

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

**Variabilidade Longitudinal e Mareal das concentrações
de Hidrocarbonetos de Petróleo no Estuário do Rio
Capibaribe**

Aluna: Carolina Barbosa Cabral

Orientadora: Dra. Eliete Zanardi Lamardo

Recife-PE,

2014

CAROLINA BARBOSA CABRAL

**Variabilidade Longitudinal e Mareal das concentrações
de Hidrocarbonetos de Petróleo no Estuário do Rio
Capibaribe**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Bacharelado em Ciências
Biológicas com ênfase em Ciências Ambientais, da
Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos
requisitos à obtenção do grau de Bacharel em Ciências
Biológicas. Área de concentração: Oceanografia
Química.

**RECIFE
2014**

Catálogo na fonte
Elaine Barroso
CRB 1728

Cabral, Carolina Barbosa

Variabilidade longitudinal e mareal das concentrações de hidrocarbonetos de petróleo no estuário do Rio Capibaribe/ Recife: O Autor, 2014.

50 folhas : il., fig., tab.

Orientadora: Eliete Zanardi Lamardo

Monografia (graduação) – Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Biológicas/ Ambientais, Ciências Biológicas, 2014.

Inclui bibliografia

1. Água- poluição 2. Estuário 3. Hidrocarbonetos I. Lamardo, Eliete Zanardi (orientadora) II. Título

363.7394

CDD (22.ed.)

UFPE/CCB- 2014- 167

CAROLINA BARBOSA CABRAL

**Variabilidade Longitudinal e Mareal das concentrações de
Hidrocarbonetos de Petróleo no Estuário do Rio Capibaribe**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Bacharelado em Ciências
Biológicas com ênfase em Ciências Ambientais, da
Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos
requisitos à obtenção do grau de Bacharel em Ciências
Biológicas. Área de concentração: Oceanografia
Química.

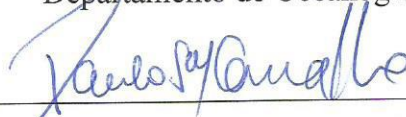
Data de Aprovação: 07 / 08 / 2014

Nota: 10,0

BANCA EXAMINADORA:



Profª. Dra. Eliete Zanardi-Lamardo (Orientadora)
Departamento de Oceanografia - UFPE



Prof. Dr. Paulo Sérgio Martins de Carvalho (1º Titular)
Departamento de Zoologia - UFPE



MsC. Daniele Claudino Maciel (2º Titular)
Departamento de Oceanografia – UFPE



Dra. Débora Santos Silva Bezerra (Suplente)
Departamento de Oceanografia - UFPE

**RECIFE
2014**

À minha avó, Neli Dias Barbosa.
Ao meu pai, mãe e irmãos.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por permitir estar onde estou, me guiar e colocar pessoas tão especiais na minha vida.

À minha orientadora Eliete Zanardi Lamardo, que sempre esteve disposta a me ajudar, ensinar e incentivar a dar o melhor de mim. Obrigada pelo carinho e dedicação.

As pessoas que compõe o OrganoMAR, que trabalham como equipe e se dispõe a ajudar uns aos outros.

Ao Professor Carlos Augusto França Schettini, por toda ajuda no trabalho.

Aos Professores que fizeram parte da minha formação, em especial Laura Mesquita e Paulo Carvalho, que me ajudaram em momentos difíceis da graduação; além de ótimos profissionais são pessoas exemplares. Também ao professor Paulo Carvalho e a equipe do Labecotox, pela acessibilidade aos equipamentos necessários para realização deste trabalho.

Aos amigos que fiz durante o curso, juntos vivemos quatro anos dividindo experiências, mantendo o companheirismo e ajudando no que fosse preciso.

À minha avó, Neli Dias Barbosa, que era meu exemplo de alegria, e que onde quer que esteja, eu sei que está muito feliz com minhas conquistas.

À minha mãe Maria Helena Barbosa, pelo amor e dedicação em todos momentos da minha vida.

Ao meu pai Gilvandro Cabral, pela força dada nas minhas escolhas e por vibrar tanto pelas minhas conquistas.

Ao meu irmão Gabriel Barbosa, pela ajudinha no inglês, por ser tão parceiro nessa vida, e sempre desejar o melhor pra mim.

Ao meu irmão Gilvandro Aquino, que me deu muita força e acreditou que eu seria capaz de conquistar meus objetivos quando ninguém acreditava.

Ao Luiz Gustavo de Oliveira, pela paciência nos momentos de estresse, pelo companheirismo, por me incentivar a seguir em frente e buscar meus sonhos.

Aos amigos que fiz por esses 25 anos, que mesmo com a distância e o afastamento pelos caminhos que a vida toma, são responsáveis um pouco pelo o que sou hoje. Cada um deixou um pouco de si e fez parte da minha história e da minha construção como pessoa, sou grata por tudo que vivi com Nathália Diórgenes, Livia Travassos, Cecília Cartaxo, Laís Leite, Marina Aguiar e Helena Galvão.

*“A persistência é o caminho do êxito”
(Charles Chaplin)*

Lista de Figuras

- Figura 1:** Estrutura Química dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos prioritários em estudos ambientais. Fonte: EPA, 1986.....Pág. 14
- Figura 2:** Estimativa das fontes de poluição marítima por HPAs. Fonte: CLARK, 1997.....Pág. 15
- Figura 3.** Bacia Hidrográfica do Rio Capibaribe e o tipo de tratamento do lixo nas cidades que compõe o estado de Pernambuco. Fonte: TOMO I, 2010.....Pág. 23
- Figura 4:** Mapa da região de estudo (SERC), contendo as localizações das estações fixas (marcardores vermelhos) e longitudinal (marcardores amarelos), realizadas nos meses de setembro e outubro de 2013. Fonte: Google Earth.....Pág. 25
- Figura 5.** Curva analítica preparada com o padrão Óleo cru Carmópolis.....Pág. 28
- Figura 6.** Curva analítica preparada com o padrão Criseno.....Pág. 28
- Figura 7:** Variação da concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ (média \pm desvio padrão) equiv. em óleo Carmópolis, no perfil longitudinal do SERC, nas marés de sizígia (01/10/2013) e quadratura (24/09/2013).....Pág. 33
- Figura 8:** Variação da Salinidade e das concentrações de HAPDDs em função do horário de coleta, durante a maré de sizígia no ponto #2, no SERC.....Pág. 42

Lista de Tabelas

- Tabela 1.** Evidências da carcinogenicidade e/ou mutagenicidade em alguns processos industriais e misturas complexas. Fonte: NETTO, et al., 2000.....Pág. 17
- Tabela 2.** Posição Geográfica das Estações Fixas e Longitudinais, coletadas nos meses de setembro de outubro de 2013, no SERC.....Pág. 25
- Tabela 3:** Médias dos valores de fluorescência obtidos para as diversas concentrações do óleo Carmópolis e do criseno.....Pág. 27
- Tabela 4.** Concentrações de HAPDDs em $\mu\text{g L}^{-1}$ (média \pm desv. pd) em equiv. óleo Carmópolis e Criseno, em maré de quadratura, no SERC. 24/09/2013.....Pág. 32
- Tabela 5.** Concentrações de HAPDDs em $\mu\text{g L}^{-1}$ (média \pm desv. pd) em equiv. óleo Carmópolis e Criseno, em maré de sizígia, no SERC. 01/10/2013.....Pág. 32
- Tabela 6:** Variação da salinidade nas marés de sizígia e quadratura.....Pág. 34
- Tabela 7:** Variação da salinidade e altura de maré (DHN) durante os tipos de marés na estação #1 do SERC.....Pág. 35
- Tabela 8:** Variação da salinidade e altura de maré (DHN) durante os tipos de marés na estação #2 do SERC.....Pág. 36
- Tabela 9:** Concentrações de HAPDDs em equivalentes do óleo Carmópolis ($\mu\text{g L}^{-1}$), na #1, maré de quadratura. Coleta realizada no dia 26/09/2013, SERC.....Pág. 37
- Tabela 10:** Concentrações de HAPDDs em equivalentes do Criseno ($\mu\text{g L}^{-1}$), na #1, maré de quadratura. Coleta realizada no dia 26/09/2013, SERC.....Pág. 37
- Tabela 11:** Concentrações de HAPDDs em equivalentes do óleo Carmópolis ($\mu\text{g L}^{-1}$), na #1, maré de sizígia. Coleta realizada no dia 02/10/2013, SERC.....Pág. 38
- Tabela 12:** Concentrações de HAPDDs em equivalentes do Criseno ($\mu\text{g L}^{-1}$), na #1, maré de sizígia. Coleta realizada no dia 02/10/2013, SERC.....Pág. 38
- Tabela 13:** Concentrações de HAPDDs em equivalentes do óleo Carmópolis ($\mu\text{g L}^{-1}$), na #2, maré de quadratura. Coleta realizada no dia 25/10/2013, SERC.....Pág.39
- Tabela 14:** Concentrações de HAPDDs em equivalentes do Criseno($\mu\text{g L}^{-1}$), na #2, maré de quadratura. Coleta realizada no dia 25/10/2013, SERC.....Pág. 39
- Tabela 15:** Concentrações de HAPDDs em equivalentes do óleo Carmópolis ($\mu\text{g L}^{-1}$), na #2, maré de sizígia. Coleta realizada no dia 03/10/2013, SERC.....Pág. 40
- Tabela 16:** Concentrações de HAPDDs em equivalentes do Criseno ($\mu\text{g L}^{-1}$), na #2, maré de sizígia. Coleta realizada no dia 03/10/2013, SERC.....Pág. 40

Resumo

O Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC) recebe efluentes lançados ao longo do seu trajeto. Dentre os compostos lançados, os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) têm chamado a atenção dos ambientalistas e órgãos governamentais devido ao seu potencial tóxico. A identificação das principais fontes de introdução dos HPAs associada ao conhecimento da hidrodinâmica do SERC, auxilia no entendimento do transporte e comportamento dos mesmos. Por esta razão, foram realizadas duas abordagens amostrais: coletas de água num perfil longitudinal, no trecho que compreende a foz do Rio Capibaribe (Baixo Estuário) até uma área mais interna do continente (Alto Estuário); e em duas estações fixas, durante um ciclo completo de maré, no baixo (#1) e médio estuário (#2). As coletas aconteceram em duas semanas consecutivas, para avaliar a influência dos tipos de maré. Para determinação das concentrações de hidrocarbonetos aromáticos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos (HAPDDs) foi usada a técnica de espectrofluorescência, utilizando duas curvas analíticas: Óleo cru Carmópolis intemperizado e o Padrão Criseno. No perfil longitudinal os resultados mostraram uma tendência das concentrações aumentarem do baixo para o alto estuário, com as maiores concentrações na região do médio estuário ($3,65 \pm 0,92 \mu\text{g L}^{-1}$ equivalentes em óleo Carmópolis). Esta é uma região de turbulência máxima, o que causaria um acúmulo dos contaminantes, além de apresentar um cano que transporta produto decorrente de mistura de ingredientes químicos. Nas estações fixas, as concentrações foram entre $0,20 \pm 0,08$ e $4,57 \pm 0,98 \mu\text{g L}^{-1}$ equiv. em óleo Carmópolis e variaram de acordo com o ciclo da maré. As maiores concentrações na baixa-mar, corroboram com a ideia de que as fontes de HAPDDs sejam provenientes dos esgotos lançados ao longo do SERC. Na maré de sizígia as concentrações foram menores, evidenciando o efeito da diluição dos compostos pela maior amplitude de maré. O baixo estuário, devido à maior proximidade com o oceano e, possivelmente um efeito de diluição mais acentuado, apresentou as menores concentrações. Os resultados mostraram que o SERC está recebendo HAPDDs de origem antrópica, apresenta níveis acima do esperado para região, e vem atuando como receptor de esgotos. A hidrodinâmica da região, regida principalmente pela ação das marés, é fator preponderante para os processos de dispersão e diluição dos contaminantes.

Palavras-chave: Estuário, espectroscopia de fluorescência, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, Pernambuco.

