversas fontes, se destacando: efluentes domésticos e industriais e carga difusa urbana e agrícola. Os sedimentos têm sido amplamente utilizados como indicadores ambientais, pois possuem grande capacidade de adsorver e incorporar contaminantes (Hortellani, 2008).

Devido a capacidade do sedimento em disponibilizar substâncias (nutrientes, poluentes, etc), a qualidade do sedimento é vista como necessidade para a qualidade do corpo aquático e da vida marinha. A avaliação da qualidade do sedimento é fundamental para a monitoração e proteção dos ecossistemas aquáticos, no que diz respeito aos compostos tóxicos associados ao sedimento (Almeida, 2003), e também para que se tenha uma forma de avaliação dos destinos dos poluentes no ambiente levando em consideração alguns critérios ambientais como área e condições climáticas locais.

Alguns CQS foram desenvolvidos na América do Norte e elaborados sob patrocínio do Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (CCME) – o qual originou o Protocolo de Derivação dos Princípios Canadenses para a Qualidade dos Sedimentos e para a Proteção da Vida Aquática – visando a compreensão de efeitos biológicos e a biodisponibilidade de determinado composto em relação ao sedimento (carbono orgânico, por exemplo). Valores baseadas em trabalhos desenvolvidos por MacDonalds *et al.* (2000) e *Environment Canada* (1999) foram

estabelecidos com o intuito de proteger a biota aquática e seus ciclos de vida durante a exposição com os sedimentos. Um banco de dados com informações químicas e biológicas foi desenvolvido para que fosse possível estabelecer associações entre concentração de poluentes no sedimento e seus efeitos à biota. Para tal, dois valores limites de referência foram calculados (com base nestas tabelas): TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*). Esses limites são valores numéricos de concentração de contaminantes individuais inorgânicos e orgânicos definidos estatisticamente com base nos valores da concentração química desses contaminantes nos sedimentos com os resultados de testes de toxicidade (aguda e crônica) realizados em grande número de diferentes organismos teste (Saraiva *et al*, 2009). O valor de TEL corresponde a concentração limite na qual efeitos biológicos são esperados ocorrer raramente e o valor de PEL corresponde a concentração na qual é esperado que os efeitos biológicos ocorram frequentemente. Os valores do CCME encontrados para alguns destes compostos estudados neste trabalho estão na tabela 6.

Outro órgão responsável por estabelecer limites ambientais para POPs em diversas matrizes, inclusive sedimento marinho e de água doce é o NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). O NOAA é um órgão do Departamento de Comércio Norte Americano cujo objetivo é a proteção da vida, da propriedade, da conservação e proteção dos recursos naturais. Pesquisadores vinculados a este órgão desenvolveram um guia de referência para substâncias orgânicas presentes em sedimentos e água. Para as substâncias de estudo, então, temos que, de acordo com a NOAA, os parâmetros são (Buchman, 2008) praticamente os mesmos apresentados pelo NOAA (tabela 6).

Tabela 6: Padrão de referência para substâncias químicas estudadas em sedimento.

Sedimento de água doce ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)								
Parâmetro	TEL	TEC	LEL	PEL	PEC	SEL	TEL (ISQG)	PEL
	NOAA						CCME	
Aldrin	-	-	-	-	-	-	NP	NP
Dieldrin	2,85	1,9	2	6,67	61,8	910	2,85	6,67
Endrin	2,67	2,22	3	62,4	207	1300	2,67	62,4
Endosulfan	-	-	-	-	-	-	NP	NP
DDT	1,19	4,16	8	4,77	62,9	710	1,19	4,77
DDD	3,54	4,88	8	8,51	28	60	3,54	8,51
DDE	1,42	3,16	5	6,75	31,3	190	1,42	6,75
Paration Metílico	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP	NP
PCB	34,1	59,8	70	277	676	5300	34,1	277
Sedimento Marinho ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)								
Parâmetro	TEL	ERL	PEL	ERM	AET		TEL(ISQG)	PEL
	NOAA						CCME	
Aldrin	-	-	-	-	9,5		NP	NP
Dieldrin	0,72	0,02	4,30	8	1,9		0,71	4,30
Endrin	-	-	-	-	-		2,67	62,4
Endosulfan	-	-	-	-	-		NP	NP
DDT	1,19	1	4,77	20	< 12		1,19	4,77
DDD	1,22	2	7,81	27	< 16		1,22	7,81
DDE	2,07	2,2	374	7	< 9		2,07	374
Paration Metílico	NP	NP	NP	NP	NP		NP	NP
PCB	21,6	22,7	189	180	130		21,5	189

TEC=Threshold Effect Concentration (Concentração do efeito limiar); PEC=Probable Effect Concentration (Concentração do efeito provável); AET=Apparent Effect Level (Nível de efeito aparente); ERL=Effect Range Low (Faixa de baixo efeito); ERM=Effect Range Median (Faixa de efeito médio); TEL=Threshold Effects Level (Nível do efeito limiar); PEL=Probable Effect Level (Nível de efeito provável); LEL=Lowest Effect Level (Nível de menor efeito); SEL=Severe Effect Level (Nível de efeito severo); ISQG=Interim Sediment Quality Guidelines (Diretriz provisória de qualidade de sedimento). NP=Não Presente. Fonte: Buchman (2008) para NOAA; CCME (1999) para o CCME.

Não foi desenvolvido um modelo internacional de Critério de Qualidade de Sedimento (CQS) que apresente resposta apropriada para o extenso número de contaminantes existentes no ambiente (Almeida, 2003) com suas diferentes

condições climáticas e propriedades locais. Porém já se tem discutido, em cada país, para quais critérios estes compostos devem ser avaliados, e critérios como os disponibilizados pela NOAA são tidos como base referencial para pesquisadores.

3. Justificativa e Objetivos

3.1 Justificativa

Este trabalho de mestrado faz parte de um projeto maior de diagnóstico e avaliação do impacto dos agrotóxicos na região Norte Fluminense (FAPERJ E-26 112.003/2008) e também de um grande projeto que envolve outros grupos de pesquisa do estado do Rio de Janeiro. No âmbito deste trabalho pretendeu-se realizar um diagnóstico da contaminação por compostos orgânicos potencialmente tóxicos de característica persistente, como o DDT, Drins e PCBs em alguns pontos da porção Norte do RPS e sua Foz. Além disso, pretendeu-se avaliar também a existência de agrotóxicos emergentes, como os organofosforados, com a intenção de diagnosticar uma contaminação recente. O RPS, que tem seu deságüe no estado do Rio de Janeiro, percorre três estados da região sudeste (São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro) e recebe efluentes domésticos, agrícolas e industriais, lançados diária e diretamente sem tratamento prévio (Costa e Neves, 1993). Os impactos causados pelo deságüe no estuário do RPS não são recentes, e o diagnóstico deste ambiente pode proporcionar uma avaliação da qualidade ambiental do sistema, como consequência de ações do passado e do presente. Exemplos do passado estão relacionados à utilização de agrotóxicos organoclorados e contaminações oriundas de PCBs de indústrias presentes na margem do Rio e de passivos ambientais. Um exemplo é o impacto do despejo de efluentes da região, cuja maior porcentagem é proveniente da agroindústria açucareira – sob forma de vinhoto e água de lavagem de cana (Griffith e Rezende, 1980). Atualmente, como já mencionado, a mais notória e prejudicial fonte de poluição são os efluentes domésticos e os resíduos sólidos oriundos das cidades de médio e grande portes localizadas às margens do rio (FEEMA, 2010). Dentro desta perspectiva, os sedimentos podem ser depósitos destes compostos mais persistentes provenientes de grandes distâncias e de outros períodos.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo principal

A presente dissertação de mestrado teve por objetivo principal a avaliação da contaminação por poluentes orgânicos persistentes e não-persistentes na porção Norte Fluminense do Rio Paraíba do Sul e em seu estuário.

3.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar o corpo aquático e sedimentar quanto a presença de poluentes potencialmente tóxicos;
- Caracterizar físico-quimicamente os sedimentos coletados;
- Comparar os níveis encontrados com os valores de critério de qualidade de sedimentos e água disponíveis em legislação e literatura;
- Efetuar um diagnóstico final da contaminação por estes compostos nos sedimentos da região Norte Fluminense do rio Paraíba do Sul, seu estuário e foz, relacionando com possíveis fontes, características e tempo de vida.

4. Metodologia

4.1. Escolha dos compostos analisados

A escolha dos agrotóxicos foi baseada em trabalhos da literatura em regiões de estuários e também em pesquisas realizadas sobre os pesticidas mais utilizados na região Norte Fluminense, principalmente nas culturas de abacaxi, maracujá e cana-

de-açúcar. Pretendeu-se avaliar a presença dos seguintes compostos: DDT e seus derivados (DDE, DDD), aldrin, endrin e dieldrin, além de PCBs. Já considerando os pesticidas emergentes, pretendeu-se analisar o paration metílico, composto muito utilizado na região Norte Fluminense.

Além dos compostos citados acima, considerando o acidente ambiental ocorrido em novembro/2008 no RPS, o organoclorado/ciclodieno **endosulfan** foi adicionado à lista de compostos a serem analisados.

4.2. Amostragem e procedimentos iniciais

4.2.1 Local de Coleta

A área de estudo é a região Norte da bacia do rio Paraíba do Sul, localizada na região sudeste do Brasil, entre os paralelos 20°26' e 23°38' Sul e os meridianos de 41° e 46°39' Oeste (figura 15). Apresenta uma área de drenagem correspondente a 54.400 km² (até a foz) e uma extensão de 1145 km, atravessando os estados de maior produção (relacionado ao cultivo) e consumo (uso de agrotóxicos) do país, Minas Gerais, São Paulo e Rio de Janeiro (Carneiro, 1998; IBGE, 2008).

4.2.1.1 Para sedimentos

A coleta de sedimento foi dividida em duas partes. A primeira foi realizada no RPS (Figura 15) acima da cidade de Campos dos Goytacazes e seus estuários primário e secundário.

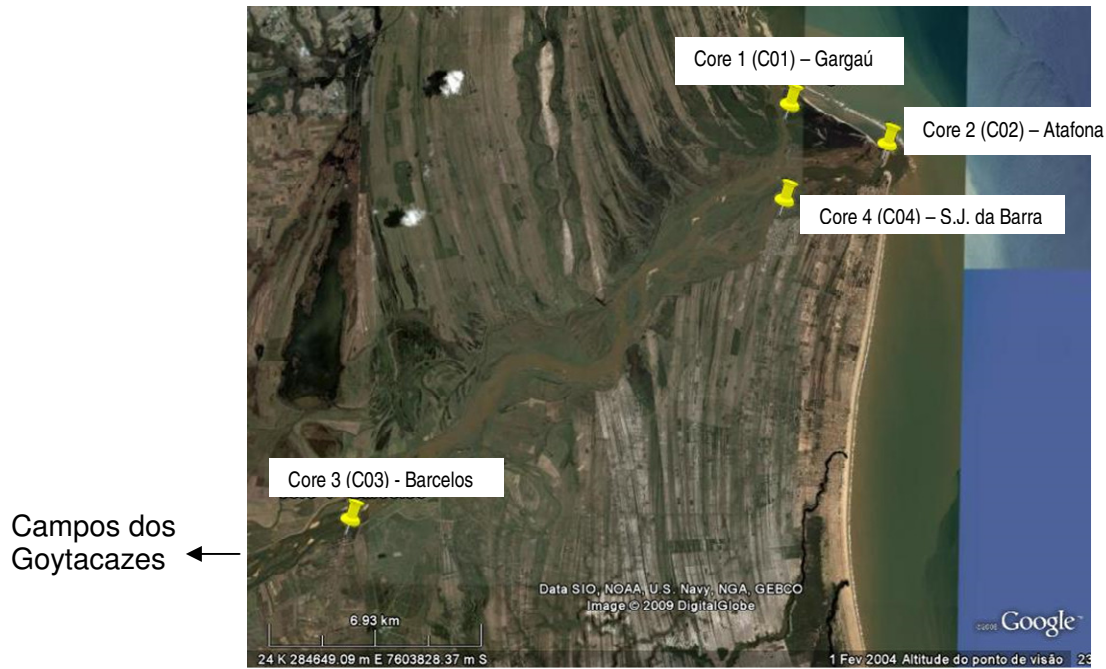


Figura 15: Localização dos pontos de coleta de sedimento

Posteriormente, a segunda coleta foi realizada na foz do RPS, no balneário de Atafona, próximo a cidade de São João da Barra (21° 36' S e 41° 05' O), no Norte Fluminense.

Considerando a figura 16, com os locais de amostragem na Foz, as análises das substâncias acima citadas foram realizadas nos pontos em destaque (em elipses hachuradas em lilás), totalizando 12 pontos amostrais.

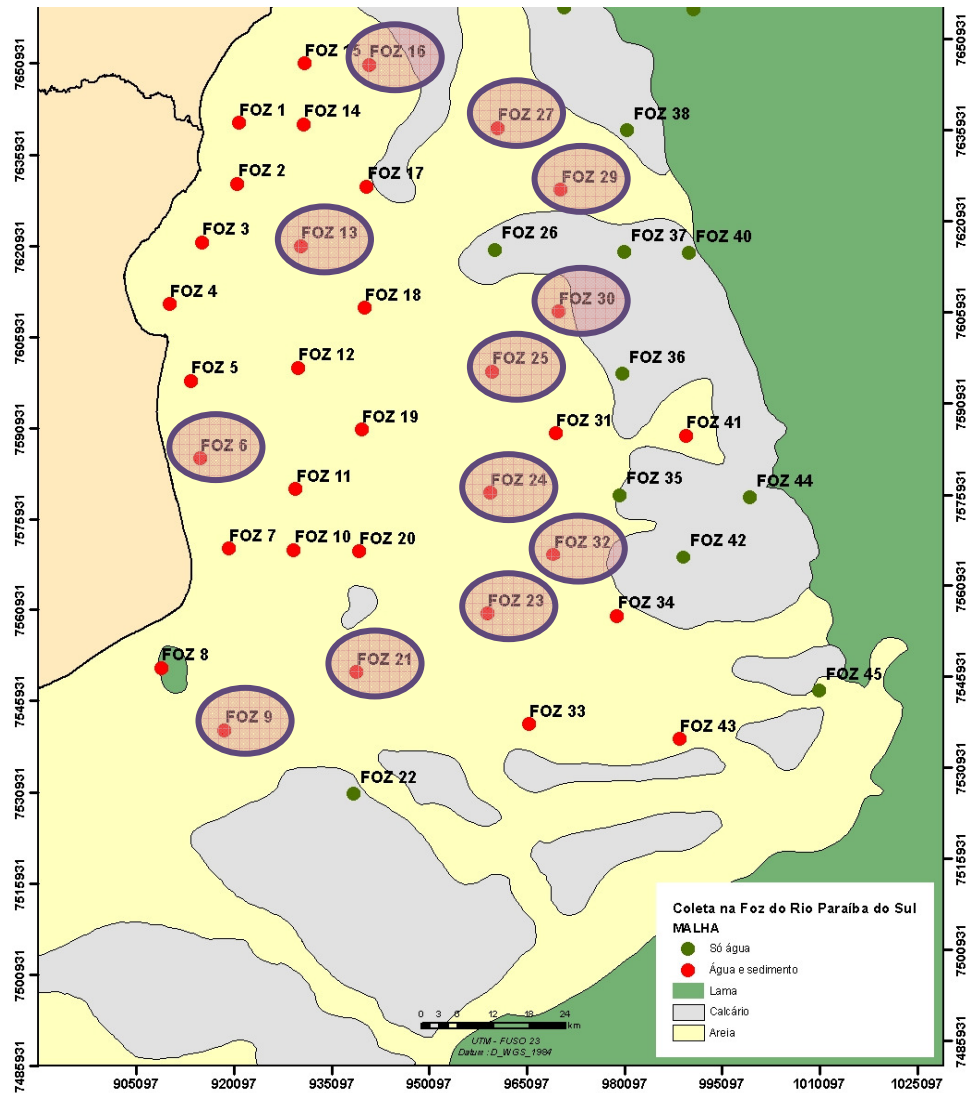


Figura 16: Distribuição das Estações de coleta do projeto Foz do RPS

4.2.1.2 Para água

A coleta de água ocorreu no dia 26 de novembro de 2008, quando foi prevista a chegada da mancha de endosulfan pelas autoridades ambientais, na cidade de Campos dos Goytacazes/RJ, devido ao acidente ocorrido em Rezende/RJ em 20/11/2008. A amostra foi coletada no RPS antes da cidade de Campos dos Goytacazes. O local de coleta foi à margem do RPS no píer do Rancho da Ilha (figura 17).

O primeiro dia foi 26 de novembro de 2008, dia em que as autoridades responsáveis por águas fluviais previram a chegada do endosulfan na cidade. A

previsão de chegada foi na madrugada do dia 26, e a coleta foi realizada às 11h deste mesmo dia. O segundo dia de coleta foi após acidente (considerado tempo suficiente para que o poluente se dissipasse no corpo aquático) que foi dia 05 de dezembro, sendo realizada no mesmo local e da mesma maneira.



Figura 17: Coleta das amostras de água

Neste mesmo local, no dia 05 de dezembro de 2008, foi realizada uma nova coleta para a verificação da situação do RPS com relação ao acidente ocorrido. A data para esta coleta foi escolhida de maneira aleatória, porém, com a premissa de que seria um intervalo de tempo satisfatório para passagem da mancha de poluente no corpo aquático.

4.2.2 Amostragem

4.2.2.1 Procedimento de limpeza

Toda a vidraria e material metálico utilizado no procedimento analítico passou por um procedimento de limpeza, que consistiu em:

1. Lavagem com água corrente e sabão comum;
2. Imersão por 6h em solução alcalina de extran 4%;
3. Enxágüe com água destilada;

4. Secagem em estufa (a 140 °C) por 3h.

Este material foi devidamente guardado em local limpo e seco até o momento da amostragem e tratamento das amostras.

4.2.2.2 Para sedimento

As amostragens de sedimentos na foz do RPS foram realizadas pela *Geochemical Solutions International* (GSI)⁸, que faz e recomenda o uso de equipamentos de amostragem o mais inerte possível tais como sacos duplos com vedação e opacidade suficiente para isolar o recebimento de iluminação e/ou material metálico revestido com teflon.

As coletas das amostras de sedimento da foz foram realizadas com Box Corer (talude – profundidades >400 m) ou Mini Box Corer (plataforma <150 m) (figura 18), em triplicata no R/V Gyre. Maiores detalhes sobre procedimento no campo e critérios para aceitação das amostras são fornecidos no Manual de Embarque produzidos pela coordenação do CENPES/Petrobras, Coordenação de Bentos e Química Ambiental e Coordenação da GSI. O diário de atividades detalhado foi desenvolvido a bordo do *Miss Emma McCall* durante o período 03/03/2009 à 17/03/2009 – e a campanha de coleta foi denominada Hab 13. Foram coletadas aproximadamente 250 g de amostra em triplicata, que foram homogeneizadas formando uma amostra composta.

⁸ Empresa contratada pelo CENPES/Petrobrás para coleta das amostras costeiras



Figura 18: Instrumento de coleta das amostras de sedimento na foz

Para as amostras de sedimento do RPS (e estuários) foi utilizado um core de acrílico com tampa de PVC (figura 19) para possibilitar a coleta de amostras com testemunho.



Figura 19: Instrumento de coleta das amostras de sedimento no RPS

Nas amostras de sedimento, tanto da foz quanto do RPS, foi retirada cautelosamente a camada de 0 a 2 cm com espátula de aço inoxidável, somando uma massa total de 250 g de amostra, que teve uma identificação externa fixada e um registro em planilha com as seguintes informações: 1) Data e hora de coleta e Número da Estação; 2) Latitude e Longitude; 3) Profundidade; 4) Profundidade do Extrato Sedimentar; 5) Tipo de Amostrador. As amostras foram guardadas em sacos plásticos tipo *ziploc*, devidamente rotulados, e estes foram armazenados em sacos plásticos pretos para proteção da luz, mantidos sob refrigeração (a -4°C) até chegada em laboratório.

4.2.2.3 Para água

Para análise de contaminação da água do RPS a coleta foi realizada às margens do RPS, em dois dias distintos, de forma manual, em frascos âmbar com 4 L de capacidade, sendo coletados 8 L de água superficial em cada dia (figura 17). As amostras de água foram armazenadas em frascos de vidro âmbar, devidamente rotulados, e mantidas sob refrigeração (a 7°C) até análise.

