

**FACULDADE FRASSINETTI DO RECIFE  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS**

**PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E BIFENILAS POLICLORADAS NO  
CANAL DE SANTA CRUZ, PERNAMBUCO**

**AMANDA TAVARES ALVES DA SILVA**

**RECIFE  
2015**

**AMANDA TAVARES ALVES DA SILVA**

**PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E BIFENILAS POLICLORADAS NO  
CANAL DE SANTA CRUZ, PERNAMBUCO**

Monografia apresentada ao Departamento de Ciências Biológicas da Faculdade Frassinetti do Recife, como trabalho de conclusão do curso de Bacharelado em Ciências Biológicas.

**Orientador: Gilvan Takeshi Yogui**

**Co-orientador: Danilo Carvalho de Leandro**

**RECIFE  
2015**

**AMANDA TAVARES ALVES DA SILVA**

**PESTICIDAS ORGANOCLORADOS E BIFENILAS POLICLORADAS NO  
CANAL DE SANTA CRUZ, PE**

Data de Aprovação: \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_

ORIENTADOR:

---

Prof. Dr. Gilvan Takeshi Yogui  
Departamento de Oceanografia - UFPE

CO-ORIENTADOR:

---

Prof. Dr. Danilo de Carvalho Leandro  
Departamento de Ciências Biológicas - FAFIRE

MEMBROS TITULARES:

---

Profa. Dra. Eliete Zanardi Lamardo  
Departamento de Oceanografia - UFPE

---

Profa. Dra. Maria Danise de Oliveira Alves  
Departamento de Ciências Biológicas - FAFIRE

MEMBRO SUPLENTE

---

Prof. Dr. Paulo Roberto Bastos Leite  
Departamento de Ciências Biológicas - FAFIRE

**RECIFE  
2015**

Aos meus avós, Reginaldo e Maria.

À minha mãe, pai e irmão.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu melhor amigo, Deus, o Rei dos reis, por sempre estar comigo, me consolar nos momentos difíceis e me dar forças para continuar.

À minha família que é o motivo da minha felicidade diária. Obrigada a minha mãe Neide, meu pai Júnior, minha avó Maria, meu vô Reginaldo e meu irmão Rodrigo, por acreditarem em mim e por todo apoio, incentivo, conselhos e amor. Sem vocês eu não teria conseguido.

Ao meu orientador, Gilvan Takeshi Yogui, pelo ensinamento, pela paciência, por me incentivar a buscar o melhor de mim e sempre estar disposto a ajudar. Agradeço a maravilhosa equipe do OrganoMAR e a professora Eliete por todo apoio.

Aos meus amores da FAFIRE, vocês são verdadeiros amigos que ganhei nessa trajetória. Agradeço a Anne Justino e a Brenno Januario pela irmandade, por sempre estarem presentes e pelos momentos incríveis que compartilhamos esse ano. Na faculdade também conheci uma irmã, Silmare Nogueira, obrigada pela ajuda. A Fernando Pessoa, Suzana Comber, Amanda Castro, Dayse Anne, Lidiane Santos e Flávia Nigro. Agradeço por compartilharem novas experiências, sorrisos e lágrimas e fazerem esses quatro anos de curso mais felizes e divertidos. Aos professores que participaram da minha formação na graduação.

Aos meus amigos, que torcem por mim e compartilham momentos de alegrias e tristezas, sei que estão felizes com a minha vitória. Em especial, às minhas lindas irmãs de alma Laura e Kelly.

Agradeço a FACEPE, por ter disponibilizado o auxílio financeiro (Proc. BIC-0855-1.08/14) para a realização deste projeto. Este trabalho foi realizado no âmbito do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Ambientes Marinhos Tropicais (INCT AmbTropic) - CNPq (Proc. 565054/2010-4)/FAPESB (Proc. 8936/2011).

**Silva, Amanda Tavares Alves. Pesticidas Organoclorados e Bifenilas Policloradas no Canal de Santa Cruz, Pernambuco [Monografia]. Recife, 2015.**

## **RESUMO**

Pesticidas organoclorados (POCs) e bifenilas policloradas (PCBs) são compostos tóxicos pertencentes ao grupo de poluentes orgânicos persistentes. Estão presentes no meio ambiente e apresentam como características principais: persistência ambiental, lipofilicidade e biomagnificação. Eles não são encontrados naturalmente na natureza e, por serem de difícil degradação, diversos animais não têm capacidade de metabolizá-los, causando a acumulação em organismos vivos. O objetivo deste estudo foi analisar a concentração de compostos organoclorados em amostras de sedimento do Canal de Santa Cruz, uma região estuarina de grande importância econômica e ecológica para o Estado de Pernambuco. As coletas foram realizadas em 12 pontos do canal com um amostrador de fundo de aço inoxidável. Em laboratório foi feita a extração das amostras em conjunto Soxhlet. Houve a purificação dos extratos através de cromatografia por adsorção em coluna e o extrato final foi concentrado a aproximadamente 1 mL em evaporador rotativo a vácuo. As amostras foram injetadas em cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas (GC-MS). Os resultados da caracterização química indicaram que 20 congêneres de PCBs foram encontrados nos diferentes pontos de coleta no canal. Segundo a resolução CONAMA 454/2012, as concentrações encontradas de PCBs não oferecem risco ao ecossistema local. Essa situação é diferente para os pesticidas organoclorados. Foram encontrados sete POCs no sedimento do Canal de Santa Cruz:  $\alpha$ -clordano,  $\gamma$ -clordano, p,p'-DDD, o,p'-DDE, p,p'-DDE, metoxicloro e mirex. Entre eles, os compostos p,p'-DDD e p,p'-DDE foram detectados acima do nível 1 de toxicidade (conforme estabelecido na resolução CONAMA 454/2012). A razão DDT/PCB sugere um predomínio de contaminação agrícola no local. A razão entre DDTs indica que não houveram aportes recentes do pesticida DDT no estuário, porém seus metabólitos (DDD e DDE) ainda estão presentes no sedimento. Em comparação com a legislação ambiental, dois metabólitos do pesticida DDT estão poluindo determinadas áreas do estuário. Isso pode afetar a comunidade de animais além de prejudicar atividades que tradicionalmente tem um papel importante na subsistência e no emprego da população local.

**Palavras-chave:** contaminação, estuário, POC, PCB, GC-MS.

**Silva, Amanda Tavares Alves. Chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in the Santa Cruz Channel, Pernambuco [Monograph]. Recife, 2015.**

### **ABSTRACT**

Chlorinated pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) are toxic compounds belonging to the group of persistent organic pollutants. They are present in the environment and have the following main characteristics: environmental persistence, lipophilicity and biomagnification. These compounds are not naturally found in the environment. As they are not easily degraded, various animals are unable to metabolize them, inducing accumulation in living organisms. This study investigated chlorinated compounds in sediments from the Santa Cruz Channel, an estuary of economic and ecological importance for the State of Pernambuco, northeastern Brazil. Samples were collected at 12 sites along the main channel with a sediment grab sampler. In laboratory, sample extraction was carried out using a Soxhlet apparatus. Sample extracts were cleaned up by column chromatography and the final extracts were concentrated down to approximately 1 mL. Extracts were injected into a gas chromatograph coupled to mass spectrometer (GC-MS). Results revealed that a total 20 PCB congeners were detected in sediment samples. According to Brazilian sediment quality guidelines (CONAMA Regulation No. 454/2012), concentrations of PCBs do not pose risk to the local benthic organisms. Seven OCPs were detected in sediments of the Santa Cruz Channel:  $\alpha$ -chlordane,  $\gamma$ -chlordane, p,p'-DDD, o,p'-DDE, p,p'-DDE, methoxychlor and mirex. Among them, p,p'-DDD and p,p'-DDE were detected at concentrations above those permitted by Brazilian sediment quality guidelines. The mean DDT/PCB ratio suggests a predominance of agricultural activities in the vicinity of the Santa Cruz Channel. The DDTs residual pattern indicates no recent inputs to the estuary. In summary, two DDT metabolites (p,p'-DDD and p,p'-DDE) are pollutants of concern in certain sites of the estuary as they may occasionally impair the local benthic organisms. This might ultimately affect subsistence activities of the local fishermen communities.

**Keywords:** contamination, estuary, OCP, PCB, GC-MS.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Localização do Canal de Santa Cruz e os principais rios que desembocam no sistema. ....	8
<b>Figura 2.</b> Pontos de coleta de sedimento no Canal de Santa Cruz (Pernambuco, Brasil). Fonte: Google Earth. ....	10
<b>Figura 3.</b> Conjuntos de extração Soxhlet (esquerda) e evaporador rotativo a vácuo (direita). ....	11
<b>Figura 4.</b> Procedimento de purificação dos extratos através da cromatografia por adsorção em coluna. ....	12
<b>Figura 5.</b> Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS).....	13
<b>Figura 6.</b> Tela do software utilizado na integração dos analitos de interesse nos cromatogramas. ....	14
<b>Figura 7.</b> Concentrações de PCBs (barras em vermelho) encontradas no sedimento do Canal de Santa Cruz. Os círculos azuis representam os pontos de coleta das amostras. 17	
<b>Figura 8.</b> Concentrações de p,p'-DDE (barras em vermelho) e p,p'-DDD (barras em verde) detectadas no sedimento do Canal de Santa Cruz. Os círculos azuis representam os pontos de coleta das amostras. ....	19
<b>Figura 9.</b> Somatório das concentrações dos PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180 em cada estação de coleta. A linha amarela representa a concentração de referência do nível 1 (22,7 ng g <sup>-1</sup> ), conforme estabelecido na resolução CONAMA 454/2012. ....	23
<b>Figura 10.</b> Concentração de DDDs (o,p'-DDD + p,p'-DDD) em cada estação de coleta. A linha amarela representa a concentração de referência do nível 1 (1,22 ng g <sup>-1</sup> ), conforme estabelecido na resolução CONAMA 454/2012. ....	24
<b>Figura 11.</b> Concentração de DDEs (o,p'-DDE + p,p'-DDE) em cada estação de coleta. A linha amarela representa a concentração de referência do nível 1 (2,07 ng g <sup>-1</sup> ), conforme estabelecido na resolução CONAMA 454/2012. ....	24



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Concentração de bifenilas policloradas ( $\text{ng g}^{-1}$ peso seco) detectadas nas amostras de sedimento do Canal de Santa Cruz.....	15
<b>Tabela 2.</b> Concentração de pesticidas organoclorados ( $\text{ng g}^{-1}$ peso seco) detectados nas amostras de sedimento do Canal de Santa Cruz.....	18
<b>Tabela 3.</b> Concentrações de DDT e seus metabólitos ( $\text{ng g}^{-1}$ peso seco) no sedimento do Canal de Santa Cruz, segundo estudo de Telles (2001). .....	20
<b>Tabela 4.</b> Concentrações de referência estabelecidas na resolução CONAMA 454/2012 para contaminação de sedimento a ser dragado em ambientes de água salina/salobra. .	22
<b>Tabela 5.</b> Concentrações de compostos organoclorados em sedimentos de ambientes marinhos do Brasil e do mundo. As concentrações representam a média e a faixa de contaminação encontrada em cada área de estudo. ....	26

## LISTA DE ABREVIATURAS

**CONAMA** – Conselho Nacional do Meio Ambiente

**CV** – Coeficiente de variação

**DBOFB** – 4,4'-dibromooctafluorbifenil

**DDD** – Diclorodifenildicloroetano

**DDE** – Diclorodifenildicloroetileno

**DDT** – Diclorodifeniltricloroetano

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

**LQ** – Limite de quantificação

**MF** – Matriz fortificada

**MFD** – Matriz fortificada duplicata

**MFT** – Matriz fortificada triplicata

**MMA** – Ministério do Meio Ambiente

**OMS** – Organização Mundial da Saúde

**POPs** – Poluentes orgânicos persistentes

**POCs** – Pesticidas organoclorados

**PCBs** – Bifenilas policloradas

**TCMX** – Tetracloro-m-xileno

## SUMÁRIO

RESUMO .....	i
ABSTRACT .....	ii
LISTA DE FIGURAS .....	iii
LISTA DE TABELAS .....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	v
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Poluentes orgânicos persistentes .....	1
1.2. Histórico dos pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas .....	1
1.3. Entrada de organoclorados no ambiente e toxicidade .....	2
1.4. A importância dos ambientes estuarinos .....	5
4. HIPÓTESES .....	6
3. OBJETIVOS.....	7
3.1. Objetivo geral .....	7
3.2. Objetivos específicos.....	7
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	7
5.1. Área de estudo .....	7
5.2. Amostragem .....	9
5.3. Extração das amostras .....	10
5.4. Purificação dos extratos.....	11
5.5. Injeção do extrato em GC-M.....	12
5.6. Obtenção de dados.....	13
5.7. Controle de qualidade.....	14
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	15
6.1. Comparação dos padrões residuais.....	20
6.1.1. Razão entre DDTs .....	20
6.1.2. Razão DDT/PCB .....	21
6.2. Comparação com a legislação ambiental.....	21
6.3. Comparação com outras regiões do Brasil e do mundo .....	25
7. CONCLUSÕES.....	27
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	28

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Poluentes orgânicos persistentes

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) representam uma classe de poluentes químicos que podem ser extremamente danosos aos organismos quando a eles expostos (Jiao *et al.*, 2009). Os pesticidas organoclorados (POCs) e as bifenilas policloradas (PCBs) pertencem a esse grupo de compostos. Eles não são encontrados naturalmente no ambiente, foram sintetizados pelo homem, e possuem como características principais: alta persistência, lipofilicidade e bioacumulação na cadeia alimentar (Alves *et al.*, 2010). O termo “persistente” deve-se ao fato que, quando introduzidos no ambiente, possuem habilidade de resistir à degradação por processos bióticos e abióticos, sendo transportados por longas distâncias (Flores *et al.*, 2004). Isso também permite que tenham meia-vida longa em solos, sedimentos, ar ou biota. Segundo Jones e Voogt (1999) um POP pode ter meia-vida de anos ou décadas no solo/sedimento e vários dias na atmosfera. Os POPs são insolúveis em água e solúveis em substâncias apolares como óleos e gorduras (Braibante e Zappe, 2012). Por apresentarem estrutura química resistente e estável, alguns animais não têm capacidade de metabolizar esses POPs, o que ocasiona o seu acúmulo no tecido adiposo (Braibante e Zappe, 2012). Como consequência, ocorre a biomagnificação ao longo da cadeia alimentar, passando a contaminação para níveis mais elevados da teia trófica (Borga *et al.*, 2001) com resultados potencialmente desastrosos para espécies de topo, incluindo o homem. Por isso, os POPs foram reconhecidos como um dos grupos de produtos químicos antropogênicos mais problemáticos das últimas décadas (Tieyu *et al.*, 2005).

