

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

TATIANE COMBI

BIFENILAS POLICLORADAS (PCBs) EM COLUNAS  
SEDIMENTARES DA BAÍA DE PARANAGUÁ, PR.

PONTAL DO PARANÁ  
2010

TATIANE COMBI

BIFENILAS POLICLORADAS (PCBs) EM COLUNAS  
SEDIMENTARES DA BAÍA DE PARANAGUÁ, PR.

Monografia apresentada à  
disciplina de Estágio  
Supervisionado I como requisito  
parcial à conclusão do Curso de  
Oceanografia com Habilitação em  
Pesquisa Oceanográfica, Setor de  
Ciências da Terra, Universidade  
Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. César de  
Castro Martins

PONTAL DO PARANÁ  
2010

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar ao meu porto seguro: minha mãe, Salete, pelo carinho e apoio incondicional, mesmo quando nem eu mesma sei o que eu quero ou para onde vou. Ao meu pai, Clovis, que com certeza continua tomando conta de mim e me iluminando, como sempre fez.

Ao meu orientador, César... obrigada pela oportunidade, confiança, pelo tempo investido e, principalmente, pela paciência. Afinal, não é qualquer um que agüenta cinco mulheres entrando ao mesmo tempo na sala, falando alto e despejando todos os problemas na mesa... haja preparo psicológico para não enlouquecer conosco nessa época de monografias !

A minha “dupla sertaneja”, Andressa, com quem aprendi e cresci junto nesses cinco anos, dividindo o peso dos períodos difíceis e os risos dos bons momentos.

As meninas do LaGPoM, Lizi, Dininha e Sá pelo calor humano e companhia enquanto trabalhávamos na geladeira !! Sem vocês o trabalho não teria sido tão divertido!

Aos essenciais, Marília, Hugo, Bruna e Mari, que são meu “segundo lar” daqui de Pontal... obrigada pelo companheirismo e tosquices !

Aos meus colegas e amigos de turma, pelos churrascos da sala, trabalhos e, principalmente, por termos dividido os infinitos dias de chuva de Pontal (principalmente os três meses alagados de 2005 !). Certamente amadurecemos juntos nesses cinco anos.

Meus queridos amigos... não quero esquecer ninguém, mas cada um tem seu cantinho e sua contribuição. Obrigada pelas festas, pelas conversas, pela companhia, pela ajuda... sem vocês, nada disso faria tanto sentido !

Ao Vader e Cássio, pelos mergulhos e por não terem virado meus testemunhos !! A querida Mari Gutierrez e ao Ronei, que também participaram das coletas !

Ao Laboratório de Química Orgânica Marinha do IO/USP, em especial a Dra. Satie Taniguchi, por ter realizado as análises cromatográficas e ter cedido os padrões *surrogates* além dos inúmeros *helps* analíticos. E ao Felipe Sales de Freitas, Fê... pela injeção das amostras no GC-ECD !

Aos professores do CEM por tudo que nos ensinaram, dentro e fora da sala de aula. Aos funcionários, sempre tão solícitos e atenciosos ! Especialmente à Izis, que ganhou alguns fios de cabelo branco este ano !

É necessário ter o caos cá dentro para gerar uma estrela.

Nietzsche

## RESUMO

As bifenilas policloradas (PCBs) são compostos organoclorados sintéticos que apresentam alta constante dielétrica e resistência a temperaturas elevadas, sendo empregados principalmente em produtos elétricos e térmicos. Sua utilização está proibida no Brasil desde 1981, porém produtos que contêm PCBs continuam em funcionamento, representando possíveis fontes. Os problemas ambientais relacionados aos PCBs provêm da alta toxicidade e lipossolubidade, sendo classificados como poluentes orgânicos persistentes (POPs) devido a sua resistência a processos de degradação e estabilidade química. O objetivo deste trabalho é estudar a distribuição vertical das PCBs na Baía de Paranaguá (CEP), PR, através da análise destes compostos em colunas sedimentares. Foram analisados três testemunhos, cujas amostras foram extraídas em Soxhlet, purificadas por cromatografia de adsorção em coluna de alumina e quantificadas por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (GC-ECD). Os valores de PCBs totais ( $\Sigma 48$  congêneres) variaram de 0,05 a 19,24  $\text{ng.g}^{-1}$ , sendo que os maiores níveis foram encontrados nos pontos próximos à cidade de Paranaguá (P2). Os congêneres leves apresentaram as maiores concentrações em P1 e P3, locais mais distantes das possíveis fontes de entradas de PCBs no CEP, enquanto P2 apresentou níveis mais elevados de congêneres pesados em comparação aos demais pontos, refletindo as atividades humanas mais intensas localizadas na região da cidade de Paranaguá. A partir da quantidade de átomos de cloro presentes nas amostras, estimou-se que as principais misturas comerciais que contribuíram para o aporte de PCBs no CEP foram o Aroclor 1254, 1260, 1248 e 1242. Essas misturas têm usos relacionados principalmente a produtos elétricos. Os perfis verticais mostraram início do aporte de PCBs em 1960, que se intensificou de 1970 até os anos 90, coincidindo com os períodos de maior uso destes compostos no Brasil e maior produção mundial, passando a diminuir em datas mais recentes, como resultado da proibição do seu uso e diminuição no aporte.

**Palavras-chave:** bifenilas policloradas, Aroclor, Baía de Paranaguá, sedimentos.

## ABSTRACT

Polychlorinated biphenyl (PCBs) are synthetic organochlorine compounds that present high dielectric constant and temperature resistance. It is mainly employed in thermal and electric products. Their utilization has been forbidden in Brazil since 1981. Nevertheless, a number of products that contain PCBs are still used and thus it represents possible sources of these compounds. The main environmental problems related to the PCBs are their high toxicity and liposolubility. They are classified as persistent organic pollutants (POPs), due to their resistance to degradation processes and chemical stability. The aim of this work is to study the vertical distribution of the PCBs in Paranaguá Bay (CEP), Brazil, through the analysis of these compounds in sediment cores. Samples from three sediments cores were Soxhlet extracted and purified by adsorption chromatography on a column with aluminium oxide and quantified by gas chromatography with electron capture detector (GC-ECD). The values of total PCBs ( $\Sigma 48$  congeners) obtained ranged from 0.05 to 19.24 ng.g<sup>-1</sup>, with the highest levels found in the site close to Paranaguá city (P2). Low molecular weight congeners had the relative high concentrations in P1 and P3, locations that are far away from possible sources of contributions of PCBs in the CEP, while P2 showed higher levels of high molecular weight congeners compared to other sites, which reflects more intense human activity relative to the Paranaguá city. From the amount of chlorine atoms in the samples, it was estimated that the major commercial mixtures that have contributed to the input of PCBs in the CEP were Aroclor 1254, 1260, 1248 and 1242. These mixtures were mainly found in electrical products. The vertical profiles demonstrated that the beginning of the PCBs input had occurred in 1960 and intensified from 1970 to the 90's. This timeline coincides with periods of larger use of such compounds in Brazil and larger world production. Both, however, started to decline recently, as a result of the prohibition of their use and decrease in supply.

**Key-words:** Polychlorinated biphenyl, Aroclor, sediments, Paranaguá Bay

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> - ESTRUTURA QUÍMICA DO PCB DECA-SUBSTITUÍDO .....	9
<b>FIGURA 2</b> - LOCALIZAÇÃO DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ . .....	16
<b>FIGURA 3</b> - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA.....	19
<b>FIGURA 4</b> - PORCENTAGENS DOS PCBs HOMÓLOGOS EM P2. ....	31
<b>FIGURA 5</b> - PERFIL VERTICAL DAS CONCENTRAÇÕES DE PCBs EM PARANAGUÁ (P2) A PARTIR DAS TAXAS DE SEDIMENTAÇÃO (CM/ANO) OBTIDAS POR SÁ (2008).....	33
<b>FIGURA 6</b> - PERFIL VERTICAL DAS CONCENTRAÇÕES DE PCBs EM PARANAGUÁ (P2) DE ACORDO COM A NOVA DATAÇÃO PROPOSTA. ....	35
<b>FIGURA 7</b> - COMPARAÇÃO ENTRE OS PERFIS VERTICAIS DE DISTRIBUIÇÃO DE PCBs, DIVIDIDO EM QUATRO INTERVALOS DE DATA ESTIMADA (I A IV).....	36

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> - PORCENTAGEM MÉDIA DE RECUPERAÇÃO E DESVIO PADRÃO DOS PADRÕES SURROGATE PCB 103 E PCB 198 DOS TRÊS TESTEMUNHOS ANALISADOS.....	21
<b>TABELA 2</b> - LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO (LDM), EM $\text{ng.g}^{-1}$ DOS CONGÊNERES ANALISADOS.....	22
<b>TABELA 3</b> - VALORES DE $\Sigma$ PCBs E CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DOS QUATRO CONGÊNERES IDENTIFICADOS PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO P1 - ANTONINA, EM $\text{ng.g}^{-1}$ . <LDM: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO. ....	23
<b>TABELA 4</b> - VALORES DE $\Sigma$ PCBs E CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DOS CONGÊNERES ANALISADOS PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO P2 - PARANAGUÁ, EM $\text{ng.g}^{-1}$ . <LDM: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO. ....	24
<b>TABELA 5</b> - COMPARAÇÃO DOS VALORES DOS NÍVEIS DE REFERÊNCIA (TEL, ERL, ERM E PEL) E DOS TESTEMUNHOS ANALISADOS (EM $\text{ng.g}^{-1}$ ).....	27
<b>TABELA 6</b> - COMPARAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES MÍNIMAS E MÁXIMAS (EM $\text{ng.g}^{-1}$ ) OBTIDAS NESTE ESTUDO COM NÍVEIS DE OUTRAS REGIÕES DO BRASIL E DO MUNDO.....	28
<b>TABELA 7</b> - PORCENTAGENS DO GRAU DE CLORAÇÃO DE ALGUMAS DAS PRINCIPAIS MISTURAS TÉCNICAS DE PCBs (AROCLOR) COMERCIALIZADAS NO BRASIL E COMPARAÇÃO COM O TESTEMUNHO P2.. ....	30
<b>TABELA 8</b> - DATAS ESTIMADAS E SOMATÓRIO DOS PCBs ( $\Sigma$ PCBs) DO TESTEMUNHO P2, DE ACORDO COM AS PROFUNDIDADES.....	34



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
1.1. PCBs EM ESTUDOS DE POLUIÇÃO MARINHA .....	9
1.2. PCBs EM COLUNAS SEDIMENTARES .....	11
1.3. HISTÓRICO DAS ATIVIDADES ANTRÓPICAS NA BAÍA DE PARANAGUÁ.....	12
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
2.1. OBJETIVO GERAL .....	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
<b>3. ÁREA DE ESTUDO</b> .....	<b>16</b>
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>18</b>
4.1.AMOSTRAGEM .....	18
4.2. MÉTODO ANALÍTICO.....	19
4.3. QUANTIFICAÇÃO E CONTROLE ANALÍTICO.....	20
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>23</b>
5.1. CONCENTRAÇÕES DE PCBS .....	23
5.1.1. CONCENTRAÇÕES NOS TESTEMUNHOS ANALISADOS .....	23
5.1.2. NÍVEIS DE REFERÊNCIA.....	26
5.1.3. COMPARAÇÃO ENTRE DADOS REGIONAIS E GLOBAIS .....	27
5.2. FONTES DE PCBs .....	29
5.3. REGISTRO HISTÓRICO DA OCUPAÇÃO HUMANA ATRAVÉS DOS PCBs .....	33
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>38</b>
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>39</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. PCBs EM ESTUDOS DE POLUIÇÃO MARINHA

As bifenilas policloradas (PCBs) são poluentes orgânicos que apresentam características muito específicas, que incluem alta resistência a processos de degradação e estabilidade química (BORJA *et al.*, 2005). Em decorrência destas características, possuem elevada capacidade de persistir no ambiente, integrando a lista dos doze grupos de poluentes orgânicos persistentes (POPs) considerados prioritários pela UNEP (United Nations Environmental Programme), que tiveram seu uso banido na Convenção de Estocolmo, de maio de 2001 (UNEP, 2001).