4.3. Monitoração dos poluentes orgânicos de na região do Norte Fluminense

4.3.1 Preparo das amostras

4.3.1.1 Extração para amostras sólidas

Após secagem, através de liofilização (realizada pelo LCA/CBB) utilizando o liofilizador da Labconco, modelo *Freeze Dry System* n.12 (a uma temperatura de aproximadamente -40°C e vácuo de $\sim 140 \cdot 10^{-3}$ MBar), o material foi destorroado (macerado) em gral de porcelana.

Os sedimentos foram extraídos por sistema Soxhlet (figura 20) de acordo com o procedimento da EPA-600/6-91/007 e literatura (Smedes e Boer, 1997). O sistema de Soxhlet foi realizado com mistura hexano/acetona (ambos Tedia Brasil, grau pesticida), na proporção 1/1 v/v, pelo período de 24h em banho termostático a 50°C.

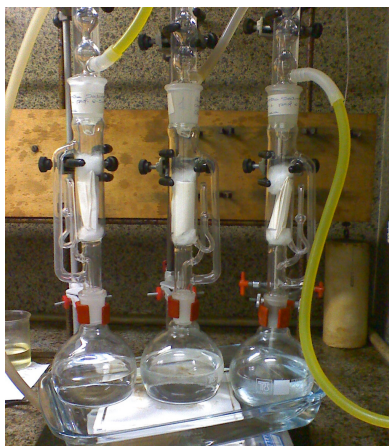


Figura 20: Sistema de extração sólido-líquido – Soxhlet

Após extração, houve o fracionamento dos extratos em coluna cromatográfica, ocorrendo a “limpeza” pelo processo denominado *clean up* (a ser descrito posteriormente). Para realização de *clean up*, os extratos apresentavam volume de ~2 mL, que pode ser corrigido por concentração (sob fluxo de nitrogênio) ou diluição (adicionando o solvente extrator de trabalho).

4.3.1.2 Extração para amostras líquidas

As amostras de água do RPS foram inicialmente filtradas à vácuo com papel de filtro de fibra de vidro para remoção de sólidos suspensos. Em seguida, 500 mL das amostras foram extraídos em funil de separação com 3 alíquotas de 20 ml de diclorometano (Tedia Brasil, grau pesticida). Este procedimento foi realizado em duplicata. Os extratos foram totalmente evaporados em evaporador rotativo e ressuspensos em acetato de etila (Tedia Brasil, grau pesticida) e tiveram os volumes ajustados para 1 mL.

Em paralelo a extração líquido-líquido, 2 L da amostra filtrada foram “refiltrados” em Cartucho de SPE (Extração em fase sólida – com resina C18, Supelco). Após esta filtração, 5 mL de metanol (Tedia Brasil, grau pesticida) foram passados pelo cartucho para retirada das substâncias orgânicas presentes. Em um outro cartucho de SPE, 1 L da amostra filtrada foi refiltrada e extraída com 5 mL de acetato de etila.

4.3.2 Clean Up das amostras

Este procedimento foi aplicado para as amostras sólidas e líquidas. A limpeza dos extratos para análise das substâncias de estudo envolveu duas etapas:

- Através de uma coluna de florisil desativado (Across, 60-100 mesh), contendo uma camada de 5 g do adsorvente entre duas camadas de 2 cm de sulfato de sódio (Vetec) anidro calcinado, os analitos foram eluídos com 80 mL da mistura hexano/diclorometano (ambos grau pesticida) (60/40, v/v). Este procedimento foi desenvolvido com base no método 3620 da EPA com modificações realizadas por Almeida *et al* (2001), Almeida (2003) e Miranda *et al* (2007).
- Através de uma coluna de sílica 3,3% desativada, contendo uma camada de 2 g do adsorvente entre duas camadas de 2 cm de sulfato de sódio anidro calcinado, foram realizadas três eluições, recolhendo três frações para análise; a primeira fração foi eluída com 80 mL de hexano, a segunda fração com uma mistura dos solventes hexano/diclorometano na proporção 85/15 (v/v), seguidos de 80 ml dos mesmos solventes, porém na proporção 50/50 (v/v). Este procedimento foi desenvolvido com base no método 3620B da EPA.

4.4. Caracterização das amostras

As amostras de sedimentos coletadas foram caracterizadas através de análise granulométrica, realizada pelo LCA/CBB. Esta técnica consiste em um conjunto de peneiras para identificar as frações mais grossas e do laser (Laser Diffraction Particle Size Analyser, modelo SALD 3101 da Shimadzu) para identificação das frações mais finas.

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas, existe uma escala para análise textural, apresentada na norma NBR 6502/95, que representa as

frações granulométricas de acordo com os respectivos diâmetros de partícula. Esta escala pode ser observada na tabela 7.

Tabela 7: Escala granulométrica de acordo com a NBR 6502/95

Fração granulométrica	Diâmetro equivalente
Matacão	200-1000mm
Pedra de mão	60-200mm
Pedregulho grosso	20-60mm
Pedregulho médio	6-20mm
Pedregulho fino	2-6mm
Areia muito grossa	2-1mm
Areia grossa	1-0,5mm
Areia média	0,5-0,25mm
Areia fina	0,25-0,125mm
Areia muito fina	0,125-0,062mm
Silte grosso	0,062-0,031mm
Silte médio	0,031-0,016mm
Silte fino	0,016-0,008mm
Silte muito fino	0,008-0,004mm
Argila grossa	0,004-0,00195mm
Argila média	0,00195-0,00098mm
Argila fina	0,00098-0,00049mm
Argila muito fina	<0,00049mm

As três principais frações (areia, silte e argila) podem ser dispostas em um diagrama ternário para melhor visualização da distribuição das amostras. Neste diagrama, cada vértice representa uma fração, como mostra a figura 21.

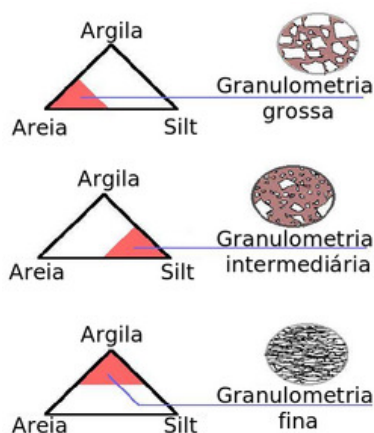


Figura 21: Granulometria do triângulo ternário

Também foi realizada a análise de composição elementar (onde inicialmente foram analisados carbono e nitrogênio totais) utilizando um *Organic Elemental Analyzer – Series II CHNS/O Analyzer 2400* da Perkin Elmer. Para esta análise as amostras foram moídas manualmente através de almofariz e pistilo. Devido a disponibilidade de equipamentos, esta análise também foi realizada pela equipe do LCA/CBB.

4.5. Análise dos compostos orgânicos

As substâncias de estudo nas amostras de sedimento foram analisadas por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo a gás com detector de espectrometria de massas da Shimadzu (CG-EM QPPlus 2000).

As amostras de água foram analisadas através de cromatógrafo a gás com detector captura de elétrons da Shimadzu (GC-ECD 14B) e radioisótopo Ni⁶³.

Para análise de cada uma das substâncias foi necessário a criação de uma programação específica que permitisse a melhor separação dos compostos. A programação utilizada para cada uma delas encontra-se disponível no anexo 2 desta dissertação.

4.5.1 Curva de Calibração

As curvas de calibração foram realizadas paralelamente (enquanto se procedia a liofilização das amostras) ao desenvolvimento do procedimento experimental. Segue abaixo a curva e a programação referente a cada um dos compostos analisados no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas. O composto endosulfan também foi analisado em um cromatógrafo a gás acoplado ao detector de captura de elétrons, e a curva referente a esta análise também se encontra abaixo. Todas as curvas tiveram alguns parâmetros em comum, são eles: utilização do método de padrão externo, curva do tipo linear sem interseção na origem.

Endosulfan (utilizando detector de captura de elétrons)

A curva possui pontos nas concentrações de 25, 50, 100, 250, 500 ppb.

Composto	Curva de calibração	Informações sobre a curva
Endosulfan		$y = 1177,8x + 2927,2$ $R^2 = 0,9963$

Endosulfan (utilizando espectrômetro de massas)

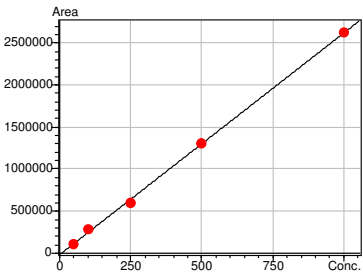
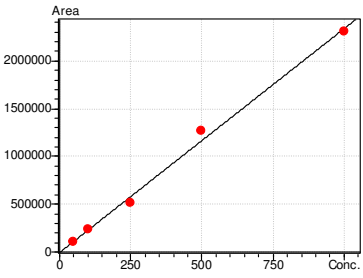
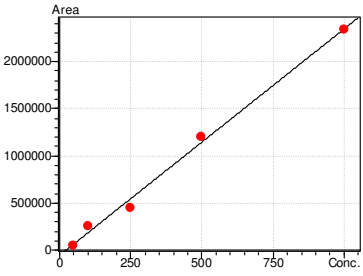
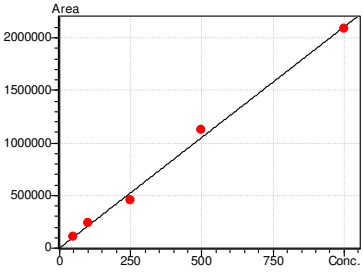
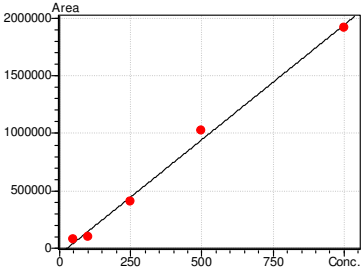
A curva possui pontos nas concentrações de 4, 6, 8, 10 e 20 ppm.

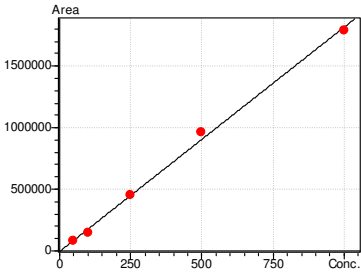
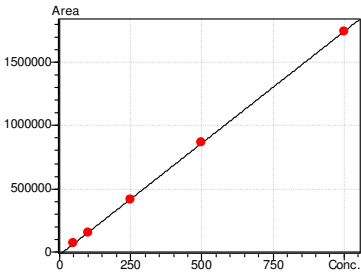
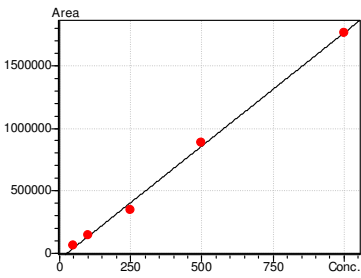
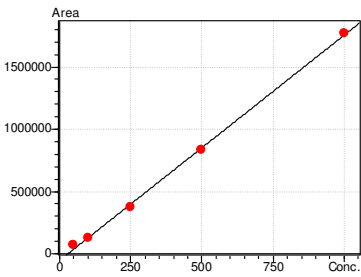
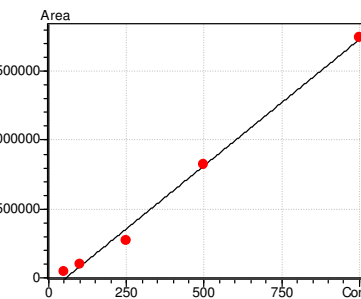
Composto	Curva de calibração	Informações sobre a curva
Endosulfan		$Y = 4019,508X - 3110,474$ $R^2 = 0,9965669$ $R = 0,998282$ $\text{Mean RF: } 3620,57$ $\text{RF SD: } 198,8153$ $\text{RF \%RSD: } 5,491271$

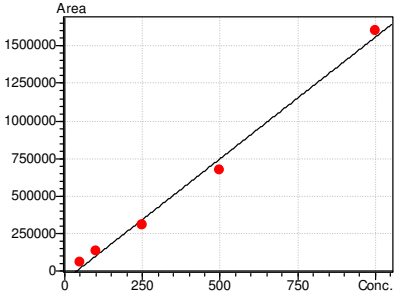
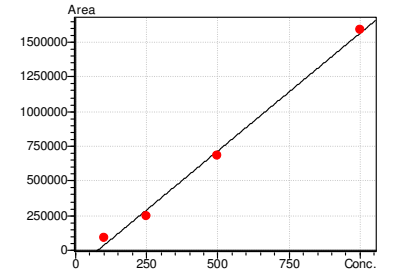
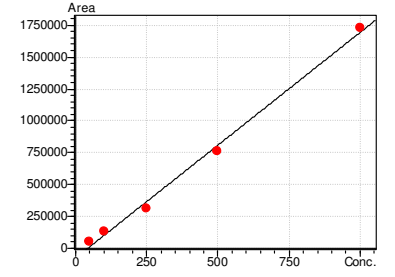
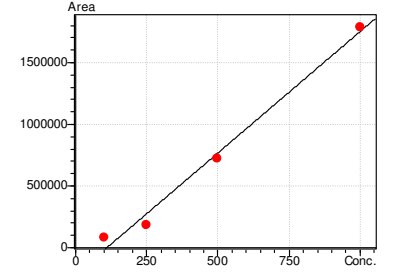
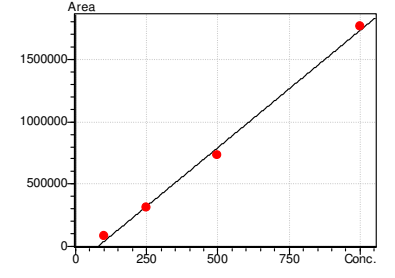
PCB

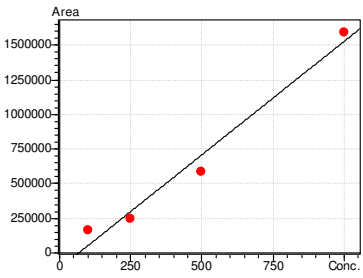
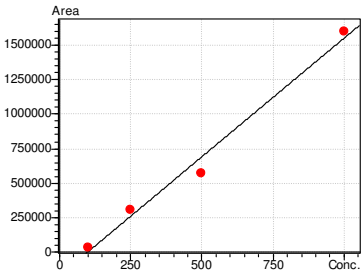
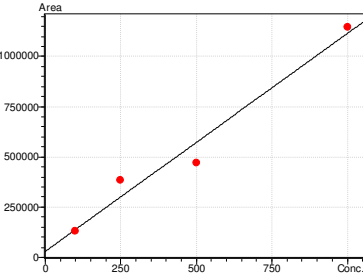
A curva possui pontos nas concentrações 50, 100, 250, 500 e 1000 ppb. O padrão utilizado foi fornecido pela AccuStandard, possui 19 congêneres em hexano.

Composto	Curva de calibração	Informações sobre a curva
2-clorobifenil		$Y = 3168,154X - 348698,6$ $R^2 = 0,9635746$ $R = 0,9816183$ $\text{Mean RF: } 1125,781$ $\text{RF SD: } 1.225,884$ $\text{RF \%RSD: } 108,8919$

2,3-Diclorobifenil		$Y = 2633,22X - 14882,09$ $R^2 = 0,9990044$ $R = 0,9995021$ <p>Mean RF: 2560,3 RF SD: 229,0808 RF %RSD: 8,947421</p>
2,2',5-triclorobifenil		$Y = 2341,612X - 4153,63$ $R^2 = 0,9953328$ $R = 0,9976637$ <p>Mean RF: 2289,201 RF SD: 200,2008 RF %RSD: 8,745448</p>
2,4',5-triclorobifenil		$Y = 2399,528X - 53803,49$ $R^2 = 0,9948826$ $R = 0,997438$ <p>Mean RF: 2024,28 RF SD: 609,7702 RF %RSD: 30,12282</p>
2,2',5,5'-tetraclorobifenil		$Y = 2101,821X + 1648,652$ $R^2 = 0,9955097$ $R = 0,9977523$ <p>Mean RF: 2131,369 RF SD: 210,9105 RF %RSD: 9,895545</p>
2,2',3,5- tetraclorobifenil		$Y = 1995,77X - 52304,91$ $R^2 = 0,9956667$ $R = 0,997831$ <p>Mean RF: 1641,521 RF SD: 394,7380 RF %RSD: 24,04709</p>

2,3',4,4'-Tetraclorobifenil		$Y = 1818,705X - 3513,015$ $R^2 = 0,9973612$ $R = 0,9986797$ $\text{Mean RF: } 1733,066$ $\text{RF SD: } 174,7485$ $\text{RF \%RSD: } 10,08320$
2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenil		$Y = 1764,226X - 21508,77$ $R^2 = 0,9999422$ $R = 0,9999711$ $\text{Mean RF: } 1617,846$ $\text{RF SD: } 131,0088$ $\text{RF \%RSD: } 8,097730$
2,2',3',4,5-Pentaclorobifenil		$Y = 1808,618X - 45449,28$ $R^2 = 0,9974849$ $R = 0,9987416$ $\text{Mean RF: } 1542,61$ $\text{RF SD: } 213,6600$ $\text{RF \%RSD: } 13,85055$
2,3,3',4,6-Pentaclorobifenil		$Y = 1807,555X - 52641,64$ $R^2 = 0,998846$ $R = 0,9994228$ $\text{Mean RF: } 1517,354$ $\text{RF SD: } 202,1852$ $\text{RF \%RSD: } 13,32485$
2,2',3,4',5,5'-hexaclorobifenil		$Y = 1830,942X - 100541,1$ $R^2 = 0,9945898$ $R = 0,9972912$ $\text{Mean RF: } 1256,457$ $\text{RF SD: } 411,4275$ $\text{RF \%RSD: } 32,74505$

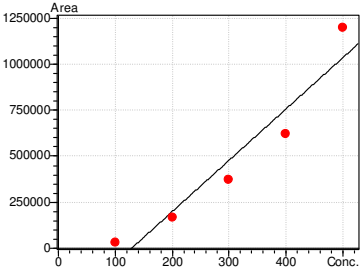
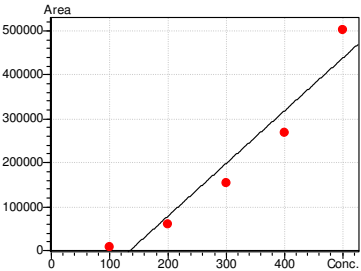
2,2',3,4,4',5'-hexaclorobifenil		$Y = 1620,424X - 61679,42$ $R^2 = 0,9927605$ $R = 0,9963737$ $\text{Mean RF: } 1330,527$ $\text{RF SD: } 166,7057$ $\text{RF \%RSD: } 12,52929$
2,2',4,4',5,5'-hexaclorobifenil		$Y = 1698,46X - 131977,5$ $R^2 = 0,9949324$ $R = 0,997463$ $\text{Mean RF: } 1222,279$ $\text{RF SD: } 308,4359$ $\text{RF \%RSD: } 25,23450$
2,2',3,4,5,6'-Hexaclorobifenil		$Y = 1767,712X - 74309,82$ $R^2 = 0,9948241$ $R = 0,9974087$ $\text{Mean RF: } 1385,481$ $\text{RF SD: } 250,2132$ $\text{RF \%RSD: } 18,05966$
2,2',3,4,4',5',6-heptaclorobifenil		$Y = 1966,294X - 214958,7$ $R^2 = 0,9887563$ $R = 0,9943623$ $\text{Mean RF: } 1195,907$ $\text{RF SD: } 506,1239$ $\text{RF \%RSD: } 42,32133$
2,2',3,3',4,4',5-heptaclorobifenil		$Y = 1882,988X - 148582,2$ $R^2 = 0,9957903$ $R = 0,9978929$ $\text{Mean RF: } 1324,882$ $\text{RF SD: } 395,6504$ $\text{RF \%RSD: } 29,86306$

<p>2,3,4,5,2',4',5'- Heptaclorobifenil</p>		<p>$Y = 1637,216X - 109193,1$ $R^2 = 0,9733414$ $R = 0,9865806$ Mean RF: 1353,677 RF SD: 318,1729 RF %RSD: 23,50435</p>
<p>2,2',3,4',5,5',6- heptaclorobifenil</p>		<p>$Y = 1721,463X - 169267,0$ $R^2 = 0,9856871$ $R = 0,9928178$ Mean RF: 1073,734 RF SD: 532,6771 RF %RSD: 49,60980</p>
<p>2,2',3,3',4,4',5,5',6- Nonaclorobifenil</p>		<p>$Y = 1084,951X + 30109,1$ $R^2 = 0,967232$ $R = 0,9834795$ Mean RF: 1225,91 RF SD: 249,0922 RF %RSD: 20,31896</p>

DDT e análogos

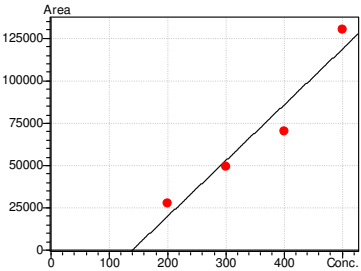
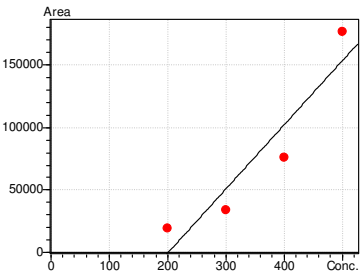
A curva possui pontos nas concentrações de 50, 100, 200, 300, 400 e 500 ppb.
A solução padrão, em metanol, utilizada foi fornecida pela AccuStandard.