## 1.2. Histórico dos pesticidas organoclorados e bifenilas policloradas

Os organoclorados conhecidos como pesticidas abrangem os inseticidas, os herbicidas e os fungicidas (Torres, 1998). De acordo com a literatura, existem mais de 600 tipos de pesticidas que são utilizados em escala mundial na agricultura (Patussi e Bündchen, 2013). A partir de 1940 houve grande utilização em produções agrícolas, com o objetivo de combater pragas, parasitas e ervas daninhas, gerando assim boas colheitas e crescente produtividade alimentar na maioria dos países (Dams, 2006). Essa produtividade aumentou principalmente após a descoberta das propriedades inseticidas do DDT (diclorodifeniltricloroetano) em 1939, que foi o pesticida de maior importância

histórica, sendo considerado benéfico na época (Alves Filho, 2002). O Ministério do Meio Ambiente (2006) relata que, no Brasil, a utilização de agrotóxicos na agricultura se deu a partir de 1946 e aumentou gradativamente nos anos seguintes. Sua utilização também foi importante para a saúde pública. Segundo Bull e Hathaway (1986), estima-se que, até 1970, algo em torno de 2 bilhões de casos de malária tenham sido prevenidos por campanhas da Organização Mundial da Saúde (OMS), salvando cerca de 15 milhões de vidas. Porém, em 1962 houve uma reavaliação sobre a utilização desses agrotóxicos, especialmente o DDT, graças aos relatos feitos pela pesquisadora Rachel Carson, através do seu livro *Silent Spring* (Primavera Silenciosa). Esses relatos culminaram na suspensão de produtos organoclorados de uso agrícola, que foram banidos de lavouras americanas (Carson, 2002). Entre 1954 e 1975, intensificaram-se as problemáticas causadas por praguicidas, pois herbicidas desfolhantes foram utilizados como armas químicas em guerras no exterior e isto movimentou a legislação brasileira a respeito do tema. Em 1985, finalmente a utilização, comércio e distribuição de pesticidas organoclorados foram proibidos na agricultura brasileira (MMA, 2006). Ainda assim, historicamente, a América do Sul é considerado o continente em que houve o mais pesado uso de DDT no planeta (D' Amato *et al.*, 2002).

As bifenilas policloradas (PCBs) são compostos aromáticos clorados que foram inicialmente sintetizados por volta de 1800 na Alemanha, mas sua produção em escala industrial aconteceu a partir de 1922 (Penteado e Vaz, 2001) e sua comercialização foi iniciada em 1929 (Silva *et al.*, 2007). Os PCBs foram bastante utilizados em todo o mundo como fluidos isolantes em capacitores elétricos e transformadores, borrachas e resinas de poliéster, sistemas de refrigeração, estabilizantes para pesticidas, fluidos hidráulicos em geral, tintas e vernizes, retardantes de chama e aditivos de lubrificante em máquinas agrícolas (Fiedler, 1997; Breivik *et al.*, 2004). A produção e o uso de PCBs foram restringidos e até banidos em alguns países a partir da década de 1970 (Silva *et al.*, 2007). No Brasil, a produção, comércio e utilização de PCBs estão proibidos desde 1981 (Cetesb, 2012).

### **1.3. Entrada de organoclorados no ambiente e toxicidade**

A contaminação por organoclorados se tornou agravante devido a sua intensificação e extensão geográfica. Outrora, as áreas contaminadas eram reduzidas. Atualmente, tendem a cobrir o planeta inteiro (Souza *et al.*, 2008). Pode-se encontrar

DDTs e PCBs até na neve do Alasca (Ryan, 2004) e na vegetação (Cipro *et al.*, 2011) e outros compartimentos bióticos/abióticos da Antártida (Bargagli, 2008; Montone, 1995; Montone 2001). Organoclorados também foram detectados em mamíferos aquáticos desde o litoral paulista até áreas consideradas pristinas como a Antártida (Yogui, 2002; Geisz *et al.*, 2008; Corsolini, 2009). Esta ampla distribuição espacial ocorre devido ao transporte pelas correntes de ar na atmosfera, correntes de água no oceano e por meio de espécies migratórias de aves e mamíferos marinhos (Bargagli, 2008). Porém, cada contaminante está mais relacionado a um mecanismo de transporte. O DDT, por exemplo, pode ser transportado pelos rios, sendo um reflexo da influência das atividades agrícolas nas bacias hidrográficas (Barhoumi *et al.*, 2014). A deposição atmosférica é provavelmente a principal via de introdução de PCBs em sedimentos e alcança regiões mais distantes (Combi, 2012). Além disto, em relação aos PCBs, outras fontes para o ambiente são as práticas negligentes de disposição final dos materiais e equipamentos que os contenham. Tais práticas incluem acidentes, derrames, vazamentos, armazenamento irregular de resíduos, fumaça decorrente da incineração de produtos contendo PCBs e lançamento de efluentes industriais sem tratamento nos corpos de água (Baird, 2002). Os principais destinos dos compostos organoclorados geralmente são estuários, regiões portuárias, sedimentos costeiros (Hong *et al.*, 2006) e águas subterrâneas em locais de produção agrícola (Ribeiro *et al.*, 2007). Assim, esses compostos se acumulam em ecossistemas terrestres e aquáticos (Duarte, 2002). Por fim, acabam sendo absorvidos por organismos, acumulando-se em tecidos adiposos e magnificando na cadeia alimentar (Matuo *et al.*, 1990). Isto acontece porque são facilmente absorvidos através da respiração, da pele e principalmente da alimentação (Yogui, 2002).

A intoxicação do homem por organoclorados pode ocorrer de duas formas. A primeira delas é denominada intoxicação aguda. Segundo Cavero (1976), se o organismo absorve grande quantidade desses compostos de uma única vez, rapidamente são observados sintomas que podem ser fatais. Dependendo do produto e da dose ingerida, o organismo pode se recuperar da intoxicação. A segunda forma, e mais preocupante, é a contaminação crônica que não apresenta sintomas imediatos. Ela é resultante do acúmulo gradual de compostos organoclorados no organismo, sendo potencialmente irreversível. O acidente de Yusho no Japão, em 1968, foi uma das primeiras evidências da toxicidade dos organoclorados e serviu como um alerta sobre o risco desses compostos para os seres humanos. Esse acidente resultou no

envenenamento de 31.180 vítimas que consumiram óleo de arroz contaminado com PCBs, sendo os efeitos observados por anos e tendo sido registrado um pico de 3.484 casos em 1975 (Cairns e Siegmund, 1981). Os principais efeitos agudos às vítimas foram acne severa, ulcerações na pele, pigmentação anormal nas mucosas e unhas, inchaço nas articulações, tremor nos membros, formigamento, transpiração excessiva nas mãos, danos aos globos oculares, náuseas, febre, diarreia e vômito (Cairns e Siegmund, 1981). Os principais efeitos crônicos constatados incluíram: perda da visão, surdez, comprometimento da capacidade pulmonar, disfunções no sistema endócrino, carcinogênese nos aparelhos digestivo e reprodutor (mama e próstata), queda na taxa de produção de espermatozoides, deformidades dos órgãos reprodutivos, alterações relacionadas com o sistema neurológico e óbito prematuro (WHO, 1992). Estes sintomas foram registrados tanto nas vítimas diretas como nos seus descendentes (WHO, 1992).

Dentre os diversos efeitos pode-se destacar que os organoclorados interferem no sucesso reprodutivo de mamíferos, pois eles são transferidos ao filhote através da placenta e principalmente através da ingestão de leite materno (Longnecker *et al.*, 1997). Em seres humanos, a exposição pré-natal a este grupo de compostos durante a fase de desenvolvimento pode causar uma série de danos à saúde do feto, como: aborto espontâneo, diminuição de peso e tamanho do recém-nascido, depressão do sistema imunológico e redução da resistência óssea (Greenpeace, 1996). Eles também agem como interferentes endócrinos, alterando os níveis hormonais que estão envolvidos na diferenciação celular. Qualquer variação nesses níveis hormonais pode acarretar malformações no cérebro e interferir na determinação do desenvolvimento sexual (Baptista Neto *et al.*, 2008). Organoclorados ainda alteram o sistema nervoso central, afetam órgãos e o sistema de defesa do organismo, causando imunossupressão (Longnecker *et al.*, 1997). Garabrant *et al.* (1992) observaram que, entre os trabalhadores de uma plantação que utilizava agrotóxicos, a exposição ao DDT foi associada com o aumento do risco de câncer no pâncreas. Também foi verificado câncer em órgãos do aparelho digestivo, pulmão e rins (Oliveira e Adeodato, 1997). Mulheres com altos níveis de DDE - um metabólito do pesticida DDT - no corpo possuem um risco quatro vezes maior de contrair câncer de mama (Wolff *et al.*, 1993).

#### 1.4. A importância dos ambientes estuarinos

Estuário é um corpo de água costeiro semifechado que tem uma conexão livre com o mar, o que permite uma troca parcialmente contínua de água, sedimento, sais, nutrientes, energia e poluentes (Pritchard, 1967). Os estuários, idealmente, possuem uma tríplice estrutura: uma porção inferior, com ligação livre ao mar aberto; uma zona central, com relativa baixa energia, onde há forte mistura de água salgada e doce; e uma parte superior dominada pelos rios (mas com alguma influência marinha), que tem o transporte líquido em direção ao mar (Darymple *et al.*, 1992). Estas três zonas não são igualmente desenvolvidas em todos os estuários por causa de fatores como disponibilidade de sedimentos, inclinação da zona costeira e estágio de evolução do estuário (Chapman, 2001).

Os estuários possuem características funcionais que os fazem ser considerados únicos dentre todos os ecossistemas aquáticos, apresentando elevada produtividade (Potter, 2010). Eles possuem grande riqueza de espécies (peixes, aves, plantas, crustáceos, moluscos e microrganismos), biomassa abundante e são biologicamente importantes. Estuários servem de berçário para vários organismos aquáticos que procuram alimentação, abrigo e área para desova, reprodução e recrutamento (Santos *et al.*, 2007). É uma região envolvida em processos ecológicos importantes: migração/movimento de espécies, regulação de nutrientes, fertilização da água costeira e conectividade entre continente e oceano (Barletta *et al.*, 2008). Atuam ainda como “sistemas tampão”, impedindo que os efeitos de tormentas e outros eventos climáticos originados nos oceanos se propaguem para os continentes (Coelho e Havens, 2014).

A preservação das regiões estuarinas é fundamental para manutenção e sobrevivência de várias populações silvestres. Indiretamente, a sua conservação também afeta populações humanas. A maioria dos estuários já foi submetida à exploração de seus recursos, sobretudo aqueles localizados em núcleos urbanos. Tais estuários encontram-se sujeitos a grande pressão antrópica e estão em estado precário de conservação, atuando como corpos receptores de efluentes industriais e domésticos. Suas áreas de entorno também podem ser destinadas a atividades agrícolas. De acordo com a CPRH (2006), em Pernambuco, o desenvolvimento industrial e as atividades agrícolas constituem as principais fontes de contaminação para os estuários locais. Por isso, as regiões estuarinas têm sido alvo de estudos que visam compreender o ciclo biogeoquímico de contaminantes (Yogui, 2002).