Estes compostos possuem, ainda, altas taxas de toxicidade e lipossolubilidade, o que os tornam perigosos para os organismos vivos, devido à tendência a se bioacumularem nos tecidos adiposos dos organismos marinhos, passando para os níveis mais altos da teia trófica, através da biomagnificação. Dentre os efeitos adversos reportados, os principais dizem respeito às taxas de crescimento, incluindo as mudas de crustáceos e de reprodução dos organismos (MCFARLAND & CLARKE, 1989).

Os PCBs não ocorrem naturalmente no ambiente. São produtos sintéticos da substituição de 1 a 10 átomos de hidrogênio por átomos de cloro nos dois anéis aromáticos que constituem o esqueleto carbônico básico (Figura 1). As diferentes quantidades de átomos de cloro, ou graus de cloração, resultam em dez PCBs homólogos, enquanto que a localização do cloro na molécula produz 209 congêneres (BREIVIK *et al.*, 2002a).

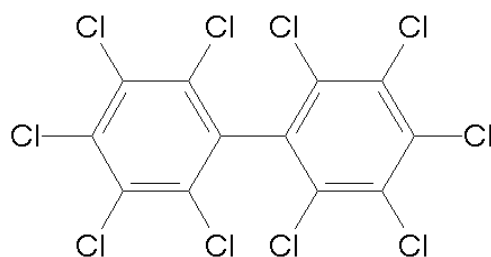


FIGURA 1 - ESTRUTURA QUÍMICA DO PCB DECA-SUBSTITUÍDO

Dentre os 209 congêneres possíveis, cerca de 130 foram produzidos comercialmente na forma de misturas técnicas, contendo diferentes porcentagens de cloro. Seu uso foi devido a algumas características específicas, principalmente a alta constante dielétrica e resistência a temperaturas elevadas, o que tornam estes compostos ideais para utilização em sistemas térmicos e de refrigeração, além de estabilizantes para diversos produtos (ANTONELLO, 2006).

A produção em escala industrial de misturas contendo PCBs teve início aproximadamente na década de 30, e foi estimada em cerca de 1,3 milhão de toneladas (BREIVIK *et al.*, 2002a). Neste sentido, os maiores produtores foram os Estados Unidos, com a marca comercial Aroclor (Monsanto), Alemanha, com o Clophen (Bayer) e a França, produzindo o Phenoclor e o Pyralene (Prodolec) (FIEDLER, 1997). No Brasil, foi comercializado com o nome de Ascarel, produzido também pela Monsanto (PENTEADO & VAZ, 2001).

Estes compostos foram amplamente utilizados em produtos como fluidos isolantes de capacitores elétricos e transformadores, borrachas e resinas de poliéster, sistemas de refrigeração, estabilizantes para pesticidas, fluidos hidráulicos em geral; tintas e vernizes, como retardantes de chama e aditivos de óleo lubrificante, em máquinas agrícolas (BORJA *et al.*, 2005).

Sua utilização passou a ser controlada somente a partir da década de 70, sendo que no Brasil, a primeira medida restritiva data de 1981, com a criação da Portaria Interministerial nº19, de 02 de janeiro de 1981, que proibiu sua fabricação. Porém, essa Portaria permite que os produtos já existentes continuem em funcionamento até que tenham de ser substituídos, parcial ou integralmente (PENTEADO & VAZ, 2001).

Os problemas decorrentes da falta de gestão no uso de PCBs são relacionados principalmente a falta de um destino apropriado e a permissão legal para que os produtos continuassem sendo utilizados até o fim de sua vida útil. Desta maneira, atualmente as principais fontes de contaminação por este contaminante são vazamentos de lugares de depósito, normalmente irregulares, como lixões e aterros, lixiviação de solos já contaminados, efluentes domésticos e industriais, além da possível queima de seus produtos (BREIVIK *et al.*, 2002b).

## 1.2. PCBs EM COLUNAS SEDIMENTARES

A reconstrução de aportes históricos de contaminantes é uma importante ferramenta para estratégias de manejo, bem como para avaliação das medidas recentes de controle de poluição (SANTSCHI *et al.*, 2001). As informações que podem ser geradas remetem a períodos remotos onde as características naturais do ambiente não foram modificadas pela atividade antrópica até períodos recentes, fornecendo um panorama evolutivo dos processos de degradação ambiental (BUCKLEY *et al.*, 1995; LI *et al.*, 2000).

Nas colunas sedimentares se encontra o registro, com grande resolução temporal, dos impactos das atividades humanas ocorridas no decorrer de períodos históricos, os quais induziram grandes modificações nos ecossistemas. O seu estudo, no que se refere às diferentes componentes (químico, físico, geológico e biológico), permite deduzir as modificações a que os ambientes foram sujeitos e entender as formas de respostas a estas alterações (VALETTE-SILVER, 1993; HONG *et al.*, 2003).

Devido ao seu alto valor de coeficiente de partição octanol-água ( $\log K_{ow} > 4$ ), os PCBs possuem tendência a se adsorver ao material particulado em suspensão e a se depositarem junto à fração fina do sedimento (silte e argila) (FIEDLER, 1997). Este comportamento, juntamente com características como alta estabilidade química e persistência no ambiente, permite o estudo da concentração de PCBs no ambiente marinho em amostras de sedimentos, mesmo aqueles depositados há alguns anos.

Este tipo de estudo já vem sendo utilizado em diversas partes do mundo, como uma maneira de investigar o aporte histórico de poluentes orgânicos persistentes no meio ambiente, além de identificar suas possíveis fontes (ZENEGG *et al.*, 2007; SAHU *et al.*, 2009).

Apesar de toda a problemática ambiental descrita acima, decorrente do aporte de PCBs no ambiente marinho, os estudos visando identificar a extensão e o histórico da introdução de PCBs na região costeira brasileira, são escassos, limitando-se a análises de estratos superficiais de sedimentos. DELGRANDE *et al.* (2003) analisaram água e sedimento superficial da bacia do rio Piracicaba, em São Paulo, para definir as áreas mais impactadas da região. Da mesma maneira, SOUZA *et al.* (2008) utilizaram amostras

superficiais de sedimento de manguezais na Baía de Guanabara, no Rio de Janeiro, a fim de correlacionar seus resultados às concentrações obtidas em caranguejos.

Neste sentido, a avaliação dos níveis de PCBs em colunas sedimentares poderá mostrar as origens e a intensidade das atividades humanas na área de estudo deste trabalho, tendo em vista que estão diretamente associados a fontes conhecidas de poluição, além de fornecer uma série de dados que podem ser relacionados ao início, aumento ou diminuição do aporte de contaminantes em geral (MARTINS & FIGUEIRA, 2008).

### 1.3. HISTÓRICO DAS ATIVIDADES ANTRÓPICAS NA BAÍA DE PARANAGUÁ

A formação territorial do Brasil ocorreu de forma mais acentuada a partir da zona litorânea, principalmente devido ao caráter colonial da sua ocupação. Esse zoneamento permanece até os dias atuais, com a distribuição das maiores capitais e centros urbanos do país próximos ao litoral (MORAES, 1998). Em consequência, as frequentes intervenções e pressões ocasionadas pelo homem sobre essas regiões vêm ocasionando a descaracterização dos ecossistemas costeiros, com alterações ou destruições de seus habitats, introdução de nutrientes, alterações na sedimentação, poluição industrial (principalmente por poluentes persistentes) e introdução de espécies exóticas (COUTINHO *et al.*, 2002).

No que diz respeito ao litoral do estado do Paraná, apesar de ser considerado um dos sistemas costeiros menos impactados do país, ele vem sofrendo, principalmente nas últimas três décadas, pressões ambientais relacionados ao desmatamento, aumento da população, atividades portuárias, além das conseqüentes complicações ambientais geradas por estas atividades (LANA *et al.*, 2001).

O Complexo estuarino da baía de Paranaguá (CEP) encontra-se no litoral norte paranaense, e às suas margens estão localizados os municípios de Antonina, Morretes, Paranaguá, Guaratuba, Matinhos e Pontal do Paraná, que configuram uma área de ocupação contínua e com uma população de

aproximadamente 191.700 habitantes, sendo que a grande maioria (133.600 habitantes) encontra-se na cidade de Paranaguá (IBGE, 2007).

Neste contexto, a ocupação da região aconteceu de forma relativamente rápida e desorganizada, intensificando-se ainda mais a partir da criação do Porto de Paranaguá em 1878, quando ainda era um ancoradouro sob domínio privado. Em 1917 sua concessão passou para o Governo do Estado do Paraná, que o reinaugurou em 17 de março de 1935. Atualmente é o maior porto do sul do país e o maior complexo portuário para embarque de graneis sólidos da América Latina (SOUSA, 2005), com fluxo intenso de navios, superior a duas mil embarcações por ano, o que equivale a uma média de cinco navios de grande porte por dia.

Na região do CEP há ainda a operação do Porto de Antonina, formado pelos portos Matarazzo, atualmente fora de operações, e Barão de Teffé, além do terminal da Ponta do Félix. No início do século XX, o porto Barão de Teffé era o quarto maior e mais importante exportador do país (SOARES, 2009), entretanto atualmente o Porto de Antonina tem atividades reduzidas em relação ao Porto de Paranaguá, devido a sua menor capacidade. Apesar disso, ainda pode-se dizer que contribui significativamente para o escoamento da produção de minério de ferro e madeira e a recepção de fertilizantes e produtos congelados.

Os efeitos prejudiciais correlacionados às atividades portuárias dizem respeito à movimentação diária gerada por este tipo de empreendimento tanto em se tratando da entrada e saída de navios, que utilizam na sua manutenção os mais diferentes tipos de produtos, como graxas e tintas anti-incrustantes (SANTOS *et al.*, 2009), quanto dos procedimentos de carga e descarga, responsáveis por frequentes acidentes de pequeno porte. Somando-se a isto, há ainda a necessidade de dragagem do canal principal de acesso, e conseqüente disposição dos sedimentos e ressuspensão de poluentes (DELVALLS *et al.*, 2004).

As atividades relacionadas à indústria e à agricultura na região costeira paranaense não se apresentam tão desenvolvidas se comparadas ao restante da costa do Brasil (LANA *et al.*, 2001). Contudo, a região conta com um número considerável de indústrias, das quais se pode destacar a fábrica de margarinas da Sadia, inaugurada em 1991, a de esmagamento de soja da

Coamo, em funcionamento desde 1990 e indústrias de fertilizantes, como a Fospar S/A (Fertilizantes Fosfatados do Paraná), a Macrofértil, a Bunge e a Heringer.

Outra fonte potencial de contaminação, intensificada pelo aumento da população nas últimas décadas, são os depósitos de resíduos sólidos irregulares e a falta de um sistema de tratamento de efluentes domésticos na área. Até o ano de 1996 todo o lixo da região era acumulado em um lixão a céu aberto, na Colônia Santa Rita, próximo à indústria de alimentos Sadia, no Distrito Industrial de Imbocuí (CORDURA, 1998). Entretanto, mesmo com o funcionamento atual de um aterro sanitário, muito do resíduo sólido produzido ainda é descartado em terrenos baldios ou outros lugares inadequados.

O sistema de esgoto também é deficiente, sendo grande parte lançada sem tratamento no rio Itiberê e Emboguaçú, ou diretamente na baía de Paranaguá (KOIKE, 2007).