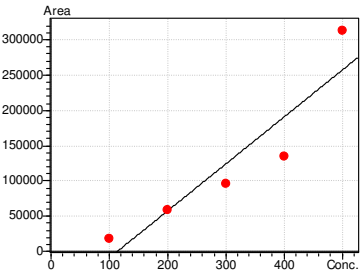
Composto	Curva de calibração	Informações sobre a curva
<p>P,p'-DDT</p>		<p>$Y = 2076,219X - 289893,5$ $R^2 = 0,9066503$ $R = 0,9521819$ Mean RF: 846,5503 RF SD: 633,0297 RF %RSD: 74,77757</p>

P,p'-DDD		$Y = 2787,473X - 358117,5$ $R^2 = 0,9193111$ $R = 0,9588071$ $\text{Mean RF: } 1266,211$ $\text{RF SD: } 787,9751$ $\text{RF \%RSD: } 62,23093$
P,p'-DDE		$Y = 1197,867X - 161024,5$ $R^2 = 0,9271722$ $R = 0,9628978$ $\text{Mean RF: } 512,3902$ $\text{RF SD: } 355,0150$ $\text{RF \%RSD: } 69,28606$

Drins

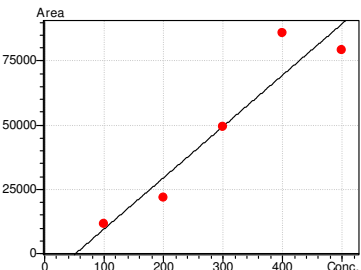
A curva possui pontos nas concentrações de 50, 100, 200, 300, 400 e 500 ppb. A solução padrão, em metanol, utilizada foi fornecida pela AccuStandard.

Composto	Curva de calibração	Informações sobre a curva
aldrin		$Y = 328,784X - 45737,4$ $R^2 = 0,9238479$ $R = 0,9611701$ $\text{Mean RF: } 184,5664$ $\text{RF SD: } 53,02847$ $\text{RF \%RSD: } 28,73138$
endrin		$Y = 513,257X - 103233,7$ $R^2 = 0,8738336$ $R = 0,9347906$ $\text{Mean RF: } 188,1256$ $\text{RF SD: } 117,0977$ $\text{RF \%RSD: } 62,24445$

dieldrin		$Y = 666,074X - 75747,0$ $R^2 = 0,8513563$ $R = 0,9226897$ $\text{Mean RF: } 351,5973$ $\text{RF SD: } 164,3802$ $\text{RF \%RSD: } 46,75241$
----------	--	---

PM

A curva possui pontos nas concentrações de 100, 200, 300, 400 e 500 ppb. O padrão utilizado foi fornecido pela Sigma-Aldrich e foi solubilizado em hexano.

Composto	Curva de calibração	Informações sobre a curva
Paration metílico		$Y = 199,639X - 10356,3$ $R^2 = 0,9018102$ $R = 0,9496369$ $\text{Mean RF: } 152,2806$ $\text{RF SD: } 42,80713$ $\text{RF \%RSD: } 28,11068$

4.5.2 Critérios de controle de análise

Para o controle da qualidade da análise desenvolvida, alguns “testes” foram realizados. Ou seja, foram realizados procedimentos que verificassem a eficácia e o rendimento do procedimento. Para tal, foram utilizados os seguintes critérios avaliativos: branco de laboratório e matriz fortificada.

Os brancos realizados consistem em todo o material empregado e procedimento realizado para extração e *clean up*, exceto a presença de amostra. Este procedimento indica uma possível contaminação por parte de algum dos itens utilizados no procedimento, fazendo com que seja subtraída esta diferença das amostras analisadas. Por exemplo, se há algum interferente no solvente utilizado que por ventura venha a contaminar a amostra, mascarando o real resultado, este

interferente será detectado no branco, e assim, subtraído da amostra. Como em nenhum caso os brancos geraram concentrações acima dos limites de quantificação do método, eles não tiveram seus valores subtraídos dos valores das amostras. Neste caso, como será discutido mais adiante, não há como utilizar o branco para determinação do limite de detecção.

A matriz fortificada consiste em uma amostra inerte (neste caso uma das amostras da foz foi calcinada a 500°C por 4h para que houvesse remoção de qualquer interferente e qualquer traço de analito já presente na amostra) foi fortificada com volume de concentração conhecida dos padrões de estudo: PM, PCB, DDT e análogos, endosulfan e drins; e foi submetida a todo o procedimento de extração, clean up, e análise pelo qual as amostras passaram. A análise da presença e a quantificação dos padrões presentes consistem no **teste de recuperação**, onde é observada a perda de analito durante o procedimento analítico e, conseqüentemente, o rendimento do procedimento realizado.

5. Resultados e Discussões

Para facilitar o entendimento e a visualização dos resultados obtidos neste trabalho, encontra-se disponível na última página, uma lauda com os mapas contendo os pontos de coleta, a qual pode ser usada durante a leitura desta dissertação.

5.1. Caracterização das amostras

5.1.1 Análise granulométrica

Os sedimentos presentes nos corpos aquáticos lóticos são decorrentes dos processos erosivos ocorridos nas bacias de drenagem, e estes processos são intensificados pela expansão da atividade agrícola, urbanização e industrialização das margens, remoção da vegetação natural, dentre outros fatores antrópicos.

Estes sedimentos podem ser carregados pela água tendo como variáveis a capacidade de transporte, escoamento e a força necessária para deslocar as partículas. Partículas mais finas e leves, como as argilas e siltes, precisam de menos energia para serem deslocadas do que as partículas de areia. Portanto, este transporte e deposição dos sedimentos dependem da granulometria do material particulado.

Os resultados das análises granulométricas serão divididos em duas partes: as amostras coletadas no RPS e as amostras da Foz. Para as amostras coletadas no RPS, os resultados gerais de granulometria estão representados abaixo através da figura 22 e da tabela 8 (um resultado mais detalhado se encontra disponível no apêndice I, página 111).

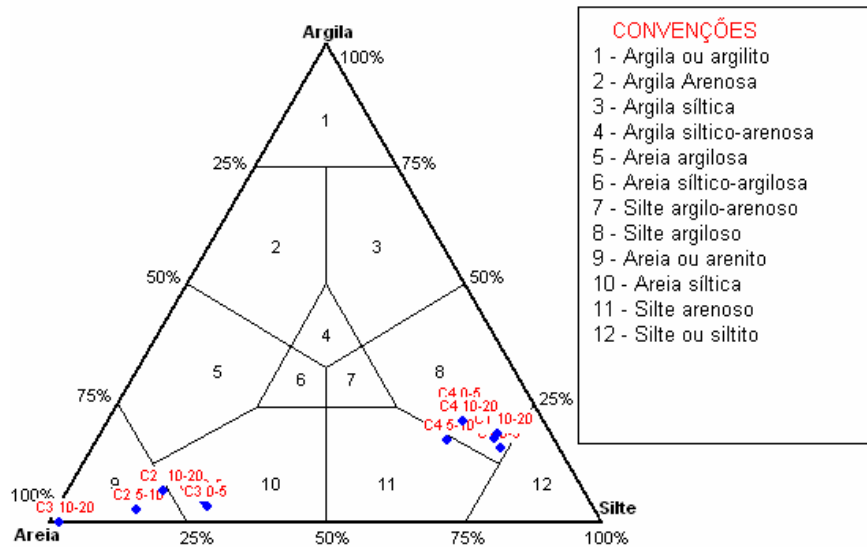


Figura 22: Resultado granulométrico das amostras do RPS.

As 12 amostras do RPS (quatro pontos com diferentes profundidades) se distribuíram em apenas 2 frações do triângulo ternário: silte e areia. Segundo Brito *et al.* (2009) os sedimentos finos (silte e argila) são transportados em suspensão e normalmente não se depositam em locais cujas velocidades de corrente se mantêm acima dos valores que permitiriam a decantação; as areias finas e médias são transportadas e acumuladas ao longo do canal fluvial por longas distâncias. Este fato justifica a presença de parte das amostras nas frações de areia média e fina. No caso, do ponto de amostragem mais distante da Foz (ponto 3), tem-se uma maior granulometria e conforme ocorre a aproximação da Foz (zona de estuário) observa-

se a presença de materiais mais finos. Por outro lado, se observamos os resultados para os pontos 1 e 2, que são amostras de estuário, observamos uma diferença entre eles, sendo que o ponto 2 apresenta materiais com maior granulometria. Esta diferença pode estar relacionada com a subida das marés, que trazem areia para dentro do estuário, principalmente na região de Atafona (região conhecida pelo avanço da faixa de areia para dentro do continente).

As porcentagens das frações silte e argila das amostras do RPS podem ser observadas na tabela 8.

Tabela 8: Resultado granulométrico das amostras do RPS.

Amostra	Profundidade	% Silte	% Argila	Σ (silte+argila)	Classificação
C 01 (Gargaú)	0 – 5 cm	74,1	15,6	89,7	Silte fino
	5 – 10 cm	71,8	17,4	89,2	Silte fino
	10 – 20 cm	71,8	18,8	90,6	Silte fino
C 02 (Atafona)	0 – 5 cm	25,5	4,9	30,4	Areia muito fina
	5 – 10 cm	14,4	2,9	17,3	Areia fina
	10 – 20 cm	17,2	6,8	24,0	Areia fina
C 03 (Barcelos)	0 – 5 cm	27,0	3,3	30,3	Areia fina
	5 – 10 cm	1,8	0,0	1,8	Areia média
	10 – 20 cm	1,9	0,1	2,0	Areia média
C 04 (S.J. da Barra)	0 – 5 cm	62,7	23,8	86,5	Silte fino
	5 – 10 cm	63,4	17,1	80,5	Silte médio
	10 – 20 cm	64,3	21,0	85,3	Silte fino

Através desta tabela é possível observar que mesmo as amostras sendo classificadas como silte e areia, elas apresentam uma pequena porcentagem da fração argila. A fração argila é a fração mais fina desta classificação. No entanto, de acordo com a Embrapa (2003), para uma amostra ser considerada argilosa a fração de argila necessita ser maior que 35% (o que não é o caso em nenhuma das amostras analisadas); esta fração possui maior área superficial, sendo favorável a adsorção de substâncias, como os compostos orgânicos analisados. As frações mais finas como silte e argila são favoráveis a adsorção de substâncias não apenas pela área superficial, mas também por possuírem carga em sua superfície e composições mais complexas, diferente da areia que é constituída basicamente de silicatos, mais inerte para interações com outros compostos. Como pode ser notado

os pontos C01 e C04 são os que apresentam maior teor de frações finas (silte+argila), o que será de grande colaboração nas discussões mais adiante.

Para as amostras coletadas na Foz, a distribuição também foi realizada de acordo com a NBR 6502/95. As amostras aqui apresentadas encontram-se basicamente distribuídas na fração areia e suas subdivisões. Esta distribuição pode ser observada na tabela 9 (um resultado mais detalhado se encontra disponível no apêndice II, página 112).

Tabela 9: Resultado granulométrico individual das amostras da foz.

Amostra	% Silte	% Argila	Σ (silte+argila)	Classificação
F06	0,4	0,0	0,4	Areia média
F09	0,8	0,0	0,8	Areia grossa
F13	0,0	0,0	0,0	Areia média
F16	0,5	0,0	0,5	Areia muito grossa
F21	0,0	0,0	0,0	Areia grossa
F23	11,9	0,1	12,0	Areia grossa
F24	0,5	0,0	0,5	Areia grossa
F25	0,0	0,0	0,0	Areia grossa
F27	0,0	0,0	0,0	Areia grossa
F29	0,0	0,0	0,0	Areia grossa
F30	0,8	0,0	0,8	Areia grossa
F32	6,0	1,1	7,1	Areia média

Como pode ser observado através das tabelas 8 e 9 (com os resultados granulométricos do RPS e da Foz, respectivamente), as amostras, de uma maneira geral, apresentaram-se basicamente como silte e areia, sendo a fração areia a predominante. Para as amostras da Foz, o teor das frações mais finas (silte + argila) foram bem menores do que os apresentados pelas amostras do RPS; os pontos F23 e F32 foram os que apresentaram o maior teor do somatório das frações finas. Estas frações, como já mencionado, relativamente, adsorvem menor proporção das substâncias orgânicas nas partículas de sedimento, diminuindo a possibilidade de detecção dos analitos investigados; porém há ainda que se levar em consideração as baixas porcentagens das frações silte e argila, que são frações de maior área superficial (maior probabilidade de adsorção das substâncias) e com superfície carregadas eletricamente, interagindo com as moléculas das substâncias orgânicas.

A textura das amostras influencia de diversas maneiras. À medida que aumenta o conteúdo de argila na amostra, a área superficial e o potencial de estabilização não apenas das substâncias passíveis de adsorção, mas também da matéria orgânica e outros compostos poluentes também aumenta (Scott *et al.*, 1996), desde que haja “espaço disponível” (sítios ativos de ligação desocupados com carga superficial) (Hassink e Whitmore, 1997). A textura também influencia atributos físicos pela modificação na distribuição dos poros e estabilidade de agregados. Estes fatores alteram a disponibilidade e a movimentação de substâncias orgânicas, (Hassink *et al.*, 1993), uma vez que os valores do coeficiente de partição já indicam a pré-disposição destas substâncias encontrarem-se presentes nas amostras.

5.1.2 Composição elementar

A análise da composição elementar e conseqüentemente a quantidade de carbono orgânico nos sedimentos (análise realizada com descarbonatação) pode indicar tanto a presença de compostos de origem antrópica quanto natural. A presença de matéria orgânica natural no sedimento, mesmo em pequena quantidade, pode ser indicativo de maior possibilidade de se encontrar poluentes orgânicos com alto coeficiente de partição (K_{ow}). Sendo assim, a quantidade de matéria orgânica aliada ao coeficiente de partição pode influenciar a disponibilidade e toxicidade das substâncias no sedimento, como prevê a teoria do equilíbrio de partição (TEP), a qual é utilizada como critério de qualidade de sedimentos (CQS). Nesta teoria há a premissa de que o sistema sedimento (que é composto pela água intersticial e pelo próprio sedimento) gera a mesma exposição do que a gerada pelas colunas d'água (Di Toro *et al.*, 1991). De acordo com esta teoria, as substâncias orgânicas se acumulam nos sedimentos através do processo de partição. Sendo assim, a razão da concentração de uma substância na fase sólida pela concentração na fase aquosa (intersticial) é determinada pelo coeficiente de partição do composto (Jaffé, 1991). O aumento do valor do coeficiente de partição está diretamente relacionado com o aumento da quantidade de carbono presente no sedimento, ou seja, da partição do composto orgânico com o sedimento e a água.

Os valores do coeficiente de partição (geralmente expressos em logaritmo) das substâncias analisadas neste trabalho são apresentados na tabela 10.

Tabela 10: Coeficientes de partição dos compostos de estudo.

Analito	Coeficiente de partição (log K _{ow})
Endosulfan	4,76
p,p'-DDT	6,19
p,p'-DDD	5,5
p,p'-DDE	5,7
Aldrin	5,17
Dieldrin	4,00
Endrin	5,34
Paration Metílico	3,83
PCB	4,3 – 8,26

Um valor de log K_{ow} > 3,5, significa uma expressiva afinidade da substância ao carbono orgânico do sedimento e portanto, a importância de se analisar a quantidade de carbono orgânico nesta matriz e tentar relacionar com os resultados obtidos nas análises dos compostos de origem antrópica.

Os resultados de C e N estão apresentados na tabela 11 em grama por quilograma de sedimento (g.kg⁻¹).

Tabela 11: Resultado de C e N .

Amostra	C	N	C/N
RPS			
C 01	62,2	2,8	222
C 02	5,8	0,8	72
C 03	5,1	0,7	73
C 04	18,9	2,1	90
Foz			
F6	0,91	0,4	228
F9	0,62	0,6	103
F13	0,38	<0,3	-
F16	ND	ND	-
F21	0,7	<0,3	-
F23	1,73	<0,3	-
F24	0,21	<0,3	-
F25	0,45	<0,3	-
F27	1,12	<0,3	-
F29	3,52	<0,3	-
F30	0,36	<0,3	-
F32	1,22	<0,3	-

ND – não determinado

Avaliando os resultados das amostras do RPS, observa-se que a amostra do C01, do estuário de Gargaú, apresenta o maior valor de carbono orgânico. O maior valor encontrado pode estar relacionado a quantidade de argila (15,6%) e a presença de substâncias húmicas, uma vez que o local possui características de manguezal. O ponto C04, já diz respeito a uma amostra mais distante da Foz, a qual sofre influência da agricultura local e principalmente de uma usina de cana-de-açúcar.

Os resultados obtidos para C nas amostras da Foz, apresentaram grandes variações e não foi possível traçar nenhuma correlação com a proximidade da margem e com as diferenças das profundidades dos pontos de coleta (ou seja, conforme vai se afastando do continente).

Outro resultado que pode ser avaliado para as análises elementares é a relação C/N. De acordo com Meyers e Ishiwatary (1993) e Meyers (1994; 2003) a razão C/N (carbono/nitrogênio) é um marcador confiável para a indicação da fonte da matéria orgânica presente em determinado ambiente. A matéria orgânica de origem autóctone (proveniente da comunidade planctônica) tem razão C/N variando entre 6 e 8. A de origem bacteriana apresentam razão C/N entre 4 e 5. Valores desta razão superiores a 20 são característicos de fonte terrestre (produzidos principalmente por plantas superiores). Já sedimentos de grandes rios são caracterizados por uma razão C/N de ~10 (Hedges *et al.*, 1986), indicando que a presença do material orgânico que se origina da lixiviação dos solos de sua bacia. Portanto para as amostras do RPS analisadas pode-se dizer em observação aos resultados encontrados (tabela 11), que a amostra C01 possui matéria orgânica de origem terrestre (plantas superiores que se decomuseram), as amostras C02 e C03 possuem matéria orgânica de origem autóctone, e a amostra C04 possui matéria orgânica provavelmente proveniente de lixiviação do solo das margens do RPS. Os resultados para a amostra C01 reforçam a afirmação acima: este ponto faz parte de uma área de manguezal. Já para as amostras da Foz não se pode dizer ao certo a origem da matéria orgânica presente, uma vez a concentração de nitrogênio nas amostras é muito baixa. Porém pode-se estimar que, devido às baixas concentrações apresentadas pelo teor de carbono, os valores da razão C/N poderiam se encontrar em ~7, indicando uma possível origem autóctone. Estes resultados são esperados considerando que são sedimentos praticamente de origem

marinha (constituídos por parte do sedimento continental transportado, e por fragmentos de conchas e corais). Porém, não se pode afirmar a origem deste sedimento sem o valor dos teores de N, que podem mudar consideravelmente os resultados das relações C/N.

Autores como Boers e Van Hese (1988) e Esteves e Camargo (1982), relatam que quanto maior a relação C/N, maior o teor de matéria orgânica no sedimento. Portanto, amostras como C01 e F06 são as amostras mais favoráveis a adsorção de substâncias por serem as amostras com maior teor de matéria orgânica, e, portanto, podem apresentar uma maior partição entre os poluentes orgânicos. Mas se faz necessário um estudo maior sobre os teores de C e N para a verificação desta relação (teor C/N X teor de matéria orgânica), já que uma matéria orgânica mais decomposta pode apresentar um teor maior de N, alterando a razão C/N.

Para as amostras provenientes do RPS, foi realizada uma observação inicial quanto a coloração dos sedimentos coletados. O C02 foi o ponto com coloração mais escura, sendo esperado um maior índice de matéria orgânica. O ponto C04 apresentou a coloração mais clara, sendo esperado um menor índice de matéria orgânica. Como pode ser observado na tabela 11, os resultados de carbono não condizem com o que foi previsto inicialmente; a amostra C02 (classificada na granulometria como areia) apresentou uma quantidade de carbono de 0,58%, enquanto que o C04 (classificada na granulometria como silte) apresentou 1,89%. Esta discrepância no que foi previsto e o que foi encontrado pode estar associada a presença de compostos coloridos de origem inorgânica que deram a falsa impressão de grande presença de matéria orgânica.