Abstract

The Capibaribe River Estuarine System (CRES) receives untreated domestic and industrial sewage during its course. Among the contaminants, the polycyclic aromatic hydrocarbons have received special attention from environmentalists and governmental agencies due to their potential toxicity. Their source identification as well as the knowledge of the estuary hydrodynamics, may help to understand the transport and behavior of these pollutants in the system. For these reasons, two different water samplings were accomplished: a longitudinal profile, from the mouth of the Capibaribe River (low estuary) to 18 km inland (high estuary); and in two points of the estuary, during a complete cycle of the tide: in the low estuary (#1) and in the middle estuary (#2). Both approaches were taken in two consecutive weeks to evaluate the syzygy and quadrature tides influence. The concentrations of dispersed and/or dissolved petroleum aromatic hydrocarbons (DDPAHs) were determined by fluorescence spectroscopy, using two calibration curves: Brazilian weathered crude oil from the Carmópolis oil field and with the Chrysene standard. For the longitudinal samples, the results showed a tendency to increase DDPAHs concentrations from low to high estuary. The highest concentrations were in the middle estuary ($3.65 \pm 0.92 \mu\text{g L}^{-1}$ equiv. Carmópolis oil). This region is characterized as maximum turbulence zone, that could cause contaminants accumulation, besides a pipeline carrying chemical products in the area. For the samples collected in the two points, the DDPAHs ranged from 0.20 ± 0.08 to $4.57 \pm 0.98 \mu\text{g L}^{-1}$ equivalents in Carmópolis Oil and varied according to the tide's cycle. The highest concentrations in the low tide are in agreement to the idea that the DDPAHs are coming from sewage disposal along the Capibaribe River course (#2) and from the rivers that form the Pina Basin. During the syzygy, the concentrations were smaller than that in the quadrature, evidencing that greater tide ranges contribute to higher dilution of the compounds. The lowest concentrations were in the lower estuary, probably due to the proximity to the ocean, suggesting a more accentuated dilution effect. The results showed that the CRES is receiving DDPAHs from anthropogenic activities, presents levels beyond the expected and, unfortunately, it has been working as a disposal system of untreated waste. The hydrodynamic in this region, mainly dominated by tides, is very important to the dispersion/dilution of the contaminants

Keywords: Estuary, fluorescence spectroscopy, polycyclic aromatic hydrocarbons, Pernambuco.

Sumário

1. Introdução.....	12
1.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	13
1.2. Fontes de HPAs provenientes do Petróleo.....	14
1.3. Toxicidade	16
1.4. Técnicas Analíticas.....	17
1.5. Estuários	18
2. Objetivos.....	20
2.1. Objetivo Geral.....	20
2.2. Metas	20
3. Metodologia.....	21
3.1. Área de estudo.....	21
3.2. Coleta de Água.....	23
3.2.1. Amostragem em perfil longitudinal	24
3.2.2. Amostragem em Pontos Fixos	24
3.3. Análise dos HAPDDS	26
3.4. Tratamento dos dados.....	26
4. Resultados e Discussão	27
4.1. Curva Analítica	27
4.2. Hidrocarbonetos Aromáticos do Petróleo Dissolvidos e/ou Dispersos (HAPDDs) no perfil longitudinal do Rio Capibaribe.....	29
4.3. Análise de Hidrocarbonetos do Petróleo Dissolvidos e/ou Dispersos (HAPDDs) nas Estações Fixas.....	35
5. Conclusão	43
6. Referências	44

1. Introdução

O litoral brasileiro é uma região de extrema importância econômica e social, com uma grande concentração populacional. Aproximadamente 50% do total da população do país vive nesta região devido as facilidades que a zona litorânea oferece (ZANARDI et al., 2000) e, no mundo, cerca de 65% das grandes cidades se desenvolveram em torno de estuários (PRÓSPERI e NASCIMENTO, 2006). Estas regiões são fontes de alimento (subsistência e comercial), proporcionam uma intensa atividade turística e também abrigam várias indústrias, que geram oportunidades de empregos. Além disto, em muitas áreas costeiras, a topografia favorece a instalação de portos e marinas, facilitando o transporte de pequenas e grandes embarcações, que servem de atrativo turístico e comercial, com o acesso para carga e descarga de mercadoria. Algumas destas atividades podem alterar gradativamente as condições naturais do ambiente terrestre e aquático. Efluentes industriais são lançados de forma direta ou indireta nos rios, sem nenhum tratamento prévio, ou tratados de forma inadequada, o que pode conter elevada carga de compostos orgânicos e/ou inorgânicos, superando a capacidade de “autodepuração” dos corpos d’água (ANDRADE, 2010).

A falta de saneamento básico, comum às cidades brasileiras, também acarreta um aumento na poluição pela introdução direta dos esgotos domésticos. Como consequência, ocorre uma alteração na qualidade da água, que gera impactos importantes nos ecossistemas, atingindo e modificando o ciclo de produtividade e biodiversidade de ambientes como estuários, recifes de corais e manguezais (PRÓSPERI e NASCIMENTO, 2006; BÍCEGO et al., 2008). Associado a estes fatores, ainda existe a falta de conscientização da população local e de turistas para a necessidade do descarte adequado de lixo que passam a tomar ruas, rios e praias. O aumento na introdução de diversos compostos químicos, efluentes e material em suspensão provenientes de esgotos domésticos e industriais, associado às atividades marítimas (transportes e recreação) e à poluição atmosférica, apresentam impacto ambiental significativo que gera efeitos em curto prazo na estrutura e funcionamento dos ecossistemas (TOMMASI, 1979). Dentre os vários poluentes encontrados, um grupo que possui alto potencial causador da degradação ambiental é o petróleo e seus derivados (BÍCEGO et al., 2008). O petróleo é formado principalmente por hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos se dividem em dois grandes grupos: alifáticos e aromáticos. Os hidrocarbonetos alifáticos compreendem a maior fração do petróleo, são pouco reativos, a toxicidade é geralmente baixa e são facilmente biodegradados (KOLESNIKOVAS, 2009). Em contrapartida, os

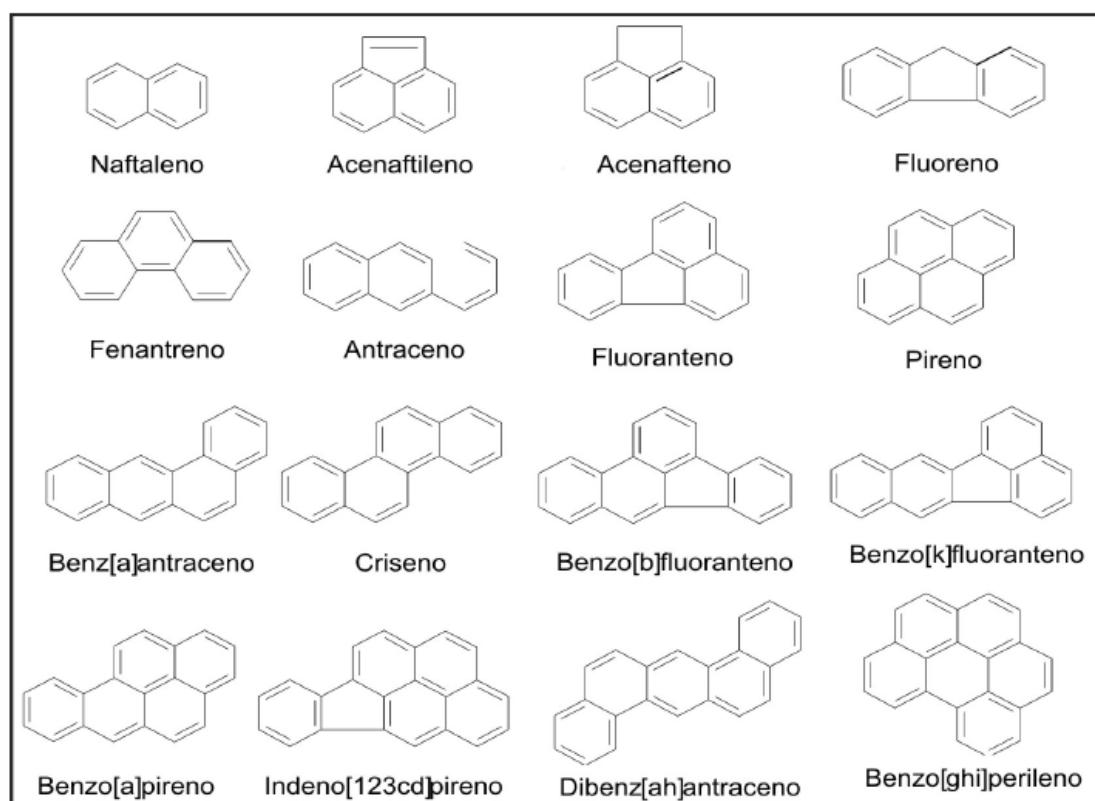
hidrocarbonetos aromáticos são encontrados em menor quantidade (em média 7%), podem ser formados por um (mono) ou mais anéis aromáticos (policíclicos aromáticos - HPAs), e possuem um maior potencial tóxico para biota (SATCER, 1995; NRC, 2003). A quantidade de anéis é diretamente proporcional à afinidade lipofílica e inversamente proporcional a solubilidade (NETTO et al., 2000; MEIRE et al., 2007). Os HPAs são poucos solúveis em meio aquoso, a solubilidade é água e a volatolidade diminuem com o aumento da massa molecular.

1.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Apesar de representarem uma menor fração dentre os hidrocarbonetos, os HPAs são estáveis e persistentes no ambiente, além de possuírem uma capacidade tóxica aguda e subletal aos organismos aquáticos e terrestres. Por esta razão, causam grande preocupação aos ambientalistas e agências governamentais. Dentre os mais de cem HPAs, 16 são considerados prioritários no monitoramento ambiental de poluentes orgânicos pela EPA - Environment Protection Agency (Figura 1) (EPA, 1986), por apresentarem riscos à biota e à saúde humana.

Os HPAs podem chegar ao ambiente através de fontes naturais, pela síntese biogênica desses compostos, através de microorganismos, plantas e animais. Essas fontes são mais significativas em áreas remotas ou isentas da contaminação humana (KRAUSS et al., 2005). Um estudo realizado em solos de florestas de mata atlântica e em alguns tecidos de plantas, solos e paredes de cupinzeiros (*Nasutitermes sp.*), na planície Amazônica, registrou a presença de HPAs e atribuiu à fontes naturais (WILCKE et al., 2003). As fontes naturais, incêndios florestais e de campos, a princípio, deveriam ser os principais meios, porém as maiores emissões provêm de processos industriais ligados à produção de aço e de alumínio, da exaustão de incineradores de rejeito, queima de combustíveis fósseis e por resíduos sólidos industriais e residenciais. Atividades petroquímicas como o processo e o refino na produção de óleo diesel e petróleo também elevam os níveis de HPAs no ambiente (PAGE et al., 1999; YUNKER et al., 2002; SISINNO et al., 2003).

Figura 1: Estrutura Química dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos prioritários em estudos ambientais. Fonte: EPA, 1986.



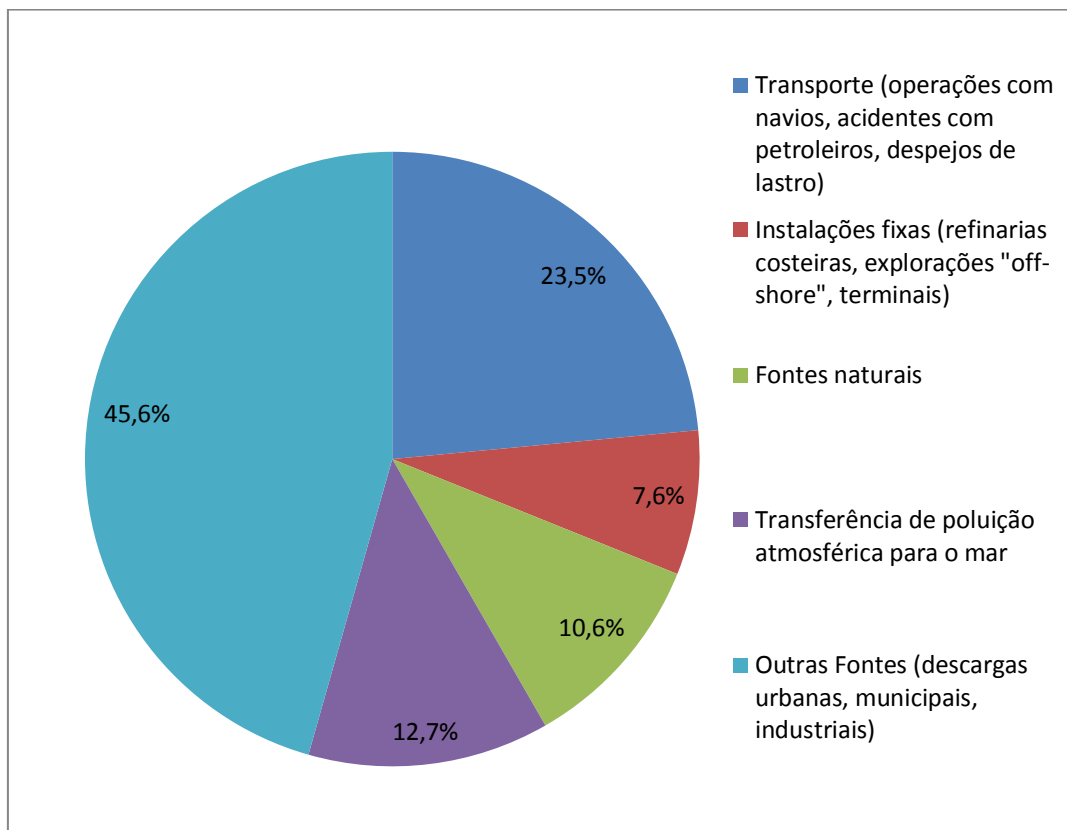
1.2. Fontes de HPAs provenientes do Petróleo

Estima-se que a quantidade de óleo lançada nos mares anualmente é em torno de 1300 mil toneladas, que chegam de diversas formas (NRC, 2003). As fontes podem ser pontuais ou difusas. As fontes difusas, como a lixiviação, incêndios florestais, poluição atmosférica, entre outros, podem liberar cerca de 530.000 m³ de hidrocarbonetos anualmente, de forma lenta e crônica. Fontes pontuais, como indústrias e estações de tratamento de esgotos, representam uma das maiores contribuições de hidrocarbonetos ao ambiente. As descargas urbanas representam o primeiro lugar em despejo de óleo, representada por cerca de 140.000 toneladas por ano, excedendo a contribuição por extração e transporte de petróleo juntos (NRC, 2003). Estimativas das fontes de HPAs para o ambiente marinho são apresentados num estudo feito por Clark (1997). Um resumo com os principais meios desta contribuição para o ambiente pode ser visualizado na Figura 2.