Por se tratar de uma região que, além de abrigar uma das maiores reservas preservadas de Mata Atlântica da Serra do Mar, que conta com potencial turístico, pesqueiro e elevada biodiversidade, existe a necessidade em se conhecer as condições de qualidade deste ecossistema em relação a uma série de poluentes orgânicos persistentes.

A presença de um histórico de atividades portuária e industrial, da disposição inadequada de lixo em aterros próximos as margens do CEP e do descarte de esgoto não tratado constituem fontes potenciais de PCBs para a região de estudo, o que justifica a realização deste trabalho, que faz parte do projeto temático “Evolução histórica das atividades antrópicas e do aporte de contaminantes no Complexo Estuarino de Paranaguá, PR” (Fundação Araucária / CNPq 10826).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é estudar a distribuição vertical das bifenilas policloradas (PCBs) na Baía de Paranaguá, PR, através da análise destes compostos em colunas sedimentares.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a concentração de PCBs em testemunhos de sedimentos do Complexo Estuarino de Paranaguá;
- Correlacionar os diferentes congêneres obtidos às suas possíveis fontes, para tentar identificar as origens destes contaminantes no ambiente;
- Traçar o histórico das atividades antrópicas no Complexo Estuarino de Paranaguá, associando as variações de concentração das PCBs com eventos de ocupação humana na região e a utilização e descarte destes compostos.



### 3. ÁREA DE ESTUDO

O Complexo Estuarino de Paranaguá (Figura 2) está localizado no litoral norte do estado do Paraná, entre 25°16'34"S e 48°17'42"O. É formado por dois sistemas estuarinos principais: a Baía das Laranjeiras, disposta num eixo Norte/Sul, e a Baía de Antonina e Paranaguá propriamente dita na direção Leste/Oeste, esta com área de aproximadamente 258,4 Km<sup>2</sup> e volume aquoso de 1,4 x 10<sup>9</sup> m<sup>3</sup> (ANGULO, 1992). Duas desembocaduras fazem a comunicação entre o CEP e o mar, a desembocadura Sul, entre o município de Pontal do Sul e a Ilha do Mel, e a desembocadura Norte, entre a Ilha do Mel e a Ilha das Peças.

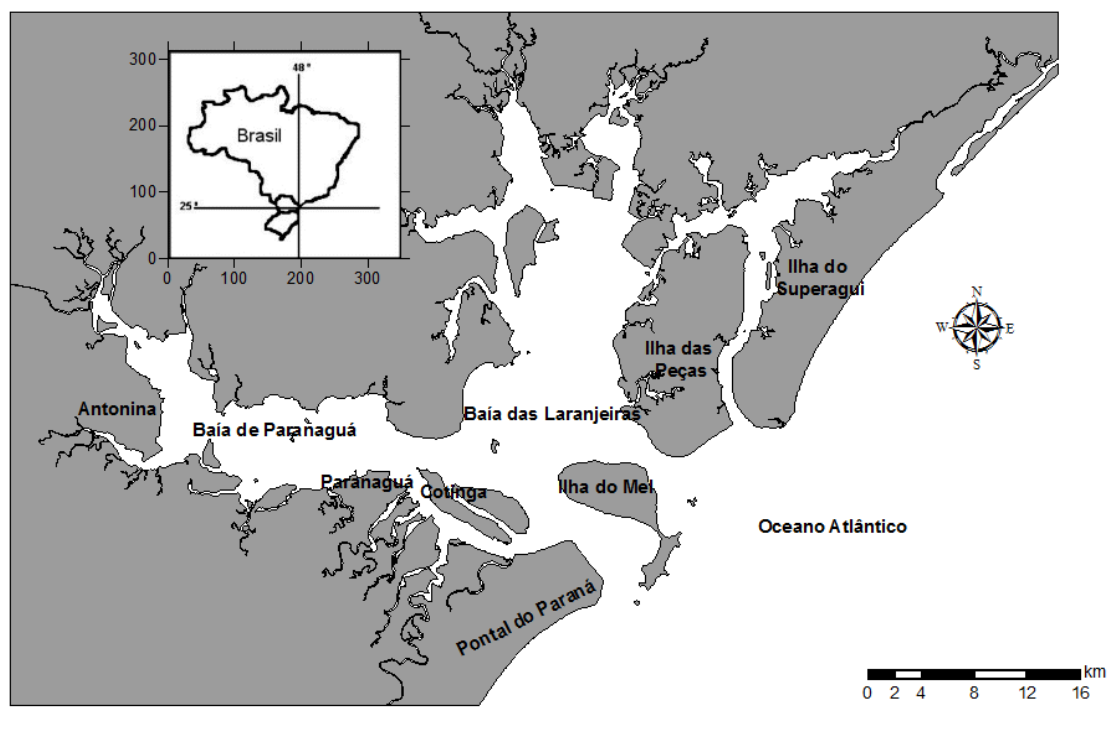


FIGURA 2 LOCALIZAÇÃO DO COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ .

A maior parte dos sedimentos de um sistema estuarino provém da bacia de drenagem, da plataforma continental, da erosão das margens, do fundo do estuário, da atividade biológica, ou ainda de aportes antrópicos. Neste sentido, as bacias de drenagem litorâneas do CEP possuem um elevado potencial

erosivo, devido ao acentuado declive entre a Serra do Mar e a planície costeira (ANGULO, 1992).

O CEP recebe a drenagem de aproximadamente 70% da área da bacia hidrográfica litorânea do estado do Paraná, sendo os rios Itiberê e Anhaia, as principais áreas de drenagens urbanas e aportes antrópicos da região. Ainda, cerca de 54% drena em direção a Baía de Paranaguá, sendo o rio Cachoeira sua maior fonte de água doce e material particulado em suspensão (MANTOVANELLI, 1999).

O estuário é cercado por dunas, restingas, marismas e, principalmente por manguezais, que apresentam espécies como *Rhizophora mangle*, *Avicennia schaueriana* e *Laguncularia racemosa* (LANA *et al.*, 2001). O regime de marés na região é semi-diurno, com duas preamares e duas baixa-mares por dia lunar, não chegando a 2 m na sizígia. O clima é do tipo Cfa subtropical úmido mesotérmico, segundo classificação de Köppen (1918), ou seja, com verão quente, sempre úmido e sem estação seca definida.

Os sedimentos apresentam uma mistura de material terrígeno e biogênico, tornando-se mais finos e menos selecionados para o interior do estuário (LAMOUR, 2007). São caracterizados como finos (tamanho de grão <0,062mm) bem-selecionados, com a porcentagem de finos aumentado de 0% na plataforma rasa até 40% próximo ao continente. A redistribuição dos sedimentos na zona próxima à costa, principalmente nos 10 primeiros centímetros do sedimento de fundo, depende de parâmetros como profundidade, tamanho do grão e velocidade de corrente, sendo, portanto, variável para regiões mais internas do estuário e para pontos nas desembocaduras. Neste sentido, a desembocadura sul sofre maior influência dos ciclos de maré, enquanto na norte ocorre a ação das ondas (LAMOUR, 2007).

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

A campanha amostral, realizada entre agosto e outubro de 2008, obteve aproximadamente 10 colunas sedimentares.

Para a análise de PCBs, foram escolhidos três testemunhos (P1, P2 e P3), que foram espacialmente mais representativos de toda extensão do eixo leste-oeste do CEP. Ainda, estes testemunhos apresentaram valores constantes ou pouco variáveis em relação ao parâmetro susceptibilidade magnética (SM), o que indicaria a ausência de variações bruscas nos processos deposicionais e maior estabilidade quanto a manutenção do registro histórico de introdução de PCBs. Os perfis obtidos para a SM podem ser visualizados em MANSUR (2009).

### 4.1. AMOSTRAGEM

Os três testemunhos analisados foram coletados em áreas com diferentes características entre si, a citar: Antonina (P1), Paranaguá (P2) e Ilha da Cotinga (P3) (Figura 3).

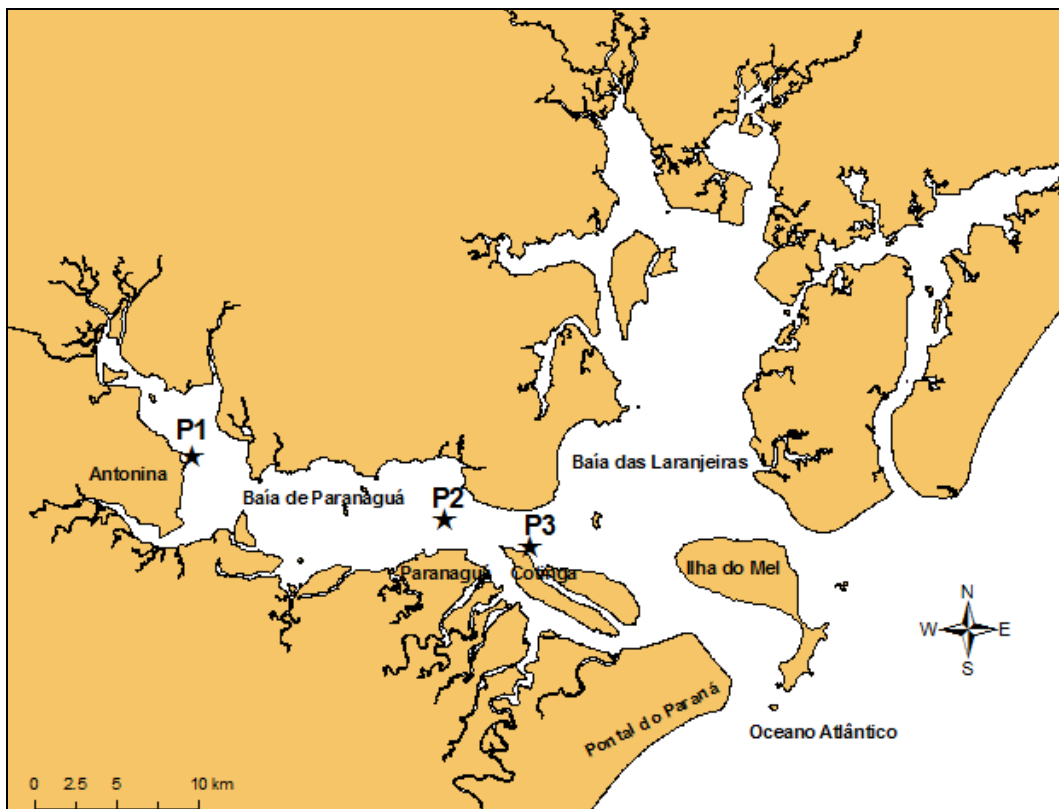


FIGURA 3 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA.

As coletas foram feitas através de mergulho, onde dois tubos de PVC (utilizados para os testes de SM) e dois de alumínio (utilizado para as análises de PCBs) foram obtidos em cada ponto de coleta.

As colunas sedimentares tiveram comprimentos de 32 cm em P1 e P3 e 48 cm em P2, sendo que as provenientes dos tubos de alumínio foram subamostradas em secções de 2 cm, e o material obtido foi congelado até as análises químicas.

#### 4.2. MÉTODO ANALÍTICO

Para a determinação dos PCBs nas amostras de sedimentos marinhos, foram seguidos os passos descritos no método apresentado em UNEP (1992).

Primeiramente, as amostras foram secas em estufa semi-aberta por 60 horas a 60°C para posterior maceração. A extração foi realizada a seguir, a partir de aproximadamente 20,000 g do sedimento seco, em Soxhlet com n-hexano e diclorometano durante 8 horas. Os padrões *surrogates* utilizados

foram PCB 103 e PCB 198. O extrato obtido para cada amostra foi concentrado até 4 mL, quando foi dividido em duas partes: F1 (2 mL para análises de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos) e F2 (2 mL para análises de PCBs). A purificação da fração F2 foi feita por cromatografia de adsorção em coluna contendo 3,2g de alumina 5% desativada com água pré-extraída 5 vezes com n-hexano e eluição de 20 mL de uma mistura de solventes (n-hexano 7:3 diclorometano –DCM).