5.2. Análise dos poluentes orgânicos nas amostras de sedimento

5.2.1 Avaliação da metodologia de análise

Para a análise do método, a tabela 12 nos mostra os resultados do coeficiente de correlação (R^2), de recuperação (os cromatogramas dos testes de recuperação estão disponíveis no apêndice III), e os limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) para cada uma das substâncias analisadas.

Tabela 12: Resultados da eficiência do método empregado.

Composto	TR (min)	R ²	Recup.	LQ (µg/kg)	LD (µg/kg)
Endosulfan	32,620	0,9966	91,81%	200	6
p,p'-DDT	21,623	0,9067	73,45%	100	12
p,p'-DDE	18,773	0,9272	73,32%	100	12
p,p'-DDD	20,283	0,9193	73,45%	100	3
Aldrin	15,173	0,9238	73,46%	200	12
Endrin	19,590	0,8738	73,33%	200	9
Dieldrin	18,800	0,8514	73,33%	100	18
Paration Metílico	10,747	0,9018	69,54%	<100	3
PCB	25 - 58	0,9636- 0,9999	~61,41% (média)	100	9

TR= Tempo de retenção; R²= coeficiente de determinação; Recup.= recuperação; LQ=limite de quantificação; LD=limite de detecção.

Os tempos de retenção descritos são referentes ao equipamento e a programação utilizada. Os coeficientes de correlação se originam das curvas de calibração. Os valores de recuperação são considerados apropriados para análise ambiental na matriz estudada. Os limites de quantificação foram determinados pelo menor valor quantificado com confiabilidade para a condição analítica utilizada (Leite, 1998). Para tal, os padrões utilizados nas curvas analíticas foram diluídos.

Os limites de detecção foram determinados como sendo o equivalente a 3 vezes o valor apresentado pelo ruído (linha base apresentada pelo equipamento nas proximidades do composto analisado). Geralmente são definidos como a concentração capaz de gerar resposta diferente da resposta do branco, porém a medida do branco é inconveniente e difícil, uma vez que as medidas do branco são extremamente baixas (OSHA, 2002); o procedimento mais empregado é a utilização de 3 vezes o valor apresentado pelo ruído.

É sabido que o CG-EM não é a técnica mais apropriada para a análise de substâncias organocloradas devido a sensibilidade do equipamento. Como pode ser notado através dos limites de detecção e quantificação, os valores das concentrações possíveis de serem analisadas não condizem com os valores permitidos não apenas pelo Ministério da Saúde (para água de consumo humano) mas também pelo NOAA e pelo CCME (como apresentado no item 2.6 desta dissertação). Porém, deu-se continuidade às análises devido ao tempo disponível para realização da mesma e ao equipamento disponível no momento das análises.

5.2.2 Análise cromatográfica

5.2.2.1 Amostras de sedimento

Inicialmente, como resposta qualitativa das análises temos que, nas 12 frações do RPS apenas 2 compostos de estudo foram encontrados, e estes dois compostos pertencem à classe dos PCB, que são os PCB de 1 e 9 cloros.

O resultado qualitativo pode ser observado na figura 23.

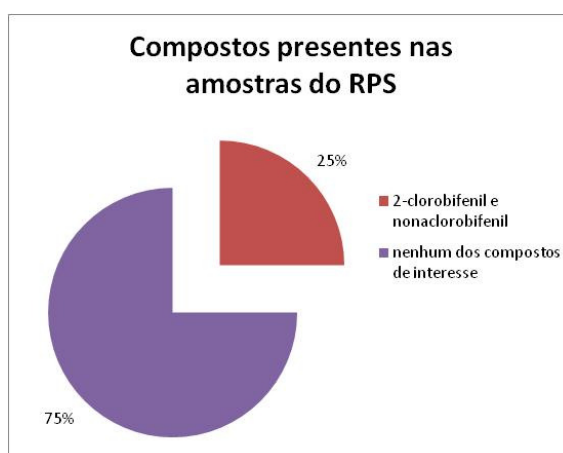


Figura 23: Resultado qualitativo da análise química das amostras do RPS.

Como também pode ser observado através da figura 23, apenas 25% (1 ponto dos 4 coletados) das amostras continham estes 2 PCB. O ponto de amostragem que continha estes compostos é o C01 (Figura 20), localizado em Gargaú (o estuário secundário RPS). Os demais pontos de amostragem do rio não continham nenhum dos compostos de estudo dentro dos limites de quantificação do método.

Um perfil cromatográfico das frações de uma das amostras do RPS pode ser observado na figura 24. Os demais perfis estão disponíveis no apêndice IV.

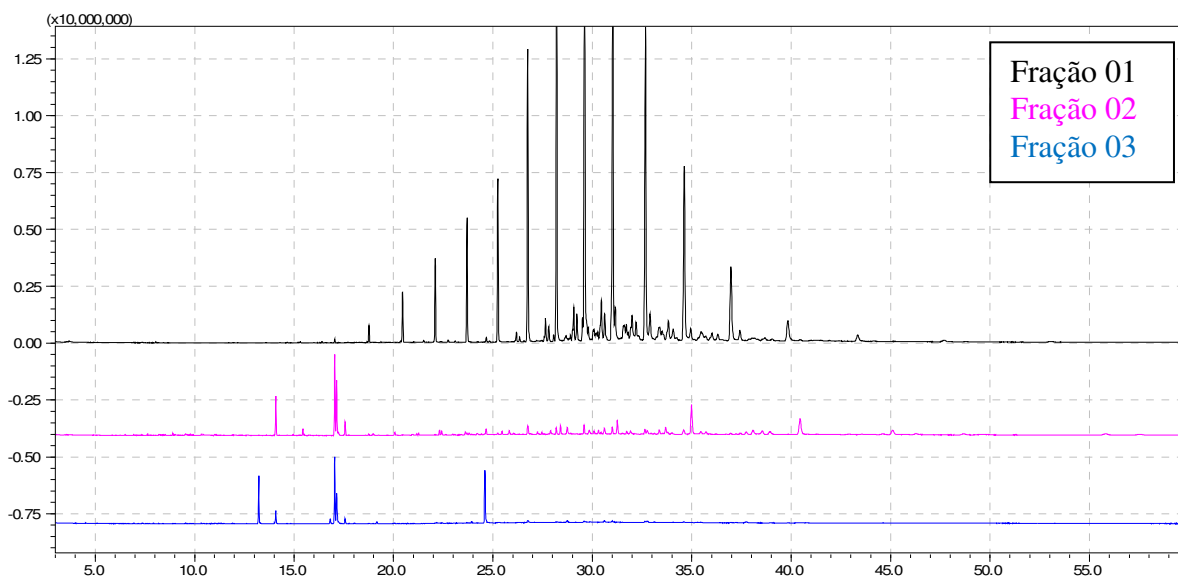


Figura 24: Perfil cromatográfico da amostra C01 em suas três frações do *clean up*.

Em observação a figura 24, pode-se notar que há na primeira fração um perfil que caracteriza uma série homóloga de hidrocarbonetos, que é muito comum em materiais contaminados com petróleo e seus derivados. Neste cromatograma pode-se observar a presença de vários hidrocarbonetos com diferentes números de carbono. Estes compostos, porém, não puderam ser observados nas frações 02 e 03 desta mesma amostra, uma vez que o *clean up* realizado permite a separação das substâncias nas três frações de diferente composição. O perfil cromatográfico da primeira fração foi muito similar em todas as amostras do RPS.

Os resultados quantitativos para as amostras do RPS estão apresentados na tabela 13, que indica os pontos de coleta com as suas respectivas frações (provenientes do *clean up*), a substância encontrada e a concentração do ponto de coleta.

Tabela 13: Resultado quantitativo das amostras do RPS.

Amostra	Fração	Substância	Concentração do ponto ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
C01	fração 01	-	0,91
	fração 02	-	
	fração 03	2-clorobifenil	
		nonaclorobifenil	
C02	fração 01	-	-
	fração 02	-	
	fração 03	-	
C03	fração 01	-	-
	fração 02	-	
	fração 03	-	
C04	fração 01	-	-
	fração 02	-	
	fração 03	-	

De resposta quantitativa das substâncias encontradas temos que para a amostra do RPS no ponto C01, a concentração encontrada foi de $0,91 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Não se tem um valor de CQS distinto para cada congênere, tem-se apenas para a classe como totalidade. Recordando os valores permitidos pela legislação para este poluente temos que:

Tabela 14: Critérios de qualidade de sedimento para PCB (fragmento da tabela 6).

Parâmetro	NOAA ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)						CCME ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	
	TEL	TEC	LEL	PEL	PEC	SEL	TEL (ISQG)	PEL
PCB	34,1	59,8	70	277	676	5300	34,1	277

A concentração obtida ($0,91 \mu\text{g.kg}^{-1}$) é menor do que os valores de TEL e PEL para ambos os órgãos (NOAA e CCME). Sendo assim, esta concentração indica não haver risco para o ambiente e a biota; se houver algum dano será em baixa proporção, uma vez que a concentração é bem menor do que os limites estabelecidos.

A ausência dos demais compostos pode ser explicada através dos resultados da análise granulométrica e elementar (tabela 8 e 10). As frações mais grossas têm menor superfície de contato, diminuindo a probabilidade de aderência das

substâncias em suas partículas. A presença dos PCB (mesmo que em baixa concentração) pode ser explicada pelo fato de que estes compostos ainda são utilizados pela sociedade (em poucos casos) como capacitores dielétricos, fluidos hidráulicos e plastificantes. A presença deste poluente justamente no ponto C01 pode estar atribuída a este ponto ser o ponto que possui maior teor de argila e de carbono (se comparado aos demais pontos do RPS). É sabido que a solubilidade das PCB decresce com o aumento da quantidade de átomos de cloro; o nonaclorobifenil, portanto, é bastante insolúvel, podendo ser detectado com mais facilidade. As outras PCBs podem ter sido perdidas durante o processo de liofilização (quanto menor a quantidade de átomos de cloro, mais volátil o composto) (Hansel, Madureira, 2000) ou então, não chegarem a fazer parte do sedimento.

Os resultados qualitativos obtidos para as 12 amostras da Foz estão representados na figura 25.

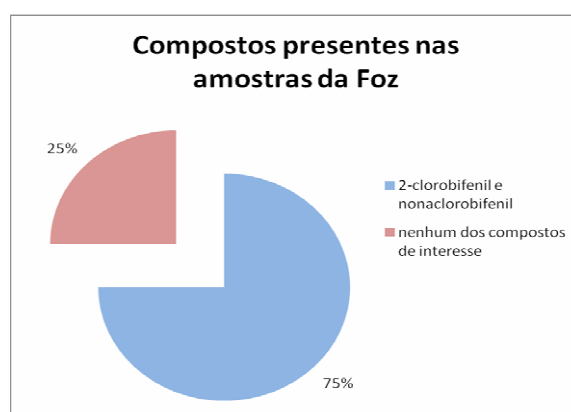


Figura 25: Resultado qualitativo da análise química das amostras da Foz.

Como pode ser observado através da figura 25, a maior porcentagem apresentada refere-se a presença do nonaclorobifenil. Apenas 25% das amostras não continham nenhum dos compostos de estudo, enquanto que 75% delas continham um dos compostos.

Um perfil cromatográfico das frações de uma das amostras da Foz pode ser observado na figura 26. Os demais perfis estão disponíveis no apêndice V (página 121).

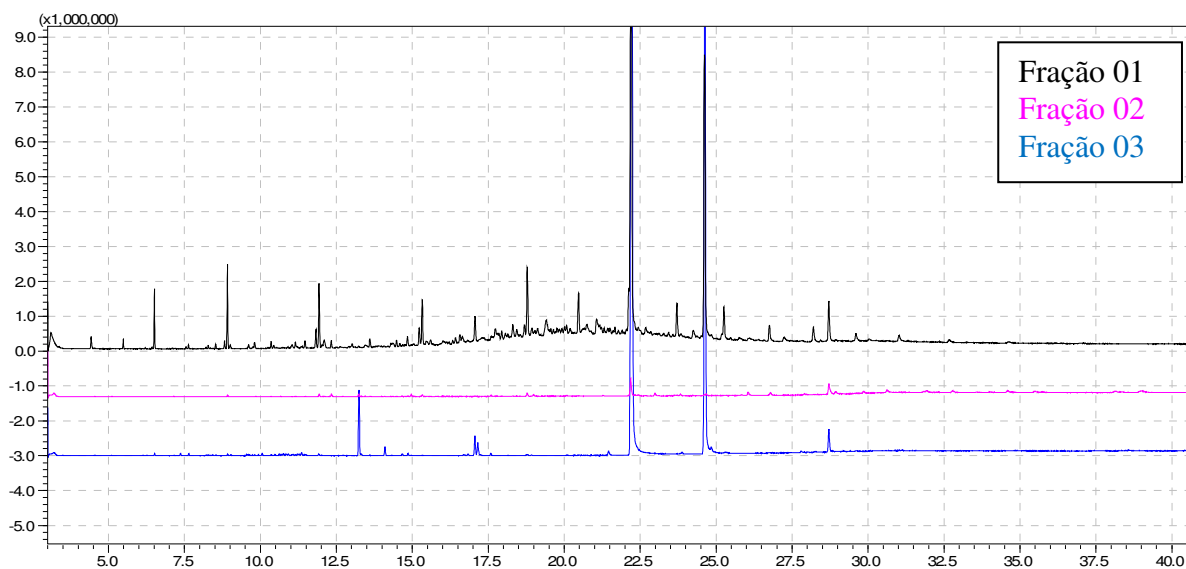


Figura 26: Perfil cromatográfico da amostra F06 em suas três frações.

Em observação a figura 26, não se pode notar o mesmo perfil apresentado pela amostra do RPS. As amostras da Foz têm um perfil bem diferente e com um maior número de compostos (exceto o perfil de hidrocarbonetos) do que o apresentado pelas amostras do RPS. Da mesma maneira do RPS, nesta amostra da foz a grande maioria dos compostos da primeira fração não puderam ser mais observados nas frações 02 e 03 desta mesma amostra, o que era esperado diante dos tipos de eluentes utilizados.

Para as amostra da Foz tem-se os resultados expressos na tabela 15.

Tabela 15: Resultado quantitativo das amostras da Foz.

Amostra	Fração	Substância	Concentração do ponto ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
F06	1	-	-
	2	-	
	3	-	
F09	1	nonaclorobifenil	74,55
	2	nonaclorobifenil	
	3	nonaclorobifenil	
F13	1	nonaclorobifenil	87,35
	2	nonaclorobifenil	
	3	nonaclorobifenil	
F16	1	nonaclorobifenil	151,12
	2	nonaclorobifenil	
	3	nonaclorobifenil	
F21	1	nonaclorobifenil	46,46
	2	nonaclorobifenil	
	3	-	
F23	1	-	-
	2	-	
	3	-	
F24	1	-	-
	2	-	
	3	-	
F25	1	nonaclorobifenil	37,57
	2	-	
	3	-	
F27	1	nonaclorobifenil	18,34
	2	-	
	3	-	
F29	1	nonaclorobifenil	17,17
	2	-	
	3	nonaclorobifenil	
F30	1	nonaclorobifenil	7,26
	2	-	
	3	nonaclorobifenil	
F32	1	nonaclorobifenil	148,41
	2	nonaclorobifenil	
	3	-	

Como pode-se observar na tabela 15, as amostras apresentaram uma concentração de PCB menor do que a permitida por legislação, para TEL e PEL (tabela 14).

A ausência dos demais compostos também pode ser explicada através da análise granulométrica. As amostras apresentaram as frações mais grossas que diminuem a probabilidade de aderência; além disso, também há a interferência da mobilidade do local de coleta, que transfere constantemente as substâncias de um local para o outro, não formando um reservatório destes compostos.

Assim como nas amostras do RPS, nas amostras da Foz a presença dos PCB também pode ser explicada pela continuidade (mesmo que pequena) no uso destes compostos e, portanto, as fontes ainda permanecem contaminando em baixa escala estes ambientes. Além disso, deve-se levar em consideração que o acidente ambiental ocorrido em 1988 com o derramamento de Ascarel no RPS (Deak, 2009) pode ter contribuído para as concentrações encontradas nas amostras da Foz. Mesmo o acidente tendo ocorrido a muito tempo, é sabido que PCB são quimicamente inertes, difíceis de oxidar e reduzir, pois têm alta constante dielétrica e são praticamente insolúveis em água (D'Itri, Kamrin, 1983). Também têm alta estabilidade térmica, são resistentes à oxidação química, fotodegradação, reações ácido-base, hidrólise, alterações térmicas, e agentes químicos (D'Itri, Kamrin, 1983). Essa estabilidade faz com que seja difícil para os sistemas naturais metabolizar PCB. A meia-vida estimada de um PCB é de aproximadamente 8 a 15 anos, dependendo da quantidade de átomos de cloro presentes na molécula (D'Itri, Kamrin, 1983). Todas essas propriedades contribuem para a persistência do PCB na poluição do RPS e sua Foz.

Se os resultados quantitativos dos compostos encontrados forem comparados com os resultados de granulometria e análise elementar, não será observada nenhuma correlação, uma vez que o ponto como maior teor de matéria orgânica não possui nenhum teor detectável da fração argila e não apresentou nenhum dos compostos de estudo.

Fazendo uma observação da figura 27, disposta abaixo, podemos ver a situação geral dos pontos amostrais analisados. Os círculos azuis indicam amostras analisadas que não apresentaram nenhuma das substâncias estudadas, já os círculos pretos indicam amostras que apresentaram alguma das substâncias.

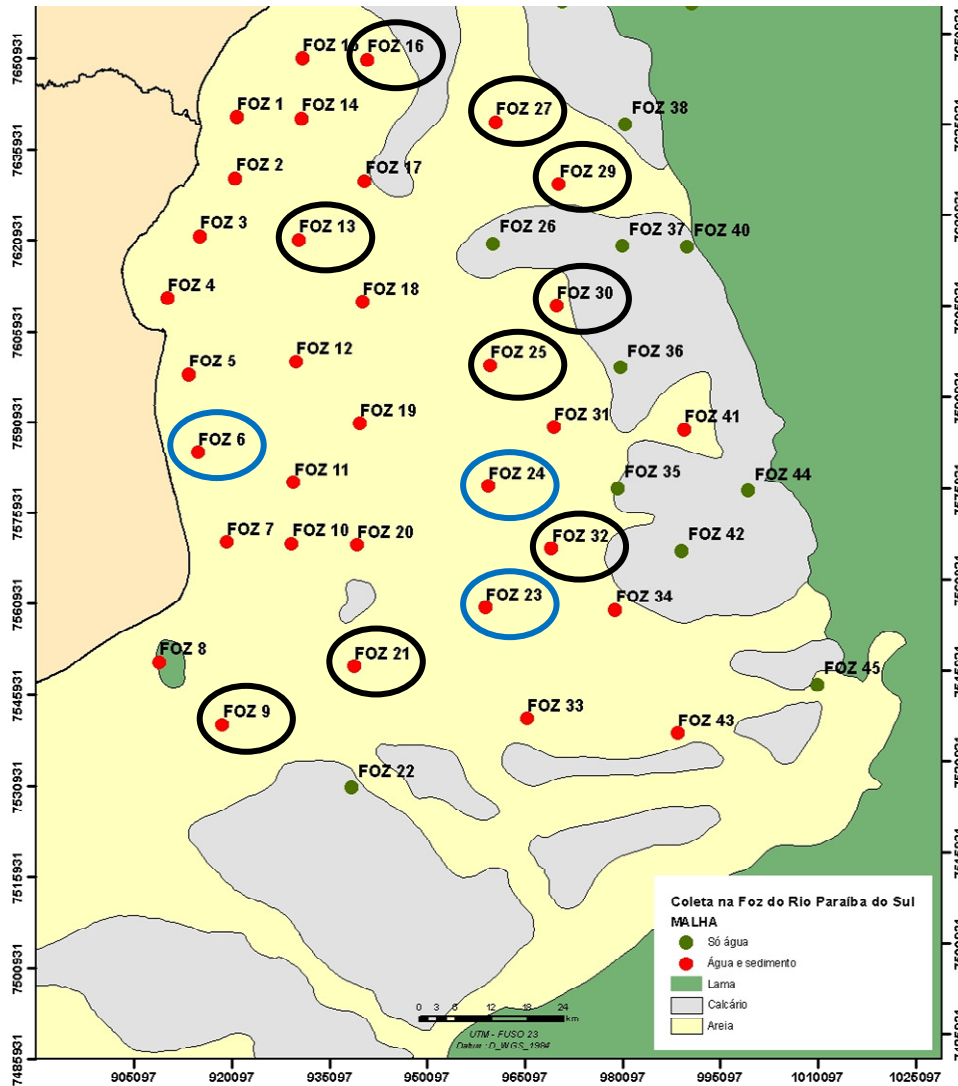


Figura 27: Visão geral dos pontos amostrais da Foz.