Estudos constataram a presença de HPAs em resíduos sólidos, lixiviados de aterros sanitários, aterros controlados, lixões, resíduos urbanos e lodos (SISSINO et al., 2003, MANARINNO et al., 2013; GARCIA, 2004).

O óleo que chega ao ambiente passa por transformações químicas e físicas (PRINCE e DRAKE, 1999). No caso de um derrame de petróleo, o espalhamento, evaporação, dispersão, emulsificação e dissolução são os primeiros processos que ocorrem. Outros meios de degradação, também importantes, mas que requerem mais tempo, são a fotooxidação, sedimentação e biodegradação. A fotooxidação acontece através de reações químicas dos óleos com o oxigênio, que são quebrados em produtos solúveis, promovidos pela luz solar. A sedimentação se dá pela adesão do óleo à partículas de sedimento ou matéria orgânica. Este processo é particularmente favorecido em águas rasas carregadas de partículas sólidas em suspensão (ITOPF, 2013). Uma variedade de organismos tem a capacidade de metabolizar hidrocarbonetos, utilizando-os como fonte de carbono e energia, sendo aproximadamente 22 gêneros de algas, 181 gêneros de bactérias, 163 gêneros de fungos filamentosos e de levedura (VOLKMAN et al., 1992; MILANELLI, 1994; NRC, 2003; PRINCE, 2010 a,b).

Figura 2: Estimativa das fontes de poluição marítima por HPAs. Fonte: CLARK, 1997.



O fato de serem relativamente resistentes à degradação e pouco solúveis, os HPAs são considerados bons indicadores de poluição por óleo. Alguns estudos correlacionaram a quantidade de HPAs encontrados no ambiente em diferentes matrizes e a atividade e densidade populacional, como os realizados por Hafner et al. (2005) na América do Norte, e Japenga et al. (1987) na costa brasileira. Um estudo realizado nas águas na região da Antártica também reportou a correlação entre atividades antrópicas e altas concentrações de HPAs (Bícego et al., 2009). A região é relativamente livre da influência humana pois está localizada longe de continentes habitados e, conseqüentemente apresenta baixas concentrações de HPAs. Entretanto, concentrações mais elevadas foram observadas nas Estações de pesquisa dos brasileiros e poloneses, que têm o maior número de pesquisadores e pessoal de apoio durante o verão, com atividades de barco intensas e um subseqüente aumento do uso de combustível diesel.

1.3. Toxicidade

Alguns HPAs são descritos como precursores de efeitos carcinogênicos e mutagênicos em sistemas biológicos (WHO, 1983; KENNISH, 1992, SAMANTA et al., 2002; HARTMANN et al., 2005). Além destes efeitos, alguns estudos têm mostrado outros tipos de alterações em organismos expostos aos HPAs. Estudos com peixes observaram alterações em atividades enzimáticas, aumento do tamanho de hepatócitos, mudanças nos tamanhos e locais das lamelas nas brânquias e presença de edemas, caracterizando mudanças histopatológicas e bioquímicas (RIBEIRO, 2007). Outros estudos relataram alterações comportamentais e físicas, tais como diminuição da velocidade e da resistência natatória e diminuição da acuidade visual em juvenis do peixe *Poecilia vivipara* (MELO, 2011), e alterações nas trajetórias da natação espontânea, que se restringiram a uma área menor após exposição à compostos aromáticos (SILVA, 2013). Experimentos com a espécie de copépoda *Tisbe biminiensis* (Copepoda, Harpacticoida) exposta a sedimento contaminado com HPAs resultou num decréscimo da fecundidade total desses organismos (TORREIRO-MELO, 2010).

Além de atingir a biota, os hidrocarbonetos aromáticos também se mostraram carcinogênicos ao ser humano. Esse efeito foi evidenciado por estudos com trabalhadores expostos aos compostos por inalação e contato com a pele (CETESB, 2009). Para a população geral, as principais fontes de exposição aos HPAs são alimentos, ar atmosférico e ambientes

internos (NETTO et al., 2000). Como mencionado anteriormente, processos industriais ligados à produção de aço e de alumínio, exaustão de incineradores se constituem em fontes importantes de HPAs para a atmosfera. A Tabela 1 relaciona alguns eventos de processos e misturas com evidências epidemiológicas e experimentais e com o grupo que o classifica dentro do IARC (International Agency for Research on Cancer), mostrando que todos estão classificados entre carcinogênicos para humanos (I), prováveis carcinogênicos para humanos (2A) e possíveis carcinogênicos para humanos (2B).

Tabela 1. Evidências da carcinogenicidade e/ou mutagenicidade em alguns processos industriais e misturas complexas. Fonte: NETTO, et al., 2000.

Processos/Misturas	Evidências Epidemiológicas	Evidências Experimentais	Classificação pelo IARC, Grupo
Produção de alumínio	Suficientes	-	I
Gaseificação de carvão	Suficientes	-	I
Produção de coque	Suficientes	-	I
Produção de eletrodos de carbono	Suficientes	-	I
Betumes	-	Suficiente	2 B
Negro de carvão	Inadequadas	Suficiente	2 B
Exaustão de motores a diesel	Limitadas	Suficiente	2 A
Exaustão de motores a gasolina	Inadequadas	Suficiente	2 B
Óleos minerais (não ou pouco tratados)	Suficientes	Suficiente	I
Óleo de xisto	Suficientes	Suficiente	I
Fuligem	Suficientes	-	I

1.4. Técnicas Analíticas

Existem diversas metodologias para se identificar e quantificar os hidrocarbonetos do petróleo no ambiente, as mais comuns são a cromatografia gasosa com detecção de ionização em chama ou detecção por espectrometria de massas, infravermelho e imunoensaio. Tais técnicas têm sido utilizada em diferentes matrizes tais como sedimento, água e organismos

(NETTO et al., 2000; CRISTALE, 2008; BARROSO, 2010; PEREIRA, 2013). Entretanto, estes métodos são sofisticados, caros e requerem muito tempo para preparação da amostra e análise. Uma técnica de análise mais simples, tal como a determinação de hidrocarbonetos aromáticos de petróleo dissolvidos e/ ou dispersos (HAPDDs) por espectrofluorescência, tem sido utilizada em estudos ambientais, principalmente quando não se tem informações preliminares sobre o ambiente a ser estudado (FAVROD, 2012; LEMOS et al., 2014). Esta técnica apresenta algumas desvantagens em relação às demais, pois não diferencia quais os hidrocarbonetos presentes na amostra, nem diferencia fontes distintas dos compostos: se petrogênica ou pirolítica. Entretanto, apresenta vantagens por ser uma metodologia fácil, rápida, de baixo custo e consegue determinar a concentração de HPAs totais, mesmo em baixas concentrações. A espectrofluorescência tem sido usada em estudos ambientais, com resultados expressivos quanto às concentrações de HPAs, sendo possível determinar pontos críticos de contaminação e analisar fontes potenciais de poluição e, com isto, mostrou ser uma importante ferramenta que pode ser usada nos programas de monitoramento de controle da qualidade da água (LAW, 1981; ZANARDI et al., 1999a e b; MATHEW, 2009; FAVROD, 2012; LEMOS et al., 2014).

1.5. Estuários

Os estuários são ecossistemas de transição entre os corpos de água continental e marinho, e possui uma complexa hidrodinâmica, devido o balanço de fluxo de energia entre o rio e o oceano, além de ser caracterizado por variações físicas e químicas (GONZALEZ et al., 2006; AQUINO et al., 2011). Os estuários possuem características próprias, que influenciam numa biodiversidade específica e os tornam interessante de se estudar. O conhecimento da hidrodinâmica dos estuários auxilia na identificação das fontes de contaminantes e no entendimento do transporte e comportamento destes poluentes. Esta hidrodinâmica é muito influenciada pela ação das marés (que são regidas pela atração gravitacional da Lua e do Sol): a massa líquida se movimentam no sentido vertical, e se modifica de acordo com a posição da Lua em relação ao Sol. A força de gravidade dos astros se somam duas vezes quando a Lua se encontra alinhada ao Sol, fato que ocorre na Lua Nova e na Lua Cheia, gerando as marés de sizígia, que possuem as maiores alturas e amplitudes de maré, ou seja, a maré avança e recua mais. As forças de atração do Sol e da Lua se opõem duas vezes quando a Lua e o Sol estão

desalinhados. Nesta situação, a Lua está em Quarto Crescente ou Quarto Minguante, ocasionando a maré de quadratura, que possui menores amplitudes de maré em relação ao período de sizígia (MIGUENS, 1996). Essa modificação na altura de maré pode resultar em diluições dos compostos presentes nos corpos d'águas e conseqüentemente em diferenças nas concentrações dos contaminantes. Tal efeito foi observado num estudo realizado na Bacia do Pina-Bacia Portuária/Recife-PE, onde os resultados mostraram uma menor concentração de HAPDDs nas amostras coletadas durante a maré de sizígia (FAVROD, 2012). A autora atribuiu este fato à diluição dos compostos pelas águas marinhas, que são menos contaminadas do que as águas dos rios que compõe a região da Bacia do Pina-Bacia Portuária.

No litoral pernambucano, alguns estudos têm sido realizados com a finalidade de identificar as concentrações totais de Hidrocarbonetos Aromáticos de Petróleo Dissolvidos e/ou Dispersos por espectrofluorescência, e os resultados identificaram regiões mais contaminadas, demonstraram a importância das marés no processo de dispersão e diluição dos contaminantes, observaram a influência da sazonalidade e apontaram para as principais fontes de introdução de óleo no ambiente (FAVROD, 2012; LEMOS et al., 2014).

Apesar da importância sócio-econômica que o estuário do Rio Capibaribe representa para o Estado de Pernambuco, poucos são os estudos realizados sobre contaminação por HCs de petróleo nesta região. Os resultados de Favrod (2012), na determinação de HAPDDs no complexo estuarino Bacia do Pina – Bacia Portuária, mostrou que 54% das amostras apresentavam concentrações entre 1 e 5µg L⁻¹, concentrações típicas de regiões afetadas pela introdução de hidrocarbonetos de petróleo. Dentre as áreas mais contaminadas, estava a região do Rio Capibaribe. Entretanto, nenhum estudo visando avaliar as variações durante o ciclo de maré e em regimes de maré diferentes foi realizado. Este trabalho visou preencher uma lacuna importante nas informações sobre o sistema estuarino do Rio Capibaribe, através de determinação da concentração de hidrocarbonetos aromáticos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos (HAPDDs) no Estuário do Rio Capibaribe, além de avaliar a influência do ciclo de maré sobre as concentrações, em dois pontos fixos da região. Desta forma, foi possível investigar a influência antrópica exercida sobre esta região e avaliar a importância das marés sobre a diluição das concentrações de HAPDDs.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi investigar a contaminação por óleo no Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC) e avaliar a influência das marés sobre as concentrações destes compostos, através da determinação dos hidrocarbonetos aromáticos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos (HAPDDs) por espectrofluorescência. Para atingir este objetivo, algumas metas foram propostas.

2.2. Metas

- Avaliar as concentrações de HAPDDs nas águas do Sistema Estuarino do Rio Capibaribe;
- Identificar os pontos de maiores concentrações no SERC;
- Determinar a concentração de HAPDDs em dois pontos do SERC, durante dois ciclos completos de maré: sizígia e quadratura;
- Avaliar a influência do ciclo de maré no processo de dispersão e diluição dos HAPDDs.