Os extratos resultantes foram novamente concentrados no rotavapor e posteriormente injetados em um cromatógrafo a gás 6890N da Agilent Technologies equipado com detector de captura de elétrons (GC-ECD) e injetor automático.

O processamento das amostras bem como extração e *clean-up* foram realizados no Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha do CEM/UFPR, enquanto as análises cromatográficas ficaram a cargo do Laboratório de Química Orgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP).

#### 4.3. QUANTIFICAÇÃO E CONTROLE ANALÍTICO

Os congêneres dos PCBs foram identificados a partir da comparação dos tempos de retenção dos picos cromatográficos das amostras com soluções de padrões externos com composição e quantidades conhecidas. Para tal, foram construídas curvas de calibração dos compostos, com concentrações da solução de padrões externos de PCBs de 1, 5, 10, 20, 80, 100, 150 e 200 ng. $\mu\text{L}^{-1}$ .

A integração dos picos dos compostos foi feita a partir do software ChemStation (3365) da Agilent Technologies, determinando o fator de resposta de cada composto em relação ao padrão *surrogate*. A sincronia entre os tempos de retenção das amostras e dos padrões externos foi considerada como sendo referente aos mesmos compostos. Todos os compostos registraram índice de correlação linear de Pearson igual ou superior a 99,5% ( $r^2 = 0,995$ ), critério este utilizado para aceitação das mesmas.

A quantificação foi feita a partir das áreas obtidas para cada PCB analisado nas amostras multiplicadas pelo fator de resposta da curva de calibração, em relação à razão massa/área do padrão *surrogate* adicionado em cada amostra no início de cada extração (MARTINS, 2001).

A recuperação dos padrões *surrogate* PCB 103 e PCB 198 foi feita a partir da relação das suas quantidades obtidas com as quantidades adicionadas do padrão interno cromatográfico TCMX (2,4,5,6-tetracloro-meta-xileno). Este tipo de controle é utilizado para estimar possíveis perdas ou ganhos durante o procedimento analítico, levando-se em consideração que o TCMX foi adicionado no final do processo e, portanto, não sofreu perdas (IUPAC, 2001). A tabela 1 mostra as porcentagens de recuperação do PCB 103 e do PCB 198 e seus respectivos desvios padrão.

TABELA 1 - PORCENTAGEM MÉDIA DE RECUPERAÇÃO E DESVIO PADRÃO DOS PADRÕES SURROGATE PCB 103 E PCB 198 DOS TRÊS TESTEMUNHOS ANALISADOS

	Recuperação Média (%)	
	PCB 103	PCB 198
<b>P1 (N = 9)</b>	111,6 ± 9,7	69,8 ± 9,1
<b>P2 (N = 22)</b>	98,6 ± 22,0	68,1 ± 8,4
<b>P3 (N = 10)</b>	103,6 ± 31,4	71,6 ± 18,0

As porcentagens de recuperação do PCB 103 obtidos variaram entre 59,2 a 166,4 %, sendo que apenas 8 amostras (19,5 % do total), apresentaram valores pouco superiores a 120 %, e nenhuma apresentou valores inferiores a 40 %, faixa considerada aceitável para validação do método analítico (WADE & CANTILLO, 1994). O PCB 198 apresentou recuperações entre 50 e 102,3 %, todas dentro do limite utilizado.

Para análise de possíveis interferências externas nos procedimentos de laboratório, para cada grupo de aproximadamente nove amostras extraídas foi feito um branco de extração, utilizando 20,0000 g de sulfato de sódio, que foi analisado da mesma maneira que as amostras.

Os resultados dos brancos de extração não mostraram interferências externas, sendo todas as concentrações obtidas iguais a zero ou menores que o limite de detecção do método.

O Limite de Detecção do Método (LDM) é a concentração mínima de uma substância que pode ser medida com 99% de confiança e que pode ser determinada em uma matriz contendo o analito (WADE & CANTILLO, 1994). O cálculo do LDM pode ser feito através do desvio padrão de pelo menos 5 replicatas da mesma amostra.

Os limites de detecção do método analítico que foram considerados neste trabalho são aqueles estabelecidos pelo Laboratório de Química Orgânica Marinha do IOUSP, a qual adota um procedimento laboratorial semelhante ao utilizado neste trabalho. Os limites utilizados encontram-se na tabela 2.

TABELA 2 - LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO (LDM), EM  $\text{ng.g}^{-1}$  DOS CONGÊNERES ANALISADOS.

COMPOSTOS	LDM	COMPOSTOS	LDM
<b>PCB 8</b>	0,38	<b>PCB 141</b>	0,30
<b>PCB 18</b>	0,11	<b>PCB 138</b>	0,30
<b>PCB 31</b>	0,21	<b>PCB 158</b>	0,18
<b>PCB 33</b>	0,21	<b>PCB 187</b>	0,17
<b>PCB 52</b>	0,09	<b>PCB 183</b>	0,25
<b>PCB 49</b>	0,10	<b>PCB 128</b>	0,09
<b>PCB 44</b>	0,18	<b>PCB 167</b>	0,15
<b>PCB 74</b>	0,14	<b>PCB 174</b>	0,28
<b>PCB 70</b>	0,14	<b>PCB 177</b>	0,28
<b>PCB 66/95</b>	0,14	<b>PCB 156</b>	0,18
<b>PCB 56/60</b>	0,10	<b>PCB 157</b>	0,18
<b>PCB 101</b>	0,05	<b>PCB 180</b>	0,09
<b>PCB 99</b>	0,05	<b>PCB 170</b>	0,28
<b>PCB 97</b>	0,05	<b>PCB 199</b>	0,17
<b>PCB 81/87</b>	0,12	<b>PCB 203</b>	0,28
<b>PCB 110</b>	0,10	<b>PCB 189</b>	0,17
<b>PCB 151</b>	0,09	<b>PCB 195</b>	0,17
<b>PCB 123/149</b>	0,06	<b>PCB 194</b>	0,15
<b>PCB 118</b>	0,08	<b>PCB 206</b>	0,28
<b>PCB 114</b>	0,08	<b>PCB 209</b>	0,21
<b>PCB 153</b>	0,21		
<b>PCB 132</b>	0,30		
<b>PCB 105</b>	0,37		

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CONCENTRAÇÕES DE PCBs

#### 5.1.1. CONCENTRAÇÕES NOS TESTEMUNHOS ANALISADOS

Foram quantificados 48 congêneres, dentre os quais apenas 19 apresentaram concentrações mais elevadas que o limite de detecção do método (LDM). São eles: PCB 18, PCB 33, PCB 44, PCBs 66/95, PCB 101, PCB 99, PCB 97, PCBs 81/87, PCBs 110, PCBs 123/149, PCB 118, PCB 132, PCB 158, PCB 187 e PCB 180.

No testemunho P1, apenas os congêneres 66/95, 101 e 110 foram identificados (Tabela 3). Os PCBs totais variaram entre < LDM e  $0,57 \text{ ng.g}^{-1}$ , sendo o maior valor encontrado no estrato de 19-21 cm, seguido pela camada de 8-10 cm que apresentou concentração de  $0,44 \text{ ng.g}^{-1}$ .

TABELA 3 - VALORES DE  $\Sigma$  PCBs E CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DOS QUATRO CONGÊNERES IDENTIFICADOS PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO P1 - ANTONINA, EM  $\text{ng.g}^{-1}$ . <LDM: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO.

	0-2cm	2-4cm	4-6cm	6-8cm	8-10cm	14-16cm	19-21cm	24-26cm	29-31cm
<b>PCB66/95</b>	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,38	<LDM	<LDM
<b>PCB101</b>	<LDM	<LDM	0,05	0,05	0,06	<LDM	0,19	<LDM	<LDM
<b>PCB110</b>	<LDM	0,12	<LDM	0,33	0,38	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
<b><math>\Sigma</math> PCBs</b>	<LDM	0,12	0,05	0,38	0,44	<LDM	0,57	<LDM	<LDM

As concentrações de PCBs totais em P2 (Tabela 4) variaram de < LDM a  $6,65 \text{ ng.g}^{-1}$ , sendo este o maior valor entre as colunas estudadas, e localizado na amostra de 12 a 14 cm. Nos estratos próximos a base do testemunho (de 46 a 38 cm), a concentração média foi de  $0,13 \pm 0,09 \text{ ng.g}^{-1}$ , enquanto entre 36 a 18 cm, os valores foram mais altos, com média de  $0,69 \pm 0,17 \text{ ng.g}^{-1}$ . As seções próximas ao topo (de 0 a 12 cm) apresentaram a maior concentração média ( $1,30 \pm 0,85 \text{ ng.g}^{-1}$ ).

No testemunho P3 somente o estrato 29-31 cm apresentou valor acima do LDM, com concentração de  $0,46 \text{ ng.g}^{-1}$ .



TABELA 4 - VALORES DE  $\Sigma$  PCBs E CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DOS CONGÊNERES ANALISADOS PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO P2 - PARANAGUÁ, EM  $\text{ng.g}^{-1}$ . <LDM: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO.

	0-2	2-4	4-6	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-20	20-22	22-24	
	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm	
LEVES	PCB8	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB18	0,41	<LDM	0,51	<LDM	0,27	0,13	<LDM	0,18	<LDM	<LDM	
	PCB31	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB28	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB33	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,77	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB52	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB49	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB44	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,20	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB74	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB70	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB66/95	<LDM	<LDM	<LDM	1,07	<LDM	3,23	1,02	0,73	0,20	<LDM	0,17
	PCB56/60	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PESADOS	PCB101	0,11	0,13	0,14	0,25	0,21	0,38	0,20	0,27	0,17	0,15	0,17
	PCB99	<LDM	<LDM	<LDM	0,07	0,08	0,06	0,05	0,07	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB97	0,05	<LDM	<LDM	0,24	<LDM	0,12	<LDM	0,06	0,05	<LDM	<LDM
	PCB81/87	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,13	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB110	0,11	<LDM	0,43	0,97	0,79	0,90	0,49	0,55	0,29	0,45	0,41
	PCB151	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB123/149	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB118	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,09	<LDM	0,08	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB114	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB153	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB132	<LDM	0,34	<LDM	<LDM	0,30	0,42	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB105	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB141	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB138	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB158	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,22	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB187	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,19	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB183	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB128	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB167	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB174	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB177	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB156	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB157	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB180	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,13	<LDM
	PCB170	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB199	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB203	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB189	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB195	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
PCB194	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
PCB206	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
PCB209	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
$\Sigma$ PCBs	0,68	0,47	1,08	2,60	1,65	6,65	1,76	2,13	0,71	0,73	0,75	

TABELA 4 (CONTINUAÇÃO) - VALORES DE  $\Sigma$  PCBs E CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DOS CONGÊNERES ANALISADOS PARA AMOSTRAS DO TESTEMUNHO P2, EM  $\text{ng.g}^{-1}$ .