O acúmulo de resíduos tóxicos e a contaminação por compostos organoclorados podem ocasionar danos ao Canal de Santa Cruz. Esses danos podem se traduzir em perdas na biodiversidade, na produtividade e no desenvolvimento natural do ecossistema. Além disso, podem afetar diretamente a qualidade de vida da população que habita no seu entorno, prejudicando atividades que tradicionalmente têm um papel importante na subsistência e no emprego (Pedroza-Júnior *et al.*, 2002). Estudos sobre compostos organoclorados no Canal de Santa Cruz são importantes, pois há uma carência de informações sobre o assunto nessa região. Contribuirá acrescentando literatura sobre o assunto, além de cooperar com informação a respeito da necessidade de conservação biológica no local.

#### **4. HIPÓTESES**

Hipótese 1: *Existem pesticidas organoclorados (POCs) e bifenilas policloradas (PCBs) no sedimento do Canal de Santa Cruz, PE.* O sedimento é um importante componente do ambiente aquático. Apesar dos sedimentos não possuírem homogeneidade, neles são frequentemente encontrados contaminantes hidrofóbicos raramente detectados (em concentrações quantificáveis) na coluna d'água. Eles atuam como um reservatório desses compostos (Cullen *et al.*, 1996). Várias indústrias fazem parte da bacia de drenagem do Canal de Santa Cruz, o que acarreta um problema de contaminação química na região. Para testar a hipótese, as amostras de sedimento do Canal de Santa Cruz serão analisadas em laboratório através do cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (GCMS).

Hipótese 2: *Compostos organoclorados apresentam um nível de toxicidade que afeta, ocasionalmente, a comunidade bentônica do Canal de Santa Cruz.* De acordo com Telles (2001), as concentrações de organoclorados detectadas no Canal de Santa Cruz em 1999 foram influenciadas pela presença de matéria orgânica no sedimento. Esses compostos são altamente tóxicos à vida e bioacumulativos nos tecidos da biota exposta às águas contaminadas (Corbi *et al.*, 2006). Através dos sedimentos, as comunidades bentônicas se alimentam de detritos contaminados, transferindo para os peixes e, estes, ao homem (Becker e Mills, 1972). Para testar a hipótese, as concentrações de organoclorados das amostras serão comparadas com os níveis

permitidos de contaminação de sedimento publicados na legislação ambiental brasileira (ver CONAMA, 2012).

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo geral**

Determinar a concentração de compostos organoclorados em amostras de sedimento coletadas no Canal de Santa Cruz, Pernambuco.

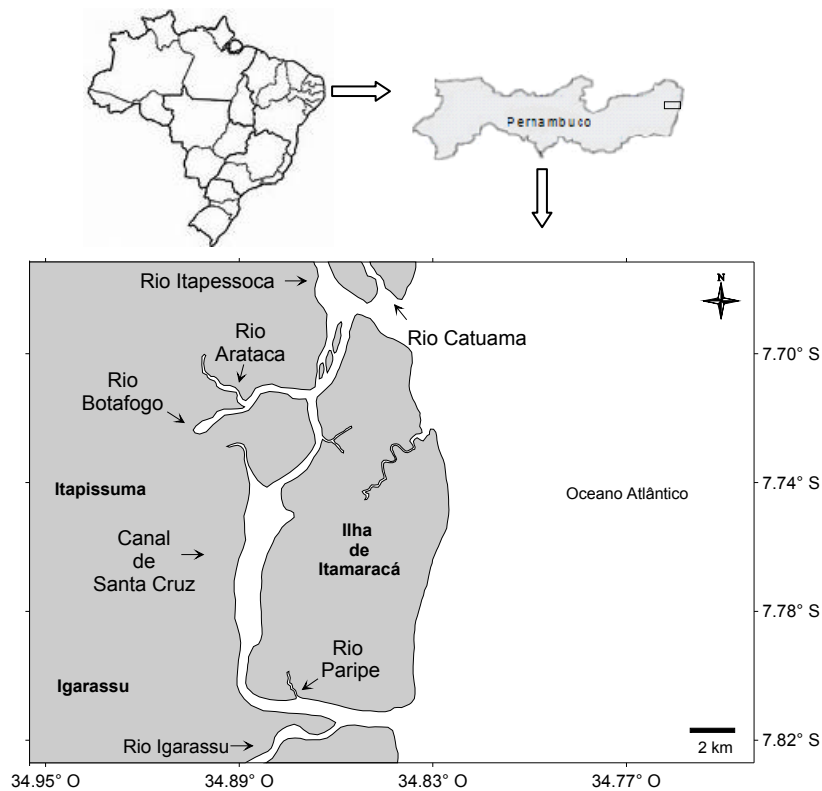
#### **3.2. Objetivos específicos**

- Investigar os padrões residuais de DDTs e PCBs no sedimento do Canal de Santa Cruz;
- Avaliar os níveis de contaminação encontrados quanto à legislação ambiental (CONAMA 454/2012);
- Comparar a contaminação do Canal de Santa Cruz com outros estuários do Brasil e do mundo.

### **5. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **5.1. Área de estudo**

O Canal de Santa Cruz está localizado em Pernambuco, aproximadamente a 55 km ao norte da capital de Recife (Medeiros e Kjerfve, 1993). Abrange os municípios de Igarassu, Itapissuma e Itamaracá, separando a Ilha de Itamaracá do continente (Figura 1). O Canal de Santa Cruz possui uma área de aproximadamente 36,3 km<sup>2</sup>, com largura de 0,6 a 1,5 km (CPRH, 1982). É uma região conectada a manguezais, considerados áreas de preservação ecológica que estão associadas ao ambiente estuarino (Quinamo, 2007). Esse complexo estuarino é formado por diversos rios formadores: Carrapicho, Itapirema, Riacho Jardim, Palmeira, Cumbe, Catuá, Itapicuru, Tabatinga, Congo, Bonança, Utinga (Silva, 2004). Enquanto os rios principais podem ser visualizados na Figura 1.



**Figura 1.** Localização do Canal de Santa Cruz e os principais rios que desembocam no sistema.

O Canal de Santa Cruz se comunica com o mar nas suas duas extremidades: Barra de Catuama, ao norte, e Barra do Forte Orange ao sul, próximo à Coroa do avião (Barros *et al.*, 2000). As águas continentais que lixiviam o solo transportam materiais e nutrientes para o ambiente estuarino. A água do mar que penetra no estuário, por sua vez, dilui as águas de origem continental (Quinamo, 2007). Este processo de diluição é benéfico, pois diminui o impacto da carga de contaminação continental que contém resíduos de efluentes domésticos e produtos tóxicos (industriais e agrícolas).

De acordo com Telles (2001), os sedimentos do canal são constituídos de areia quartzosa grossa e lama escura. A vegetação do mangue é abundante, com cerca de 314 espécies já reconhecidas, porém é dominada por quatro delas: *Rhizophora mangle* (mangue vermelho), *Avicenia shaueriana* (mangue preto), *Laguncularia racemosa* (mangue branco ou siriúba) e *Conocarpus erectus* (mangue de botão) (Eskinazi-Leça e Barros, 2000). A fauna é bastante diversificada com cerca de 564 espécies (Eskinazi-Leça e Barros, 2000), porém destacam-se caranguejos, aratus e siris como os animais com maior representatividade (Carneiro *et al.*, 2008).

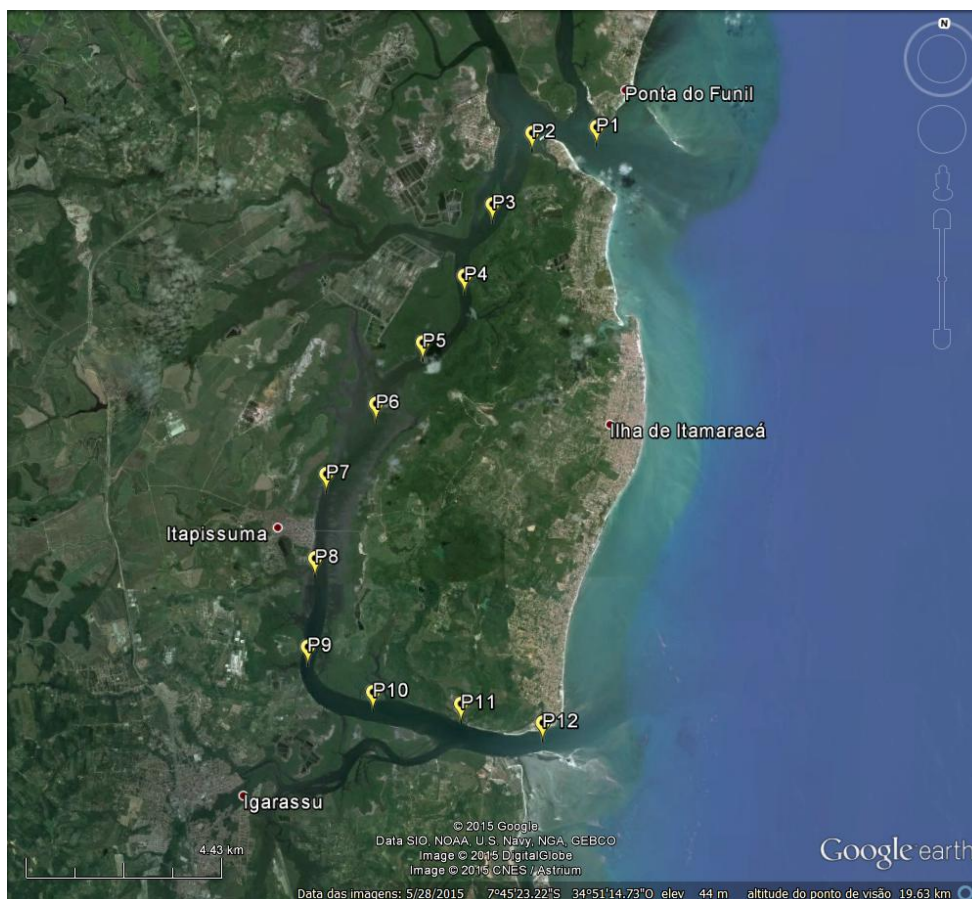
Carneiro *et al.* (2008), a fim de obterem uma visão etnoecológica dos manguezais da região, entrevistaram os pescadores artesanais do Canal de Santa Cruz. Estes

relataram como benefícios do estuário para a população local: alimentação para o homem (46,4%), alimentação para os animais (42,9%) e purificação do ar e da água (10,7%). Outras respostas, em menor proporção também foram dadas pelos pescadores, como: moradia, trabalho para as pessoas, local de desova dos animais, criação de crustáceos, extração de tinta e remédios, extração da madeira, sombra, ventos e absorção da água.

Muitos moradores da região têm na pesca artesanal de recursos aquáticos sua principal atividade econômica (Quinamo, 2007). Entretanto, a expansão urbana, a pesca predatória e a alta industrialização vêm comprometendo essas áreas de mangue e levando os pescadores a explorar outras atividades, como por exemplo o turismo no canal. Os mais jovens costumam trabalhar nas indústrias circunvizinhas, no setor de serviços ou emigram para regiões metropolitanas (Silva, 2004).

## **5.2. Amostragem**

As amostras de sedimento foram coletadas em 12 pontos ao longo do Canal de Santa Cruz, conforme visualizado na Figura 2. As coletas foram realizadas com um amostrador de fundo de aço inoxidável. A camada de sedimento superficial (0-10 centímetros) foi coletada com uma colher de aço inox e o material acondicionado em recipientes de alumínio previamente calcinados em forno mufla a 450 °C, por 4 horas. Os recipientes contendo as amostras foram identificados e dispostos em uma caixa térmica com gelo, até a chegada ao laboratório. Posteriormente, as amostras foram liofilizadas, homogeneizadas e armazenadas em freezer (-22 °C) até o momento das análises.



**Figura 2.** Pontos de coleta de sedimento no Canal de Santa Cruz (Pernambuco, Brasil). Fonte: Google Earth, 2015.

### 5.3. Extração das amostras

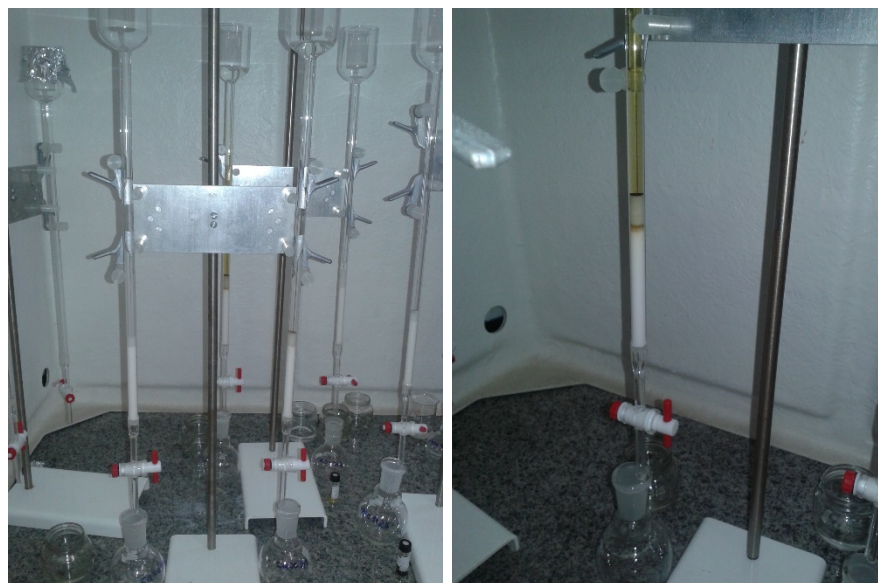
A metodologia de extração dos POCs e PCBs foi baseada em Bicego *et al.* (2006). Uma alíquota de 15 g de sedimento foi pesada em balança semi-analítica e 100  $\mu$ L de padrões internos com concentrações conhecidas (DBOFB, PCB-103 e PCB-198) foram adicionados. A extração da amostra de sedimento foi realizada em conjunto Soxhlet durante 8 horas com 70 mL de uma mistura de n-hexano e diclorometano (1:1, v/v) (Figura 3). Cobre ativado foi adicionado ao balão de fundo chato para remoção de enxofre. No processo de extração, quando o extrator Soxhlet (contendo o cartucho de extração e a amostra de sedimento) é preenchido com a mistura de solventes, há um refluxo para dentro do balão de fundo chato. Este ciclo de refluxo se repetiu muitas vezes ao longo das 8 horas de extração para garantir que todos os analitos de interesse fossem extraídos da amostra. Depois da extração, o extrato foi concentrado para aproximadamente 1 mL em evaporador rotativo a vácuo (Figura 3). Estes extratos foram armazenados em vials, sob refrigeração a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , até a sua purificação.