3. Metodologia

3.1. Área de estudo

A bacia hidrográfica do Rio Capibaribe se encontra totalmente localizada no estado de Pernambuco e abrange uma extensa área, com 7.557,41 km², que cruzam 43 municípios do estado. A bacia recebe influência de aproximadamente 1.328.361 de habitantes, sendo a maioria agrupada em zonas urbanas, com cerca de 1.041.734 habitantes (CPRH, 2008). Limita-se ao norte com a bacia hidrográfica do Rio Goiana e o Estado da Paraíba, ao sul com a bacia hidrográfica do Rio Ipojuca, a leste com o Oceano Atlântico, e algumas bacias hidrográficas de pequenos rios litorâneos, e a Oeste com o Estado da Paraíba e a bacia hidrográfica do Rio Ipojuca (CONDEPE; 1980; FIDEM 1980). O Rio Capibaribe nasce na Serra do Jacarará, Município de Poção, agreste setentrional do Estado, a uma altitude de aproximadamente 1000 m, percorrendo cerca de 240 km até sua foz no Oceano Atlântico (CONDEPE, 1980). O rio percorre áreas de Mata Atlântica e Manguezal, incluindo áreas de proteção ambiental como a Mata de Dois irmãos, Mata do Engenho Tapacurá, Mata Outeiro do Pedro, Mata de São João da Várzea e reserva particular do patrimônio natural na Fazenda Bituri (CPRH, 2008). Entretanto, O uso do solo ao longo do rio inclui ocupação urbana e industrial, áreas cultivadas com cana de açúcar e policultura. Na bacia ocorrem atividades industriais como produção de alimentos, minerais não-metálicos, têxtil, metalúrgica, química, produtos farmacêuticos/veterinários, sucroalcooleira, couros, matéria plástica, cosméticos, bebidas, mecânica, material elétrico/comunicação, material de transporte e madeira (CPRH,2008).

Dos municípios inseridos na Bacia do Capibaribe, apenas 07 possuem esgotamento sanitário, o que indica que os 36 municípios restantes despejam parcialmente ou totalmente seus esgotos em estado bruto no Rio Capibaribe ou em algum afluente deste rio (NÓBREGA, 2011) (Figura 3). Mesmo com a presença de estações de tratamento em algumas cidades, nem todo o lixo é destinado ao processamento, sendo uma parcela lançada no Rio Capibaribe. Nem toda ETE possui eficiência total do lixo processado, como é o caso do Sistema de Esgotamento Sanitário Cabanga, que possui eficiência entre 25 a 40%, averiguada através da análise de DBO (COMPESA, 2008). A geração total de resíduos sólidos nos municípios que fazem parte da bacia do Rio Capibaribe é de aproximadamente 1.521 toneladas/dia, incluindo

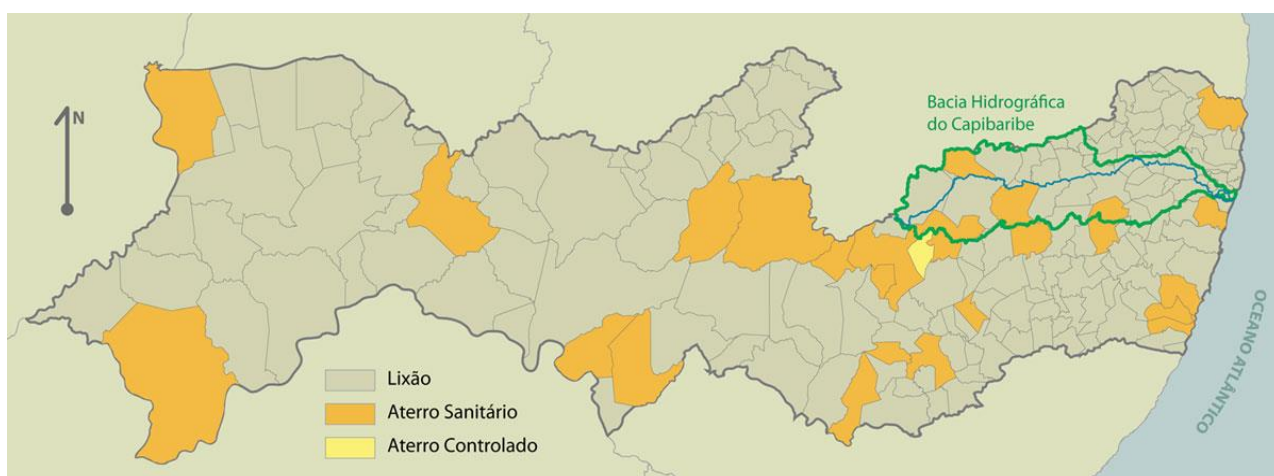
as populações urbanas e rurais. O município de Caruaru (cuja sede fica fora da bacia) é responsável pela geração de 222 toneladas/dia (14,62% dos resíduos gerados na bacia), seguido dos municípios de São Lourenço da Mata e Santa Cruz do Capibaribe, com 117 toneladas/dia, cada, e Vitória de Santo Antão com 110 toneladas/dia. A destinação final dos resíduos produzidos caracteriza-se basicamente por 22 lixões a céu aberto, 02 (dois) aterros sanitários (Toritama e Santa Cruz do Capibaribe) e 01 aterro controlado em Vitória de Santo Antão (TOMO I, 2010). Devido a tais fatores, o rio encontra-se eutrofizado, variando de eutrófico a hipereutrófico, e possui também locais mesotróficos e moderadamente poluídos (TOMO I, 2010).

O Rio Capibaribe, ao atravessar a planície costeira, forma um estuário, em cuja desembocadura encontra-se o Porto do Recife, numa região formada pela confluência dos Rios Capibaribe, Tejipió, Jordão e Pina. Como toda região está interligada, é chamada de Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC) (MONTEIRO, 2011). O estuário do Rio Capibaribe está localizado no estado de Pernambuco, na região metropolitana da cidade do Recife. O clima, segundo a classificação de Koppen, é do tipo As', que se caracteriza por apresentar clima quente e úmido (com temperaturas superiores a 18°C), estação seca no verão e chuvas de inverno. A estação seca ocorre entre os meses de setembro a fevereiro, e a estação chuvosa entre março e agosto. Apresentam média anual das máximas de 29°C, e a média anual das mínimas de 21,9°C (CPRM, 2003).

O SERC está situado em plena zona urbana do Recife, sendo considerado um ambiente bastante dinâmico do ponto de vista hidrográfico, principalmente em decorrência da ação das marés (TRAVASSOS et al., 1991).

Como consequência da carga de resíduos lançadas ao longo do rio, O SERC se encontra impactado. Mesmo com a baixa qualidade das águas, ele exerce um importante papel econômico para sociedade, principalmente para a população ribeirinha, que tira dali seu sustento, ou mesmo através da pesca comercial. Além disso, o SERC possui importância ecológica, completando o ciclo de vida de diversas espécies de peixes marinhos, é altamente produtivo em relação a crustáceos e moluscos, além de fornecer inúmeras formas de lazer. O SERC também tem valor paisagístico, sendo o cartão postal de Recife. Devido este complexo sistema ser fundamental para pessoas e meio ambiente, estudos que avaliem a qualidade das águas e a saúde ambiental, bem como forneçam informações sobre as fontes de contaminantes, se tornam relevantes para toda a comunidade, seja ela científica ou local.

Figura 3. Bacia Hidrográfica do Rio Capibaribe e o tipo de tratamento do lixo nas cidades que compõe o estado de Pernambuco. Fonte: TOMO I, 2010.



3.2. Coleta de Água

Neste estudo foram realizadas duas abordagens amostrais, sendo um estudo no perfil longitudinal do Rio Capibaribe, percorrendo 18km, do Porto do Recife até as proximidades do instituto Brenand, e um estudo em duas estações fixas, num período de 13hrs, durante as marés de sizígia e quadratura. As amostras de água foram coletadas em trélicas a 1 m abaixo da superfície, usando garrafas âmbar de 4L (previamente limpas com solvente orgânico), presas a um suporte de aço inoxidável. Tanto para amostragem longitudinal quanto para as estações Fixas, a coleta foi feita imediatamente antes do barco parar totalmente, com a proa voltada no sentido contrário à correnteza, para evitar contaminação por óleo proveniente da própria embarcação. As garrafas foram mantidas em temperatura ambiente (evitando exposição à luz solar) nas coletas em perfil longitudinal. Nas estações fixas, a extração foi feita na hora, e o extrato colocado em frascos âmbar 60 mL e, mantidos em bolsas térmicas com gelo até a chegada ao laboratório.

Foram realizadas análises de brancos de campo, em trélicas, para cada campanha de coleta, que consistiram em, durante a coleta, adicionar 20 mL de n-hexano em frascos âmbar de armazenamento vazios, para se quantificar possíveis contaminações durante o trabalho de campo.

3.2.1. Amostragem em perfil longitudinal

Amostras de água foram coletadas no SERC, no sentido longitudinal, do baixo para o alto estuário (do Porto do Recife até Brennand), em intervalos de 3km, perfazendo um total de sete estações, num trecho de 18km, com a finalidade de investigar as concentrações de HAPDDs. O intuito desta abordagem foi observar qual a distância, em relação à foz, que a maré poderia influenciar na diluição destes contaminantes, bem como avaliar o grau de intervenção da urbanização sobre as concentrações dos mesmos. As coletas foram realizadas nos dias 24/09/2013 e 01/10/2013, sendo marés de quadratura e sizígia, respectivamente.

3.2.2. Amostragem em Pontos Fixos

A coleta foi realizada em duas estações dentro do SERC, sendo uma no baixo estuário (#1, em frente ao Marco Zero) e outra no médio estuário (#2, em frente ao Sport Clube), durante as marés de sizígia e quadratura (Tabela 2 e Figura 4). Estes locais foram escolhidos pela proximidade do Porto de Recife (#1) em contraste com um local de maior influência urbana (#2). A amostragem foi realizada durante um ciclo completo de maré, em intervalos de 90 minutos, a fim de verificar a influência da maré sobre a concentração dos compostos. As coletas foram feitas nos dias 25 e 26/09/13, para os pontos #2 e #1, respectivamente, durante a maré de quadratura, e foram repetidas na semana seguinte, nos dias 02 e 03/10/13, para os pontos #1 e #2, respectivamente, durante a maré de sizígia. Desta forma, se objetivou a caracterização da área em termos das concentrações totais de hidrocarbonetos aromáticos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos na água (HAPDDs) nos diferentes tipos de maré, em dois pontos distintos.

Tabela 2. Posição Geográfica das Estações Fixas e Longitudinais, coletadas nos meses de setembro de outubro de 2013, no SERC.

Estação	Local	Latitude	Longitude
Fixa #1	Marco Zero	8° 03' 48" S	34° 52' 12" W
Fixa #2	Sport	8° 03' 45" S	34° 54' 02" W
1	Capibaribe/ 0 km	8° 02' 45" S	34° 51' 37" W
2	Capibaribe/ 3 km	8° 04' 04" S	34° 52' 22" W
3	Capibaribe/ 6 km	8° 03' 57" S	34° 53' 07" W
4	Capibaribe/ 9 km	8° 03' 33" S	34° 53' 59" W
5	Capibaribe/ 12 km	8° 02' 19" S	34° 54' 37" W
6	Capibaribe/ 15 km	8° 01' 54" S	34° 55' 39" W
7	Capibaribe/ 18 km	8° 01' 43" S	34° 57' 11" W

Figura 4: Mapa da região de estudo (SERC), contendo as localizações das estações fixas (marcadores vermelhos) e longitudinal (marcadores amarelos), realizadas nos meses de setembro e outubro de 2013. Fonte: Google Earth.



3.3. Análise dos HAPDDS

No momento da coleta, 20 mL de n-Hexano, foram adicionados sobre as amostras para a extração dos compostos aromáticos. Estes extratos foram transferidos para frascos âmbar de 60 mL e adicionados uma porção de sulfato de sódio para eliminação de traços de água. Em seguida, os extratos foram concentrados em um rotaevaporador, transferidos para um balão volumétrico de 10 mL, o volume foi aferido com adição de n-hexano puro e, finalmente, agitados num vortex para completa homogeneização (KORNILIOS et al., 1998). Estes extratos foram armazenados em freezer, à -18°C, até o momento da análise.