	24-26 cm	26-28 cm	28-30 cm	30-32 cm	32-34 cm	34-36 cm	36-38 cm	38-40 cm	40-42 cm	42-44 cm	44-46 cm	
LEVES	PCB8	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB18	0,11	<LDM	0,11	<LDM	0,11	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB31	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB28	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB33	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB52	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB49	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB44	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB74	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB70	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
	PCB 66/95	0,56	0,22	0,27	<LDM	0,19	0,28	0,15	<LDM	0,18	<LDM	<LDM
PCB 56/60	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
PESADOS	PCB101	0,11	0,15	0,16	0,09	0,16	0,15	0,06	0,05	0,06	0,07	0,07
	PCB99	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,05
	PCB97	0,09	<LDM	<LDM	0,09	<LDM	0,06	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB 81/87	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB110	<LDM	0,19	0,21	0,11	0,33	0,28	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB151	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB123/ 149	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,04	<LDM	0,03	<LDM	<LDM
	PCB118	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB114	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB153	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB132	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB105	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB141	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB138	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB158	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB187	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB183	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB128	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB167	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB174	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB177	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB156	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB157	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB180	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	0,12	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB170	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB199	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
	PCB203	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
PCB189	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
PCB195	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
PCB194	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
PCB206	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
PCB209	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	
$\Sigma$ PCBs	0,87	0,56	0,75	0,29	0,79	0,77	0,37	0,05	0,27	0,07	0,12	

### 5.1.2. NÍVEIS DE REFERÊNCIA

Os níveis aceitáveis dos PCBs em sedimentos foram estabelecidos pelo Ministério do Meio Ambiente através do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) em 2004, através da Resolução nº 344, que se refere a sedimentos em locais de dragagens (MMA, 2004).

Os critérios estabelecidos nesta resolução baseiam-se na classificação do sedimento a partir de dois níveis (1 e 2). Os índices adotados para estes níveis baseiam-se nos valores de ERL (*Effects Range-Low*) e ERM (*Effects Range-Median*) definidos por LONG *et al.* (1995), que se referem aos valores de efeito para a biota.

O nível 1 da Resolução CONAMA 344/04, fundamentado no ERL, corresponde ao limiar abaixo do qual pressupõe-se uma probabilidade reduzida de efeitos adversos, sendo de 22,7 ng.g<sup>-1</sup> para os PCBs. Concentrações abaixo deste valor representam o TEL (*Threshold-Effects Level*), que é o nível abaixo do qual raramente podem ocorrer efeitos, definido como 21,6 ng.g<sup>-1</sup> (MACDONALD, 1996).

O nível 2, equivalente ao ERM, é o limite acima do qual pode haver um provável efeito à biota, sendo fixado em 180 ng.g<sup>-1</sup> para PCBs totais. Acima desta concentração, é definido que efeitos adversos à biota são esperados, ou PEL (*Possible-Effects Level*), determinado em 188,8 ng.g<sup>-1</sup> (MACDONALD, 1996).

Os índices ERL, TEL, ERM e PEL são considerados também como valores de referência pela agência americana NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*). Os valores de  $\Sigma$  PCBs utilizam a soma de sete congêneres: PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180 (CETESB, 1999; DELVALLS *et al.*, 2004), que são os indicados pela Lista Holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea (CETESB, 1999). A tabela 6 mostra os valores de referência utilizados, bem como os valores máximos obtidos nos testemunhos analisados.

TABELA 5 - COMPARAÇÃO DOS VALORES DOS NÍVEIS DE REFERÊNCIA (TEL, ERL, ERM E PEL) E DOS TESTEMUNHOS ANALISADOS (em  $\text{ng.g}^{-1}$ ).

Valores de Referência ( $\text{ng.g}^{-1}$ )				Valores máximos obtidos ( $\text{ng.g}^{-1}$ )		
TEL	ERL	ERM	PEL	P1	P2	P3
21,6	22,7	180,0	188,8	0,57	6,65	0,46

No contexto levantado acima, ressalta-se que as concentrações nas colunas sedimentares estudadas não ultrapassaram, em nenhum ponto, os níveis 1 e 2 estabelecidos na Resolução CONAMA 344/04. Mesmo P2, que registrou as maiores concentrações entre os testemunhos, apresentou valor muito inferior até mesmo ao TEL, que é o menor valor limiar a qual concentrações acima podem representar risco aos organismos marinhos.

Ainda, vale ressaltar que os valores comparados na Tabela 6 referem-se ao somatório total dos PCBs determinados neste trabalho (48 congêneres). Neste contexto, embora representem uma quantidade muito maior que os 7 congêneres normalmente utilizados, ainda assim não ultrapassam o valor de TEL, indicando que mesmo tendo sido detectados PCBs nestes sedimentos, os níveis são baixos e inferiores aqueles que poderiam causar algum dano a biota da área de estudo.

### 5.1.3. COMPARAÇÃO ENTRE DADOS REGIONAIS E GLOBAIS

Estudos pretéritos na região apresentaram diferentes concentrações de PCBs, com composição de congêneres também distinta. No trabalho de KOIKE (2007), as concentrações variaram de 0,33 a  $1,44 \text{ ng.g}^{-1}$ , com predominância dos congêneres PCBs 87, 105, 52, 191, 31, 44 e 153. O autor conclui que as concentrações nos sedimentos sofrem influência do aporte de efluentes domésticos e industriais oriundos da cidade de Paranaguá, variando apenas com a distância das fontes de efluentes.

Os dados do Programa CAD (Plano de Controle Ambiental das Dragagens de Manutenção dos Portos de Paranaguá e Antonina) apresentam valor máximo muito superior ao registrado para este trabalho. Os PCBs totais

( $\Sigma$  44 congêneres) variaram de 0,20 a 17,22 ng.g<sup>-1</sup>, sendo os maiores valores novamente obtidos próximos à Paranaguá (MARTINS *et al.*, 2009).

Para efeito de comparação, os resultados encontrados em outras regiões do Brasil e do mundo são apresentados na Tabela 6. Apesar das características geológicas da área de amostragem e o número de PCBs analisados serem diferentes em cada estudo, a comparação das concentrações de PCBs obtidas neste trabalho com os níveis verificados em outras zonas costeiras contribui para um inventário da introdução destes compostos em uma escala global (FANG *et al.*, 2003).

TABELA 6 - COMPARAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES MÍNIMAS E MÁXIMAS (em ng.g<sup>-1</sup>) OBTIDAS NESTE ESTUDO COM NÍVEIS DE OUTRAS REGIÕES DO BRASIL E DO MUNDO. n.d: NÃO DETECTADO.

Área	$\Sigma$ PCBs	Referência
Baía de Paranaguá, Brasil	n.d – 6,65	Este estudo
Baía de Paranaguá, Brasil	0,33 a 1,44	Koike (2007)
Baía de Paranaguá, Brasil	0,20 a 17,22	Programa CAD
Baía de Guanabara, Brasil	17,83 – 184,16	Souza <i>et al.</i> (2008)
Rio Piracicaba, Brasil	n.d. – 43,56	Del Grande <i>et al.</i> (2003)
Estuário de Santos, Brasil	0,03 – 254	Bícego <i>et al.</i> (2006)
Estuários do Golfo do México, EUA	n.d. – 322	Maruya <i>et al.</i> (1997)
Linha de Costa, Singapura	1,4 – 329,6	Wurl e Obbard (2005)
Baía de Osaka, Japão	63 – 240	Iwata <i>et al.</i> (1994)
Estuário de Humber, Reino Unido	n.d. – 84	Tyler and Millward, (1996)
Mar Mediterrâneo, Espanha e França	1,5 – 229	Tolosa <i>et al.</i> (1995)
Diversas baías e estuários, Vietnam	0,04 – 18,71	Hong <i>et al.</i> (2008)
Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antarctica	0,85 – 2,47	Montone <i>et al.</i> (2001)

Os níveis de PCBs na Baía de Paranaguá se encontram inferiores em relação aos obtidos na maioria das diferentes regiões do planeta. Mesmo em locais mais próximos, como é o caso do estuário de Santos, a concentração máxima foi de 254 ng.g<sup>-1</sup>, um valor 25 vezes maior que o máximo verificado no CEP. Os dados obtidos neste estudo foram superiores apenas em relação a região Antártica, o que era esperado visto que esta área não recebe influência direta de aportes antrópicos diretos, embora a predominância de PCBs leves revele fontes externas de PCBs – ou seja, chegaram à região por meio do transporte atmosférico (MONTONE *et al.*, 2001).

As baixas concentrações encontradas na baía de Paranaguá refletem um local com pressões ambientais reduzidas em comparação a outras regiões

costeiras do planeta. Porém, a detecção de compostos sintéticos como os PCBs indica que a região está sujeita aos seus efeitos negativos das atividades humanas.

## 5.2. FONTES DE PCBs

A fonte dos PCBs pode ser determinada a partir da massa molecular dos congêneres encontrados, que é diretamente relacionada ao número de átomos de cloro presente nas moléculas (FIEDLER, 1997). Os PCBs mais leves são mais solúveis em água e mais voláteis, portanto têm maior capacidade de transporte. Em decorrência disto, pode-se dizer que, no geral, eles provêm de fontes mais distantes. Em contrapartida, congêneres de maior massa molecular tendem a depositar em locais próximos onde foram gerados (MONTONE *et al.*, 2001).

De maneira geral, os congêneres leves, definidos neste trabalho como a soma dos congêneres contendo de 2 a 4 átomos de cloro (equivalente a 14 entre os 48 congêneres analisados), apresentaram as maiores concentrações em relação aos PCBs pesados, definidos como sendo a soma dos congêneres contendo de 5 a 10 átomos de cloro (34 congêneres).

Para correlacionar os PCBs encontrados com suas possíveis fontes, apenas o testemunho referente à Paranaguá (P2) foi utilizado, uma vez que os demais apresentaram valores próximos ao limite de detecção do método ou, em muitos casos, ocorreu a presença de somente um congênere por amostra. Neste sentido, os congêneres pesados registraram a maior contribuição neste testemunho, com média de 66,8% dos PCBs totais. Este comportamento reflete as atividades humanas localizadas na região, que sofre com descarte de efluentes urbanos e industriais sem tratamento, disposição inadequada de resíduos sólidos, além do histórico de exploração da área do porto de Paranaguá e as atividades a ele relacionadas.

Por outro lado, os 33,2% de PCBs leves encontrados podem indicar fontes distantes de PCBs, que chegariam à região por meio de correntes marinhas ou deposição atmosférica. Estes congêneres leves podem, ainda, ser produto da transformação dos compostos mais pesados em mais leves, por meio de degradação e declorinação (Borja *et al.*, 2005).

Uma vez que as composições dos produtos contendo PCBs são conhecidas, é possível correlacionar os graus de cloração encontrados em amostras ambientais com as formulações das misturas de PCBs mais comercializadas e assim atestar sobre as prováveis fontes de contaminação (PENTEADO & VAZ, 2001; BREIVIK, 2002a). A Tabela 9 contém algumas das principais misturas comercializadas e os respectivos homólogos que as compõem (PENTEADO & VAZ, 2001), bem como as porcentagens obtidas para cada grau de cloração na coluna utilizada, considerando a soma total das contribuições encontradas nas diferentes seções de cada testemunho.

TABELA 7 - PORCENTAGENS DO GRAU DE CLORAÇÃO DE ALGUMAS DAS PRINCIPAIS MISTURAS TÉCNICAS DE PCBs (AROCLOR) COMERCIALIZADAS NO BRASIL E COMPARAÇÃO COM O TESTEMUNHO P2. ADAPTADO DE BREIVIK *et al.* (2002a).

	<b>1248</b>	<b>1254</b>	<b>1260</b>	<b>P2</b>
<b>Di</b>	2	-	-	-
<b>Tri</b>	18	-	-	10,8
<b>Tetra</b>	40	11	-	31,2
<b>Penta</b>	36	49	-	50
<b>Hexa</b>	4	34	12	5,5
<b>Hepta</b>	-	6	38	1,8
<b>Octa</b>	-	-	41	-
<b>Nona</b>	-	-	8	-
<b>Deca</b>	-	-	1	-

A partir dos dados obtidos no presente estudo, verificou-se que houve predomínio dos congêneres tetra e pentaclorados, que, juntos, responderam por mais de 80% dos homólogos obtidos em P2. Os PCBs com quatro e cinco átomos de cloro são também os componentes majoritários do Aroclor 1248.