**Figura 3.** Conjuntos de extração Soxhlet (esquerda) e evaporador rotativo a vácuo (direita).

#### **5.4. Purificação dos extratos**

Os extratos foram purificados através de cromatografia por adsorção em coluna (Figura 4). Esta foi preenchida (da base para o topo) com 3,2 g de alumina (5% desativada) e uma pequena quantidade de sulfato de sódio anidro. Em seguida, n-hexano foi eluído na coluna até o menisco do solvente alcançar a superfície do sulfato de sódio. Então, os extratos das amostras foram transferidos para as colunas com pipetas Pasteur. Depois, 20 mL de uma mistura de n-hexano e diclorometano (7:3, v/v) foi eluído na coluna. O extrato purificado (recolhido em um balão de fundo chato) foi concentrado a aproximadamente 1 mL em evaporador rotativo a vácuo. Em seguida, os extratos foram concentrados a 0,5 mL com auxílio do evaporador de fluxo de nitrogênio. Ao final, adicionou-se 50  $\mu$ L de padrão interno cromatográfico (TCMX) ao extrato antes da armazenagem em freezer a -20 °C.



**Figura 4.** Procedimento de purificação dos extratos através da cromatografia por adsorção em coluna.

### 5.5. Injeção do extrato em GC-M

O equipamento utilizado para determinar as concentrações de POCs e PCBs no sedimento foi o cromatógrafo a gás (Agilent Technologies, modelo 7820A) acoplado ao espectrômetro de massas (Agilent Technologies, modelo 5975C) (Figura 5).

A injeção *spliless* foi feita com o auxílio de um amostrador automático. A temperatura do injetor, ajustada para 270 °C. Hélio (pureza: 99,999%) foi utilizado como gás de arraste sob fluxo constante (1 mL min<sup>-1</sup>) dentro da coluna, enquanto o fluxo total de hélio na purga do injetor foi ajustado para 20 mL min<sup>-1</sup>. A coluna capilar DB-5ms (30 m de comprimento × 0,25 mm de diâmetro interno × 0,25 µm de espessura do filme) foi empregada na separação dos compostos. O forno precisou ser programado conforme segue: 100 °C durante 1 min, aquecimento a 5 °C min<sup>-1</sup> até 140 °C (isotérmico por 1 min), aquecimento a 1,5 °C min<sup>-1</sup> até 250 °C (isotérmico por 1 min) e aquecimento a 10 °C min<sup>-1</sup> até 300 °C (isotérmico por 5 min). O espectrômetro de massas foi equipado com uma fonte de íons operando no modo de ionização de elétrons (EI) e a aquisição de dados, realizada no modo de monitoramento seletivo de íons (SIM). A energia de elétrons da fonte de íons foi ajustada para 70 eV (corrente de emissão: 300 µA). As temperaturas da interface, fonte de íons e quadrupolo, ajustadas para 290 °C, 230 °C e 150 °C, respectivamente.



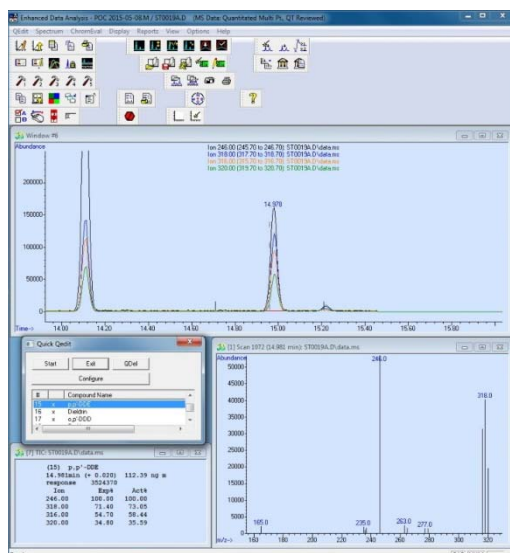
**Figura 5.** Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS).

Uma alíquota de cada amostra foi transferida para um inserto e de 1  $\mu\text{L}$  injetado no equipamento. Antes de injetar as amostras realizou-se um procedimento de verificação/calibração (*autotune*) para calibrar o espectrômetro de massas e verificar se não havia vazamentos no sistema. Cada corrida cromatográfica coletou informações sobre um grupo específico de analitos de interesse. Assim, cada amostra foi injetada duas vezes: uma corrida para POCs (33 minutos) e outra para PCBs (66 minutos).

## 5.6. Obtenção de dados

Para identificar um analito foi usado seu tempo de retenção e a proporção entre íons  $m/z$  do seu espectro de massas. Os cromatogramas foram integrados calculando a área abaixo de cada pico, onde é considerado a área entre o composto e a área do padrão interno, que devem ser proporcionais (Figura 6). Os resultados das análises foram compilados em planilhas eletrônicas para facilitar a interpretação dos mesmos.





**Figura 6.** Tela do software utilizado na integração dos analitos de interesse nos cromatogramas.

## 5.7. Controle de qualidade

As análises químicas exigem uma série de controles para verificar a confiabilidade dos resultados. Tais controles foram formados por uma duplicata de amostra, três matrizes fortificadas e um material de referência. Os parâmetros de qualidade para avaliação dos resultados foram estabelecidos conforme critérios propostos por Sericano et al. (1998).

A fim de verificar a precisão das análises, comparou-se a duplicata com a amostra original. O coeficiente de variação (CV) das concentrações dos analitos nessas amostras deve ser menor ou igual a 20% para 95% dos componentes cuja concentração na amostra seja maior que 10 vezes o limite de quantificação. Nos lotes analíticos, o CV calculado foi inferior a 20% para 100% dos analitos.

A recuperação das matrizes fortificadas deve ficar dentro da faixa de 40 a 130% para 80% dos analitos cuja concentração fortificada seja maior ou igual à concentração do analito previamente existente na amostra. A recuperação de PCBs na matriz fortificada (MF), matriz fortificada duplicata (MFD) e matriz fortificada triplicata (MFT) ficou dentro da faixa aceitável para 89%, 94% e 89% dos analitos, respectivamente. No caso de POCs, a recuperação ficou dentro da faixa aceitável para 29%, 92% e 92% dos analitos na MF, MFD e MFT, respectivamente. Como pode-se observar todas estão dentro do critério, exceto a MF dos POCs. O CV entre as três réplicas da matriz fortificada deve ser menor ou igual a 20% para 80% dos analitos cuja

concentração no fortificado seja maior ou igual à concentração existente na amostra. O CV para POCs e PCBs foi menor que 20% para 97% e 96% dos analitos, respectivamente.

O material de referência (MR) apresenta um critério no qual 80% dos analitos (cuja concentração do MR seja maior que 10 vezes o limite de quantificação) devem apresentar recuperação de  $\pm 35\%$  em torno da faixa de incerteza especificada no certificado de análise. Os resultados deste estudo apontaram 92% de analitos dentro dos limites aceitáveis.

Os padrões internos devem ser recuperados entre 40% e 120% em todas as amostras analisadas. De uma maneira geral, os resultados obtidos no branco e nas amostras (tanto para POCs como para PCBs) apresentaram boa recuperação, dentro dos limites estabelecidos.

O limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade de uma substância na amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA, 2003). O LQ foi calculado através do quociente entre a menor concentração da curva analítica e a massa extraída da amostra, tanto para PCBs quanto para POCs.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

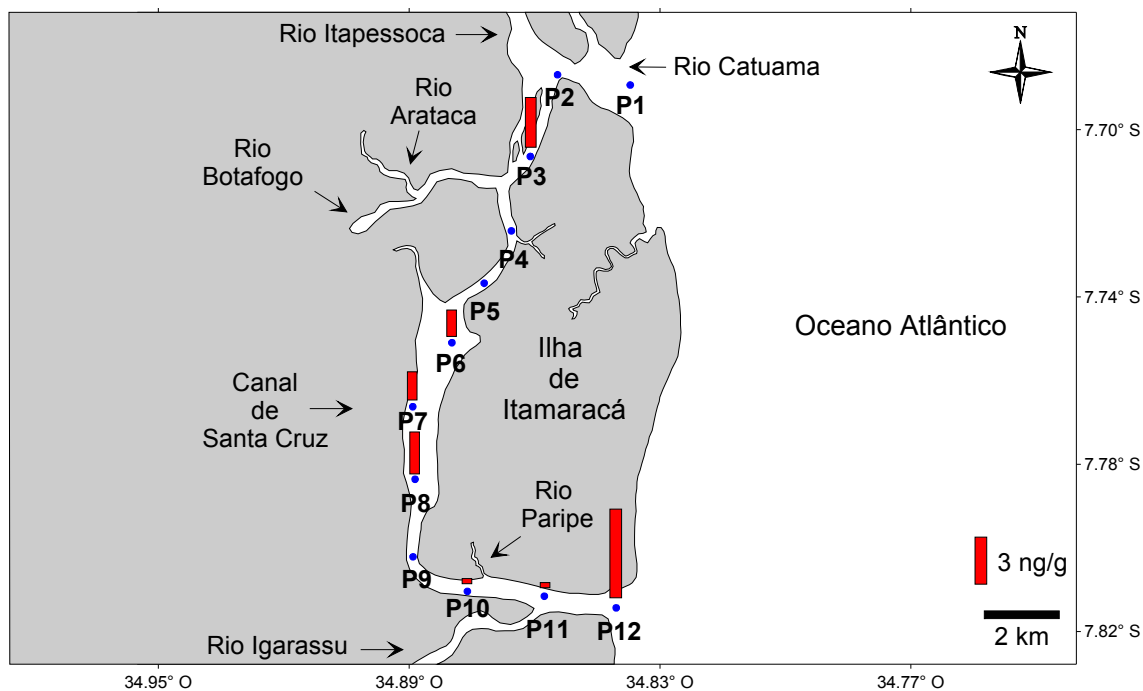
Dentre os 182 congêneres de PCB investigados, foram detectados apenas 20 nas diferentes amostras de sedimento coletadas ao longo do canal de Santa Cruz. A Tabela 1 mostra os resultados de PCBs expressos em  $\text{ng g}^{-1}$  (peso seco).

**Tabela 1.** Concentração de bifenilas policloradas ( $\text{ng g}^{-1}$  peso seco) detectadas nas amostras de sedimento do Canal de Santa Cruz. Legenda: nd = não detectado.