Os HAPDDs foram determinados através da técnica de espectrofluorescência, excitando-se as amostras num comprimento de onda de 310 nm, e medindo-se a emissão (fluorescência) num comprimento de onda de 360 nm em um espectrofluorímetro SpectraMax M3 (Molecular Devices) (ZANARDI et al., 1999a e 1999b). A quantificação da concentração de HAPDDs foi realizada através de duas curvas analíticas, preparadas com dois diferentes padrões: óleo cru Carmópolis intemperizado e Criseno. Os resultados da concentração total na água foram expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$ de equivalentes do óleo Carmópolis e de equivalentes em Criseno. A média dos valores de fluorescência dos brancos de campo de cada coleta foi subtraída de cada amostra, da respectiva coleta. O limite de detecção do método (LDM) foi determinado como sendo 3 vezes o desvio padrão das concentrações do Branco de campo (QUEVAUVILLER et al., 1992).

3.4. Tratamento dos dados

Para o cálculo de médias e desvios-padrão foi utilizado o programa Excel. A curva analítica, bem como todos os gráficos que contém os dados deste estudo, foram obtidos através dos programas Origin versão 6.0 e Sigmaplot. Para os testes estatísticos foram utilizados testes T-Student e Análise de Variância (Tukey), alfa 0,05. Os dados foram analisados quanto à normalidade através do teste Kolmogorov-Smirnov.

4. Resultados e Discussão

4.1. Curva Analítica

As concentrações foram calculadas a partir de duas curvas analíticas, uma usando o óleo cru Carmópolis intemperizado e a outra, utilizando o Criseno. A faixa de concentração utilizada para Carmópolis foi de 0,0 a 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e, para o Criseno, entre 0,0 e 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para cada concentração das curvas, foram feitas três leituras de fluorescência e a média desses valores foi utilizada para a construção da curva analítica (Tabela 3). A curva analítica foi expressa através de uma equação de reta $y = ax + b$, sendo o eixo x as concentrações e o eixo y os valores das fluorescências. O R^2 , que é o coeficiente de determinação, varia de 0 a 1, e quanto mais próximo de 1, mais linear é a correlação entre as variáveis. Para o óleo Carmópolis, a equação de reta foi $y = 18,673x + 0,456$, e o $R^2 = 0,9994$. Para o Criseno, a equação de reta foi $y = 46,032x + 0,873$, e o $R^2 = 0,9984$ (Figuras 5 e 6, para o óleo Carmópolis e Criseno, respectivamente).

Tabela 3: Médias dos valores de fluorescência obtidos para as diversas concentrações do óleo Carmópolis e do Criseno.

Concentração $\mu\text{g.L}^{-1}$	Média da Fluorescência	
	Óleo Carmópolis	Criseno
0	0	0
0,0125	0,23	0,92
0,025	0,51	1,42
0,125	3,77	6,89
0,250	5,79	12,31
1,25	22,67	62,04
2,50	48,30	114,14
5,00	93,47	-

Figura 5. Curva analítica preparada com o padrão Óleo cru Carmópolis.

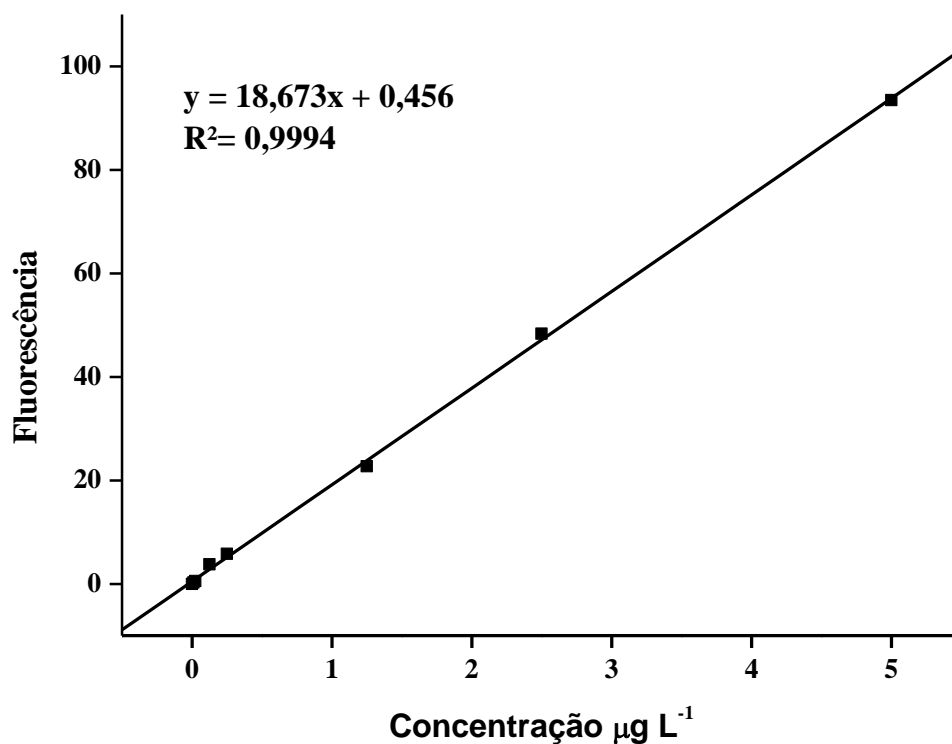
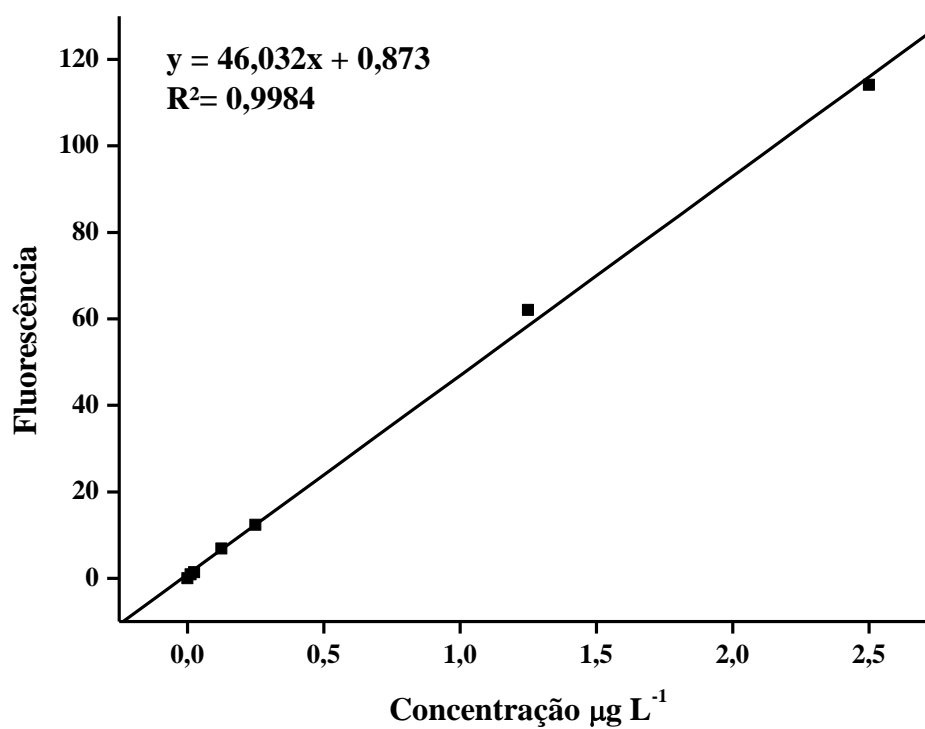


Figura 6. Curva analítica preparada com o padrão Criseno.



A concentração média obtida entre os brancos de campo foi $0,02 \pm 0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ equivalentes do óleo Carmópolis e $< \text{LDM}$; $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ equivalentes do criseno. O limite de detecção do método foi determinado como sendo 3 vezes o desvio padrão da média da concentração do Branco. Desta forma, o LDM calculado foi $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ equivalentes do óleo Carmópolis e $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ equivalentes do Criseno.

4.2. Hidrocarbonetos Aromáticos do Petróleo Dissolvidos e/ou Dispersos (HAPDDs) no perfil longitudinal do Rio Capibaribe.

O estudo de HAPDDs, no perfil longitudinal, visou analisar a variação nas concentrações de hidrocarbonetos entre as águas mais internas do continente (maior influência fluvial) até as áreas mais salinas, próximas à foz do rio. A amostragem foi realizada em duas semanas consecutivas, para se avaliar a influência das marés de quadratura e sizígia. No início das coletas a altura das marés eram correspondente a 1,4m na maré de quadratura e 1,5m na maré de sizígia.

A #0km é a estação localizada no encontro do SERC com as águas do Atlântico (foz) e o #18km é o ponto mais interno do SERC. Na maré de quadratura as concentrações variaram entre $0,84 \pm 0,07$ e $3,65 \pm 0,92 \mu\text{g L}^{-1}$ equiv. óleo Carmópolis, e $0,33 \pm 0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,47 \pm 0,37 \mu\text{g L}^{-1}$ equiv. Criseno (# 0 e #12 km, respectivamente) (Tabela 4). Durante a coleta realizada na maré de sizígia, os resultados variaram entre $0,20 \pm 0,12 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,76 \pm 0,31 \mu\text{g L}^{-1}$ equiv. óleo Carmópolis, e $0,07 \pm 0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,70 \pm 0,13 \mu\text{g L}^{-1}$ equiv. Criseno (Tabela 5). Os dois padrões utilizados (óleo Carmópolis e Criseno) apresentaram o mesmo perfil de variação das concentrações de HAPDDs, sendo que, em valores absolutos, as concentrações expressas em equiv. de Criseno correspondem à 40% das concentrações expressas em equivalentes do óleo Carmópolis. Por esta razão a discussão dos resultados será baseada nas concentrações expressas em equiv. de óleo Carmópolis.

As estações #0km e #3km (situadas em frente ao Porto do Recife) apresentaram as menores concentrações, e as maiores foram encontradas no #12km. Nosso grupo (OrganoMAR) realizou um estudo na região costeira adjacente ao SERC, em áreas com pouca influência das atividades humanas, e verificou que as concentrações médias foram $0,14 \pm 0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$ do óleo Carmópolis e $0,03 \pm 0,00 \mu\text{g.L}^{-1}$ do Criseno. Considerando-se esta informação

como linha de base para a região, todas as amostras (100%) apresentaram concentrações acima destes valores.

Os resultados mostram uma tendência das concentrações aumentarem no sentido do baixo para o alto estuário (Figura 7). As menores concentrações registradas no baixo estuário podem ser explicadas pela proximidade com o Oceano Atlântico, cujas águas tem, como característica, baixas concentrações de HAPDDs e, devido à dinâmica do local, ocorre uma mistura das águas com consequente maior diluição destes compostos.

As concentrações aumentam a partir do #6km, em direção ao alto estuário, cuja região é caracterizada por ser mais "abrigada", mais distante da influência marinha, e com uma urbanização mais intensificada, em contraste aos pontos #0km e #3km. O #12km, nas duas semanas, foi a estação de maior concentração de HAPDDs. Segundo o Dr. Schettini (com. pess.) esta região é a área de turbulência máxima deste complexo estuarino, o que ocasiona uma concentração de material em suspensão e, conseqüentemente, de contaminantes, tais como os HAPDDs. Além disto, nesta região está localizado o Bairro do Poço da Panela, que possui edifícios e conjuntos habitacionais que lançam seus esgotos diretamente no Rio Capibaribe, além de apresentar um cano que transporta produto decorrente de mistura de ingredientes químicos tais como resina, catalizador, entre outros, neste trecho (SANTANA, 2004). Houve uma diminuição da concentração de HAPDDs da estação #15km em relação ao #18km.

Diferenças significativas foram observadas nas concentrações de HAPDDs entre algumas estações de coleta, tanto na maré de quadratura quanto na de sizígia (ANOVA, $p=0,0138$). Como os dados da maré de quadratura não apresentaram homocedasticidade e normalidade, foram transformados em logaritmos neperianos (\ln) e foi aplicado Tukey ($f = 9,095$; $p=0,0007$), mostrando que a #0km, que teve a menor concentração, variou significativamente dos # 6km; #9km; #12km e #15km, e não variou significativamente da #3km e # 18km. O aumento das concentrações a partir do #6km sugere que existe uma menor influência das águas oceânicas na parte mais interna do SERC, associado à uma provável maior influência das áreas mais urbanizadas nesta região (trecho que compreende do #6km ao #12km).

O #12km também variou significativamente em relação ao #3km e ao #18km, que apresentaram concentrações menores que os demais pontos (exceto #0km). Estas menores concentrações muito provavelmente estão relacionadas ao fato de que o #3km, embora esteja situado em frente ao porto de Recife, onde se esperaria concentrações mais altas de HAPDDs,

recebe influência das águas mais limpas do oceano, resultando em concentrações mais baixas. O #18km é um trecho localizado nas proximidades do Bairro da Várzea, próximo ao Instituto Brenannd. Esta região é situada à montante do #km12 e, ainda que em área urbanizada, também está próxima à um trecho de Mata Atlântica, o que provavelmente limita e/ou diminui a quantidade de esgostos lançados, com conseqüente menores concentrações de HAPDDs.