A Figura 6 mostra as porcentagens dos homólogos em P2. As camadas próximas a base do testemunho são formadas principalmente por bifenilas pentacloradas, com contribuições de cerca de 50% nas camadas intermediárias e diminuindo em relação ao topo, onde representam aproximadamente 30% dos homólogos.

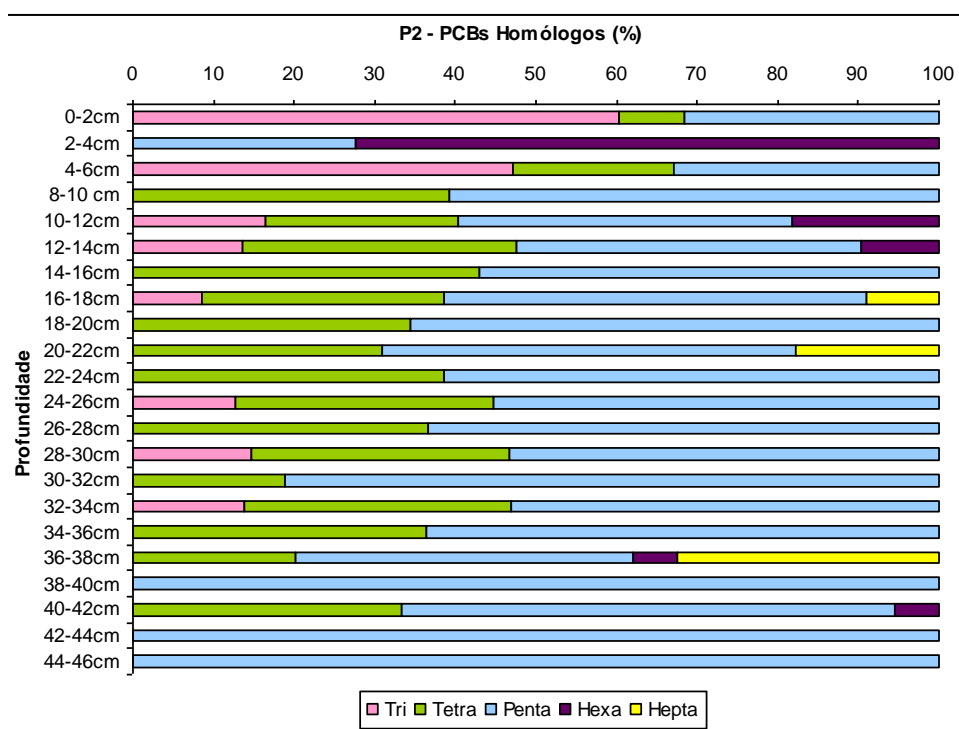


FIGURA 4 - PORCENTAGENS DOS PCBs HOMÓLOGOS EM P2.

Entre 42 e 8 cm, nota-se a ocorrência de bifenilas tetracloradas, cuja concentração diminui nas seções de topo. Por outro lado, as bifenilas tricloradas aparecem apenas em alguns estratos intermediários e em baixas percentagens, aumentando em 4-6 e 0-2 cm, onde chegam a representar mais de metade dos PCBs. Por apresentarem estrutura menos resistente aos processos de transformação em relação aos PCBs com mais átomos de cloro, a menor contribuição destes homólogos pode estar relacionado a degradação destes compostos (NATARAJAN *et al.*, 1998).

As hexacloradas, bem como as heptacloradas, foram detectadas em poucas amostras. Enquanto que hexacloradas aumentaram sua percentagem desde a base em direção ao topo, passando de menos de 10 para mais de 70%, as heptacloradas se comportaram de maneira inversa, com maior contribuição em 36-38 cm e menor em 16-18 cm. Desta maneira, pode-se dizer que as bifenilas pentacloradas foram as responsáveis pela predominância de PCBs pesados neste ponto.

As possíveis misturas técnicas relacionadas às fontes dos PCBs analisados são sugeridas a partir de uma avaliação qualitativa dos homólogos,



bem como do comportamento dos mesmos. A utilização reportada para cada mistura está de acordo com PENTEADO & VAZ (2001).

A predominância dos congêneres tetra e pentaclorados pode estar ligada aos produtos que contêm o Aroclor 1248, que foi utilizado em maiores quantidades em fluidos hidráulicos e bombas de vácuo, podendo corresponder a origem dos PCBs encontrados. Embora o Aroclor 1248 possua congêneres com três átomos de cloro, a interpretação da sua presença no ambiente é difícil, uma vez que, como dito anteriormente, são PCBs mais susceptíveis aos processos de transformação. Além disso, por serem mais leves, são transportados mais facilmente, podendo sua ausência não estar necessariamente relacionada a ausência de contribuição de fontes locais.

Já a principal contribuição de pentaclorobifenilas concorda com a composição do Aroclor 1254, que possui aproximadamente 50% deste homólogo. Esta mistura foi utilizada em um elevado número de produtos, porém em maiores quantidades em transformadores e capacitores elétricos. A presença de hexa e das heptaclorobifenilas em algumas seções também pode estar relacionada ao uso do Aroclor 1254, bem como do Aroclor 1260, utilizado também em transformadores elétricos e fluidos hidráulicos.

Os produtos relacionados aos diferentes tipos de Aroclor podem indicar a forma como estes compostos chegaram ao ambiente. Por exemplo, os PCBs provenientes de produtos de pequeno porte, como pequenos capacitores e produtos plastificantes, podem ter entrado no ambiente através do esgoto doméstico, uma vez que são equipamentos utilizados em aplicações elétricas de casas e em carros (BREIVIK, 2002b), ou ainda através de lixões, que é o destino final da maioria dos produtos após o fim da sua vida útil.

Por outro lado, existem os transformadores e capacitores de grande porte, utilizados principalmente por indústrias e empresas de energia elétrica, que contêm uma quantidade muito significativa de PCBs nos fluídos dielétricos que os compõem. Estes equipamentos podem causar derrames e acidentes maiores durante seu uso, manutenção ou substituição do fluído dielétrico (PENTEADO E VAZ, 2001), que tem vida útil estimada em 25 anos (BREIVIK, 2002b), além da possível contaminação após o uso, devido a disposição inadequada.

### 5.3. REGISTRO HISTÓRICO DA OCUPAÇÃO HUMANA ATRAVÉS DOS PCBs

A análise do perfil vertical do ponto P2 aponta para um aporte histórico dos PCBs na Baía de Paranaguá, tornando possível o registro do início e das variações do seu uso ao longo do tempo. Como a determinação da taxa de sedimentação para esta coluna sedimentar ainda não pode ser realizada, as datas estimadas para cada estrato foi obtida através da taxa de sedimentação determinada por SÁ (2008) para um testemunho coletado próximo as Ilhas Gererês, localizadas entre Paranaguá e Antonina.

A análise do autor neste ponto resultou em duas taxas sedimentares distintas:  $0,2 \text{ cm.ano}^{-1}$  para as camadas superiores (12 a 23 cm) e  $1,4 \text{ cm.ano}^{-1}$  nas camadas inferiores (27 a 56 cm). A Figura 6 mostra o perfil vertical com as datas obtidas de acordo com as taxas de sedimentação relacionadas acima.

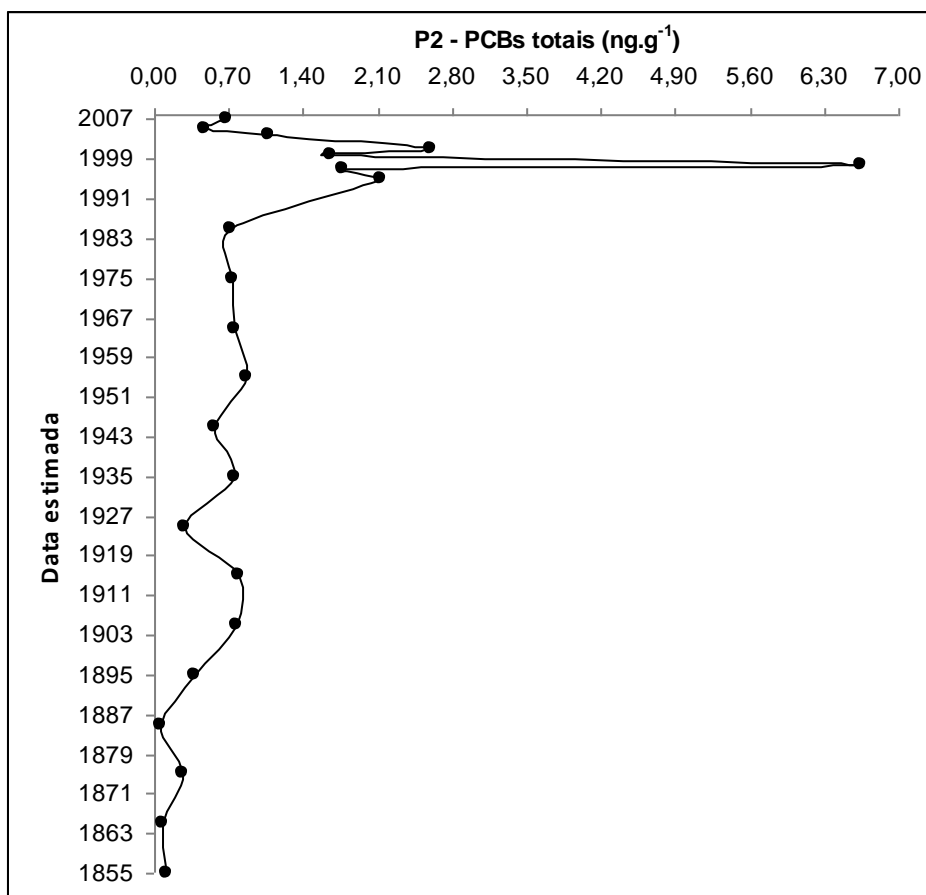


FIGURA 5 - PERFIL VERTICAL DAS CONCENTRAÇÕES DE PCBs EM PARANAGUÁ (P2) A PARTIR DAS TAXAS DE SEDIMENTAÇÃO (cm/ano) OBTIDAS POR SÁ (2008).

O perfil mostra que as datas obtidas não podem ser utilizadas, uma vez que o perfil apresenta concentrações relacionadas ao período anterior a 1900 e os PCBs só começaram a ser produzidos a partir da década de 30 nos Estados Unidos (BREIVIK, 2002a). Em decorrência deste fato, foi produzido um novo perfil, considerando a data de início de aporte de PCBs na região como sendo em 1960. As novas datas estimadas para cada profundidade, bem como o somatório dos PCBs totais ( $\Sigma$  PCBs) podem ser vistos na tabela 8.

Considerando que após a II Guerra Mundial começaram os maiores aportes mundiais de PCBs para o ambiente e que o Brasil vivia um quadro de país subdesenvolvido, é plausível afirmar que a chegada destes novos produtos ao Brasil deve ter ocorrido com relativo atraso no que diz respeito à utilização de novos produtos e tecnologias já empregadas em outros países. Somando-se a isto, sendo um país dependente de importações, uma vez que não houve produção de PCBs em território nacional nas décadas de 60 e 70, as datas obtidas através das taxas de sedimentação apresentadas por SÁ (2008) não respondem aos perfis apresentados.

TABELA 8 - DATAS ESTIMADAS E SOMATÓRIO DOS PCBS ( $\Sigma$  PCBS) DO TESTEMUNHO P2, DE ACORDO COM AS PROFUNDIDADES.