Congêneres	PT1	PT2	PT3	PT4	PT5	PT6	PT7	PT8	PT9	PT10	PT11	PT12
PCB-95	<0,33	nd	0,37	Nd	nd	nd	nd	nd	<0,33	nd	nd	nd
PCB-105/127	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,68
PCB-118	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	0,67	nd	nd	nd	nd
PCB-128	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,60
PCB-138/160	nd	nd	1,22	Nd	nd	1,26	1,13	1,28	nd	nd	nd	1,26
PCB-139/149	nd	nd	0,40	Nd	nd	0,38	0,34	0,38	nd	nd	nd	0,42
PCB-151	nd	nd	0,39	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,42
PCB-153	nd	nd	0,52	Nd	nd	nd	nd	0,59	nd	nd	nd	0,51
PCB-158	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,71
PCB-170/190	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,34

PCB-175	<0,33	<0,33	0,35	<0,33	<0,33	<0,33	nd	<0,33	<0,33	0,33	0,33	0,33
PCB-180	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,35
PCB-182/187	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,33
PCB-183	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,33
PCB-209	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,33
<b>ΣPCBs</b>	<0,33	<0,33	3,25	<0,33	<0,33	1,64	1,95	2,92	<0,33	0,33	0,33	5,62

Na Figura 7 pode-se observar que a maior concentração de PCBs foi na estação 12 (barra do Forte Orange, próximo à desembocadura do rio Igarassu) que apresentou  $5,62 \text{ ng g}^{-1}$ . Esta região do Canal de Santa Cruz sofre influência direta dos efluentes da cidade de Igarassu, incluindo seu distrito industrial. Este é formado por indústrias dos setores de alimentação, metalurgia, petróleo e derivados, papel e celulose, mecânica, têxtil e produtos químicos (MMA/PNMA/PED, 1998). Pequenas concentrações urbanas também vêm crescendo nos últimos anos e lançando seus efluentes domésticos no rio Igarassu. Na estação 12 também há influência das correntes de deriva litorânea que se deslocam de sul para norte e podem trazer contaminantes de outras áreas da região metropolitana (Paulista, Olinda e Recife). A segunda maior concentração de PCBs foi na estação 3 ( $3,25 \text{ ng g}^{-1}$ ), próximo a desembocadura do rio Botafogo. A bacia hidrográfica deste rio contém indústrias de petróleo e derivados, produção de plástico, gases industriais, produtos químicos e agrícolas (Telles, 2001). Os pontos 6, 7 e 8 apresentaram concentrações de 1,64, 1,95 e  $2,92 \text{ ng g}^{-1}$ , respectivamente. Eles estão situados na área central do canal, nas imediações do município de Itapissuma. Pode-se observar que a concentração de PCBs aumenta à medida que se aproxima desse centro urbano, que fica mais próximo ao ponto 8 ( $2,92 \text{ ng g}^{-1}$ ). Menores concentrações foram encontradas nas estações 10 e 11 ( $0,33 \text{ ng g}^{-1}$ ), situadas próximas aos rios Paripe e Igarassu. A ação antropogênica no entorno do rio Paripe é considerada mínima, sendo seu bosque de mangue um dos mais expressivos do Canal de Santa Cruz (Monteiro e Coelho, 2004; Medeiros, 1996). Não foram detectados PCBs acima do limite de quantificação nas estações 1, 2, 4, 5 e 9.



**Figura 7.** Concentrações de PCBs (barras em vermelho) encontradas no sedimento do Canal de Santa Cruz. Os círculos azuis representam os pontos de coleta das amostras.

As bifenilas policloradas foram proibidas em todo território nacional em 1981 (Almeida *et al.*, 2007). Porém, na época foi permitido que os equipamentos já instalados (e que continham PCBs) continuassem em funcionamento até o fim de suas vidas úteis. O principal exemplo de equipamentos que contêm PCBs são os transformadores de energia que são encontrados em alguns postes de luz. No passado havia PCBs na composição de fluidos dielétricos desses transformadores. A vida útil média desses equipamentos é de 40 anos (Penteado e Vaz, 2001), ou seja, aqueles instalados em torno de 1980 só serão substituídos por volta de 2020. Esta pode ser uma das fontes dos congêneres encontrados no sedimento ao longo do Canal de Santa Cruz.

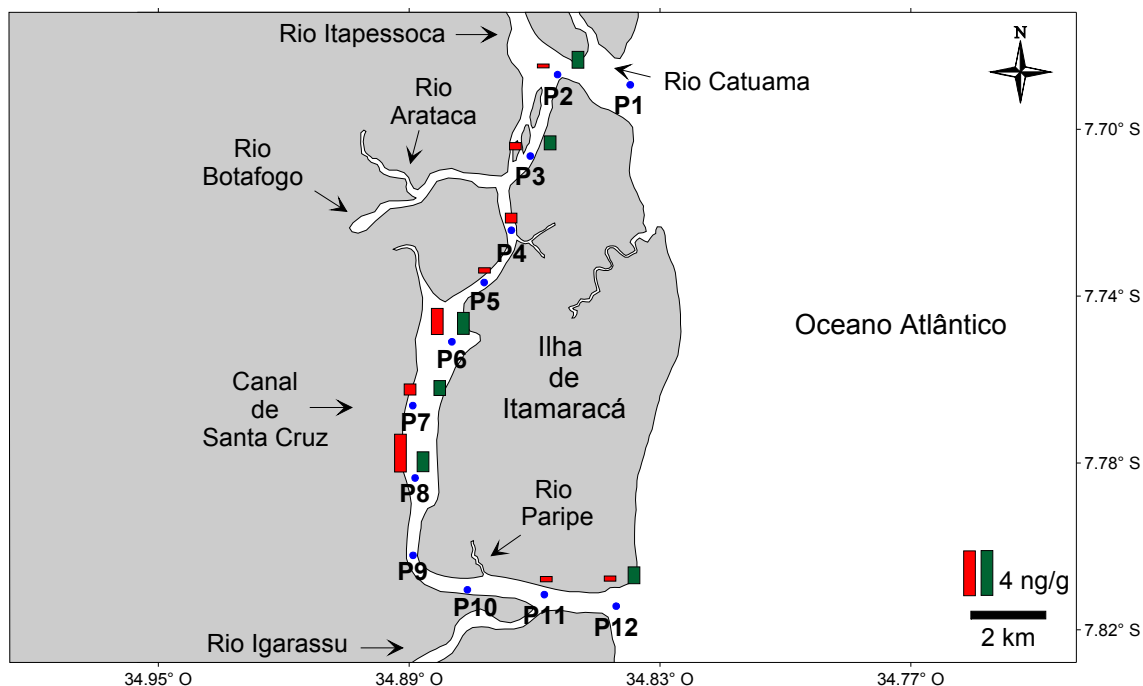
Em relação aos pesticidas organoclorados e seus metabólitos, dos 24 analitos investigados, foram encontrados nas amostras de sedimento apenas sete (p,p'-DDD, o,p'-DDE, p,p'-DDE,  $\alpha$ -clordano,  $\gamma$ -clordano, metoxicloro e mirex), sendo que três deles ( $\gamma$ -clordano, o,p'-DDE e metoxicloro) foram detectados abaixo o limite de quantificação (Tabela 2).

**Tabela 2.** Concentração de pesticidas organoclorados (ng g<sup>-1</sup> peso seco) detectados nas amostras de sedimento do Canal de Santa Cruz. Legenda: nd = não detectado.

Compostos	PT1	PT2	PT3	PT4	PT5	PT6	PT7	PT8	PT9	PT10	PT11	PT12
α-clordano	nd	nd	<0,33	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,34
γ-clordano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,33
Metoxicloro	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0,33
Mirex	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,37
o,p'-DDT	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p,p'-DDT	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
o,p'-DDD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
p,p'-DDD	nd	0,97	0,91	nd	nd	1,04	0,82	1,38	nd	nd	nd	nd
o,p'-DDE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	<0,33
p,p'-DDE	nd	0,42	0,58	0,72	0,50	2,07	0,92	3,02	nd	nd	0,50	0,40
<b>Σ DDTs*</b>	<b>nd</b>	<b>1,39</b>	<b>1,49</b>	<b>0,72</b>	<b>0,50</b>	<b>3,11</b>	<b>1,74</b>	<b>4,4</b>	<b>nd</b>	<b>nd</b>	<b>0,50</b>	<b>0,40</b>

\* Somatório de todos os isômeros e metabólitos do DDT.

A Figura 8 mostra as concentrações de p,p'-DDE e p,p'-DDD encontradas nos diferentes pontos de coleta. Eles foram os únicos metabólitos do DDT encontrados em concentrações detectáveis no presente estudo. Os valores variaram entre nd (não detectado) e 3,02 ng g<sup>-1</sup>. As estações 6 e 8 apresentaram os maiores níveis de contaminação com respectivamente 2,07 e 3,02 ng g<sup>-1</sup> de p,p'-DDE e 1,04 e 1,38 ng g<sup>-1</sup> de p,p'-DDD. Elas estão situadas próximas ao núcleo urbano do município de Itapissuma. É possível que essa contaminação seja proveniente da utilização de pesticidas na produção agrícola de cana-de-açúcar que foi mais intensa na região há décadas atrás (Deepask, 2015). Além disso, essas estações também estão próximas a um antigo setor industrial que sintetizava pesticidas (Telles, 2001). Alternativamente, a contaminação pode estar relacionada ao uso pretérito de DDT em campanhas de saúde pública em Itapissuma. As demais estações (1, 2, 3, 4, 5, 7, 9, 10, 11, 12) apresentaram concentrações de p,p'-DDE e p,p'-DDD inferiores a 1 ng g<sup>-1</sup>, inclusive nas barras norte e sul do canal.



**Figura 8.** Concentrações de p,p'-DDE (barras em vermelho) e p,p'-DDD (barras em verde) detectadas no sedimento do Canal de Santa Cruz. Os círculos azuis representam os pontos de coleta das amostras.

Telles (2001) também realizou análises de POCs e PCBs em sedimento no Canal de Santa Cruz. Tais coletas foram realizadas em 1999 em sete pontos diferentes do estuário durante quatro meses. Nos resultados da autora, todas as concentrações de PCBs encontradas ficaram abaixo do limite de detecção do método (LDM) de  $0,05 \text{ ng g}^{-1}$  peso seco. Em relação aos pesticidas organoclorados, a mesma autora detectou DDT em concentrações maiores que os seus metabólitos, o que indica que havia aporte recente do pesticida naquela época (ver Tabela 3). Atualmente, pouco mais de 10 anos depois, restaram apenas os metabólitos de DDT no sedimento do estuário (ver Tabela 2).

**Tabela 3.** Concentrações de DDT e seus metabólitos (ng g<sup>-1</sup> peso seco) no sedimento do Canal de Santa Cruz, segundo estudo de Telles (2001).

Pontos	op'-DDT	pp'-DDT	pp'-DDE	op'-DDD
1	0,075	0,55	<0,1	<0,05
2	<0,05	2,17	<0,1	<0,05
3	<0,05	1,68	0,18	<0,05
4	<0,05	<0,05	0,15	<0,1
5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
6	<0,05	<0,05	<0,1	<0,05
7	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

## 6.1. Comparação dos padrões residuais

### 6.1.1. Razão entre DDTs

DDDs (o,p'-DDD e p,p'-DDD) e DDEs (o,p'-DDE e p,p'-DDE) são metabólitos dos DDTs (o,p'-DDT e p,p'-DDT) em condições anaeróbias e aeróbias, respectivamente (Yu et al., 2011). Yáñez *et al.* (2002) encontraram variações nas concentrações de DDT e DDE diretamente relacionadas com a variável tempo. Os maiores níveis de DDT são observados comprovadamente em áreas de uso recente, enquanto os maiores níveis de DDE são ligados aos locais de uso pretérito.

A maior concentração de DDE, em relação ao DDD, encontrada ao longo do Canal de Santa Cruz pode ser atribuída ao fato desse composto ser o mais estável metabólito do DDT em ambiente oxidante (Costabeber, 1999). A razão entre DDTs e seus metabólitos é calculada a fim de avaliar se a entrada do DDT no meio ambiente é recente ou antiga. A fórmula utilizada está apresentada abaixo:

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

Se a razão (R) for maior que 0,5, indica que houve uma utilização antiga de DDT na área de estudo. Se R for menor que 0,5, sugere-se que houve entrada recente de DDT na área de estudo (Zhao *et al.*, 2010). Neste estudo foi realizado o cálculo da razão em cada ponto de coleta separadamente. Entretanto, DDTs não foram detectados nas amostras, por isso o valor de R foi igual a 1 para todas elas. Esse resultado confirma que não existe aporte recente de DDT na região do Canal de Santa Cruz, restando apenas os produtos de sua degradação.

### 6.1.2. Razão DDT/PCB

A razão  $\sum\text{DDTs}/\sum\text{PCBs}$  permite investigar as fontes de contaminantes organoclorados mais relevantes para uma área de estudo. Assim, pode-se inferir se há uma maior contribuição agrícola ou industrial na carga total de compostos organoclorados no ambiente. A fórmula utilizada para este cálculo está apresentada abaixo:

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

Valores baixos ( $\sum\text{DDTs}/\sum\text{PCBs} < 1$ ) sugerem o predomínio de contaminação industrial, enquanto valores altos ( $\sum\text{DDTs}/\sum\text{PCBs} > 1$ ) sugerem maior contaminação proveniente da agricultura ou saúde pública (Vetter *et al.*, 1996). Foi realizado o cálculo da razão em cada ponto de coleta separadamente, porém utilizou-se como resultado a média de todas as razões para se caracterizar a área de estudo. No presente trabalho, a média da razão  $\sum\text{DDTs}/\sum\text{PCBs}$  foi de 1,84. Assim, pode-se observar que houve uma maior predominância das concentrações de DDT em relação aos PCBs, o que sugere que o Canal de Santa Cruz é uma área pouco industrializada e historicamente, tem atividades de predominância agrícola, pois o DDT já está proibido no Brasil.