Os dados da maré de sizígia, (Tukey; $f = 17,8217$; $p < 0,0001$), mostraram que as estações #0km; #3km; #6km e #9km variaram significativamente das #12km; 15km e #18km. Estas 4 estações, localizadas no baixo e médio estuário (#0km ao #9km), apresentaram concentrações menores que as demais, sugerindo que, durante a maré de sizígia, na preamar, toda esta região recebeu influência oceânica, o que ocasionou uma maior diluição dos compostos. Esta suposição do alcance da maré é corroborada pelos dados de salinidade, onde nota-se que a influência salina é mais acentuada até o ponto #9km (Tabela 6).

As concentrações de cada estação, comparadas entre as duas semanas, foram estatisticamente diferentes (Teste T = $-2,8806$, $p = 0,0138$), sendo que estes valores foram maiores durante a maré de quadratura, sugerindo um maior aporte de óleo neste período e/ou uma menor diluição dos compostos devido a influência da maré, que possui um alcance maior na sizígia (Tabela 6, Figura 7). A estação #18km foi a única a não apresentar uma diferença significativa entre os dois períodos estudados. Este resultado, associado aos dados de salinidade, sugerem que esta região não recebeu influência das águas marinhas, durante as marés de sizígia e quadratura (Tabela 6).

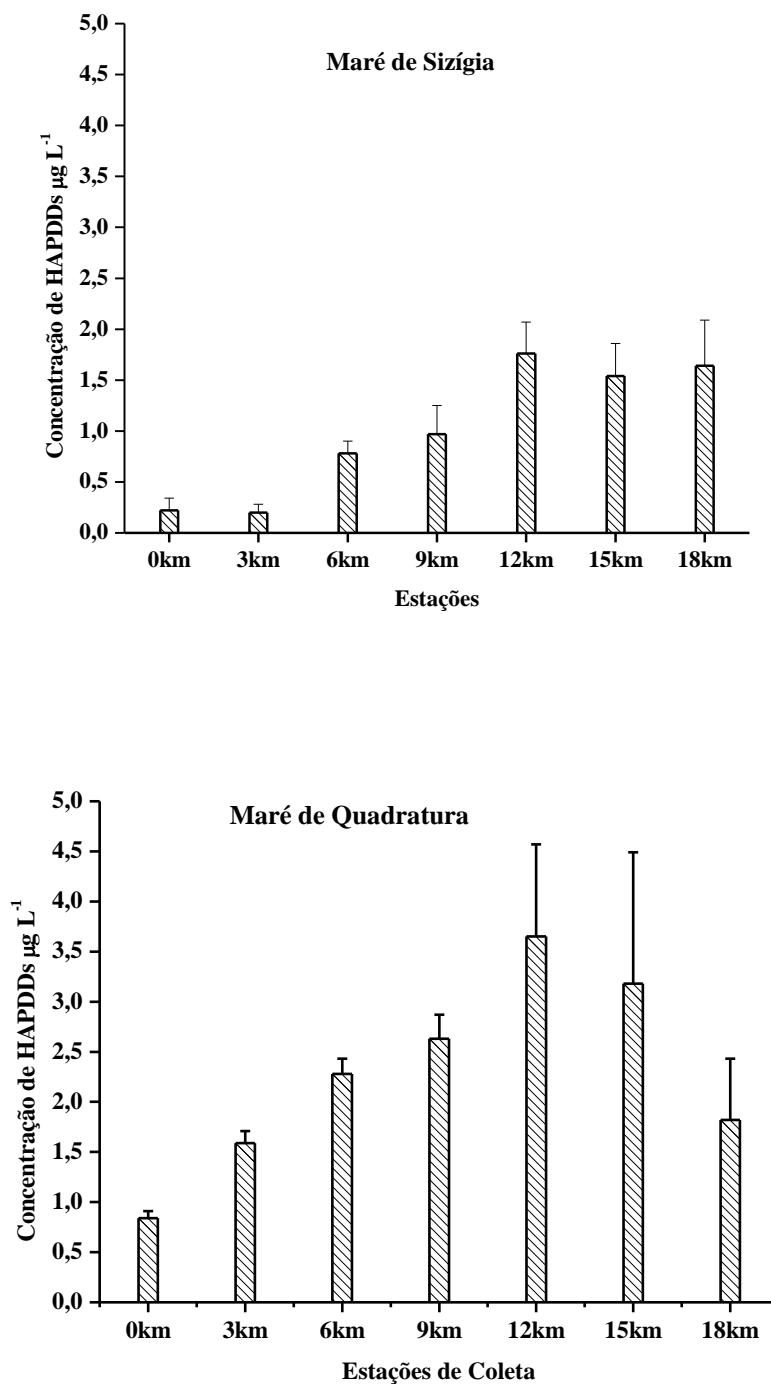
Tabela 4. Concentrações de HAPDDs em $\mu\text{g L}^{-1}$ (média \pm desv. pd) em equiv. óleo Carmópolis e Criseno, em maré de quadratura, no SERC. 24/09/2013.

Maré de Quadratura		
Estação	Carmópolis ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Criseno ($\mu\text{g L}^{-1}$)
0 km	0,84 \pm 0,07	0,33 \pm 0,03
3 km	1,59 \pm 0,12	0,64 \pm 0,05
6 km	2,28 \pm 0,15	0,91 \pm 0,06
9 km	2,63 \pm 0,24	1,06 \pm 0,10
12 km	3,65 \pm 0,92	1,47 \pm 0,37
15 km	3,18 \pm 1,31	1,28 \pm 0,53
18 km	1,82 \pm 0,61	0,73 \pm 0,25

Tabela 5. Concentrações de HAPDDs em $\mu\text{g L}^{-1}$ (média \pm desv. pd) em equiv. óleo Carmópolis e Criseno, em maré de sizígia, no SERC. 01/10/2013.

Maré de Sizígia		
Estação	Carmópolis	Criseno
0 km	0,22 \pm 0,12	0,08 \pm 0,05
3 km	0,20 \pm 0,08	0,07 \pm 0,03
6 km	0,78 \pm 0,12	0,31 \pm 0,05
9 km	0,97 \pm 0,28	0,38 \pm 0,11
12 km	1,76 \pm 0,31	0,70 \pm 0,13
15 km	1,54 \pm 0,32	0,62 \pm 0,13
18 km	1,64 \pm 0,45	0,66 \pm 0,18

Figura 7: Variação da concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ (média \pm desvio padrão) equiv. em óleo Carmópolis, no perfil longitudinal do SERC, nas marés de sizígia (01/10/2013) e quadratura (24/09/2013).



Os valores de salinidade mostram a maior ou menor presença de água do mar no estuário. Há uma diminuição progressiva da salinidade em direção ao alto estuário, indicando o alcance de água do mar durante a maré de sizígia e de quadratura. A maior amplitude de maré (sizígia) atingiu o #15km, diminuindo consideravelmente as concentrações dos hidrocarbonetos aromáticos, corroborando com a ideia de que o efeito da diluição desses compostos pelas águas mais limpas do oceano é mais acentuado em períodos de maior altura de maré.

Tabela 6: Variação da salinidade nas marés de sizígia e quadratura

Estação	Quadratura		Sizígia	
	Hora	Salinidade	Hora	Salinidade
0km	14:32	28,9	13:44	33,6
3km	14:47	31,0	14:17	33,3
6km	14:57	6,5	14:34	30,1
9km	15:08	1,0	14:46	18,4
12km	15:18	0,3	14:58	8,1
15km	15:29	0,2	15:09	2,3
18km	15:42	0,2	15:22	0,3

A diminuição nas concentrações de HAPDDs registradas na maré de quadratura para sizígia foram mais acentuadas na região do baixo estuário. No #0km e #3km houve uma diminuição de 74% e 87%, respectivamente, entre os dois períodos. Nas estações #6km e 9km, área que já saiu das mediações do Porto do Recife, a maré de sizígia favoreceu uma diminuição de 66% e 63%, respectivamente. Nas #12km e #15km, que foi a região limite de influência significativa durante a maré alta, no período de sizígia, as concentrações diminuíram aproximadamente 45% e 52%, enquanto que no #18km, onde não houve variação significativa da salinidade, não se observou variação da concentração.

4.3. Análise de Hidrocarbonetos do Petróleo Dissolvidos e/ou Dispersos (HAPDDs) nas Estações Fixas.

O estudo de HAPDDs em estações fixas visou analisar a variação das concentrações de hidrocarbonetos durante dois ciclos completos de maré, sizígia e quadratura, em dois pontos do SERC: um localizado no baixo e o outro no médio estuário. A amostragem foi realizada em duas semanas consecutivas.

Os dados coletados de salinidade nos permitiram observar a variação de salinidade durante um ciclo completo de maré (enchente e vazante) e em marés diferentes (sizígia e quadratura). As maiores salinidades foram observadas na estação #1, nas proximidades do Porto de Recife, variando de 24,2 a 34,4. Na estação #2, próxima ao Sport Clube, à aproximadamente 6 km da estação #1, as salinidades foram menores, com a mínima observada de 1,2 e a máxima 20,3 (tabelas 7 e 8). Estes resultados se devem à proximidade da estação #1 com o Oceano Atlântico, recebendo um aporte de águas marinhas maior do que a região da estação #2.

Tabela 7: Variação da salinidade e altura de maré (DHN) durante os tipos de marés na estação #1 do SERC.

#1							
Quadratura Dia 26/09/2013				Sizígia Dia 02/09/2013			
Hora	Salinidade	Hora	Altura de maré (m)	Hora	Salinidade	Hora	Altura de maré (m)
7:03	29,2	-	-	7:12	28,2		
8:32	30,5	8:24	1,7	8:41	24,2	08:09	0,4
10:13	33,1	-	-	10:19	27,8		
11:43	29,1	-	-	11:40	27,0		
13:11	27,1	-	-	13:13	33,1		
14:52	27,3	14:34	0,9	14:41	33,8	14:11	2,1
16:39	28,9	-	-	16:10	34,4		
18:07	29,2	-	-	17:38	33,7		
19:08	30,7	20:53	1,7	19:07	29,9	20:23	0,4

Tabela 8: Variação da salinidade e altura de maré (DHN) durante os tipos de marés na estação #2 do SERC.

#2							
Quadratura Dia 25/09/2013				Sizígia Dia 03/09/2013			
Hora	Salinidade	Hora	Altura de maré (m)	Hora	Salinidade	Hora	Altura de maré (m)
7:21	15,3	7:28	1,9	6,47	7,8		
8:37	15,6	-	-	8:07	3,8	8:45	0,3
10:11	10,3	-	-	9:44	1,5		
11:41	5,0	-	-	11:07	2,1		
13:05	2,1	13:34	0,8	12:43	7,7		
14:39	1,2	-	-	14:04	20,3		
16:35	3,9	-	-	14:47	27,7	14:49	2,3
17:32	7,6	-	-	16:40	26,1		
19:12	13,4	19:51	1,9	18:58	8,9	20:58	0,3

Segundo o site da DHN (<http://www.mar.mil.br/dhn/chm/box-previsao-mare/tabuas/>), as preamares, no dia 25/09/2013 (maré de quadratura), seriam as 7:28h e 19:51h, enquanto que a baixa mar estava prevista para as 13:34h. Na #2, em concordância com estas previsões, foram observados as maiores salinidades as 7:28h e 8:37h ($S = 15,3$ e $15,6$, respectivamente) e novamente as 19:12h ($S=13,4$) e, a menor, as 14:39h ($S= 1,2$) (Tabela 8). Comportamento semelhante foi observado na semana seguinte, durante a maré de sizígia, na #2. Durante a preamar às 14: 49, a salinidade estava 27,7, mostrando uma maior amplitude de maré (maior aporte de água do mar) durante a sizígia.

Este padrão de variação associado à baixamar e preamar não foi tão claro para a #1, provavelmente devido à proximidade com o mar, associado à uma hidrodinâmica local mais intensa, o que favorece uma mistura num padrão diferenciado. Em vez disso, foi observado uma pequena variação ($\Delta S= 10,2$) durante os ciclos completos e entre os tipos de marés.

As concentrações de HAPDDs foram determinadas, na sua maioria, em tréplicas de amostras e a média e desvio padrão foram calculados (Tabelas 9 a 16). Na estação #1, a concentração de HAPDDs variou entre $0,37 \pm 0,06$ e $2,44 \pm 0,36 \mu\text{g L}^{-1}$ equiv. em óleo

Carmópolis e $0,14 \pm 0,03$ e $0,98 \pm 0,15$. $\mu\text{g L}^{-1}$ equiv. em Criseno (Tabelas 9 a 12). Na estação #2, a variação foi de $0,78 \pm 0,20$ a $4,63 \pm 1,17$ $\mu\text{g L}^{-1}$ equiv. em óleo Carmópolis e de $0,31 \pm 0,08$ a $1,87 \pm 0,48$ $\mu\text{g L}^{-1}$ equiv. em Criseno (Tabelas 13 a 16).