Como pode ser observado na figura 27, não há um padrão de dispersão dos poluentes na Foz. O ponto F16 foi o que apresentou maior concentração de contaminantes, com $151,12 \mu\text{g.kg}^{-1}$, seguido pelo ponto F32, com $148,41 \mu\text{g.kg}^{-1}$, e o ponto F13, com $87,35 \mu\text{g.kg}^{-1}$. O ponto que apresentou menor concentração foi o F30 com $7,26 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Este comportamento, aliado à ausência de poluentes em alguns pontos, comprova a aleatoriedade na dispersão dos poluentes encontrados.

Há que ressaltar que devido à complexidade do procedimento de extração e análise, as amostras não foram feitas em triplicatas, pois demandariam muito tempo ou um menor número de pontos de análise.

Os demais compostos analisados neste trabalho não foram detectados nas amostras de RPS e Foz, e, portanto, o resultado quantitativo geral destas amostras se apresenta da seguinte forma (tabela 16):

Tabela 16: Resultado quantitativo geral das amostras de RPS e Foz.

Ponto	Concentração do ponto (mg.kg ⁻¹)					Caracterização			
	PCB	Endo	PM	\sum (DDT+DDD+DDE)	Drins	%C	%N	C/N	%Argila+Silte
F06	-	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,91	0,04	22,8	0,4
F09	74,55	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,62	0,06	10,3	0,8
F13	87,35	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,38	<0,03	-	0,0
F16	151,12	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	ND	ND	-	0,5
F21	46,46	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,70	<0,03	-	0,0
F23	-	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,73	<0,03	-	12,0
F24	-	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,21	<0,03	-	0,5
F25	37,57	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,45	<0,03	-	0,0
F27	18,34	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,12	<0,03	-	0,0
F29	17,17	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3,52	<0,03	-	0,0
F30	7,26	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,36	<0,03	-	0,8
F32	148,41	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,22	<0,03	-	7,1
C01	0,91	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	6,22	0,28	22,2	89,7
C02	-	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,58	0,08	7,2	30,4
C03	-	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,51	0,07	7,3	30,3
C04	-	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,89	0,21	9,0	86,5

<LQ = menor que o limite de quantificação do método; ND = Não determinado.

Em observação à tabela geral, nas amostras do RPS podemos notar que a amostra que apresentou algum dos poluentes estudados (amostra C01) é a amostra que possui maior teor de carbono, alta razão C/N e maior teor de argila. Estes fatores contribuíram para a formação de uma amostra com capacidade de adsorção elevada se comparados as outras amostras do RPS que possuíram teor de carbono e razão C/N mais baixos.

Para as amostras da Foz, a argila não foi um fator decisivo na presença dos compostos quantificados, exceto para a amostra F32. Os teores de argila encontrados se mostraram bem pequenos, se comparados aos obtidos nas amostras do RPS. Este fato pode ser justificado pelo modo de coleta das amostras do RPS; estas amostras foram coletadas mais próximas às margens do RPS, sendo assim mais propensas às frações mais finas (conseqüentemente maior teor de argila, mesmo que não seja predominante); já as amostras da foz foram coletadas

nas áreas de turbulência da água, o que faz com que frações mais finas sejam dificilmente encontradas, já que a movimentação é maior e mais intensa.

5.2.2.2 Amostras de água

Para as análises de endosulfan realizadas nas amostras de água coletadas durante e depois do acidente ambiental ocorrido no RPS, temos os seguintes resultados, expressos na tabela 17.

Tabela 17: Resultado quantitativo das amostras de água durante e depois do acidente no RPS.

Amostra	Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
1ª coleta (durante acidente)	0,1499
2ª coleta (após acidente)	0,0003

De acordo com o *Joint Meeting on Pesticide Residue* (JMPPR), a ingestão diária aceitável (IDA) de endosulfan para os seres humanos foi estabelecida, em 1989, como sendo a concentração de $6 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de peso corporal (Deema *et al.*, 1966; Dorough e Gibson, 1972; Lehr, 1992; Stumpf e Abhaver, 1986; FAO/WHO, 1992).

Já, de acordo com a Portaria nº 518 do Ministério da Saúde, para águas de abastecimento público o limite permitido é de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$, aproximadamente 133 vezes maior do que a apresentada nas amostras de água da primeira coleta (Brasil, 2004; SEA, 2008); porém, de acordo com o CONAMA 357, que estabelece os limites para águas superficiais, a concentração permitida é de apenas $0,056 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Fracácio *et al.*, 2008; CONAMA, 2005). A concentração apresentada pela amostra da primeira coleta justifica a mortandade de peixes na ocasião do acidente (Figura 28).

Normalmente, as concessionárias de água não fazem coleta de águas que estejam fora dos padrões CONAMA, considerando que a água está fora dos limites para captação. Por outro lado, pode-se perceber que alguns limites do CONAMA possuem valores maiores do que os permitidos para potabilidade, que é o caso do endosulfan. Isto acontece porque muitas vezes um composto possui toxicidade maior para os organismos aquáticos do que para os seres humanos.

A NOAA também estabelece padrões de qualidade para amostras de água doce, e no caso do endosulfan as concentrações admissíveis são $0,11 \mu\text{g.L}^{-1}$ para CMC (*Criteria Maximun Concentration*) e $0,028 \mu\text{g.L}^{-1}$ para CCC (*Criteria Continuous Concentration*). O CMC é um critério para proteção de efeitos agudos, enquanto que o CCC é um critério de proteção de efeitos crônicos. E em ambos os critérios, a concentração apresentada pela amostra da primeira coleta (durante o acidente) se apresentou em concentração maior; porém, na segunda coleta (depois do acidente) a amostra se mostrou dentro dos limites estabelecidos.

Esta elevada concentração justifica a ação das concessionárias de água das regiões pelas quais o RPS percorreu com o poluente terem fechado o sistema de captação enquanto o poluente estava presente na localidade; e também justifica a imensa mortandade de peixes ocorrida, como pode ser visto nas figuras 28A, 28B e 28C.



Figura 28: Registro da mortandade da biota do RPS após acidente ambiental (Jornal O Globo).

Os resultados obtidos para o endosulfan na segunda coleta já mostram um valor bem mais baixo e já aceitável pelo MS para que a captação realizada pelas concessionárias retornasse ao trabalho, embora algumas delas tenham retornado a captação muito antes de chegar a este nível de concentração. Este baixo valor pode ser atribuído absorção pela fauna e a flora presente no RPS e suas margens, diminuído sua presença na água; além, também, de ser necessário levar em consideração as intensas chuvas ocorridas na época e o fluxo do RPS ter sido elevado devido a essas chuvas.

6. Conclusões

Para as amostras do RPS e de sua Foz analisadas neste trabalho, notou-se a ausência da maioria dos compostos de interesse. Esta ausência pode ser explicada por fatores como a característica arenosa da maioria das amostras, assim como o dinamismo dos ambientes de coleta. Portanto, os compostos que já não são muito utilizados acabam não sendo encontrados em concentrações abaixo dos limites do método utilizado neste trabalho. Porém, a presença de PCBs se deve ao fato do acidente ocorrido que pode ter gerado um reservatório deste poluente, e destas serem utilizadas pela sociedade como fluidos de refrigerador e plastificantes. Algumas características físico-químicas como granulometria e quantidade de carbono orgânico, além da relação C/N mostraram alguma relação com os compostos orgânicos encontrados apenas para as amostras coletadas no RPS. Nas amostras da Foz apesar de apresentarem concentrações relativamente altas de PCBs não foi possível verificar nenhuma relação com estas características e tampouco com a localização nas isóbatas.

As altas concentrações encontradas nas amostras e o fato destas ultrapassarem os CQS estabelecidos pela NOAA não significa, necessariamente que esteja causando danos ao meio ambiente. Se faz extremamente necessária a criação de critérios de qualidade brasileiros, que levem em consideração as condições ambientais e climáticas, para que se tenham critérios mais próximos a realidade vivenciada neste trabalho. Também é necessário a realização de análises complementares de toxicidade para afirmar que as concentrações encontradas são realmente prejudiciais ao ambiente, tanto do RPS quanto da sua foz.

Para as amostras de água que foram analisadas neste trabalho, o resultado obtido na primeira coleta (realizada durante o acidente ambiental) encontra-se maior do que o permitido pelo CONAMA 357 para água de captação, que é de $0,056 \mu\text{g.L}^{-1}$ e são $0,11 \mu\text{g.L}^{-1}$ para o NOAA, embora o limite de potabilidade seja $20 \mu\text{g.L}^{-1}$. Além disso, os valores encontrados são extremamente tóxicos para ecossistema. As análises da água realizadas após o acidente mostraram uma boa recuperação do corpo aquático (no que diz respeito à diminuição da concentração do poluente na água; esta observação não leva em consideração a capacidade de absorção da biota a este poluente, deixando-o ainda presente no ambiente), se enquadrando

dentro dos critérios estabelecidos para captação, porém ainda altos para os valores estabelecidos pelo NOAA, justificando todos os danos causados para a fauna do RPS no período do acidente.

O endosulfan é um compostos já proibido em diversos países do mundo, e está em processo de proibição no Brasil pela ANVISA, embora esteja sofrendo muitas resistências por parte não apenas nos agricultores, que utilizam diretamente este composto, mas também de outras partes interessadas como diretores do ministério, dirigentes de empresas, sindicatos de fábricas desses agrotóxicos e parlamentares, que iniciaram uma campanha com o objetivo de reavaliar as proibições da Anvisa e suspender o parecer pelo banimento deste ingrediente (Éboli, 2010). Esse conflito entre o agronegócio e os setores de saúde pública e ambiental fará com que o processo de banimento deste compostos seja lento, e que o mesmo ainda cause sérios danos ao ambiente.

Trabalhos futuros podem ser desenvolvidos a partir desta dissertação, uma vez que o monitoramento ambiental deve ser constante para que haja um controle da qualidade (principalmente dos corpos aquáticos, que são as fontes de vida de diversas espécies, inclusive os seres humanos) quanto a poluição por substâncias tóxicas como os agrotóxicos, que ainda serão utilizados por muitos anos dentro da agricultura, como pode ser notado no duelo do agronegócio contra a saúde ambiental.

Referências Bibliográficas

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. (1995) *NBR 6502: Rochas e solos*. Rio de Janeiro.
- Almeida, F.V. (2003) *Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes*. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 114p.
- Almeida, G.R. de; Reyes, F.G.R.; Rath, S. (2001) *Drosophila melanogaster* Meigen: 3. sensibilidade ao carbofuran e biomonitoramento de seus resíduos em repolho. *Quím. Nova*. v.24. n.6. p.768-772.
- ANDEF – Associação Nacional de Defesa Vegetal. (2001) Relatório Anual.
- Anderson, L.M.; van Havere, K.; Budinger, J.M. (1983) Effects of polychlorinated biphenyls on lung and liver tumors initiated in suckling mice by N-nitrosodimethylamine. *J. Natl. Cancer Inst.* V.71, n.1, p.157–163.
- Araújo, M. (1998) Hidrodinâmica de sistemas estuarinos: caracterização experimental, modelagem matemática e simulação numérica. Aplicação ao sistema Jaboatão, Pernambuco. *Relatório Técnico*. APQ 400155/97-4. Recife, CNPq. 89p.
- Araújo, T.M.R. (2006) *Degradação do paration metílico em ambientes aquáticos naturais*. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, UENF, Brasil. 119p.
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2002) *Toxicological profile for DDT, DDE, DDD*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp35.html>>. Acessado em: fevereiro/2010
- Baird, C. (2002) *Química Ambiental*. 2. ed., Porto Alegre: Bookman, 622p.
- Ballschimiter, K.; Schafer, W.; Bucher, H.; Fresen. Z. (1987) *Anal. Chem.* v.326, p.253.
- Ballschimiter, K.; Zell, M.; Fresen. Z. (1980) *Anal. Chem.* V.302, p.20.
- Barber, L.B.; Writer, J.H. (1998) Impact of the 1993 flood on the distribution of organic contaminants in bed sediments of the upper Mississippi River. *Environ. Sci. Technol.* V.32, p.2077–2083.
- Barker, G. (1985) *Prehistoric farming in Europe*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Barra, R.; Colombo, J. C.; Eguren, G.; Gamboa, N.; Jardim, W. F.; Mendoza, G. (2005) Persistent Organic Pollutants in Eastern and Western South American Countries. *Environ. Contam. Toxicol.* V.185, n.1-33.
- Barros, H.M.; Eskinazi-Leça, S.J.; Macedo, S.J.; Lima, T. (2000) *Gerenciamento participativo de estuários e manguezais*. Ed. Universitária da Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE, 252p.
- Bender, B. (1975) *Farming in Prehistory: From hunter-gatherer to food producer*. London: Baker.

- Bernini, E.; Rezende, C.E. (2004) Estrutura da vegetação em florestas de mangue no estuário do rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. *Acta. Bot. Bras.* Vol.18, n.3, p491-502, São Paulo: jul-set, 2004.
- Bevilacqua, J.E. (1996) *Estudos sobre a caracterização e a estabilidade de amostras de sedimento do rio Tietê, SP*. Tese de doutorado. Instituto de Química. São Paulo.
- Boers, C.M.P; Van Hese, O. (1988) Phosphorous release from the peaty sediments os the Loosdrecht Lakes (The Nederlads). *Water Research*, v.22,n.3, p.355-363.
- Bowler, R.M.; Cone, J.E. (2001) *Segredos em Medicina do Trabalho*. United States: ArtMed.
- Brasil. (1998) Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. Centro Nacional de Epidemiologia. *Guia Brasileiro de Vigilância Epidemiológica*. Brasília. 523p.
- Brasil. (2000) Ministério da Saúde. *Portaria nº1469*, de 29 dez. 2000. Norma de qualidade de água para consumo humano. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, 2 jan. de 2001. Seção 1, p. 19-23.
- Brasil. (2004) Ministério da Saúde. *Portaria nº518*, de 25 dez. 2004. Controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília.
- Brasil. (2003) Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Coordenação-Geral de Agrotóxicos e Afins. Sistema AGROFIT – Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Disponível em: < http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acessado em: 23/02/2010.
- Bressa, G.; Sisti, E.; Cima, F. (1997) PCBs and organochlorinated pesticides in eel (*Anguilla anguilla* L.) from the Po Delta. *Mar. Chem.* V.58, p.261-266.
- Brito, R.N.R. de; Asp, N.E.; Beasley, C.R.; Santos, H.S.S. dos. (2009) Características Sedimentares Fluviais Associadas ao Grau de Preservação da Mata Ciliar - Rio Urumajó, Nordeste Paraense. *Acta Amazonica*. V.39, n.1, p.173-180.
- Bro-Rasmussen, F. (1996) Contamination by persistent chemical in food chain and human health. *The Science of total environment*. V.188, p.S45-60.
- Buchman, M.F. (2008) NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34p.
- Caldas, E.D.; Souza, L.C.K.R. de. (2000) Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. *Rev. Saúde Pública*, São Paulo, oct. 2000, vol.34, no.5, p.529-537.
- Canadian Council of Ministers of the Environment. (1999) *Canadian Environmental Quality Guidelines*. Environment Canada: Quebec.
- Cardeal, Z.L.; Silva, F.C.; Gabriel, G.M. (2000) Análise de pesticidas organofosforados em solos usando extração com fluido supercrítico e CG-DNF. In Livro de Resumos, 23ª reunião da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2000, 3:QA-09, São Paulo: SBQ. Disponível em: <http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/0741-2/index.html>. Acessado em: 28/03/2008.
- Carneiro, M.E.R. (1998) *Origem, transporte e destino da matéria orgânica no estuário do Rio Paraíba do Sul*. Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, 210p.

- Carson, R. (1962) *Silent Spring*. Boston: Houghton Mifflin Co. 368p.
- Cavalheiros, D.F. (1993) *Ecotoxicologia de compostos organoclorados persistentes em um ecossistema eutrófico Represa de Barra Bonita (Médio Tietê - SP)*. São Carlos, 1993. p.198. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, USP.
- CCME. (1999) Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables. In: *Canadian environmental quality guidelines*. Canadian Council of Ministers for the Environment, Winnipeg.
- Chain, A. (1999) *O Passado e o Presente da Tecnologia de Aplicação de Agrotóxicos*. Disponível em: <http://www.radiobras.gov.br/ct/artigos/1999/artigo_011099.htm>. Acessado em: 04/2008.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. (2005) *Resolução CONAMA 357*, 17 de março de 2005.
- Connell, D.W.; Miller, G.J.; Mortimer, M.R.; Shaw, G.R.; Anderson, S.M. (1999) *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 29: 47. Apud D'Amato, C.; Torres, J.P.M.; Malm, O. (2002). DDT-(Dicloro Difenil-Tricloroetano): Toxicidade e Contaminação Ambiental – Uma revisão. *Quím. Nova*, 25 (6^ª): 995-1002.
- Costa, G. (1994) *Caracterização histórica, geomorfológica e hidráulica do estuário do Rio Paraíba do Sul*. Dissertação de mestrado, COPPE, UFRJ, 97 p.
- Costa, G; Neves, C.F. (1993) O estuário do Rio Paraíba do Sul. X Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. Associação Brasileira de Recursos Hídricos – ABRH, Gramado, RS. *Anais*. V.2 p.31-40.
- Costabeber, I.; dos Santos, J.J.S.; Emanuelli, T. (2002) Efeito da ingestão diária de leite nas concentrações de compostos organoclorados no tecido adiposo. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, América do Sul, v.12, p. 87-98, jan./dez. 2002.
- Couto, J.L.V. (2004) *Riscos de acidentes na zona rural*. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro). Disponível em: <<http://www.ufrj.br/institutos/it/de/acidentes/acidente.php>>. Acessado em jan/2010)
- CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. (2007) Serviço geológico do Brasil. Relatório anual de 2007.
- Cruz, C.; Machado-Neto, J. G.; Menezes, M.L. (2004) Toxicidade aguda do inseticida parathion metílico e do biopesticida azadiractina de folhas de neem (*Azadirachta indica*) para alevino e juvenil de pacu (*Piractus mesopotamicus*). *Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Amb.* Curitiba, v.14, p.93-102.
- Currado, G. M.; Harrad, S. (1998) A comparison of polychlorinated biphenyl concentrations in indoor and outdoor air and the potential significance of inhalation as a human exposure pathway. *Environ. Sci. Technol.*, v.32, p.3043–3047.
- D'Amato, C.; Torres, J.P.M.; Malm, O. (2002) DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane): toxicity and environmental contamination - a review. *Quím. Nova*, vol.25, n.6a, p.995-1002.
- Deak, A. (2009) Crônica de uma catástrofe ambiental. *Revista Fórum: um outro mundo em debate*. n.72. Disponível em: <http://www.revistaforum.com.br/sitefinal/EdicaoNoticialIntegra.asp?id_artigo=6623>. Acessado em: fevereiro/2010.