<b>Profundidade</b>	<b>Data estimada</b>	<b><math>\Sigma</math> PCBs</b>
0-2cm	2006	0,68
2-4cm	2003	0,47
4-6cm	2001	1,08
8-10 cm	1995	2,6
10-12cm	1992	1,65
12-14cm	1990	6,65
14-16cm	1987	1,76
16-18 cm	1984	2,13
18-20cm	1981	0,71
20-22cm	1979	0,73
22-24cm	1976	0,75
24-26 cm	1973	0,87
26-28cm	1970	0,56
28-30cm	1968	0,75
30-32cm	1965	0,29
32-34cm	1962	0,79
34-36cm	1960	0,77
36-38cm	1957	0,37
38-40cm	1954	0,05
40-42cm	1951	0,27
42-44cm	1949	0,07
44-46cm	1946	0,12

A Figura 6 mostra o novo perfil vertical de Paranaguá (P2), considerando que o primeiro pico encontrado (35 cm) se refere ao início da introdução efetiva e direta de PCBs no ambiente estuarino em questão e estabelecida neste trabalho como sendo 1960. O testemunho apresenta concentrações baixas entre 45 e 37 cm, com média de  $0,18 \pm 0,13 \text{ ng.g}^{-1}$  (1946 até 1957). Estes níveis podem ser considerados como *background* local, referentes a épocas anteriores ao início da introdução de PCBs no CEP.

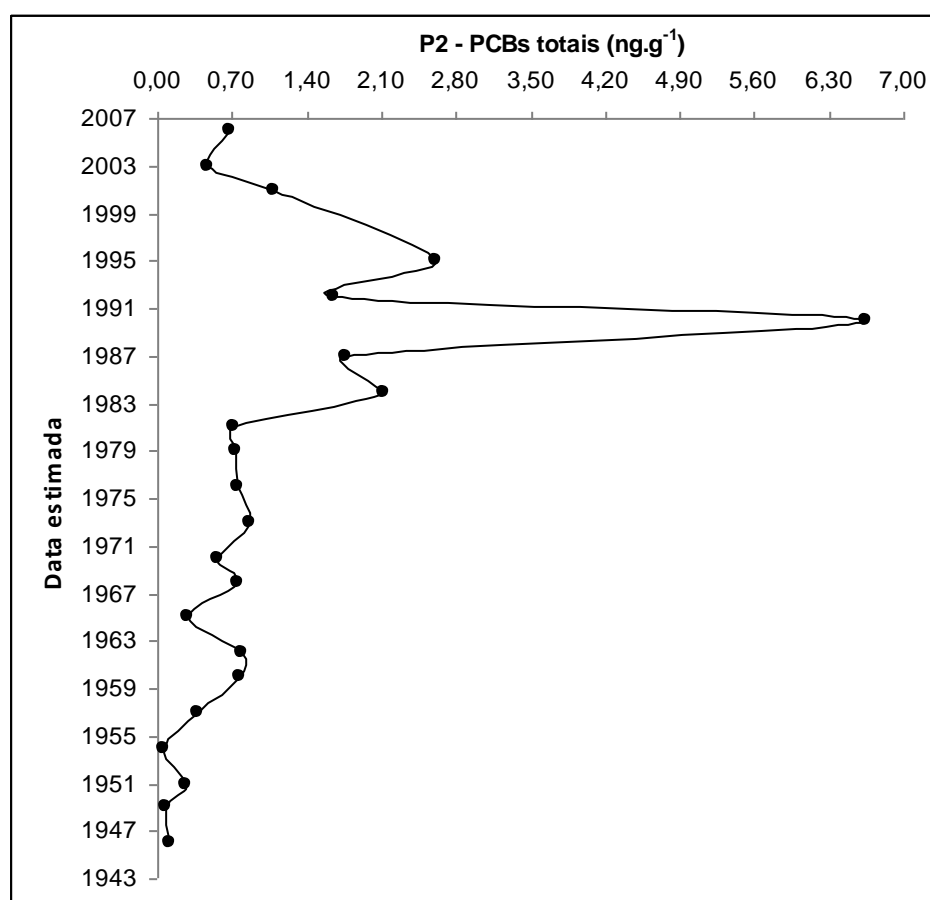


FIGURA 6 - PERFIL VERTICAL DAS CONCENTRAÇÕES DE PCBs EM PARANAGUÁ (P2) DE ACORDO COM A NOVA DATAÇÃO PROPOSTA.

O primeiro *input* de PCBs estaria relacionado ao ano de 1960, onde foi registrada a concentração de  $0,77 \text{ ng.g}^{-1}$ . A seguir, os valores se mantiveram relativamente constantes entre 1960 e 1982 com média de  $0,69 \pm 0,17 \text{ ng.g}^{-1}$ , sendo cerca de cinco vezes maior que os valores de *background* local.

A partir de 1985 até o topo, desconsiderando-se os anos de 1990 e 1996, que apresentaram valores muito maiores que o restante da camada, a

distribuição de PCBs foi regular e com tendência a diminuir em direção ao topo. Entretanto, as concentrações foram maiores que as das camadas mais antigas, com média de  $1,66 \pm 0,43 \text{ ng.g}^{-1}$ . Os anos de 1990 e 1996 apresentaram concentrações de  $6,65$  e  $2,60 \text{ ng.g}^{-1}$  respectivamente, sendo as maiores encontradas no perfil estudado.

A Figura 7 se refere ao mesmo perfil vertical descrito acima, porém dividido em seções referentes a diferentes variações de concentração.

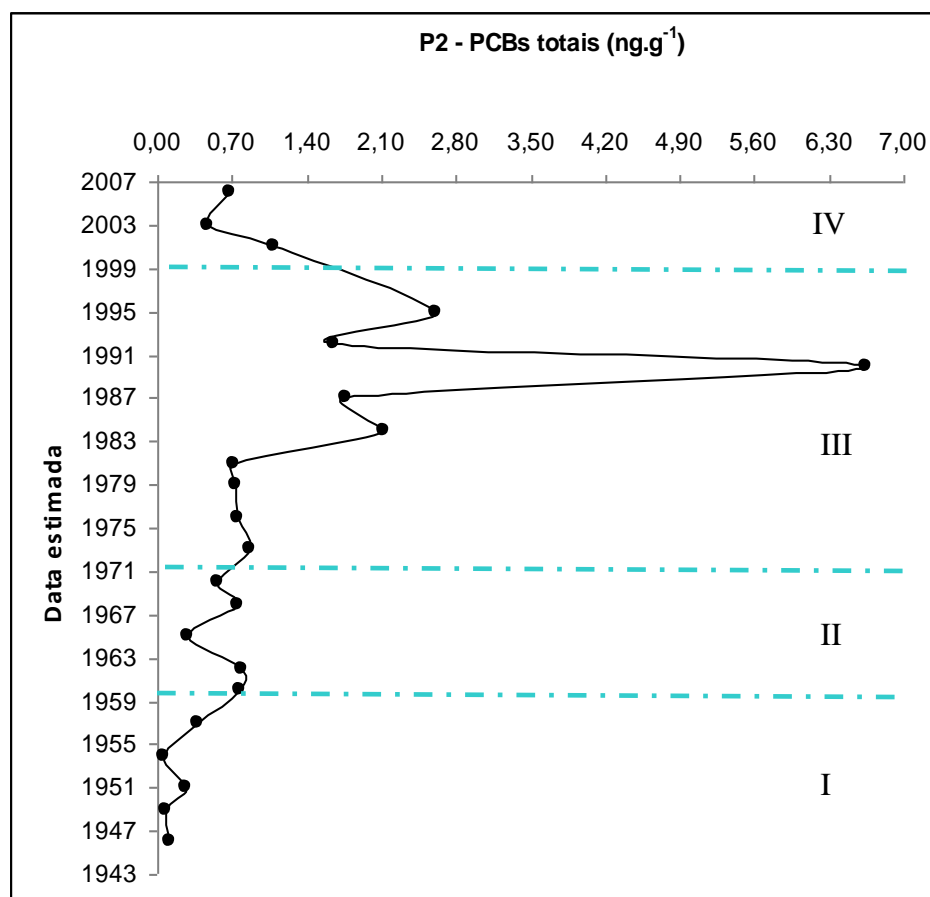


FIGURA 7 - COMPARAÇÃO ENTRE OS PERFIS VERTICAIS DE DISTRIBUIÇÃO DE PCBs, DIVIDIDO EM QUATRO INTERVALOS DE DATA ESTIMADA (I a IV).

O setor I definido no gráfico se refere às décadas de 40 e 50, e apresenta concentrações muito próximas ao limite de detecção do método, indicando períodos de mínima entrada de PCBs no ambiente ou resultado de algum processo de migração na coluna sedimentar, por exemplo, bioturbação. Neste sentido, o ano de 1960 pode ser utilizado para marcar o início do aporte de PCBs, considerando-se que a faixa II apresenta pico referente a este ano. A

tendência subsequente foi de leve diminuição nas concentrações nos anos seguintes a este aporte inicial.

As maiores concentrações foram registradas na fase III, entre 1970 até o final da década de 1990, período marcado pela utilização mais intensa dos produtos contendo PCBs. A disseminação e ampliação do uso de produtos contendo estas substâncias, além do maior desenvolvimento urbano em Paranaguá podem explicar as variações encontradas. Os valores coincidem com o período de máxima produção de PCBs nos Estados Unidos, com 50.000 toneladas em 1970 (PENTEADO & VAZ, 2001), além de corroborarem estudos realizados em outras regiões do Brasil, que atribuem as maiores concentrações aos anos de uso intenso de PCBs pelas indústrias (década de 70 até meados de 1980) (FERNANDES, 2006).

Ainda, este setor mostrou níveis elevados, como  $6,65 \text{ ng.g}^{-1}$  em 1990. Associada a esse período está a expansão da ocupação irregular em Paranaguá (COSTA *et al.*, 1999), que acarretou em aumento da produção de lixo e efluentes, considerando-se ainda que não havia aterro sanitário nem tampouco tratamento de esgoto na região.

A faixa IV, referente ao final da década de 90 até 2007, apresentou decréscimo nas concentrações analisadas. Esta redução é caracterizada pela proibição do uso dos PCBs em 1981, quando novos produtos deixaram de ser produzidos e o Aroclor não pôde mais ser importado. Já os níveis obtidos mesmo após esta proibição refletem a utilização de equipamentos que contêm PCBs e permaneceram em uso, caracterizando fontes potenciais de contaminação e de aporte deste poluente no meio ambiente, através do despejo de esgotos sem tratamento, vazamento de lixões ou ainda lixiviação de áreas contaminadas e locais de deposição irregulares em geral.

Por fim, é necessário considerar que a descrição do registro histórico de aporte de PCBs é uma estimativa, baseada em dados de taxas de sedimentação de trabalhos anteriores. Desta maneira, a datação a partir de radionuclídeos é necessária para a confirmação das interpretações e especulações apresentadas.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram concentrações de PCBs inferiores quando comparadas a outras regiões do mundo. Entretanto, uma vez que não existem fontes naturais de PCBs, a análise destes compostos está relacionada diretamente à impactos antrópicos neste ambiente. Somando-se a isto, os valores obtidos podem representar possíveis fontes de contaminação para os organismos vivos.

Apesar das diferenças granulométricas entre os testemunhos e entre as seções de uma mesma coluna sedimentar, a variação das concentrações pode ser atribuída principalmente a distância dos pontos em relação às possíveis fontes de poluição, que estão prioritariamente relacionadas à cidade de Paranaguá e a contribuição histórica..

As principais misturas técnicas associadas aos PCBs encontrados neste estudo se referem ao Aroclor 1254, Aroclor 1248 e ao Aroclor 1260, relacionados principalmente ao uso de capacitores e transformadores elétricos, plastificantes e fluídos hidráulicos em geral.

A distribuição dos PCBs ao longo da coluna sedimentar coletada próxima a Paranaguá registra o início do aporte destes contaminantes no CEP, relacionados a sua produção e comercialização, bem como a diminuição das concentrações, devido à proibição do seu uso. Além disso, os máximos de concentrações podem ser relacionados aos períodos de expansão urbana e industrial na área estudada.