### 6.2. Comparação com a legislação ambiental

A resolução nº 454/2012 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) tem por objetivo estabelecer instruções gerais e procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas brasileiras (CONAMA, 2012). Assim, essa resolução apresenta valores nacionais orientadores de qualidade de sedimento quanto à presença de substâncias químicas, identificando limites potencialmente prejudiciais ao meio ambiente (CONAMA, 2012). As concentrações de POC e PCB encontradas nas amostras de sedimento do Canal de Santa Cruz (Tabelas 1 e 2) foram comparadas com a resolução CONAMA 454/2012 (ver Tabela 4). Os valores apresentados nesta resolução são divididos em dois níveis:

- Nível 1: concentrações acima das quais espera-se efeitos nocivos ocasionais à biota bentônica;



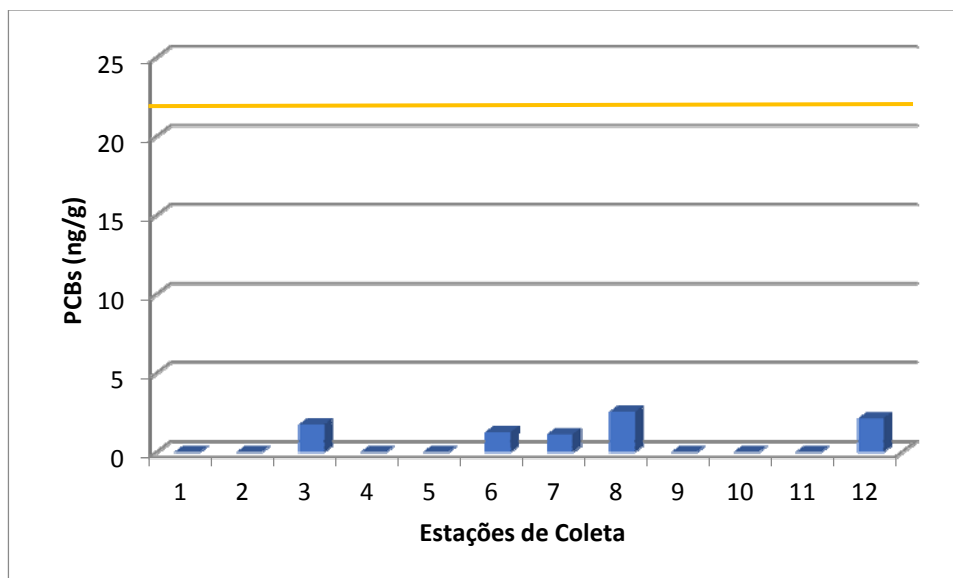
- Nível 2: concentrações acima das quais espera-se efeitos nocivos frequentes à biota bentônica.

**Tabela 4.** Concentrações de referência estabelecidas na resolução CONAMA 454/2012 para contaminação de sedimento a ser dragado em ambientes de água salina/salobra e as maiores concentrações dos analitos que foram encontrados no Canal de Santa Cruz.

ANALITOS	CONCENTRAÇÃO CONAMA (ng g <sup>-1</sup> peso seco)		CANAL DE SANTA CRUZ (ng g <sup>-1</sup> peso seco)
	Nível 1	Nível 2	Maiores concentrações
α-Clordano	2,26	4,79	0,34
γ-Clordano	2,26	4,79	
DDT (∑o,p'-DDT , p,p'-DDT)	1,19	4,77	
DDD (∑o,p'-DDD , p,p'-DDD)	1,22	7,81	1,38
DDE (∑o,p'-DDE , p,p'-DDE)	2,07	374	3,02
Bifenilas Policloradas*	22,7	180	2,12

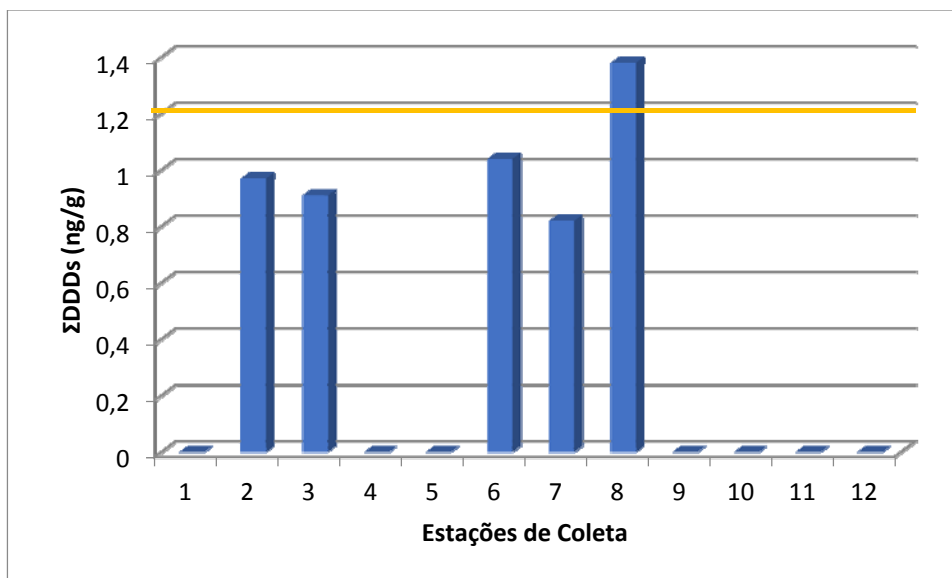
\* Somatório de 7 bifenilas policloradas (PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180).

Mesmo sendo detectados 20 congêneres de PCB no Canal de Santa Cruz (Tabela 1), realizou-se o somatório das sete bifenilas policloradas (PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180) para efeito de comparação com as normas da resolução CONAMA 454/2012. Na Figura 9 pode-se observar que nas estações 3, 6, 7, 8 e 12 foram detectadas algumas das sete bifenilas. Porém, todos os pontos de coleta apresentaram concentrações bastante inferiores ao nível de referência estabelecido na resolução CONAMA 454/2012, que é de 22,7 ng g<sup>-1</sup> (linha amarela na Figura 9). O ∑7PCBs na estação 8 foi o que apresentou a maior concentração, resultando em um total de 2,54 ng g<sup>-1</sup>. Este valor é uma ordem de magnitude inferior ao nível 1 da resolução CONAMA 454/2012. Assim, segundo a legislação ambiental, as concentrações de PCBs encontradas no Canal de Santa Cruz não oferecem risco ao ecossistema local.



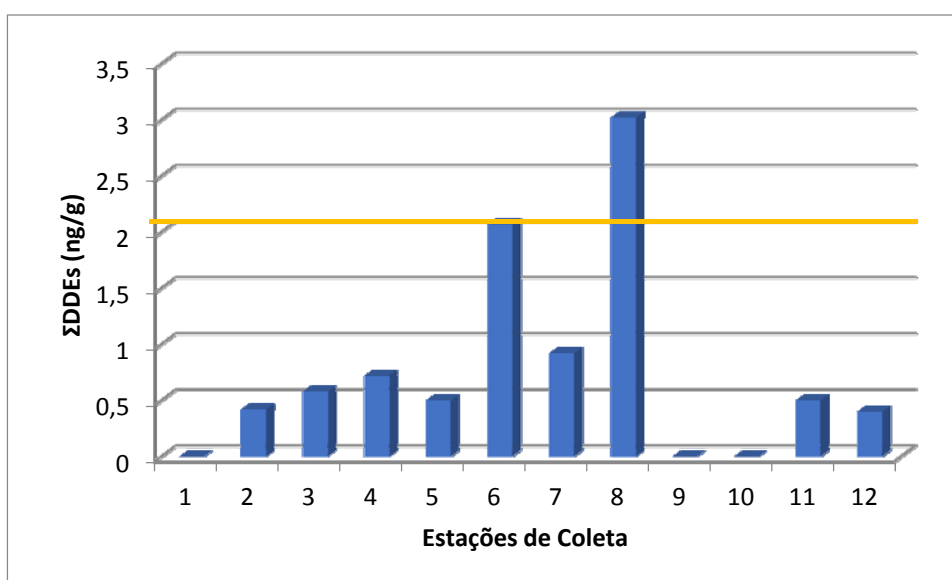
**Figura 9.** Somatório das concentrações dos PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180 em cada estação de coleta. A linha amarela representa a concentração de referência do nível 1 (22,7 ng g<sup>-1</sup>), conforme estabelecido na resolução CONAMA 454/2012.

Essa situação foi diferente para os pesticidas organoclorados. De acordo com a resolução CONAMA 454/2012, os resultados são obtidos somando-se os dois isômeros do DDD (o,p'-DDD + p,p'-DDD) e os dois isômeros do DDE (o,p'-DDE + p,p'-DDE) em cada estação de coleta. Os níveis de concentração em cada ponto foram comparados com a resolução CONAMA. A Figura 10 mostra o  $\Sigma$ DDD nos diferentes pontos de coleta de sedimento. Tais compostos foram detectados apenas nas estações 2, 3, 6, 7 e 8. Pode-se verificar também que a estação 8, com 1,38 ng g<sup>-1</sup> de p,p'-DDD, foi a única com a concentração acima do nível 1 (1,22 ng g<sup>-1</sup>) de toxicidade da resolução CONAMA 454/2012 (representado pela linha amarela na Figura 10). Assim, o p,p'-DDD pode eventualmente causar danos aos organismos desse local.



**Figura 10.** Concentração de DDDs (o,p'-DDD + p,p'-DDD) em cada estação de coleta. A linha amarela representa a concentração de referência do nível 1 (1,22 ng g<sup>-1</sup>), conforme estabelecido na resolução CONAMA 454/2012.

Na Figura 11 pode-se observar que foram encontrados DDEs na maior parte das amostras de sedimento coletadas no Canal de Santa Cruz. As estações 6 e 8 apresentaram concentrações de 2,07 e 3,02 ng g<sup>-1</sup> de p,p'-DDE, respectivamente. Essas duas estações, próximas a Itapissuma, foram classificadas com concentrações igual e acima do nível 1 (2,07 ng g<sup>-1</sup>) de toxicidade da resolução CONAMA 454/2012. Assim, esses metabólitos do DDT podem ocasionalmente causar efeitos adversos à biota bentônica nesses locais.



**Figura 11.** Concentração de DDEs (o,p'-DDE + p,p'-DDE) em cada estação de coleta. A linha amarela representa a concentração de referência do nível 1 (2,07 ng g<sup>-1</sup>), conforme estabelecido na resolução CONAMA 454/2012.

### 6.3. Comparação com outras regiões do Brasil e do mundo

As concentrações de compostos organoclorados nos sedimentos do Canal de Santa Cruz foram comparadas às encontradas em outras regiões do Brasil e do mundo através da média aritmética dos contaminantes identificados no sedimento (Tabela 5). Em geral, os níveis de DDTs detectados neste estudo estão na mesma ordem de grandeza daqueles encontrados em áreas populosas do Brasil, como o Estuário de Santos, SP e a Baía de Florianópolis, SC (Bícego *et al.*, 2006; Souza *et al.*, 2012). O estuário de Santos está situado em uma região que recebe efluentes do complexo industrial de Cubatão, por isso sua contaminação de PCBs foi maior do que aquela encontrada no Canal de Santa Cruz (Bícego *et al.*, 2006). Por outro lado, a Baía de Florianópolis não apresentou contaminação por PCBs (Souza *et al.*, 2012). A média de DDTs deste estudo está uma ordem de grandeza maior do que na Baía de Guaratuba, PR, enquanto que a média de PCBs está na mesma ordem de grandeza (Combi, 2012). As médias de DDT e PCB na Baía de Guanabara, RJ, uma área muito contaminada com despejos irregulares domésticos e industriais, estão uma ordem de grandeza maiores que as médias do presente estudo (Souza *et al.*, 2008).

Em relação aos níveis de contaminação de PCBs e DDTs encontrados em ambientes aquáticos de outras regiões do mundo, as comparações com o Canal de Santa Cruz foram as mais variadas possíveis (Tabela 5). Os valores de PCBs neste estudo estão ordens de magnitude abaixo dos encontrados em algumas áreas costeiras, como a costa da Polônia, o Mar de Salton nos EUA e o litoral de Cingapura (Falandysz *et al.*, 2001; Sapozhnikova *et al.*, 2004; Wurl e Obbard, 2005). Os níveis de PCBs no Canal de Santa Cruz também são inferiores às encontradas em áreas portuárias altamente industrializadas e populosas, como o Porto de Alexandria no Egito, o Porto Vitória em Hong Kong, o Rio Parramata na Austrália, a Baía de Osaka no Japão e o Rio Haihe na China (Iwata *et al.*, 1994; Wei-qi *et al.*, 1998; Barakat *et al.*, 2002; Zhao *et al.*, 2010). Porém, a contaminação de PCBs encontrada neste estudo está na mesma ordem de grandeza de algumas áreas industrializadas, como a costa da Coreia, a Baía de Daya na China e o Mar Mediterrâneo (Tolosa *et al.*, 1995; Zhou *et al.*, 2001; Hong *et al.*, 2006). Também é semelhante às detectadas em áreas remotas, como as Ilhas Salomão na Oceania, o delta do Rio Vermelho no Vietnã, a Antártida e o Ártico (Iwata *et al.*, 1994; Nhan *et al.*, 1998; Montone *et al.*, 2001; Jiao *et al.*, 2009). Em relação à contaminação

por DDTs no exterior, as concentrações encontradas no presente estudo estão em ordem de grandeza inferior apenas ao Rio Haihe na China, Porto Vitória em Hong Kong, Porto de Alexandria no Egito, Rio Parramata na Austrália, costa da Polônia e Ilhas Salomão na Oceania (Iwata *et al.*, 1994; Wei-qi *et al.*, 1998; Falandysz *et al.*, 2001; Barakat *et al.*, 2002; Zhao *et al.*, 2010). Todas as demais áreas de estudo citadas na Tabela 5 apresentaram contaminação por DDTs comparável ao Canal de Santa Cruz.