- Deema, P.; Thompson, E.; Ware, G.W. (1966) Metabolism, storage and excretion of ¹⁴C-Endosulfan in mouse. *Journal of the Economic Entomology*. v.59. p.546-550.
- DeLorenzo, M.E.; Taylor, L.A.; Lund, S.A.; Pennington, P.L.; Strozier, E.D.; Fulton, M.H. (2002) Toxicity and bioconcentration potential of the agricultural pesticide endosulfan in phytoplankton and zooplankton. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* V.42, p173-181.
- Di Toro, D.M.; Zarba, C.S.; Hansen, D.J.; Berry, W.J.; Swartz, R.C.; Cowan, C.E.; Pavlou, S.P.; Allen, H.E.; Thomas, N.A.; Paquin, P.R. (1991) Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environmental Toxicology Chemistry*. V.10, p.1541-1583.
- D'Itri, F.M.; Kamrin, M.A. (1983) *PCBs: Human and Environmental Hazards*. United States: Butterworth Publishers. 443p.
- Éboli, E. (2010) Ruralistas tentam liberar venda de agrotóxicos. *Jornal O Globo*. Publicado em 31/01/2010.
- Ecobichón, D.J. (2001) Pesticide Use in Developing Countries. *Toxicology*, 160:27-33.
- Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2003) *Sistemas de produção*. N3. Jan/03. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/AlgodaoIrrigado/solos.htm>>. Acessado em: jan/09.
- EPA – Environmental Protection Agency. (2007) Disponível em: <<http://www.epa.gov/oppfead1/international/piclist.htm>>. Last updated on Monday, October 29th, 2007. Acessado em: 04/2008.
- EPA – Environmental Protection Agency. (2008) *Analytical Methods*. Disponível em: <www.epa.gov>. Acessado em: 07/2008.
- Esteves, F.A.; Camargo, A.F.M. (1982) Caracterização de sedimentos de 17 reservatórios do estado de São Paulo com base no teor de feopigmentos, carbono orgânico e nitrogênio orgânico. *Ciência e Cultura*, v.34, n.5, p.669-674.
- FAO/WHO – Food and Agriculture Organization/World Health Organization. (1992) International program on chemical safety. In: *Joint meeting on pesticide residues* (JMPPR), Genebra, 1991. Genebra: WHO, 1992. 35 p.
- FEEMA – Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. (2010) INEA – Instituto Estadual do Ambiente. *Rio Paraíba do Sul*. Disponível: <<http://www.feema.rj.gov.br/bacia-rio-paraiba-sul.asp?cat=75>>. Acessado em: fevereiro/2010.
- Fontes, L.R.; Berti Filho, E. (1998) *Cupins: o desafio do conhecimento*. Piracicaba/SP: Fundação de Estudos Agrários Luiz de Queiroz-FEALQ. 512p.
- Fracácio, R.; Campagna, A.F.; Rodrigues, B.K.; Verani, N.F.; Espíndola, E.L.G. (2008) Avaliação da Toxicidade do Endosulfan Sulfato sobre Juvenis de *Danio Rerio* (Cypriniformes, Cyprinidae). *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.* v3, n1, p.15-21.
- Frank, R.; Rasper, J.; Smout, M. S.; Braun, H. E. (1988) Organochlorine residues in adipose tissues, blood and milk from Ontario residents, 1976-1985. *C. J. Public Health*. V.79: p.150-158.

- Galli, A.; de Souza, D.; Garbellini, G.S.; Coutinho, C.F.B.; Mazo, L.H.; Avaca, L.A.; Machado, S.A.S. (2006) Electroanalytical techniques for the determination of pesticides in foods. *Química Nova*, vol.29, n. 1, ISSN 0100-4042.
- Galvêas, E.C. (2005) *A Revolução Industrial e suas conseqüências*. Disponível em: <www.administradores.com.br/artigos/a_revolucao_industrial_e_suas_consequencias/11570/>. Acessado em: 06/2008.
- Gilman, A.G.; et all. (1990) *As bases farmacológicas da terapêutica*. 8.ed. Rio de Janeiro: Guanabara/Koogan. p.7-29.
- Goto, M.; Higuchi, K. (1969) The symptomatology of Yusho (chlorobiphenyls poisoning) in dermatology. *Fukuoka Acta Med*, v.60, n.6, p.409-31.
- Griffith, J.J.; Rezende, J.L. (1980) Alternativas econômicas para o controle da poluição hídrica causada pelas destilarias de álcool. In: I Congresso Brasileiro de Defesa do Meio Ambiente. Rio de Janeiro. *Anais*: Rio de Janeiro: Universidade federal do Rio de Janeiro, 2: 505-521.
- Gruben, A; Lopes, P; Formiga-Johnsson, R. (2005) Projeto Marca D'água. *Relatórios Preliminares 2005: A Bacia do Rio Paraíba do Sul, São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais - 2005*. Brasília: Finatec - Núcleo de Pesquisa em Políticas Públicas.
- Guimarães, A.P. (1982) *A Crise Agrária*. Rio de Janeiro: Paz e Terra.
- Haner, T.; Bidleman, T.F. (1998) *Environ. Sci. Technol.*, v.32, p.1494.
- Hansel, F.A.; Madureira, L.A.S. (2000) Otimização e aplicação de um método cromatográfico para análise de hidrocarbonetos (HAs e HPAs) em sedimentos. 23 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. *Resumo*. Disponível em: <<http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/0914-1/index.html>>. Acessado em: fevereiro/2010.
- Hansen, B.G.; Paya-Perez, A.B.; Rahman, M.; Larsen, B. R. (1999) QSARs for K_{OW} and K_{OC} of PCB congeners: a critical examination of data, assumptions and statistical approaches. *Chemosphere*, v.39, n.13, p.2209-28.
- Hassink, J. et al. (1993) Relationship between habitable pore space, soil biota and mineralization rates in grassland soils. *Soil Biology Biochemistry*. v.25, p.47-55.
- Hassink, J.; Whitmore, A.P. (1997) A model of the physical protection of organic matter in soils. *Soil Science Society of America Journal*, v.6, p.131-139.
- Hedges, J.I.; Clark, W.A; Quay, P.D.; Richey, J.E.; Devol, A.; Santos, U. (1986) Composition and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnology and Oceanography*, v.31, n.4, p.717-738.
- Henao, S.; Corey, G. (1986) Plaguicidas Organofosforados y Carbamicos. São Paulo: *Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud – Organización Panamericana de la Salud*, São Paulo, v.7, p.194.
- Hoffman, D. J.; Rattner, B. A.; Burton Jr., G. A.; Cairns Jr., J. (2003) *Handbook of Ecotoxicology*. 2.ed. Lewis Publishers CRC Press LLC: USA, section V, cap. 39.
- Hornsby, A.G.; Wauchope, R.D.; Herner, A.E. (1996) *Pesticide properties in the environment*. New York: Springer-Verlag. 227 p.
- Hortellani, M.A.; Sarkis, J.E.S.; Abessa, D.M.S.; Sousa, E.C.P.M. (2008) Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos - São Vicente. *Quím. Nova*, São Paulo. v31. n1.

- Hutzinger, O.; Safe, S.; Zitko, V. (1974) The chemistry of PCBs. Cleveland: The Chemical Rubber Co.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geociência e Estatística. (2008) 3setor/Corália Maria Sobral Carvalho. *País evolui mais nos indicadores econômicos e sociais do que nos ambientais*. Diagnóstico traz 60 indicadores produzidos ou reunidos pelo IBGE na terceira edição do IDS.
- Ikeda, M.; Kuratsune, M.; Nakamura, Y.; Hirohata, T. (1986) A cohort study on mortality of Yusho patients – a preliminary report. *Fukuoka Acta Med*, v.78, p.297-300.
- Jaffé, R. (1991) Fate of hydrophobic organic pollutants in the aquatic environment: a review. *Environmental Pollution*. V.69, p.237-257.
- Jensen S. (1972) The PCB Story. *Ambio*. V.1, p.123-131.
- Jensen, A.A. (1983) Chemical contaminants in human milk. *Residues Ver*. New York. V.89, p.1-128.
- Jornal da ASEAC. (2001) Paraíba do Sul: um Rio no curso da morte. *Informativo Mensal da Associação dos Empregados de Nível Universitário da CEDAE*. Edição de Maio/Junho de 2001. Disponível em: <http://www.aseac.com.br/jorn34_9.htm> Acessado em: jan/09.
- Jornal O Globo. (2008) RJTV. Desastre Ambiental. *IBAMA ajudará pescadores afetados pelo derramamento tóxico no Rio Paraíba*. Disponível em: <http://oglobo.globo.com/rio/mat/2008/11/27/ibama_ajudara_pescadores_afetados_pel_o_derramamento_toxico_no_rio_paraiba-586576344.asp>. Acessado em: Nov/2008.
- Kaiser, K.L.E.K.; Oliver, B.G.; Charton, M.N.; Nicol, K.D.; Comba, M.E. (1990) *Sci. Total Environ*. V.197, p.495.
- Ketchum, B.H. (Ed.). (1983) *Estuaries and enclosed seas*. Amsterdam: Elsevier. 500p. (Ecosystems of the World, 26).
- Koller, L.D.; Thigpen, J.E. (1973) Reduction of antibody to pseudorabies virus in polychlorinated biphenyl exposed rabbits. *Am J Vet Res*, v.34, p.1605-06.
- Kotronarou, A.; Mills, G.; Hoffmann, M.R. (1992) Decomposition of Parathion in Aqueous Solution by Ultrasonic Irradiation. *Environ. Sci. Technol.*, 26(7):1460-1462.
- Krüger, G.C.T.; Carvalho, C.E.V.; Ferreira, A.G.; Gonçalves, G.M.; Truccolo, E.C.; Schettini, C.A.F. (2003) *Dinâmica de carbono orgânico dissolvido no estuário do Rio Paraíba do Sul, RJ., sob diferentes condições de maré e descarga fluvial*. Atlântica, Rio Grande, vol.25, n.1: p27-33.
- Krüger, G.C.T.; Carvalho, C.E.V.; Ferreira, A.G.; Gonçalves, G.M.; Truccolo, E.C.; Schettini, C.A.F. (2003) Dinâmica de carbono orgânico dissolvido no estuário do rio Paraíba do Sul, R.J., sob diferentes condições de maré e descarga fluvial. *Atlântica, Rio Grande*, v.25, n.1, p.27-33.
- Kusuda, M. (1971) A study on the sexual functions of women suffering from rice-bran oil poisoning. *Sanka to Fujinka*, v.38, p.1063-72.
- Lang, V. (1992) Polychlorinated biphenyls in the environment. *J Chromatography A*, v.595, n.1-2, p.1-43.
- Larini, L. (1999) *Toxicologia dos Praguicidas*. Editora Manole Ltda, São Paulo - SP. 230 p.
- Lehr, W. (1992) *Statement concerning soil metabolism and mobility of Endosulfan (Hoe 002671)*. Frankfurt: Hoechst, 1992. p.1-8.

- Lintelmann, J.; Katayama, A.; Kurihara, N.; Shore, L.; Wenzel, A. (2003). Endocrine disruptors in the environment (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* V.75. p.631-681.
- Leite, F. (1998) *Validação em análise química*. 3ed. Campinas/SP: Átomo.
- Letcher, R.J.; Norstrom, R.J.; Muir, D.C.G. (1998) Biotransformation versus bioaccumulation: Sources of methyl sulfone PCB and 4,4'-DDE metabolites in the polar bear food chain. *Environ. Sci. Technol.* V.32, p.1656-1661.
- Levigard, Y.E. (2001) *A interpretação dos profissionais de saúde acerca das queixas de nervoso no meio rural – Uma aproximação ao problema das intoxicações por agrotóxicos*. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública). 91p. Escola Nacional de Saúde Pública. Fundação Oswaldo Cruz. RJ.
- Lima, F.J.C.; Marques, P.R.B.O.; Nunes, G.S.; Tanaka, S.M.C.N. (2001) Inseticida organofosforado metamidofós: aspectos toxicológicos e analíticos. *Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, Curitiba, v.11, jan./dez. 2001. p.17-34.
- Lutzenberger, J. (2002) *O absurdo da agricultura moderna*. Disponível em: <<http://www.rebraf.org.br/media/absurdo%20da%20agricultura.pdf>>. Acessado em: 06/2008.
- Macdonald, R.W.; Barrie, L.A.; Bidleman, T.F.; Diamond, M.L.; Gregor, D.J.; Semkin, R.G.; Strachan, W.M.J.; Li, Y.F.; Wania, F.; Alae, M. (2000) Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *The Science of The Total Environment*. V.254, p.93-234.
- Mansour, M.; Feicht, E.A; Behechti, A.; Scheunert, I. (1997) Experimental Approaches to Studying the Photostability of Selected Pesticides in Water and Soil. *Chemosphere*, 35: 39-50.
- Meadows, J.C.; Echols, K.R.; Hucins, J.N.; Borsuk, F.A.; Carline, R.F.; Tillitt, D.E. (1998) Estimation of uptake rate constants for PCB congeners accumulated by semipermeable membrane devices and brown trout (*Salmo trutta*). *Environ. Sci. Technol.*, v.32, p.1847-1852.
- Melnikov, N.N. (1971) *Chemistry of pesticides*. Springer-Verlag. New York.
- Mendes Filho, J.M.de A. (1979) Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. *Técnicas de combate às formigas*. Circular Técnica n.75. novembro. 11p.
- Meyers, P. (1994) A.preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, v114, .289-302.
- Meyers, P.; Ishiwatary R. (1993) Lacustrine organic geochemistry - an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*. V.20, n.7, p.867-900.
- Meyers, P.A. (2003) Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry*, v.34, p.261-289.
- Miranda, K. dos A. de; Dores, E.F.G. de C.; Calheiros, D. F. (2007) Resíduos de pesticidas em sedimento de fundo de rio: Validação do método analítico e análise de amostras de sedimento de rios formadores do Pantanal Mato-grossense. *Anais...* Simpósio da Associação Brasileira de Recursos Hídricos do Centro Oeste. Cuiabá/MT.

- Moreira, R.C.A.; Boaventura, G.R. (2003) Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos do lago Paranoá-DF. *Química Nova*, São Paulo, V.26, n.6, p.812-820.
- Mudroch, A.; Macknight, S.D. (1991) *Handbook of techniques for aquatic sediments sampling*. USA: CRC.
- Nass, D.P.; Francisco, R.H.P. (2002) Fim de doze poluentes orgânicos. *Revista Eletrônica de Ciências*. Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. n.05. Março/02. Disponível em: <http://www.cdcc.usp.br/ciencia/artigos/art_05/fimpoluyente.html>. Acessado em: ago/09.
- Niimi A.J. (1996) Evaluation of PCBs and PCDD/Fs retention by aquatic organisms. *Sc Total Environ*, v.192, n.2, p.123-50.
- Nixon, SW. (1981) Remineralization and Nutrient Cycling in Coastal Marine Ecosystems. In: Neilson, B.J.; Le Croin. *Estuaries and Nutrients*. New York: Human Press, p.111-138.
- OMS – Organização Mundial da Saúde (Organisation Mondiale de La Santé). (1982) Critères d'Hygiene de l'Environment: DDT et ses dérivés. Grande Bretagne. V.9.
- OSHA – Occupational Safety and Health Administration. (2002) *Needlestick Prevention*. U.S. Department of Labor. Disponível em: <http://osha-slc.gov/sltc/needlestick/index.html>. Acesso em: 27/01/2010.
- Paraíba, L.C.; Cerdeira, A.L.; Silva, E.F.; Martins, J.S.; Coutinho, H.L.C. (2003) Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in the Brazilian Cerrado. *Chemosphere*, v.53, p.1087-1095.
- Penteado, J.C.P.; Vaz, J.M. (2001) O legado das bifenilas policloradas (PCB). *Química Nova*. São Paulo: v.24, n.3, mai/jun.
- Peres, F. (1999) *É veneno ou remédio? Os desafios da comunidade rural sobre agrotóxicos*. 178p. Tese (Mestrado em Ciências, área de Saúde Pública). Escola Nacional de Saúde Pública.
- Peterson, S.M.; Batley, G.E. (1993) The fate of endosulfan in aquatic ecosystems. *Env. Pollut.* V.82, p.143-152.
- Petta, N.L. de; Ojeda, E.A.B. (1999) *História: uma abordagem integrada*. 1ed. São Paulo: Moderna.
- Portal EcoDebate. (2008) *Contaminação no rio Paraíba do Sul, RJ: Servatis é multada em R\$ 33 milhões*. Disponível em: <<http://www.ecodebate.com.br/2008/11/27/contaminacao-no-rio-paraiba-do-sul-rj-servatis-e-multada-em-r-33-milhoes/>>. Acessado em: Nov/2008.
- Pritchard, D.W. (1967) What is an estuary: physical viewpoint. p. 3–5. In: LAUF, G.H.(ed.). *Estuaries*, A.A.A.S. n. 83, Washington, D.C.
- Pritchard, DW. (1955) Estuarine circulation patterns. *Proc. Amer. Soc.*, 81: 1-11.
- Racke, K.D.; Steele, K.P.; Yoder, R.N.; Dick, W.A.; Avidov, E. (1996) Factors affecting the hydrolytic degradation of chlorpyrifos in soil. *J. of Agric. and Food Chem.*. 44: 1582-1592.

- Rodrigues, J.C.V.; Prates, H.S.; Junior, D.M.; Müller, G.W.; Carvalho, S.A. (1997) Controle químico da lagarta minadora dos citros em borbulheira de laranja-doce. *Laranja*. V.18, n.1, p.85-98.
- Rosa, Y.P.S. (2004) *Aquecimento global: suas origens e perspectivas*. 50f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Ciências Biológicas, Centro Universitário da Fundação de Ensino Octávio Bastos, São João da Boa Vista. Disponível em: <www.feob.br/novo/cursos/cbiologicas/monografias/2004/Yves%20Pereira%20Santa%20Rosa.pdf>. Acessado em 06/2008.
- Santisteban, A.M.G. (1999) *Caracterização do ácido húmico extraído de vermicomposto e estudo de adsorção/dessorção deste e outras matrizes com o herbicida atrazina*. São Carlos, 1999. p. 13. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de São Paulo.
- Santos, V.M.R. dos; Donnici, C.L.; Dacosta, J.B.N.; Caixeiro, J.M.R. (2007) Organophosphorus pentavalent compounds: history, synthetic methods of preparation and application as insecticides and antitumor agents. *Química Nova*, 2007, vol.30, n. 1, ISSN 0100-4042.
- Saraiva, V.K.; Nascimento, M.R.L. do; Palmieri, H.E.L.; Jacomino, V.M.F. (2009) Avaliação da qualidade de sedimentos - estudo de caso: sub-bacia do Ribeirão Espírito Santo, afluente do Rio São Francisco. *Quím. Nova*, v.32, n.8, p.1995-2002.
- Schechter, A.; Kassis, I.; Papke, O. (1998) Partitioning of dioxins, dibenzofurans, and coplanar PCBs in blood, milk, adipose tissue, placenta and cord blood from five American women. *Chemosphere* v.37, p.1817-1823.
- Schmidt, H.; Schultz, G. (1981) Über benzidin (α -di-amidodiphenyl). *Ann. Chem. Liebigs*. V.207, p.320.
- Scott, N. A. et al. (1996) Soil textural control on decomposition and soil organic matter dynamics. *Soil Science Society America Journal*. v.60, p.1102-1109.
- SEA – Secretaria de Estado de Meio Ambiente. (2008) Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. Laudo técnico sobre os impactos na Ictiofauna e no abastecimento público provocado pelo acidente ambiental ocorrido na indústria Servatis S.A. (Versão 22-12-08). Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/downloads/Acidente_Servatis_Laudo_Ictiofauna_2_2_12_08.pdf>. Acessado em: dez/2008
- Seegal, R.F. (1996) Epidemiological and laboratory evidence of PCB-induced neurotoxicology. *Crit Rev Toxicol*, v.26, n.6, p.709-356.
- Shigematsu, N.; Ishimanu, S.; Saito, R.; Ikeda, T.; Matsuba, K.; Sugiyama, K. et al. (1978) Respiratory involvement in polychlorinated biphenyls poisoning. *Environ Res*, v.16, p.92-100.
- Silva, F.C.; Cardeal, Z.L.; Carvalho, C. R. (1999) Determinação de pesticidas organofosforados em água usando microextração em Fase sólida e GCAR-EM. *Quím. Nova*, 22: 197-199.
- Silva, S.C. (1999) Brasil é o quarto maior consumidor de agrotóxicos. *O Estado de São Paulo*, 18.jul.1999, p. A16, Geral Ambiente.
- SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. (2006) *Disque Denúncia*. Disponível em: < <http://www.sindag.com.br/disque.php>>. Acessado em: 23/02/2010.

- Smedes, F.; Bôer, J. (1997) Determination of chlorobiphenyls in sediments-analytical method. *Trends Anal. Chem.*, 16(9), 503-517.
- SIA – Sociedade de Inovação Ambiental Ltda. (2000) Ministério do Meio Ambiente. *Decreto-Lei, n° 277/99 de 23 de julho*. 5p.
- Spadotto, C. A. et al. (2004) Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações. *Documentos*. Jaguariúna (SP): Embrapa Meio ambiente, n.42, 29p.
- Stedile, J.P. (2003) A origem do latifúndio no Brasil. Biotech, set/2003. In: STEDILE, J.P. *Latifúndio: o pecado brasileiro*. Disponível em: <<http://biotech.indymedia.org/or/2003/07/1432.shtml>>. Acessado em: 06/2008.
- Street, J.C.; Sharma, R.P. (1975) Alteration of induced cellular and humoral immune responses by pesticides and chemicals of environmental concern: quantitative studies of immunosuppression by DDT, Aroclor 1254, carbaryl, carbofuran, and methylparathion. *Toxicol Appl Pharmacol*, v.32, p.587-602.
- Stumpf, K.; Abhaver, J. (1986) *An up-to-date review of the environmental chemistry of Endosulfan*. Frankfurt: Hoechst, 1986. 23 p.
- Suassuna, K. (2001) *Contaminação em Paulínia por aldrin, dieldrin, endrin e outros compostos tóxicos produzidos e descartados pela Shell do Brasil S.A.* Campanha de Substâncias e Tecnologias Tóxicas Greenpeace Brasil. São Paulo, 24/abril/2001.
- Theelen, R.M.C.; Liem, A.K.D.; Slob, W; et al. (1993) Intake of 2,3,7,8-chlorine substituted dioxins, furans and planar PCBs from food in The Netherlands: median and distribution. *Chemosphere*. V.27, p.1625-35.
- Tomlin, C.D.S. (2000) *The pesticide manual*. Farnham: British Crop Protection Council.
- Uzawa, H.; Notomi, A.; Nakamuta, S.; Ikeura, Y. (1972) Consecutive three year follow up study of serum triglyceride concentrations of 82 subjects with PCB poisoning. *Fukuoka Acta Med*, v.63, n.10, p.401-4.
- Waxman, M. (1998) *Agrochemical and Pesticide Safety Handbook*. Lewis Publishers.
- WHO – World Health Organization. (1989) *Aldrin and Dieldrin*. Environmental Health Criteria 91, IPCS – International Programme On Chemical Safety.
- WHO – World Health Organization. (2005) *The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification: 2004*.
- Wolfe, N.L.; Mingelgrin, U.; Miller, G.C. (1990) Abiotic Transformations in water, sediments and soil. In: Cheng, H.H. (ed.) *Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling*. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America. p.103-168.
- WRI – World Resources Institute. (1998) *World Resources, 1998/1999*. Oxford University Press.