A partir dos resultados obtidos, destaca-se o uso de PCBs em colunas sedimentares como marcador de atividades humanas, podendo ser utilizado na construção de históricos ocupacionais e de introdução de contaminantes no meio, bem como passíveis de análises no que diz respeito a datação de testemunhos de sedimentos.

## 7. REFERÊNCIAS

- ANGULO, R. J. (1992). **Geologia da planície costeira do Estado do Paraná**. 334 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- ANTONELLO, I. (2006). **Determinação de Ascarel em óleo mineral isolante de transformador**. 63 f. Dissertação (Mestrado Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.
- BÍCEGO, M.C. *et al.* (2006). 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**. v. 52, p. 1784-1832.
- BORJA, J.; TALEON, D.M.; AURESENIA, J.; GALLARDO, S. (2005). Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. **Process Biochemistry**. v. 40, p.1999-2013.
- BREIVIK, K.; SWEETMAN, A.; PACYNA, J.M.; e JONES, K.C. (2002a). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach 1. Global production and consumption. **The Science of the Total Environment**. v. 290, p.181–198.
- BREIVIK, K.; SWEETMAN, A.; PACYNA, J.M.; e JONES, K.C. (2002b). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach 2. Emissions. **The Science of The Total Environment**. v.290, p.199-224.
- BUCKLEY, D. E.; SMITH, J. N. & WINTERS, G. V. (1995). Accumulation of contaminant metals in marine sediments of Halifax Harbour, Nova Scotia: environmental factors and historical trends. **Applied Geochemistry**. v.10, p. 175-195.
- CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental) (1999). Relatório Anual da Qualidade do Ar no Estado de São Paulo -1998. **CETESB**.
- COUTINHO, R. *et al.* (2002). O ambiente marinho e costeiro do Brasil : vetores de pressão, situação, impactos e respostas. **Relatório Perspectivas do Meio Ambiente para o Brasil Geo- Brasil**. 46 f.
- CORDURA, P.C.R. (1998). A problemática dos resíduos sólidos na cidade de Paranaguá. In: LIMA, R.E.; NIGRELLE, R.R.B. (Org). **Meio Ambiente e Desenvolvimento no litoral do Paraná: diagnóstico**. Curitiba: Ed. da UFPR.
- COSTA *et al.* (1999). **Diagnóstico sócio-ambiental da cidade de Paranaguá – 1995**. Curitiba: UFPR, 47 p.



DELVALLS T. A.; ANDRES, A.; BELZUNCE, M.J.; BUCETA, J.L.; CASADO-MARTINEZ, M.C.; CASTRO, R.; RIBA, I.; VIGURI, J.R.; BLASCO, J. (2004). Chemical and ecotoxicological guidelines for managing disposal of dredged material. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, p. 10–11.

DELGRANDE, M.; REZENDE, M.O.O. (2003). DISTRIBUIÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOCORADOS NAS ÁGUAS E SEDIMENTOS DA BACIA DO RIO PIRACICABA/SP – BRASIL. **Química Nova** v. 26, p. 678-686.

FANG M.; LEE C.; YU C. (2003). Distribution and source recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Hsin-ta Harbour and adjacent coastal areas, Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, Kidlington, v. 46, p. 941-953.

FERNANDES, B.B. (2006). **Determinação de PCBs e pesticidas organoclorados em testemunhos de sedimento da Plataforma Continental adjacente à Baía de Santos, SP**. 38 f. Monografia (Bacharelado em Oceanografia) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. São Paulo.

FIEDLER, H. (1997). Polychlorinated biphenyls (PCBs): use and environmental releases. Proceedings of the Subregional Meeting on Identification and Assessment of Releases of Persistent Organic Pollutants (POPs). **Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals**. St. Petersburg, Russian Federation. p. 81 –103.

HONG, S. H., YIM, U. H., SHIM, W. J., OH, J. R., & LEE, I. S. (2003). Horizontal and vertical distribution of PCBs and chlorinated pesticides in sediments from Masan Bay, Korea. **Marine pollution bulletin**. v.46, p. 244-53.

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

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2007). **Censo de 2007**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home>>. Acesso em: 30 de junho de 2008.

IUPAC (2001). Recommendation for the use of the term “recovery” in analytical procedures (technical report). *Prepared for publication by*: Burns, D. T., Danzer, K. & Townshend, A. **Analytical Chemistry Division**. Commission on General Aspects of Analytical Chemistry. p.5.

IWATA, H.; TANABE, S.; SAKAI, N.; NISHIMURA, A.; TATSUKAWA, R. (1994). 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**. v. 85, p. 15-33.

KOIKE, R. S. (2007). **Caracterização dos estado de contaminação por organoclorados em água, sedimento e ostras do Complexo Estuarino da**

**Baía de Paranaguá (Paraná – Brasil).** 80 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química, Física e Geológica) - Fundação Universidade do Rio Grande, Rio Grande, RS.

LAMOUR, M. R. (2007). **Morfodinâmica sedimentar da desembocadura do Complexo Estuarino de Paranaguá – PR.** Tese (Doutorado em Geologia) - Universidade Federal do Paraná, Centro de Estudos do Mar, Pontal do Paraná, PR.

LANA, P. C.; MARONE, E.; LOPES, R. M.; MACHADO, E. C. (2001). The subtropical estuarine complex of Paranaguá Bay, Brazil. In: SEELIGER, U.; LACERDA, L. D.; KJERFVE, B. (Ed.). **Coastal Marine Ecosystems of Latin America**, p. 131-145.

LI, X. *et al* (2000). Heavy metal distribution in the sediment profiles of the Pearl River estuary, South China. **Applied Geochemistry**. v.15, p. 567-581.

LONG, E.R.; MACDONALD, D.D.; SMITH, S.L.; CALDER, F.D. (1995) Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental Management**. v.19, p.81–97.

MACDONALD, D.D. *et al.* (1996). Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. **Ecotoxicology**. v.5, p, 253-278.

MANSUR, A. V. (2009). **Evolução Histórica do aporte de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em sedimentos recentes do eixo leste-oeste da Baía de Paranaguá, PR.** 94 f. Monografia (Bacharelado em Oceanografia) – Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

MANTOVANELLI, A. (1999). **Caracterização da dinâmica hídrica e do material particulado em suspensão na Baía de Paranaguá e em sua bacia de drenagem.** 149 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

MARTINS, C.C. (2001). **Avaliação da introdução de esteróis fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica.** 116f. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. São Paulo

MARTINS, C. C.; FIGUEIRA, R. C. L. (2008). Emprego de colunas sedimentares em estudos do histórico de atividades humanas. In POLETO, C. (Org.). **Tópicos avançados em sedimentologia**. 10. Ed. [S.I.]: Ed. da Associação Brasileira de Recursos Hídricos. p. 291-327.

MARTINS, C. C. ; MACHADO, E. C. ; SÁ, F. ; LAMOUR, M. R. ; FILLMANN, G. (2009). Using sediment quality guidelines for dredge material management in commercial ports of Paranaguá Bay, Brazil **SETAC Europe**. v.único. p. 209-209.

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

MCFARLAND, V. A.; CLARKE, J. U. (1989). Environmental Occurrence, Abundance, and Potential Toxicity of Polychlorinated Biphenyl Congeners: Considerations for a Congener-Specific Analysis. **Environmental Health Perspectives**. v. 81, p. 225-239.

MMA (2004). Resolução CONAMA n. 344, de 25 de março de 2004. Diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 7 maio 2004.

MONTONE, R. C., TANIGUCHI, S., & WEBER, R. R. (2001). Polychlorinated biphenyls in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Marine pollution bulletin**, v.42(7), p.611-4.

MORAES, M.E.S. (1998). A ocupação antrópica e as questões ambientais no ecossistema restinga – o caso do perímetro urbano do município de Paranaguá. In: LIMA, R.E.; NIGRELLE, R.R.B. (Org). **Meio Ambiente e Desenvolvimento no litoral do Paraná: diagnóstico**.

NATARAJAN, M. (1998). Dechlorination of spiked PCBs in lake sediment by anaerobic microbial granules. **Water Research**. v.32, p.3013-3020.

PENTEADO, J.C.P.; VAZ, J.M. (2001). O legado das bifenilas policloradas (PCBs). **Química Nova**. v.24, n3. p.390-398.

SÁ, F. (2008). **Geoquímica do arsênio no Complexo Estuarino de Paranaguá – Paraná – Brasil**. 137 f. (Doutorado em Geoquímica Ambiental) – Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ.

SANTOS, D. M., ARAÚJO, I. P., MACHADO, E. C., CARVALHO-FILHO, M. A., FERNANDEZ, M. A., MARCHI, M. R., GODOI, A.F.L. (2009). Organotin compounds in the Paranaguá Estuarine Complex, Paraná, Brazil: evaluation of biological effects, surface sediment, and suspended particulate matter. **Marine pollution bulletin**,v.58, p. 1926-31.

SANTSCHI, P. H., PRESLEY, B. J., WADE, T. L., GARCIA-ROMERO, B., & BASKARAN, M. (2001). Historical contamination of PAHs, PCBs, DDTs, and heavy metals in Mississippi River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay sediment cores. **Marine environmental research**. v.52, p.51-79.

SAHU, S.K.; AJMAL, P.Y.; PANDIT, G.G.; PURANIK, V.D. (2009). Vertical distribution of polychlorinated biphenyl congeners in sediment core from Thane Creek area of Mumbai, India. **Journal of Hazardous Materials**. V.164, p.1573-1579.

SOARES, C. R. (2009). **Os portos de Paranaguá (PR) e Itajaí (SC): Análise comparativa das suas relações com as cidades de inserção, da estrutura operacional atual e das condições sócio-ambientais das regiões de entorno**. 204 f. Tese (Doutorado em Meio ambiente e Desenvolvimento). Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR.

SOUSA, A. F. R. (2005). **Levantamento de sistemas de gestão ambiental na atividade portuária do estado do Paraná, BR**. 116 f. Monografia (Bacharelado em Oceanografia) – Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SOUZA, A.S. *et al.* (2008). Organochlorine pesticides (OCs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and crabs (*Chasmagnathus granulata*, Dana, 1851) from mangroves of Guanabara Bay, Rio de Janeiro State, Brazil. **Chemosphere**. v. 73, p. S186–S192

TYLER, A.O., MILLWARD, G.E., (1996). Distribution and partitioning of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in the Humber estuary, UK. **Marine Pollution Bulletin**. v.32 (5), p.397–403.

TOLOSA, I., BAYONA, J.M., ALBAIGE´S, J. (1995). Spatial and temporal distribution, fluxes, and budgets of organochlorinated compounds in Northwest Mediterranean sediments. **Environmental Science Technologic**. v.29 (10), p.2519–2527.

UNEP (1992). Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments. **Reference methods for marine pollution studies**, n. 20, 97p.

UNEP (2001). **Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants**. Disponível em: <<http://chm.pops.int/>>. Acesso em: 26 de novembro de 2009.

VALETTE-SILVER, N. J. (1993). The Use of Sediment Cores to Reconstruct Historical Trends in Contamination of Estuarine and Coastal Sediments. **Estuaries**, v. 16, p.577.

WADE, T. L. & CANTILLO, A. Y. (1994) Use of standards and reference materials in the measurement of chlorinated hydrocarbon residues. **Chemistry Workbook**. NOAA Technical memorandum NOS ORCA 77, Silver Spring, Maryland, 59p.

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

ZENNEGG M.; KOHLER M.; HARTMANN P.C.; *et al.* (2007). The historical record of PCB and PCDD/F deposition at Greifensee, a lake of the Swiss plateau, between 1848 and 1999. **Chemosphere**. v. 67, p. 1754-61.