Tabela 9: Concentrações de HAPDDs em equivalentes do óleo Carmópolis ($\mu\text{g L}^{-1}$), na #1, maré de quadratura. Coleta realizada no dia 26/09/2013, SERC.

Hora	Concentração μL^{-1} equiv. Carmópolis			Média±Desv. Pd.
7:00	0,77	0,55	0,58	0,63±0,12
8:40	0,49	0,46	0,46	0,47±0,02
10:12	0,62	0,78	-	0,70±0,11
11:40	1,55	1,15	-	1,35±0,28
13:10	1,52	-	0,56	1,04±0,68
15:00	1,26	0,64	1,51	1,14±0,45
16:30	0,61	0,97	1,02	0,87±0,22
18:10	1,08	-	0,57	0,82±0,36
19:10	-	0,41	0,32	0,37±0,06

Tabela 10: Concentrações de HAPDDs em equivalentes do Criseno ($\mu\text{g L}^{-1}$), na #1, maré de quadratura. Coleta realizada no dia 26/09/2013, SERC.

Hora	Concentração μL^{-1} equi. Criseno			Média±Desv. P.
7:00	0,30	0,21	0,22	0,25±0,05
8:40	0,19	0,18	0,18	0,18±0,01
10:12	0,24	0,31	-	0,28±0,04
11:40	0,62	0,46	-	0,54±0,11
13:10	0,61	-	0,22	0,41±0,28
15:00	0,50	0,25	0,60	0,45±0,18
16:30	0,24	0,38	0,41	0,34±0,09
18:10	0,43	-	0,22	0,33±0,15
19:10	-	0,16	0,12	0,14±0,03

Tabela 11: Concentrações de HAPDDs em equivalentes do óleo Carmópolis ($\mu\text{g L}^{-1}$), na #1, maré de sizígia. Coleta realizada no dia 02/10/2013, SERC.

Hora	Concentração $\mu\text{L}^{-1}\text{equi. Carmópolis}$			Média\pmDesv. P.
7:00	1,03	1,35	1,71	1,36 \pm 0,34
8:45	1,51	1,46	1,30	1,42 \pm 0,11
10:00	0,86	1,12	1,26	1,08 \pm 0,20
11:40	1,39	0,93	2,06	1,46 \pm 0,57
13:25	0,84	0,35	0,83	0,67 \pm 0,28
14:40	0,87	-	0,83	0,85 \pm 0,03
16:15	1,28	1,39	1,27	1,31 \pm 0,07
17:40	2,36	2,12	2,83	2,44 \pm 0,36
19:05	1,54	-	2,32	1,93 \pm 0,56

Tabela 12: Concentrações de HAPDDs em equivalentes do Criseno ($\mu\text{g L}^{-1}$), na #1, maré de sizígia. Coleta realizada no dia 02/10/2013, SERC.

Hora	Concentração $\mu\text{L}^{-1}\text{equi. Criseno}$			Média\pmDesv. P.
7:00	0,41	0,54	0,69	0,54 \pm 0,14
8:45	0,60	0,58	0,52	0,57 \pm 0,04
10:00	0,34	0,44	0,50	0,43 \pm 0,08
11:40	0,56	0,37	0,83	0,58 \pm 0,23
13:25	0,33	0,13	0,33	0,26 \pm 0,10
14:40	0,35	0,97	0,33	0,34 \pm 0,01
16:15	0,51	0,56	0,51	0,52 \pm 0,03
17:40	0,95	0,85	1,14	0,98 \pm 0,15
19:05	0,61	-	0,93	0,77 \pm 0,23

Tabela 13: Concentrações de HAPDDs em equivalentes do óleo Carmópolis ($\mu\text{g L}^{-1}$), na #2, maré de quadratura. Coleta realizada no dia 25/10/2013, SERC.

Hora	Concentração μL^{-1}equi. Carmópolis			Média±Desv. P.
7:30	2,61	2,92	1,92	2,48±0,51
8:50	2,11	2,77	1,23	2,04±0,77
10:20	1,83	3,31	1,65	2,26±0,91
11:50	3,32	2,39	2,84	2,85±0,47
13:12	2,76	3,58	3,52	3,29±0,46
14:50	3,14	3,24	2,78	3,05±0,24
16:22	3,08	2,02	2,27	2,46±0,56
17:53	-	2,28	2,75	2,52±0,33
19:15	1,25	2,15	2,29	1,90±0,56

Tabela 14: Concentrações de HAPDDs em equivalentes do Criseno ($\mu\text{g L}^{-1}$), na #2, maré de quadratura. Coleta realizada no dia 25/10/2013, SERC.

Hora	Concentração μL^{-1}equi. Criseno			Média±Desv. P.
7:30	1,05	1,17	0,77	1,00±0,21
8:50	0,85	1,11	0,49	0,82±0,31
10:20	0,73	1,34	0,66	0,91±0,37
11:50	1,34	0,96	1,14	1,15±0,19
13:12	1,11	1,44	1,42	1,32±0,18
14:50	1,27	1,30	1,12	1,23±0,10
16:22	1,24	0,81	0,91	0,99±0,23
17:53	-	0,92	1,11	1,01±0,13
19:15	0,50	0,86	0,92	0,76±0,23

Tabela 15: Concentrações de HAPDDs em equivalentes do óleo Carmópolis ($\mu\text{g L}^{-1}$), na #2, maré de sizígia. Coleta realizada no dia 03/10/2013, SERC.

Hora	Concentração μL^{-1}equi. Carmópolis			Média±Desv. P.
6:30	2,16	-	1,44	1,80±0,51
8:10	3,57	5,54	4,60	4,57±0,98
9:30	5,51	5,07	3,29	4,63±1,17
11:00	4,52	2,84	4,22	3,86±0,90
12:40	4,75	4,12	3,76	4,21±0,50
14:00	2,17	1,66	2,54	2,12±0,44
15:30	0,92	0,64	-	0,78±0,20
17:05	-	1,36	1,27	1,32±0,06
18:30	2,79	5,08	3,35	3,74±1,19

Tabela 16: Concentrações de HAPDDs em equivalentes do Criseno ($\mu\text{g L}^{-1}$), na #2, maré de sizígia. Coleta realizada no dia 03/10/2013, SERC.

Hora	Concentração μL^{-1}equi. Criseno			Média±Desv. P.
6:30	0,87	-	0,58	0,72±0,21
8:10	1,44	2,24	1,86	1,85±0,40
9:30	2,23	2,05	1,33	1,87±0,48
11:00	1,82	1,14	1,70	1,56±0,36
12:40	1,92	1,66	1,52	1,70±0,20
14:00	0,87	0,67	1,02	0,85±0,18
15:30	0,37	0,25	-	0,31±0,08
17:05	-	0,54	0,51	0,53±0,02
18:30	1,12	2,05	1,35	1,51±0,48

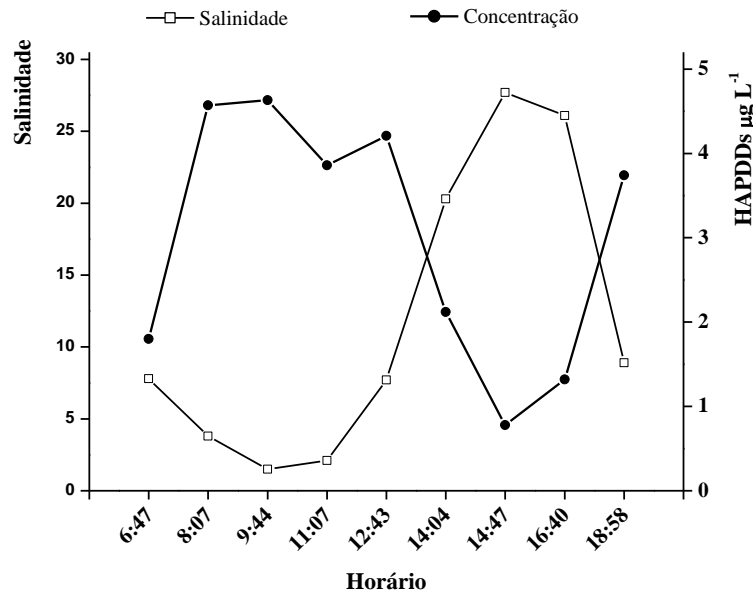
Um estudo realizado nas águas do Atlântico Sul considerou as concentrações acima de $0,31 \mu\text{g L}^{-1}$ equiv. óleo Carmópolis como atípicas e propôs este valor como linha de base para a região (BÍCEGO et al., 2002). Todas as amostras coletadas no presente estudo apresentaram concentrações médias acima de $0,31 \mu\text{g L}^{-1}$. Considerando-se como linha de base para o litoral pernambucano a concentração média de $0,14 \pm 0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$ equiv. do Óleo Carmópolis e $0,03 \pm 0,00 \mu\text{g.L}^{-1}$ equiv. do Criseno (conforme apresentado anteriormente), todas as amostras apresentaram concentrações acima deste valor. Estes resultados evidenciam que o SERC está recebendo uma contribuição antrópica significativa, e pode ser caracterizada como uma área contaminada em termos de óleo.

Na #1 (Marco Zero), na maré de sizígia, houve uma variação significativa entre as concentrações de HAPDDs e a hora da coleta (Tukey, $p=0,0006$). A concentração encontrada durante a diminuição do volume de água do mar (17:38h, $S = 33,7$), foi a maior concentração do dia, e variou significativamente comparadas com todos os outros horários de coleta, com exceção das 19:05h ($S = 29,9$). Estas duas coletas apresentaram concentrações que variaram em relação às 13:25 ($S = 33,8$) que foi a concentração mais baixa do dia, e ocorreu durante a preamar. Em contraste, as concentrações registradas durante o período da maré de quadratura, na #1, não variaram de forma significativa (ANOVA $p=0,07$). Possivelmente a menor variação da amplitude da maré resultou em uma água mais homogênea com consequente menor variação das concentrações.

Para a estação do Sport (#2), na maré de sizígia ($p=0,0006$), as concentrações obtidas às 8:10 e 9:30 ($S = 3,8$ e $1,5$ respectivamente) foram as mais altas, que coincidem com o horário que a maré estava baixa, e estas se diferenciaram significativamente das concentrações obtidas às 6:30h ($S= 7,8$); 14:00h ($S = 20,3$); 15:30h ($S = 27,7$) e 17:05h ($S = 26,1$), que foram coletadas nos períodos de maior volume de água.

Em geral, as concentrações seguiram um padrão inverso à salinidade, com as menores durante a preamar, sugerindo que a maré contribui para o fator diluição dos compostos, uma vez que um grande volume de água, com menores concentrações, são levadas para dentro do estuário (Figura 8). Dentre os períodos / locais estudados, este efeito direto só não foi observado na estação #2, na maré de quadratura. Isto provavelmente se deve ao fato de que o local, na quadratura, recebeu um aporte de água do mar menor do que o necessário para promover uma diminuição significativa nas concentrações de HAPDDs.

Figura 8: Variação da Salinidade e das concentrações de HAPDs em função do horário de coleta, durante a maré de sizígia no ponto #2, no SERC.



A Estação do Marco Zero (#1) está localizada na confluência do Rio Capibaribe com a Bacia do Pina. Portanto, esta região recebe, além dos efluentes lançados no Rio Capibaribe, a contribuição de outros rios que formam esta bacia. A #1 teve as menores concentrações médias, evidenciando uma maior influência das águas do oceano. As maiores concentrações registradas na estação em frente ao Sport (#2) também sugerem a influência do meio mais urbanizado, com maior contribuição de HPAs para o SERC. Este local está exposto a fontes potenciais de hidrocarbonetos de petróleo, já que em seu entorno se encontram bairros densamente habitados e o local recebe alta carga de efluentes domésticos e industriais.

Em um estudo anterior, na Bacia do Pina, também foi apontado que o principal aporte de HAPDs para esta região é proveniente dos rios que atravessam a região metropolitana do grande Recife, e transportam os efluentes, tanto industriais como residenciais, que foram lançados sem tratamento prévio (FAVROD, 2012).

5. Conclusão

- A análise de HAPDDs por espectrofluorescência, além de fácil uso e baixo custo, se mostrou uma importante via de monitoramento ambiental, identificando locais potenciais de contaminação por HPAs;
- A principal fonte de HAPDDs no Sistema Estuarino do Rio Cabiparibe é o lançamento de efluentes sem tratamento ao longo do estuário e rios que o compõe;
- A região do Poço da Panela apresenta as maiores concentrações por ser a zona de turbulência máxima do SERC, e ainda conta a presença de um grande adensamento populacional e de uma tubulação que descarta resíduos industriais no local;
- A hidrodinâmica do local, regida principalmente pela ação das marés, é fator preponderante para os processos de dispersão e diluição dos contaminantes.