ANEXOS

Anexo I: Preparo do material para clean up

Preparo da sílica 3,3% desativada (EPA 3630C) – 100/200 mesh. Antes do uso, ativar por ao menos 16 horas a 130°C uma bandeja de vidro rasa coberta com papel alumínio. Desative-a 3,3% com água de reagente em um frasco do vidro de 500 mL. Misture-os completamente e reserve-os por 6 horas. Armazene em um frasco de vidro selado dentro de um dessecador.

Purificação de Florisil (60/100 mesh): pesar 200g de florisil grau pesticida e calcinar em mufla a 475°C durante 4h. Esfriar em dessecador e transferir para erlenmeyer de tampa esmerilhada. Adicionar ao erlenmeyer 10mL de água destilada (equivalente a 5% da massa de florisil). Deixar em repouso por 14h. Levar à estufa a 130°C por 8h.

Ativação/Desativação do florisil: *Desativação*: para clean up de ésteres ftálicos. Coloque 100±10 g de florisil em béquer de 500 mL e aqueça a 140°C por aproximadamente 16 h. Depois de aquecido, transfira para um frasco reagente de 500 mL. Hermeticamente selado a temperatura ambiente. Quando esfriar adicione 3±0,1 mL de água livre de orgânicos. Misture por 10 min e deixe em repouso por 2 h. Feche muito bem o frasco. *Ativação*: para todos os *clean ups*, exceto para ésteres ftalatos. É aconselhável o tratamento de ambos florisil (A e PR) antes do uso para remoção da umidade adsorvida durante estocagem e manuseio. Aqueça o florisil, em recipiente de vidro coberto frouxamente com folha de alumínio em forno a 130°C durante uma noite. Deixe esfriar a temperatura ambiente em dessecador, antes do uso.

Anexo II: Programação empregada no CG-EM

Parâmetro		PM	PCB / DDD, DDT, DDE / Drins	Endosulfan
Temperatura Inicial (°C)		100	100	80
Temperatura Injetor (°C)		250	225	250
Modo de injeção		Split	Split	Split
Gás de arraste		He	He	He
Pressão (kPa)		116	112,2	102,7
Fluxo Total (ml.min ⁻¹)		12,3	12,0	12,0
Velocidade linear (cm.sec ⁻¹)		46,4	17,4	45,1
Fluxo da purga (ml.min ⁻¹)		3,0	3,0	3,0
Razão split		5,0	5,0	5,0
Fluxo coluna (ml.min ⁻¹)		1,55	1,5	1,5
Corte do solvente (min)		3,0	3,0	3,0
Rampa	Temperatura	100°C (1 min) – 12°C/min até 280°C (6 min)	100°C (2 min) – 15°C/min até 160°C (0 min) - 5°C/min até 280°C (30 min)	80°C (5 min) – 5°C/min até 280°C (10 min)
	Pressão	116 kPa (1,5 min) – 5 kPa/min até 194 kPa (5,46 min)	-	-
Temperatura (°C)	Gerador de íons	200	200	200
	Interface	280	300	300
Coluna	RTX-5 (5% difenil/95%dimetil polisiloxano) 30m de comprimento 0,25mm de diâmetro 0,25µm espessura do filme Fabricante: Restek International			

APÊNDICES

Apêndice I: Resultado de análise granulométrica do RPS

Apêndice II: Resultado de análise granulométrica da Foz

Apêndice III: Cromatogramas dos testes de recuperação.

Apêndice IV: Perfil cromatográfico das amostras do RPS

Apêndice V: Perfil cromatográfico das amostras da Foz

Apêndice I: Resultado de análise granulométrica do RPS

descrição		unidades	Core 1	Core 1	Core 1	Core 2	Core 2	Core 2	Core 3	Core 3	Core 3	Core 4	Core 4	Core 4
sed_camada		sedimento camada	0-5	5-10	10-20	0-5	5-10	10-20	0-5	5-10	10-20	0-5	5-10	10-20
cascalho	%cascalho	> 2 mm	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
phi_0	areia muito grossa	2mm - 1mm	%	0,0	0,0	0,0	0,8	1,4	0,5	0,1	0,8	2,6	0,0	0,0
phi_1	areia grossa	1mm - 500µm	%	0,0	0,0	0,0	6,2	12,7	5,3	7,5	11,4	16,2	0,0	0,0
phi_2	areia média	500µm - 250µm	%	0,0	0,0	0,0	37,6	46,5	40,5	36,2	73,4	68,3	0,0	0,3
phi_3	areia fina	250 µm - 125µm	%	2,0	2,2	2,0	18,1	18,0	23,3	16,4	11,6	10,4	3,0	6,4
phi_4	areia muito fina	125µm-63µm	%	8,3	8,6	7,4	6,8	4,2	6,4	9,4	1,0	0,6	10,5	12,7
areia	%areia	2mm - 63µm	%	10,3	10,8	9,4	69,6	82,7	76,0	69,7	98,1	98,0	13,5	19,5
phi_5	silte grosso	63µm - 31µm	%	19,1	18,7	16,8	9,7	5,9	6,6	12,5	0,5	0,1	16,5	22,8
phi_6	silte médio	31µm - 16µm	%	23,7	21,8	20,3	7,3	4,3	4,7	7,7	0,1	0,1	16,8	17,9
phi_7	silte fino	16µm - 8µm	%	19,4	18,6	19,3	5,0	2,5	3,3	4,4	0,6	0,4	16,2	12,9
phi_8	silte muito fino	8µm - 4µm	%	12,0	12,7	15,4	3,5	1,7	2,7	2,5	0,6	1,3	13,1	9,8
silte_argila	%silte	63µm - 4µm	%	74,1	71,8	71,8	25,5	14,4	17,2	27,0	1,8	1,9	62,7	63,4
argila	%argila	< 4µm	%	15,6	17,4	18,8	4,9	2,9	6,8	3,3	0,0	0,1	23,8	17,1
silte_argila	%(silte+argila)	< 63 µm	%	89,7	89,2	90,6	30,4	17,3	24,0	30,3	1,9	2,0	86,5	80,5
diam_med	diâmetro média	média	phi	6,0	6,1	6,2	3,1	2,3	2,9	3,0	1,5	1,4	6,2	5,7
phi_med	phi - média	Mediana	phi	5,9	5,9	6,2	2,3	1,8	2,2	2,4	1,5	1,5	6,2	5,4
phi_DP	desvio padrão	desvio padrão	phi	1,7	1,8	1,7	2,2	1,8	2,1	2,0	0,6	0,7	1,9	2,0
phi_assim	assimetria	assimetria	phi	0,10	0,08	0,00	0,54	0,54	0,60	0,46	0,03	-0,06	-0,02	0,15
phi_curt	Curtose	Curtose	phi	0,9	0,8	0,8	1,0	1,7	1,3	0,9	1,5	1,5	0,7	0,8
classe_went	Classif. Wentworth			SF	SF	SF	AMF	AF	AF	AF	AF	AM	AM	SF
classe_sel	Grau de Seleção			PS	PS	PS	MPS	PS	MPS	MPS	MPS	MS	MS	PS
classe_curt	Classif. de Curtose			Platicúrtica	Platicúrtica	Platicúrtica	Mesocúrtica	Muito leptocúrtica	Leptocúrtica	Mesocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Platicúrtica	Platicúrtica

Para classificação granulométrica: SF = silte fino; AMF = areia muito fina; AF = areia fina; AM= areia média; SM=silte médio.

Para grau de seleção: OS=pobrememente selecionado; MPS=muito pobrememente selecionado; MS=moderadamente selecionado

Apêndice II: Resultado de análise granulométrica da Foz

Amostra		HAB13FOZ06Sd01Gra0_2	HAB13FOZ06Sd02Gra0_2	HAB13FOZ06Sd03Gra0_2	HAB13FOZ09Sd1Gra0_2
Peneiramento -	Mm	Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)
<i>Matação</i>	>265	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Bloco</i>	256 - 64	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Seixo 1</i>	64-16	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Seixo 2</i>	16-8	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Seixo 3</i>	8-4	0,0	0,0	0,0	0,0
Seixo	64 - 4	0,0	0,0	0,0	0,0
GRÂNULO	4 - 2	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Areia muito grossa</i>	2 - 1	0,6	3,0	3,1	5,8
<i>Areia grossa</i>	1 - 0,500	10,3	27,9	11,4	75,2
<i>Areia média</i>	0,500 - 0,250	73,8	59,9	69,9	17,5
<i>Areia fina</i>	0,250 - 0,125	14,2	8,8	14,9	1,4
<i>Areia muito fina</i>	0,125 - 0,062	0,1	0,3	0,6	0,0
AREIA	0,062 - 2,000	99,1	99,8	100,0	99,9
SILTE / ARGILA	0,062 - <0,00049	0,9	0,2	0,0	0,0
laser - Classificação	Mm	Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)
<i>Silte Grosso</i>	0,062 - 0,031	0,2	0,0	0,0	0,0
<i>Silte médio</i>	0,031 - 0,016	0,5	0,0	0,0	0,0
<i>Silte fino</i>	0,016 - 0,008	0,1	0,0	0,0	0,0
<i>Silte muito fino</i>	0,008 - 0,004	0,1	0,1	0,0	0,0
SILTE	0,062 - 0,004	0,9	0,2	0,0	0,0
<i>Argila grossa</i>	0,004 - 0,00195				
<i>Argila média</i>	0,00195 - 0,00098				
<i>Argila fina</i>	0,00098 - 0,00049				
<i>Argila muito fina</i>	<0,00049				
ARGILA	0,004 - <0,00049	0,0	0,0	0,0	0,0
Parâmetros		(phi)	(phi)	(phi)	(phi)
<i>diâmetro média</i>		1,5	1,2	1,5	0,6
<i>phi - média</i>		1,5	1,3	1,5	0,6
<i>desvio padrão</i>		0,6	0,7	0,6	0,6
<i>assimetria</i>		0,0	-0,1	0,0	0,2
<i>Curtose</i>		1,4	1,0	1,5	1,2
Classificação Amostra					
<i>Classif. Wentworth</i>		Areia média	Areia média	Areia média	Areia grossa
<i>Grau de Seleção</i>		Moderadamente selecionado	Moderadamente selecionado	Moderadamente selecionado	Moderadamente selecionado
<i>Classif. de Curtose</i>		Leptocúrtica	Mesocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica

HAB13FOZ09S d2Gra0_2	HAB13FOZ09Sd3 Gra0_2	HAB13FOZ13Sd0 1Gra0_2	HAB13FOZ13Sd0 2Gra0_2	HAB13FOZ13Sd03G ra0_2	HAB13FOZ16Sd01G ra0_2
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15,7
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,4
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	31,5
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,4
26,7	7,5	8,6	2,6	8,4	4,2
44,7	65,1	29,8	47,0	45,8	18,5
23,6	24,7	52,5	43,8	37,6	22,5
2,7	2,6	8,8	6,5	7,9	5,4
0,0	0,0	0,2	0,1	0,2	0,3
97,6	99,9	99,9	100,0	99,9	50,9
2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7
2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
(phi)	(phi)	(phi)	(phi)	(phi)	(phi)
0,6	0,7	1,1	1,0	1,0	-0,9
0,5	0,7	1,2	1,0	0,9	-0,5
0,9	0,7	0,8	0,7	0,8	1,9
0,0	0,2	-0,2	0,1	0,1	0,2
0,9	1,1	1,0	0,8	1,0	0,4
Areia grossa Moderadamente e selecionado Mesocúrtica	Areia grossa Moderadamente selecionado Mesocúrtica	Areia média Moderadamente selecionado Mesocúrtica	Areia média Moderadamente selecionado Platicúrtica	Areia grossa Moderadamente selecionado Mesocúrtica	Areia muito grossa Pobremente selecionado Muito platicúrtica

HAB13FOZ16Sd0 2Gra0_2	HAB13FOZ16Sd03G ra0_2	HAB13FOZ21Sd0 1Gra0_2	HAB13FOZ21Sd02G ra0_2	HAB13FOZ21Sd03G ra0_2	HAB13FOZ23Sd01G ra0_2
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0
8,4	6,9	0,0	0,0	0,0	0,0
8,4	10,6	0,0	0,0	0,0	0,0
12,4	9,3	7,4	7,8	7,6	8,4
3,1	12,9	26,0	8,0	20,1	0,3
21,6	54,7	55,5	67,8	50,0	21,8
44,0	11,6	10,1	15,0	19,6	62,4
9,3	0,9	0,8	1,3	2,7	6,8
0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3
78,5	80,1	92,5	92,1	92,3	91,5
0,6	0,0	0,0	0,0		0,1
Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
(phi)	(phi)	(phi)	(phi)	(phi)	(phi)
0,5	-0,1	0,2	0,5	0,4	1,2
1,1	0,3	0,3	0,5	0,4	1,3
1,6	1,3	0,8	0,7	1,0	0,9
-0,5	-0,4	-0,2	-0,1	-0,1	-0,4
1,3	1,3	1,1	1,7	1,2	1,6
Areia grossa	Areia muito grossa	Areia grossa	Areia grossa	Areia grossa	Areia média
Pobremente selecionado	Pobremente selecionado	Moderadamente selecionado	Moderadamente selecionado	Moderadamente selecionado	Moderadamente selecionado
Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Muito leptocúrtica	Leptocúrtica	Muito leptocúrtica

HAB13FOZ23Sd0 2Gra0_2	HAB13FOZ23Sd0 3Gra0_2	HAB13FOZ24Sd0 1Gra0_2	HAB13FOZ24Sd02G ra0_2	HAB13FOZ24Sd0 3Gra0_2	HAB13FOZ25Sd01G ra0_2
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,1	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0
14,2	10,9	0,0	0,0	0,0	0,0
20,2	11,3	0,0	0,0	0,0	0,0
36,5	23,3	0,0	0,0	0,0	0,0
11,7	7,4	0,0	0,0	0,0	0,0
1,1	1,7	21,9	7,6	5,9	14,8
9,0	12,7	46,0	66,4	63,1	64,0
22,6	28,4	29,5	24,0	27,0	18,7
7,8	10,9	2,5	1,9	2,5	2,5
3,7	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0
44,1	60,0	99,9	99,9	98,4	99,9
7,8	9,3	0,0	0,0	1,5	0,0
Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)
2,4	3,5	0,0	0,0	0,0	0,0
1,5	2,0	0,0	0,0	0,1	0,0
0,9	3,5	0,0	0,0	1,1	0,0
2,8	0,4	0,0	0,0	0,2	0,0
7,5	9,3	0,0	0,0	1,5	0,0
0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
(phi)	(phi)	(phi)	(phi)	(phi)	(phi)
-0,2	0,5	0,6	0,7	0,8	0,6
0,1	1,2	0,6	0,6	0,7	0,6
2,7	2,8	0,9	0,7	0,7	0,7
0,0	-0,2	0,0	0,2	0,2	0,1
0,9	1,0	0,9	1,2	0,9	1,3
Areia muito grossa	Areia grossa	Areia grossa	Areia grossa	Areia grossa	Areia grossa
Muito pobremente selecionado	Muito pobremente selecionado	Moderadamente selecionado	Moderadamente selecionado	Moderadamente selecionado	Moderadamente selecionado
Platicúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Leptocúrtica	Mesocúrtica	Leptocúrtica

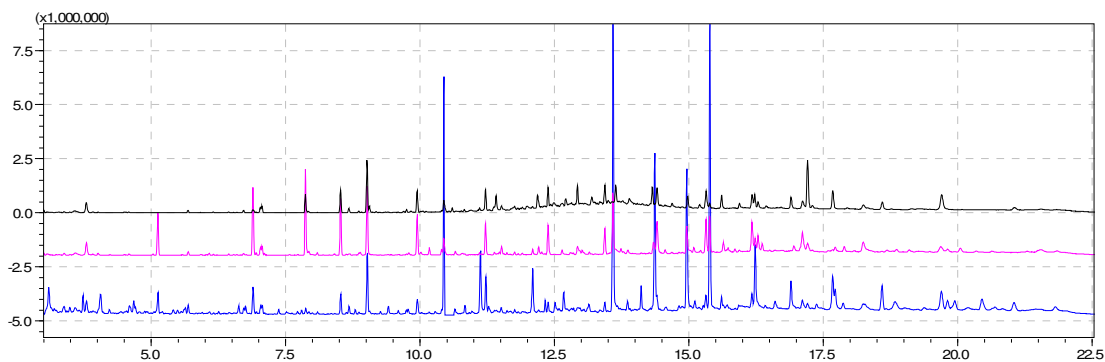
HAB13FOZ25Sd0 2Gra0_2	HAB13FOZ25Sd0 3Gra0_2	HAB13FOZ27Sd01G ra0_2	HAB13FOZ27S02 dGra0_2	HAB13FOZ27Sd0 3Gra0_2	HAB13FOZ29Sd01G ra0_2
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,2
6,8	4,1	8,3	9,0	8,1	5,0
52,8	60,2	47,8	52,0	33,3	50,5
33,1	30,7	37,6	32,9	49,5	34,7
7,2	5,0	6,1	6,0	8,8	4,3
0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,0
99,9	100,0	100,0	99,9	99,9	94,6
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
(phi)	(phi)	(phi)	(phi)	(phi)	(phi)
0,9	0,9	0,9	0,9	1,1	0,9
0,8	0,8	0,9	0,8	1,2	0,8
0,8	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8
0,2	0,2	0,1	0,1	-0,1	0,0
0,9	0,8	0,9	1,0	1,0	1,1
Areia grossa	Areia grossa	Areia grossa	Areia grossa	Areia média	Areia grossa
Moderadamente selecionado	Moderadamente selecionado	Moderadamente selecionado	Moderadamente selecionado	Moderadamente selecionado	Moderadamente selecionado
Mesocúrtica	Platicúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Leptocúrtica

HAB13FOZ29Sd0 2Gra0_2	HAB13FOZ29Sd0 3Gra0_2	HAB13FOZ30Sd0 1Gra0_2	HAB13FOZ30Sd02G ra0_2	HAB13FOZ30Sd03G ra0_2	HAB13FOZ32Sd01G ra0_2
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
9,0	14,1	0,0	0,0	0,0	0,0
51,2	23,9	7,0	7,6	34,0	4,0
25,0	37,8	61,5	59,2	39,8	19,5
13,2	21,4	26,4	29,3	22,4	61,0
1,4	2,9	3,5	3,8	2,8	13,7
0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1
91,0	85,9	98,3	99,9	99,0	99,4
0,0	0,0	1,5	0,0	0,8	0,6
Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)	Percentual (%)
0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
0,0	0,0	0,1	0,0	0,6	0,0
0,0	0,0	1,2	0,0	0,1	0,1
0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,5
0,0	0,0	1,5	0,0	0,8	0,6
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
(phi)	(phi)	(phi)	(phi)	(phi)	(phi)
0,0	0,3	0,8	0,8	0,4	1,3
-0,2	0,3	0,7	0,7	0,4	1,4
0,9	1,1	0,7	0,7	0,9	0,8
0,2	-0,1	0,2	0,1	0,1	-0,1
1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	1,4
Areia muito grossa	Areia grossa	Areia grossa	Areia grossa	Areia grossa	Areia média
Moderadamente selecionado	Pobremente selecionado	Moderadamente selecionado	Moderadamente selecionado	Moderadamente selecionado	Moderadamente selecionado
Mesocúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Platicúrtica	Leptocúrtica