A contaminação em cada região aumenta ou diminui dependendo das condições do meio. As concentrações de PCB encontradas no Canal de Santa Cruz estão próximas de locais pouco industrializados e são menores do que regiões com muitos efluentes industriais e que estão próximas a regiões costeiras. Enquanto a média de DDT e seus metabólitos do presente estudo está abaixo apenas de regiões extremamente contaminadas.

**Tabela 5.** Concentrações de compostos organoclorados em sedimentos de ambientes marinhos do Brasil e do mundo. As concentrações representam a média e a faixa de contaminação (entre parênteses) encontrada em cada área de estudo. Valores expressos em  $\text{ng g}^{-1}$  peso seco.

Local	$\Sigma\text{PCBs}$	$\Sigma\text{DDTs}^*$	Referências
Canal de Santa Cruz, PE, Brasil	1,33 ( $< 0,33 - 5,62$ )	1,24 (n.d. - 4,4)	Presente estudo
Estuário de Santos, SP, Brasil	36,03 (0,03 – 254)	3,25 (0,05 – 16)	Bícego <i>et al.</i> , 2006
Baía de Guanabara, RJ, Brasil	80,55 (17,83 - 184,16)	26,80 (10,61 - 37,4)	Souza <i>et al.</i> , 2008
Baía de Florianópolis, SC, Brasil	n.d.	4,27 (1,26 - 11,86)	Souza <i>et al.</i> , 2012
Baía de Guaratuba, PR, Brasil	1,92 (n.d. – 5,62)	0,10 (0,21 - 0,49)	Combi, 2012
Mar de Salton, Califórnia, EUA	212,2 (116 – 304)	2,44 (6,80 - 40,2)	Sapozhnikova <i>et al.</i> , 2004
Mar Mediterrâneo	5,9 4,1 – 8,9	7,3 (3,5 – 11,5)	Tolosa <i>et al.</i> , 1995

Baía de Daya, China	8,82 0,85 - 27,37	2,7 (0,14 - 20,27)	Zhou <i>et al.</i> , 2001
Rio Haihe, China	66,8 n.d. - 253	18,5 (n.d. - 155)	Zhao <i>et al.</i> , 2010
Porto Vitória, Hong Kong	22,72 (3,2 - 81)	18,59 (1,3 - 97,0)	Wei-qi <i>et al.</i> , 1998
Litoral de Cingapura	73,9 (1,40 - 330)	6,7 (2,20 - 11,9)	Wurl e Obbard, 2005
Costa da Coréia	9,14 (0,09 - 199)	6,64 (0,010 - 135)	Hong <i>et al.</i> , 2006
Golfo do México	n.d.	2,59 (0,24 - 17,67)	Gold-Bouchot <i>et al.</i> , 1993
Porto de Alexandria, Egito	239,14 (0,9 - 1211)	79,55 (n.d.- 885)	Barakat <i>et al.</i> 2002
Rio Parramata, Australia	108,6 (69,0 - 300)	142,8 (21,0 - 810)	Iwata <i>et al.</i> , 1994
Rio Mataniko, Ilhas Salomão, Oceania	3,05 (1,10 - 5,00)	379,5 (9,30 - 750)	Iwata <i>et al.</i> , 1994
Baía de Osaka, Japão	147,6 (63,0 - 240)	6,43 (2,50 - 11,9)	Iwata <i>et al.</i> , 1994
Delta do Rio vermelho, Vietnã	2,38 (1,8 - 4,81)	7,48 (3,04 - 14,30)	Nhan <i>et al.</i> , 1998
Costa da Polônia	217,05 (4,6 - 1300)	185,9 (4,3 - 2400)	Falandysz <i>et al.</i> , 2001
Svalbard, Ártico da Noruega	2,43 (0,08 - 0,59)	1,69 (0,13 - 5,4)	Jiao <i>et al.</i> , 2009
Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártida	1,36 (0,85 - 2,47)	n.a.	Montone <i>et al.</i> , 2001

**Fonte:** Zhao et al. (2010) com adaptações.

n.d.: não detectado.

n.a.: não analisado.

\* Somatório de todos os isômeros e metabólitos do DDT.

## 7. CONCLUSÕES

A partir da análise de sedimento coletado no Canal de Santa Cruz ficou evidente que existem compostos organoclorados na região. Essa contaminação é provavelmente proveniente de resíduos industriais, da agricultura e de campanhas pretéritas de saúde pública. A razão DDT/PCB sugere um predomínio de contaminação agrícola no local. Os resultados sugerem que não houveram aportes recentes do pesticida DDT no estuário, porém seus metabólitos (DDD e DDE) ainda estão presentes no sedimento. Os sedimentos apresentaram baixas concentrações de PCBs.

De acordo com a resolução CONAMA 454/2012, os PCBs provavelmente não oferecem risco ao ecossistema local. Entretanto, os pesticidas organoclorados

apresentaram baixa concentração, exceto nas estações 6 e 8. Estas ficam próximas ao centro urbano do município de Itapissuma, onde os metabólitos do pesticida DDT (p,p'-DDE e p,p'-DDD) podem ocasionalmente desencadear efeitos tóxicos nos organismos bentônicos do Canal de Santa Cruz.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F. V. *et al.* Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1976, 2007.

ALVES FILHO, J. P. **Uso de agrotóxicos no Brasil: controle social e interesses corporativos**. Annablume, p. 24, 2002.

ALVES, M. I. R.; FILHO, N. R. A.; OLIVEIRA, L. G.; FURTADO, S. T. F. Avaliação da Contaminação por Pesticidas Organoclorados em Recursos Hídricos do Estado de Goiás. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 15, n.1, p. 67-74, Jan./ Mar, 2010.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. R. E, nº 899 de 29 de maio de 2003. **Guia para validação de métodos qualitativos e bioanalíticos**. Disponível em: [http://legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?mode=PRINT\\_VERSION&id=15132](http://legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?mode=PRINT_VERSION&id=15132). Acesso em: agosto de 2015.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Trad. Maria Angeles L. Recio e Luiz Carlos M. Carrera. 2ª ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARAKAT, A. O.; KIM, M.; QIAN, Y.; WADE, T. L. Organochlorine pesticides and PCB residues in sediments of Alexandria Harbour, Egypt. **Marine Pollution Bulletin**, 44, 1421–1434, 2002.

BARGAGLI, R. Environmental contamination in Antarctic ecosystems. **Science of the Total Environment**, v. 400, n. 1, p. 212-226, 2008.

BARHOUMI, B.; LEMENACH, K.; DÉVIER, M. H.; HAMMAMI, B.; AMEUR, W. B.; HASSINE, S. B.; DRISS, M. R. Distribution and ecological risk of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments from the Bizerte lagoon, Tunisia. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 10, p. 6290-6302, 2014.

BARLETTA, M., AMARAL, C. S., CORREA, M. F. M., GUEBERT, F., DANTAS, D. V., LORENZI, L., & SAINT-PAUL, U. Factors affecting seasonal variations in demersal fish assemblages at an ecocline in a tropical–subtropical estuary. **Journal of Fish Biology**, 73(6), 1314-1336, 2008.

BARROS, H. M.; ESKINAZI-LEÇA, E.; MACEDO, S. J.; LIMA, T. **Gerenciamento Participativo de Estuários e Manguezais**. Recife: Ed. Universitária da UFPE, cap. 16, p. 239-252. 2000.

BAPTISTA NETO, J.A.; KERSANACH, M.W.; PATCHINEELAM, S.M.; **Poluição Marinha**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, p. 440, 2008.

BECKER, B. C.; MILLS, T. R. **Guidelines for erosion and sediment control planning and implementation**. Washington: EPA, p. 245, 1972.

BÍCEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G. T.; MONTONE, R. C.; SILVA, D. A. M.; LOURENÇO, R. A.; MARTINS, C. C.; SASAKI, S. T.; PELLIZARI, V. H.; WEBER, R. R. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, n. 52, p. 1804-1816, 2006.

BORGÅ, K.; GABRIELSEN, G. W.; SKAARE, J. U. Biomagnification of organochlorines along a Barents Sea food chain. **Environmental Pollution**, v. 113, n. 2, p. 187-198, 2001.

BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A química dos agrotóxicos. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 1, p. 10-15, 2012.



BREIVIK, K.; ALCOCK, R.; LI, Y. F. et al. Primary sources of selected POPs: regional and global scale emission inventories. **Environmental Pollution**, v. 128, n. 1-2, p. 3–16, 2004.

BULL, D; HATHAWAY, D. **Pragas e venenos: agrotóxicos no Brasil e no terceiro mundo**. Petrópolis: Vozes/Oxfam/Fase, 1986.

CAIRNS, T.; SIEGMUND, E. G. PCBs. Regulatory history and analytical problems. **Analytical chemistry**, v. 53, n. 11, p. 1183A-1193A, 1981.

CARNEIRO, M. A. B.; FARRAPEIRA, C. M. R.; DA SILVA, K. M. E. O manguezal na visão etnoecológica dos pescadores artesanais do Canal de Santa Cruz, Itapissuma, Pernambuco, Brasil. **Biotemas**, v. 21, n. 4, p. 147-155, 2008.

CARSON, R. **Silent spring**. A mariner book. New York: Houghton Mifflin Harcourt, 2002.

CAVERO, E.S. **Manual de inseticidas e acaricidas: aspectos toxicológicos**. Pelotas: Editora Aimara, 1976.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2012. **Ficha de informação toxicológica**. São Paulo. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/laboratorio/109-informacao>>. Acesso em: Dez de 2014.

CHAPMAN, P. M.; WANG, F. Assessing sediment contamination in estuaries. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 20, n. 1, p. 3-22, 2001.

CIPRO, C.V.Z.; YOGUI, G.T.; BUSTAMANTE, P.; TANIGUCHI, S.; SERICANO, J.L.; MONTONE, R.C. Organic pollutants and their correlation with stable isotopes in vegetation from King George Island, Antarctica. **Chemosphere**, 85: 393-398, 2011.

COELHO, R. M. P.; HAVENS, K. **Crise nas Águas - Educação, ciência e governança, juntas, evitando conflitos gerados pela escassez e perda de qualidade das águas**. 1. ed. Belo Horizonte: Reoleo Editorta Ltda., v. 1. 162p, 2014.

COMBI, T. **Tendências históricas e distribuição espacial de bifenilas policloradas (PCBs) e pesticidas organoclorados (POCs) em sedimentos de um estuário subtropical (Baía de Guaratuba, Atântico Sul**. Dissertação de Mestrado, Pontal do Paraná, 2012.

CONAMA. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**, Resolução Nº 454, de 1 de novembro de 2012. Publicado no Diário Oficial da União, Nº 216 (08/11/2012), p. 66-69, 2012.

CORBI, J. J.; STRIXINO, S. T.; SANTOS, A.; DEL GRANDE, M. Environmental diagnostic of metals and organochlorinated compounds in streams near sugar cane plantations activity (São Paulo State, Brazil). **Química Nova**, v.29, n. 1, p. 61-65, jan./fev, 2006.

CORSOLINI, S. Industrial contaminants in Antarctic biota. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 3, p. 598-612, 2009.

COSTABEBER, I., **Tratamiento de muestras humanas para el análisis de residuos organoclorados**. In: X Encontro Nacional de Química Analítica, Resumos, p.TA16. Santa Maria-RS: Universidade Federal de Santa Maria, 1999.

CPRH. **Estudo para controle de áreas estuarinas de Pernambuco canal de Santa Cruz**. Recife, CONDEPE, 118p, 1982.

CULLEN, A. C.; VORHEES, D.J.; ALTSHUL, L. M. Influence of harbor contamination on the level and composition of polychlorinated biphenyls in produce in greater New Bedford, Massachusetts. **Environmental science & technology**, v. 30, n. 5, p. 1581-1588, 1996.

DALRYMPLE, R. W.; ZAITLIN, B. A.; BOYD, R. Estuarine facies models: conceptual basis and stratigraphic implications: perspective. **Journal of Sedimentary Research**, v. 62, n. 6, 1992.

D'AMATO, Claudio; TORRES, João PM; MALM, Olaf. DDT (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental-uma revisão. **Química Nova**, v. 25, n. 6/A, p. 995-1002, 2002.

DAMS, R.I. Pesticidas: Usos e perigos à saúde e ao meio ambiente. Universidade do Vale do Itajaí, Santa Catarina. **Health and Environment Journal**, v. 7, n. 2, p. 44, dez, 2006.

DEEPASK. **Cana de açúcar: veja a produção agrícola e a área plantada por cidade do Brasil, Itapissuma, PE**. Em: <<http://www.deepask.com/goes?page=itapissuma/PE-Cana-de-acucar:-Veja-a-producao-agricola-e-a-area-plantada-no-seu-municipio>>. Acesso em 31 julho 2015.