6. Referências

- ANDRADE, L.N. Autodepuração dos corpos d'água. **Revista da Biologia**. Disponível em: www.ib.usp.br/revista. v 5, dezembro de 2010.
- BARROSO, H. S. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em Organismos Marinhos da Baía do Almirantado, Península Antártica**. 2010. 160p. Tese (Doutorado em Oceanográfica Química e Geológica) - Universidade de São Paulo, São Paulo. 2010.
- BÍCEGO, M.C., et al., G. **Poluição por petróleo, in: Baptista Neto, J.A., Wallner-Kersanach, M., Patchineelam, S.M. (Eds.), Poluição Marinha**. Rio de Janeiro. Interciência Ltda., 2008.
- BÍCEGO, M. C., et al. Results from a 15-year study on hydrocarbon concentrations in water and sediment from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Antarctic Science** 21 (3), 209–220 (2009).
- BÍCEGO, M. C., et al. Natural levels of dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in the South West Atlantic. **Marine Pollution Bulletin** 44, 1152–1169 (2002).
- CLARK, R. B., 1997. **Marine Pollution**, 4 ed, 161p. Clarendon Press, Oxford
- CETESB, 2009. **Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/variaveis.pdf>
- CRISTALE, J., SILVA, F. S., MARCHI, M. R. R. **Desenvolvimento e aplicação de método GC-MS/MS para análise simultânea de 17 HPAs em material particulado Atmosférico**. Volume 33, nº 4, 2008.
- COMPESA, 2008. **Tratamento de esgoto**. Disponível em: <http://www.compesa.com.br/index.php?option=content&task=view&id=436&Itemid=32>. Acesso em: 02/06/2014.
- CONDEPE- INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO DE PERNAMBUCO. **Perfil fisiográfico das bacias hidrográficas de Pernambuco**. Recife, 275p. 1980.

CPRH, 2008. **Monitoramento das Bacias - Capibaribe**. Disponível em: <http://www.cprh.pe.gov.br>. Acesso em: 07/05/2014.

CPRH, 2003. **SISTEMA DE INFORMAÇÕES GEOAMBIENTAIS DA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE**. Programa de Gestão Territorial.

D'AQUINO, C.A. et al. Transporte de sal e hidrodinâmica do estuário do Rio Tubarão - SC, Brasil. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, 16(3): 113-125 (2011).

ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY - EPA 1986. Quality criteria for water 1986. EPA 440/5-86-001. US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

FAVROD, N. **Determinação de hidrocarbonetos do petróleo dissolvidos e / ou dispersos nas águas do complexo estuarino da Baía do Pina – Baía portuária (Porto do Recife)**. 2012. 45p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Ciências Biológicas, Universidade Federal de Pernambuco, 2012.

FIDEM. **Estudo geológico-ambiental do estuário do rio Timbó, município de Igarassu. Recife**, 1980. 60p.

GARCIA, M. R. D. 2004. **Contribuição de Efluentes Urbano- Industriais na Contaminação por HPAs dos Sedimentos Estuarinos da Lagoa dos Patos (Rio Grande, RS)**. Dissertação (Mestrado em oceanografia química, física e geológica). Universidade Federal do Rio Grande. 2004.

GONZALEZ, J. et al. Estuaries Role of Particle Sorption Properties in the Behavior and Speciation of Trace Metals in Macrotidal Estuaries: The Cadmium Example. **In Handbook Environmental Chemistry**. Springer - Verlag, Berlin. v. 5. Part H. p. 265-301, 2006.

HAFNER, W. D.; CARLSON, D. L.; HITES, R. A. Influence of local human population on atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 19, p. 7374 -7379, 2005.

HARTMANN, P. C. et al., 2005. Depositional history of organic contaminants in Narragansett Bay, Rhode Island, USA. **Marine pollution bulletin**, v. 50, n. 4, p. 388-395, 2005.

IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Polynuclear Aromatic Compounds. **International Agency For Research On Cancer**, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. Volume 32,1998.

ITOPF (International Tanker Owners Pollution Federation Limited). 2013. **Weathering Process**. Disponível em: <file:///E:/UFPE/TCC/Artigos/ITOPF%20-%20About%20Marine%20Spills%20-%20Weathering%20Process.htm>. Acesso em: 13/06/2014.

JAPENGA, J.; WAGENAAR, W. J.; SMEDES, F.; SALOMONS, W. A new, rapid clean-up procedure for the simultaneous determination of different groups of organic micropollutants in sediments; application in two European estuarine sediment studies. **Environmental Technology Letters**, v. 8, p. 9-20, 1987.

KENNISH, M. J. Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects. **CRC Prees**, Inc. Florida, 1992. p.133-181.

KOLESNIKOVA C., OLIVEIRA E., DUARTE U. Avaliação de risco toxicológico para Hidrocarbonetos totais de Petróleo em forma fracionada aplicada a gestão e monitoramento de água subterrânea em um complexo industrial. **Águas Subterrâneas**, v.23, n.01, p.31-44, 2009.

KORNILIOS, S., DRAKOPOULOS, P. G., DOUNAS, C. Tar, Dissolved/Dispersed Petroleum Hydrocarbons and Plastic Distribution in the cretan Sea, Greece. **Mar. Pollut. Bull.** 36, 989-993, 1998.

KRAUSS, M.; et al. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. **Environmental Pollution**, 135: 143–154, 2005.

LAW, R. J., 1981. Hydrocarbon Concentrations in Water and Sediments from UK Marine Waters Determined by Fluorescence Spectoscopy. **Mar. Pollut. Bull.** 12,153-157.

LEMOS, R., CARVALHO, P. ZANARDI, E. Petroleum hydrocarbons in water from a Brazilian tropical estuary facing industrial and port development. **Marine Pollution Bulletin** 82 (2014) 183–188, 2014.

- MANARINNO, C. F. et al. Avaliação de impactos do efluente do tratamento combinado de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos e esgoto doméstico sobre a biota aquática. **Ciência e Saúde Coletiva**, 18(11) 3235-3243, 2013.
- MATHEW, M., 2009. **A comparison study of gravimetric and ultraviolet fluorescence methods for the analysis of total petroleum hydrocarbons in surface water**. Civil Engineering Master's Theses. Paper 1.
- MELO, F. R. **Avaliação dos efeitos do hidrocarboneto aromático fenantreno e do metal cobre em juvenis do peixe Poecilia vivípara**. Dissertação (Mestrado em Biologia Animal) – Universidade Federal de Pernambuco. 2011.
- MEIRE, R. O. et al. Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em Áreas de Proteção Permanente no Sudeste brasileiro. **Ciência e Conservação na Serra dos Órgãos**, p. 256-267, 2007.
- MIGUENS, A. P. **Navegação: A Ciência e a Arte**. 1. ed. Marinha do Brasil, 1996. p.227-229.
- MILANELLI, J.C.C. **Efeitos do petróleo e da limpeza por jateamento em um costão rochoso da praia de Baraqueçaba, São Sebastião, S.P.** Dissertação (Mestrado em Oceanografia) Universidade de São Paulo, 1994.
- MONTEIRO, L. H. U. et al. **Estudos hidrodinâmicos e hidroquímicos do estuário do Rio Capibaribe e Bacia do Pina, Recife – PE**. Oceanografia e Políticas Públicas, Santos, SP, Brasil, 2011.
- NETTO, et al. **Avaliação da contaminação humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e seus derivados nitratos: Uma revisão metodológica**, Química Nova, 23(6): 765-773, 2000.
- NOBREGA, S. **Fontes de contaminação no Estuário do Rio Capibaribe, Pernambuco**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação), Ciências Biológicas. Universidade Federal de Pernambuco, 2011.
- NRC, 2003. National Research Council. **Oil in the sea III: Inputs fates and effects**. Washington, National Academy of Sciences, 265 p.

- PAGE, D.S; et al. Pyrogenic Polycyclic Aromatic in sediments record past human activity: A case study in Prince William Sound , Alasca. **Marine Pollution Bulletin**, 38: 247-266, 1999.
- PEREIRA, A. K. C. **Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAS) no Material Particulado Proveniente da Combustão Direta do Glicerol Residual.** Dissertação (Mestrado em Ciências Físicas Aplicadas) - Universidade Estadual do Ceará, 2013.
- PRINCE, R.C.; DRAKE, E.N. **Transformation and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil.** In: ADRIANO, D.C. et al. (Ed.) Bioremediation of contaminated soils. Madison: ASA/CSSA/SSSA, 1999. p.89-110.
- PRINCE, R. C. 2010b. **Eukaryotic Hydrocarbon Degraders.** Eukaryotic Hydrocarbon Degraders, pp. 2065-2078
- PRINCE, R. C., A. GRAMAIN AND T. J. MCGENITY. 2010a. **Prokaryotic Hydrocarbon Degraders.** Prokaryotic Hydrocarbon Degraders, pp. 1669-1692.
- PRÓSPERI, V.A.; NASCIMENTO, I.A. **Avaliação ecotoxicológica de ambientes marinhos e estuarinos.** In: ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. (Ed.). Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações São Carlos, SP.: RIMA Editora, 2006. p. 269-346.
- QUEVAUVILLER, Ph. et al., 1992. Quality assurance in marine monitoring. **Proceedings of the workshop held in Noordwijkerhout.** 21–23 May 1990, p. 43.
- RIBEIRO, E. **Efeitos de concentrações subletais dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos específicos BTX (Benzeno Tolueno e Xileno) no peixe Sphoeroides testudineus (LINNAEUS, 1758) através de biomarcadores bioquímicos e histológicos.** 2007. 61 p. Tese (Doutorado em Biologia Celular e Molecular), Ciências Biológicas. Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2007.
- SANTANA, G. C. 2004. **Análise dos Impactos Ambientais no Rio Capibaribe no Trecho do Bairro do Poço da Panela.** Universidade de Pernambuco. Escola Politécnica. Pós-Graduação em Engenharia. Disponível em: <http://www.posgraduacao.poli.br/monografias/Monografia%20Po%E7o%20da%20Panela.doc>. Acesso em: 08/07/2014.

- SAMANTA, S. K.; SINGH, O. V.; JAIN, R. K. Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. **Trends in Biotechnology**, v. 20, n. 6, p. 243-248, 2002.
- SATCHER, M.D. et al, 1995. **Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons**. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- SILVA, J. S. 2013. **Biomarcadores ecotoxicológicos para análise da exposição de *Poecilia vivipara* ao fenantreno**. Trabalho de Conclusão de Curso em Ciências Biológicas Monografia (graduação) – Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Biológicas, Ciências Biológicas (Ambientais), 2013.
- SISSINO, C. et al. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, 19(2):671-676, 2003.
- TOMMASI, L.R. **Considerações ecológicas sobre o sistema estuarino de Santos (SP)**. Tese de Livre Docência – Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1979.
- TOMO I - DIAGNÓSTICO HIDROAMBIENTAL, 2010. **PLANO HIDROAMBIENTAL DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO CAPIBARIBE**. Volume 02/03 - O Ambiente Natural. Disponível em: <http://www.sirh.srh.pe.gov.br/hidroambiental/files/capibaribe/TOMO%20I%20-%20VOL.%20-%20Diagnostico-21.07.11.pdf>.
- TORREIRO-MELO, A.G.A.G. **Biorremediação de sedimento lamoso contaminado por petróleo e derivados sobre o cópepodo harpactíóide *Tisbe bimininiensis***. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Universidade Federal de Pernambuco, 2010.
- TRAVASSOS, et al. **Aspectos Hidrológicos do estuário do Rio Capibaribe (Recife – Pernambuco)**. Trabalhos Oceanográficos- Universidade Federal de Pernambuco, 1991.
- VOLKMAN, J.K. et al., 1992. Identification of natural, antropogene and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Sci Total Environment**, 112: 203-219.
- WILCKE, W.; et al., 2003. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil. **Organic Chemistry**, 34: 1407-1417

- WHO. Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, chemical environmental and experimental data, 32. **International Agency for Research on Cancer**. World Health Organization. 1983. 477 p.
- YUNKER, M. B. et al., 2002. PAHs in the Fraser river basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, 33: 489-515.
- ZANARDI, E. BICEGO, M.C.; WEBER, R.R. 1999a. Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediment in São Sebastião, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 38: 261-267.
- ZANARDI, E.; BICEGO, M.C.; WEBER, R.R. 1999b. Dissolved/dispersed petroleum aromatic hydrocarbons in the São Sebastião Channel, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 38: 410-413
- ZANARDI, E. et al., 2000. Southern Brazil. Seas at the millennium: **An Environmental Evaluation**, 47: 731-747.