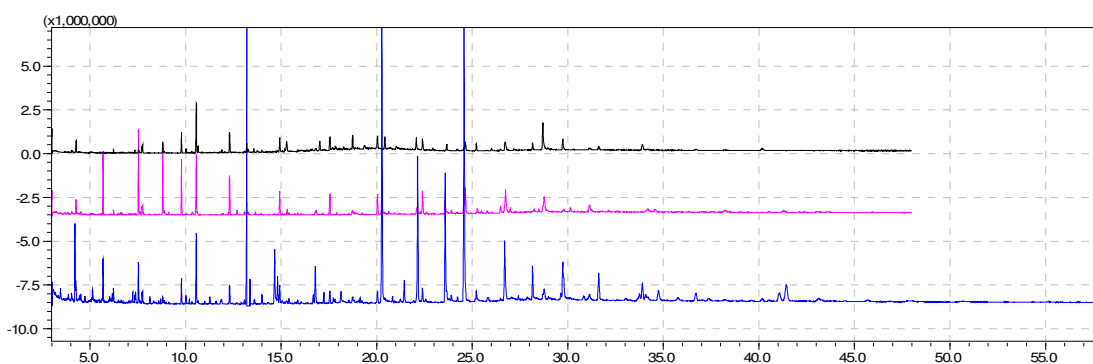
HAB13FOZ32Sd02Gra0_2	HAB13FOZ32Sd03Gra0_2
Percentual (%)	Percentual (%)
0,0	0,0
0,0	0,0
0,0	0,0
0,0	0,0
0,0	0,0
0,0	0,0
0,0	0,0
0,0	0,0
1,9	4,0
14,1	33,1
27,0	49,3
25,6	10,0
12,5	0,8
81,1	97,3
18,9	2,7
Percentual (%)	Percentual (%)
6,7	0,1
4,0	0,1
2,4	0,5
1,8	1,9
14,9	2,6
4,0	0,2
(phi)	(phi)
2,6	1,2
2,3	1,3
2,0	0,8
0,3	0,0
1,4	1,0
Areia fina	Areia média
Pobrememente selecionado	Moderadamente selecionado
Leptocúrtica	Mesocúrtica

Apêndice III: Cromatogramas dos testes de recuperação

Teste 01



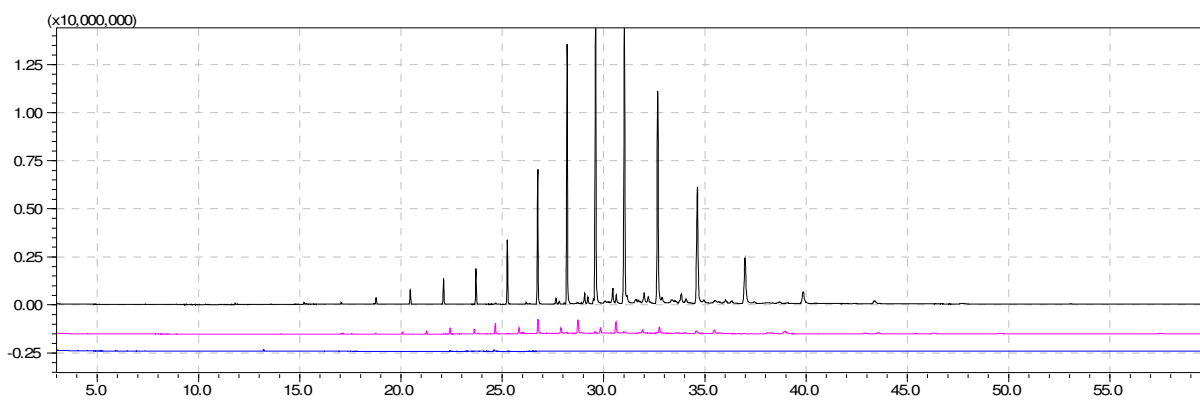
Teste 02



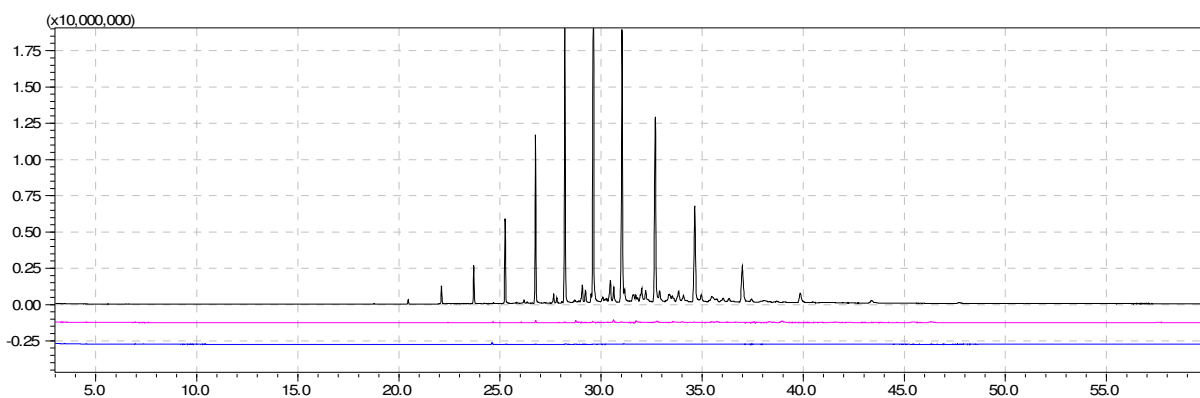
Relembrando que: as três linhas de cada cromatograma representa as três frações provenientes do *clean up* das amostras. A linha preta corresponde a primeira fração, a linha rosa corresponde a segunda fração e a linha azul corresponde a terceira fração.

Apêndice IV: Perfil cromatográfico das amostras do RPS

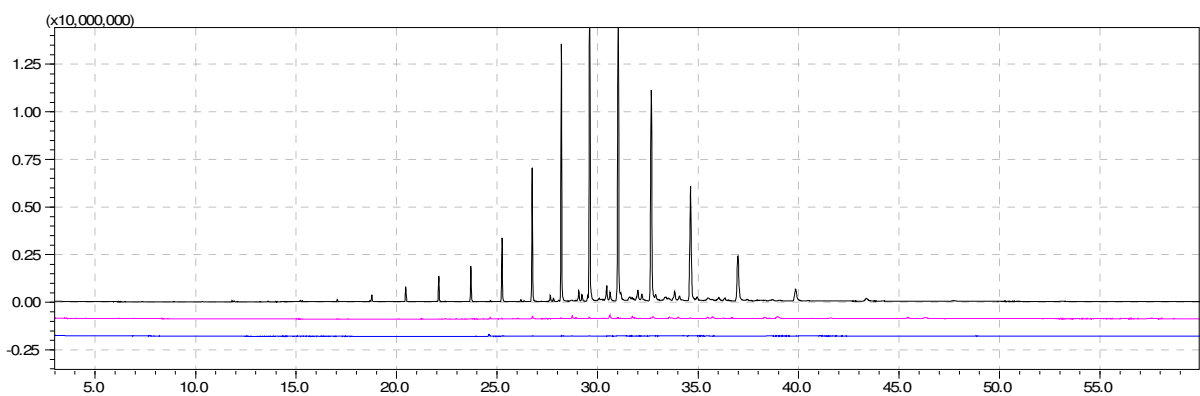
C02



C03

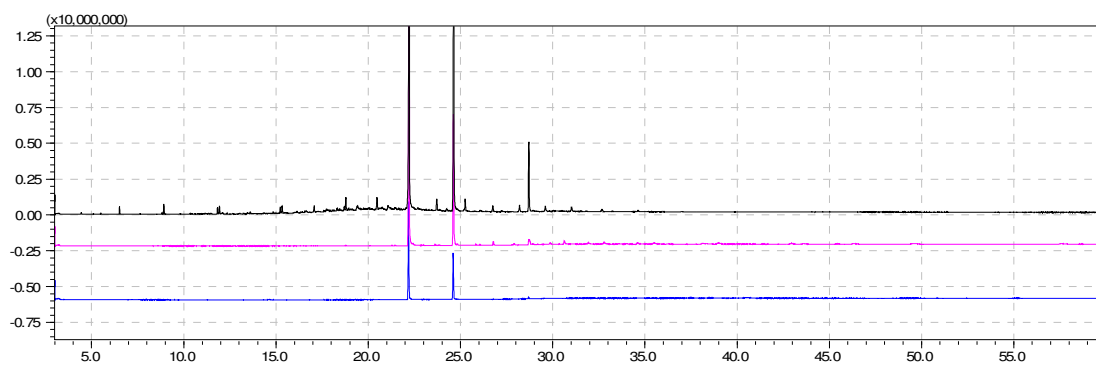


C04

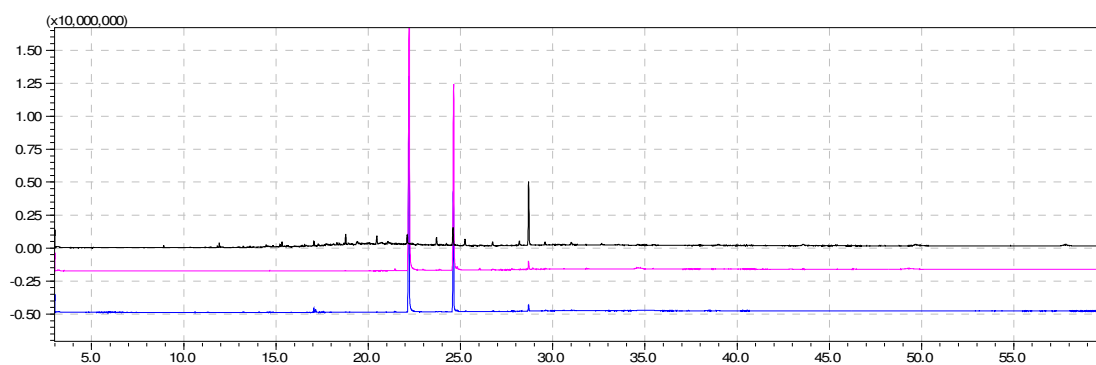


Apêndice V: Perfil cromatográfico das amostras da Foz

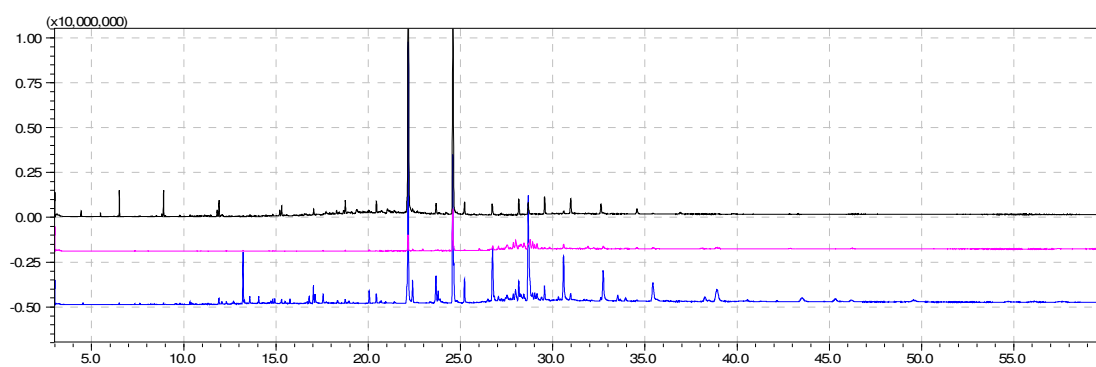
F09



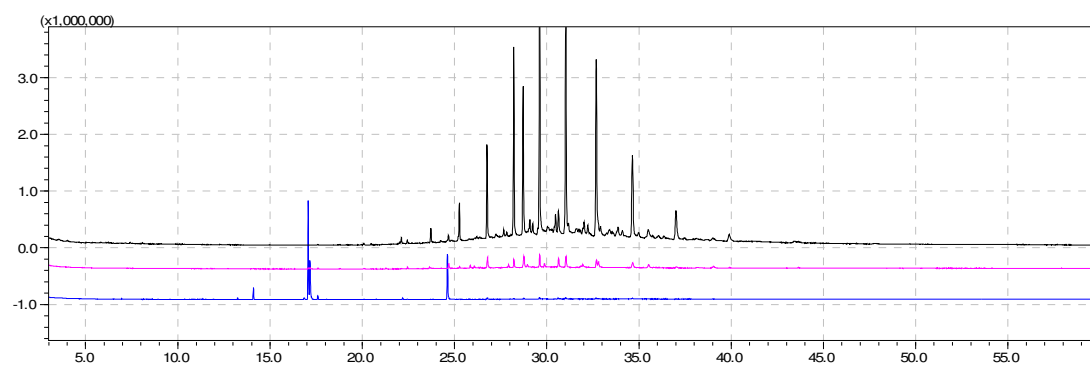
F13



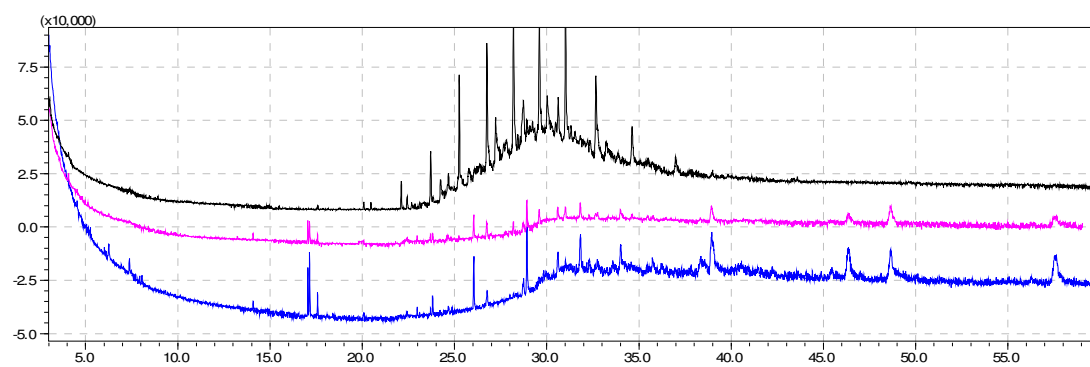
F16



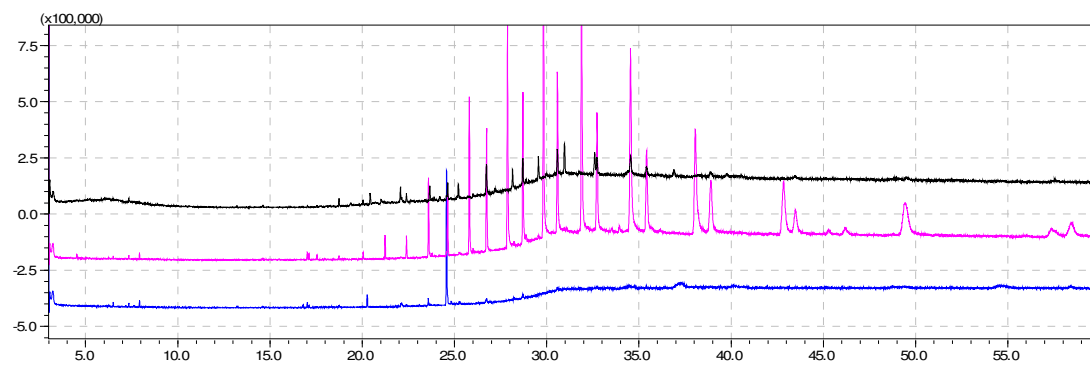
F21



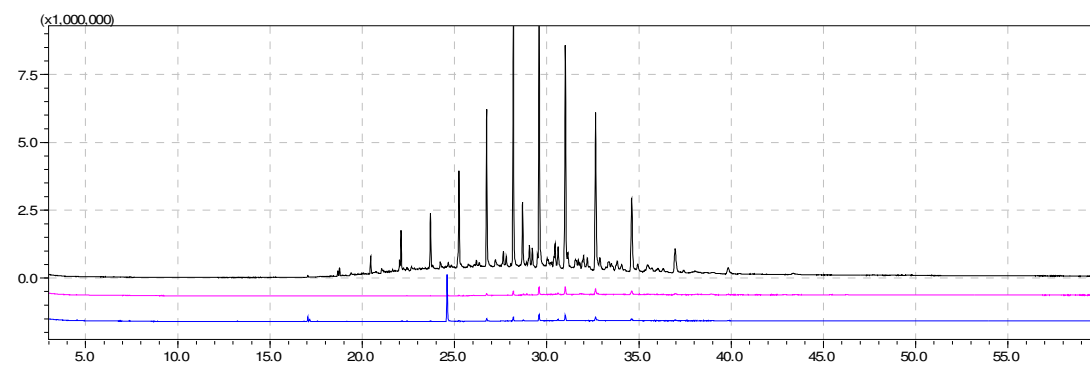
F23



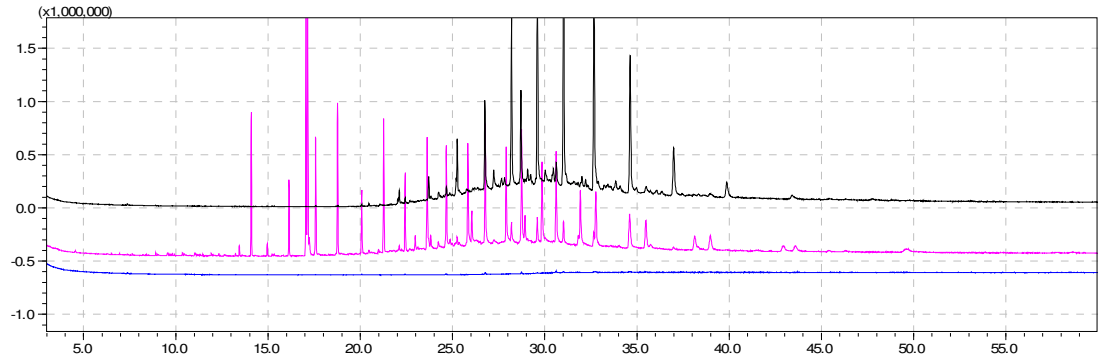
F24



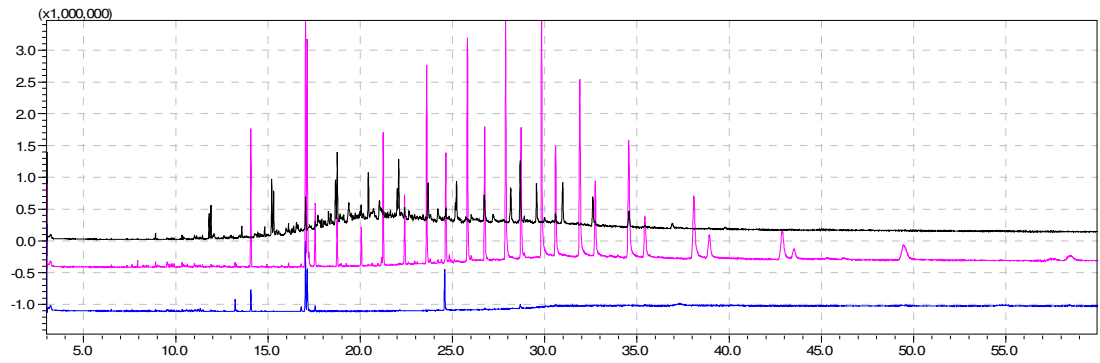
F25



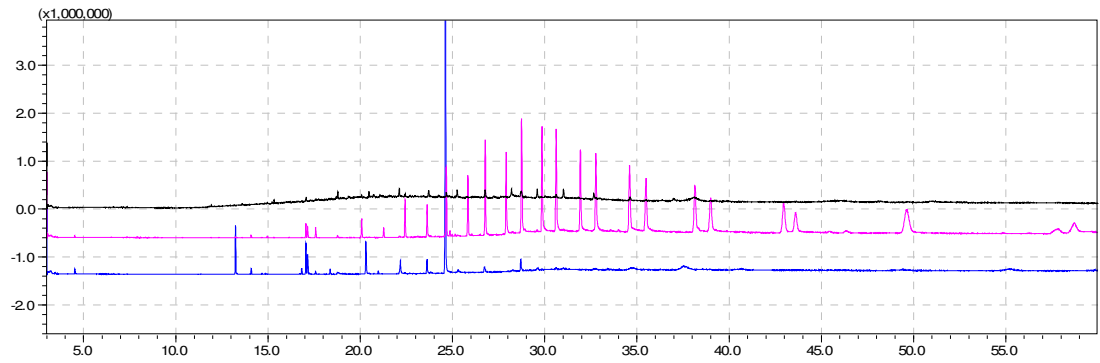
F27



F29



F30



F32