DUARTE, M. **Poluentes Orgânicos Persistentes**. Monografia (Especialização) Escola Politécnica da Universidade do Brasil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 40p, 2002.

ESKINAZI-LEÇA, E.; BARROS, H. M. Síntese Global e recomendações. In: BARROS, H. M.; ESKINAZI-LEÇA, E.; MACEDO, S. J.; LIMA, T. **Gerenciamento**

**Participativo de Estuários e Manguezais.** Recife: Ed. Universitária da UFPE, cap. 16, p. 239-252. 2000.

FALANDYSZ, J., BRUDNOWSKA, B., KAWANO, M., & WAKIMOTO, T. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in soils from the southern part of Poland. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 40, n. 2, p. 173-178, 2001.

FERREIRA, H. S. Pesticidas no Brasil: impacto ambiental e possíveis consequências de sua interação com a desnutrição humana. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, 80, p.51-61, 1993.

FIEDLER, H. **Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Uses and Environmental Releases.** St. Petersburg, Russian Federation, 1997.

FLORES, A. V.; RIBEIRO, J. N.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, E. L. R. Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade**, v.7, n. 2, p. 111-124, jul./dez, 2004.

GARABRANT, DH.; HELD, J.; LANGHOLZ, B., PETERS, JM.; MACK, T. M. DDT and related compounds and risk of pancreatic cancer. **J. Natl. Cancer Inst.** 84:764–71, 1992.

GEISZ, H. N., DICKHUT, R. M., COCHRAN, M. A., FRASER, W. R., & DUCKLOW, H. W. Melting glaciers: a probable source of DDT to the Antarctic marine ecosystem. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 11, p. 3958-3962, 2008.

GOLD-BOUCHOT, G.; SILVA-HERRERA, T.; ZAPATA-PÉREZ, O. Chlorinated pesticides in the Rio Palizada, Campeche, Mexico. **Marine Pollution Bulletin**, v. 26, n. 11, p. 648-650, 1993.

GREENPEACE. **Efeitos dos organoclorados na saúde humana.** 1996. Em: <<http://www.geocities.com/RainForest/wetlands/8552/Grennpea.htm>>. Acesso em 29 outubro 2015.

HONG, Z.; BEDNAREK, S. Y.; BLUMWALD, E.; HWANG, I.; JURGENS, G.; MENZEL, D.; VERMA, D. P. S. A unified nomenclature for Arabidopsis dynamin-related large GTPases based on homology and possible functions. **Plant molecular biology**, v. 53, n. 3, p. 261-265, 2003.

HONG, S.H., YIM, U.H., SHIM, W.J., LI, D.H., OH, J.R. Nationwide monitoring of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediments from coastal environment of Korea. **Chemosphere** 64, 1479–1488, 2006.

IWATA, H., TANABE, S., SAKAI, N., NISHIMURA, A., TATSUKAWA, R. Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water, and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global redistribution from lower latitudes. **Environmental Pollution** 85, 15–33, 1994.

JIAO, L.; ZHENG, G.J.; BINH, T.; RICHARDSON, B.; CHEN, L.; ZHANG, Y.; YEUNG, L.W.; LAM, J.C.W.; YANG, X.; LAM, P.K.S.; WONG, M.H. Persistent toxic substances in remote lake and coastal sediments from Svalbard, Norwegian Arctic: levels, sources and fluxes. **Environmental Pollution** 157, 1342–1351, 2009.

JONES, K. C.; DE VOOGT, P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. **Environmental pollution**, v. 100, n. 1, p. 209-221, 1999.

LONGNECKER, M. P.; ROGAN, W. J.; LUCIER, G. The human health effects of DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane) and PCBs (polychlorinated biphenyls) and an overview of organochlorines in public health 1. **Annual review of public health**, v. 18, n. 1, p. 211-244, 1997.

MATUO, Y.K; LOPES, J.N.C. & MATUO, T. **Contaminação do leite humano por organoclorados DDT, BHC e Ciclodienos**. Jaboticabal: Editora da FUNEP, 1990.

MEDEIROS, C.; KJERFVE, Björn. Hydrology of a tropical estuarine system: Itamaracá, Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 36, n. 5, p. 495-515, 1993.

MEDEIROS, T. C. C. **Produtividade e biomassa das espécies arbóreas do manguezal do estuário do rio Paripe**, Vila Velha, Itamaracá, PE. 191 f, Dissertação de Mestrado, UFRPE, 1996.

MMA. Development of a National Implementation Plan in Brazil as a First Step to Implement the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). **Ministério do Meio Ambiente**, Brasília, p. 46, 2006.

MMA/PNMA/PED. Área piloto da RBMA: **Complexo de Igarassu, Itapissuma e Itamaracá - PE- diagnóstico sócio-ambiental e mapeamento das potencialidades e restrição de uso**. Recife, 1998.

MONTEIRO, B.R. & COELHO FILHO, P.A. Estrutura populacional do caranguejo-uçá, *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Decapoda, Ocypodidae), no estuário do Rio Paripe, Itamaracá - Pernambuco. **Bol. Tec. Cient. CEPENE** 12(1):99-111, 2004.

MONTONE, R.C.; **Determinação de bifenilos policlorados (PCBs) no ambiente antártico marinho**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil, 98p, 1995.

MONTONE, R.C.; TANIGUCHI, S.; WEBER, R.R. Polychlorinated biphenyls in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Marine Pollution Bulletin**, 42: 611-614, 2001.

NHAN, D. D; A.M, NGUYEN, M.; NGUYEN, C. H.; DIEU, L. V.; CARVALHO, F. P.; VILLENEUVE, J. P.; CATTINI, C. Organochlorine pesticides and PCBs in the Red River Delta, North Vietnam. **Marine Pollution Bulletin**, v. 36, n. 9, p. 742-749. 1998.

OLIVEIRA, W. & ADEODATO, S.O. O bairro que respira veneno. **Globo Ciência**, v.6, p.48-51, 1997.

PATUSSI, C.; BÜNDCHEN, M. In situ genotoxicity evaluation of triazines using Tradescantia clone 4430 Trad-SHM bioassay. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 18, n. 4, p. 1173-1178, 2013.

PEDROZA JÚNIOR, H.S.; SOARES, A.P.; BARROS, H.M.; SOARES, M.G. **Aspectos etnobiológicos da pesca e comercialização de moluscos e crustáceos do Canal de Santa Cruz, Itapissuma, PE**. I Congresso Brasileiro de Extensão Universitária, João Pessoa, PB, Brasil, 2002.

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

POTTER, I. C., CHUWEN, B. M., HOEKSEMA, S. D., & ELLIOTT, M. The concept of an estuary: a definition that incorporates systems which can become closed to the ocean and hypersaline. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 87, n. 3, p. 497-500, 2010.

PRITCHARD, D. W. What is an estuary: physical viewpoint. **Estuaries**, v. 83, p. 3-5, 1967.

QUINAMO, T. Ambiente e pesca tradicional: foco em Itapissuma, no Canal de Santa Cruz, Pernambuco. **Cadernos de Estudos Sociais**, Recife, v. 23, n. 12, p. 73-98, jan./dez, 2007.

RIBEIRO, M. L., LOURENCETTI, C., PEREIRA, S. Y., & DE MARCHI, M. R. R. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 688, 2007.

RISSATO, S. R.; LIBÂNIO, M.; GIAFFERIS, G. P.; GERENUTTI, M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na Região de Bauru (SP). **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 739-743, 2004.

RYAN, K. Contaminants in Alaska. **Contaminants in Alaska**, 2004.

SANTOS, C. H. D. A., LOURENÇO, J. A., HIDALECIO, F., NETO, F. B., COSTA, O. R., & IGARASHI, M. A. **Características dos ecossistemas estuarinos Brasileiros e as atividades antrópicas.** 2007.

SAPOZHNIKOVA, Y.; BAWARDI, O.; SCHLENK, D. Pesticides and PCBs in sediments and fish from the Salton Sea, California, USA. **Chemosphere**, v. 55, n. 6, p. 797-809, 2004.

SERICANO, J. L.; GARDINALI, P.; WADE, T. L. Quantitative determination of chlorinated hydrocarbons. **Sampling and Analytical Methods of the National Status and Trends Program Mussel Watch Project: 1993-1996 Update**, p. 160, 1998.

SILVA, C. E. A.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. Toxicologia das Bifenilas Policloradas. **Oecologia Brasileira**, v. 11, n. 2, p. 179-187, 2007.

SILVA, L. A. **Sedimentologia do Canal de Santa Cruz-Ilha de Itamaracá - PE.** Dissertação (Mestrado em Geociências), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 98 p, 2004.

SILVA, R. R. **Biorremediação de solos contaminados com organoclorados por fungos basidiomicetos em biorreatores.** Tese de Doutorado, São Paulo: Instituto de Botânica da Secretaria de Estado do Meio Ambiente, p. 186, 2009.

SOUZA, A. S.; TORRES, J. P. M.; MEIRE, R. O.; NEVES, R. C.; COURI, M. S.; SEREJO, C. S. Organochlorine pesticides (OCs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and crabs (*Chasmagnathus granulata*, Dana, 1851) from mangroves of Guanabara Bay, Rio de Janeiro State, Brazil. **Chemosphere** 73, 186–192, 2008.

SOUZA, D.S.M.; RAMOS, A.P.D.; NUNES, F.F.; MORESCO, V.; TANIGUCHI, S.; LEAL, D.A.G.; SASAKI, S.T.; BÍCEGO, M.C.; MONTONE, R.C.; DURIGAN, M.; TEIXEIRA, A.L.; PILOTTO, M.R.; DELFINO, N.; FRANCO, R.M.B.; DE MELO, C.M.R.; BAINY, A.C.D.; BARARDI, C.R.M. Evaluation of tropical water sources and mollusks in southern Brazil using microbiological, biochemical, and chemical parameters. **Ecotox. Environ. Safe.** 76, 153–161, 2012.

TARDIVO, M. Determinação de compostos organoclorados em peixes da Bacia do Betari, Vale do Ribeira (SP), São Paulo, Brasil. **Revista Analytica**, n. 16, p. 50-60, Abr./ Mai, 2005.

TELLES, D. L. **Inseticidas organoclorados e bifenilos policlorados (PCBs) na região estuarina de Itamaracá / PE: aspectos analíticos e ambientais.** Tese de Doutorado, Pernambuco: Universidade Federal de Pernambuco, p. 167, 2001.

TIEYU, W.; TIEYU, W.; YONGLONG, L.; HONG, Z.; & YAJUAN, S. Contamination of persistent organic pollutants (POPs) and relevant management in China. **Environment international**, v. 31, n. 6, p. 813-821, 2005.

TOLOSA, I.; BAYONA, J. M.; ALBAIGES, J. Spatial and temporal distribution, fluxes, and budgets of organochlorinated compounds in Northwest Mediterranean sediments. **Environmental science & technology**, v. 29, n. 10, p. 2519-2527, 1995.

TORRES, J. P. M. **Ocorrência de micropoluentes orgânicos (organoclorados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) em sedimentos fluviais e solos tropicais**. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, p.139, 1998.

VETTER, W., LUCKAS, B., HEIDEMANN, G., & SKÍRNISSON, K. Organochlorine residues in marine mammals from the northern hemisphere—a consideration of the composition of organochlorine residues in the blubber of marine mammals. **Science of the total environment**, v. 186, n. 1, p. 29-39, 1996.

WEI-QI, C.; LUO-PING, Z.; LI, X.; XIN-HONG, W.; HUA-SHENG, H. Persistent organochlorine residues in sediments of Hong Kong Victoria Harbour and Xiamen Western Bay. **Chinese J. Oceanol. Limnol.**, v. 16, n. 1, 1998.

WHO - World Health Organization. Environmental Health Criteria 140. Polychlorinated biphenyls and terphenyls. **International Programme on Chemical Safety**. 2nd ed., Switzerland, 1992.

WOLFF, M.S; TONIOLO, P.G; LEE, E.W; RIVERA, M. & DUBIN, N., Blood levels of organochlorine residues and risk of breast cancer. **Journal of the National Cancer Institute**, v.85, p.648-652, 1993.

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

YÁÑEZ, L., ORTIZ-PÉREZ, D., BATRES, L. E., BORJA-ABURTO, V. H., & DÍAZ-BARRIGA, F. Levels of dichlorodiphenyltrichloroethane and deltamethrin in humans and environmental samples in malarious areas of Mexico. **Environmental research**, v. 88, n. 3, p. 174-181, 2002.

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

YU, H.-Y.; BAO, L.-J.; LIANG, Y.; ZENG, E. Y. Field validation of anaerobic degradation pathways for dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and 13 metabolites in marine sediment cores from China. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 12, p. 5245–52, 2011.

ZHAO, L., HOU, H., ZHOU, Y., XUE, N., LI, H., & LI, F. Distribution and ecological risk of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surficial sediments from Haihe River and Haihe Estuary Area, China. **Chemosphere**, v. 78, n. 10, p. 1285-1293, 2010.

ZHOU, J.L.; MASKAOUI, K.; QIU, Y.W.; HONG, H.S.; WANG, Z.D. Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China. **Environmental Pollution** 113, 373–384, 2001.