



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAPHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
OCEANOGRAPHIA**



**CARACTERIZAÇÃO DE FONTES E DISTRIBUIÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA
NO SEDIMENTO DO ESTUÁRIO DO CAPIBARIBE (PERNAMBUCO, BRASIL)
ATRAVÉS DE MARCADORES ELEMENTARES, ISOTÓPICOS E MOLECULARES**

JÉSSICA SONALY DA SILVA RESENDE

Recife
2015

JÉSSICA SONALY DA SILVA RESENDE

**CARACTERIZAÇÃO DE FONTES E DISTRIBUIÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA
NO SEDIMENTO DO ESTUÁRIO DO CAPIBARIBE (PERNAMBUCO, BRASIL)
ATRAVÉS DE MARCADORES ELEMENTARES, ISOTÓPICOS E
MOLECULARES.**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Oceanografia da
Universidade Federal de Pernambuco,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Oceanografia.

Orientador: Prof. Dr. Gilvan Takeshi Yogui

Recife
2015

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

- R433c Resende, Jéssica Sonaly da Silva.
 Caracterização de fontes e distribuição de matéria orgânica no sedimento do estuário do Capibaribe (Pernambuco, Brasil) através de marcadores elementares, isotópicos e moleculares / Jéssica Sonaly da Silva Resende. - Recife: O Autor, 2015.
 101 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientador: Prof. Dr. Gilvan Takeshi Yogui.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
 Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, 2015.
 Inclui Referências, Apêndices e Anexos.
1. Oceanografia. 2. Estuário. 3. Matéria orgânica sedimentar. 4. Isótopo estável. 5. Hidrocarboneto. I. Yogui, Gilvan Takeshi. (Orientador). II. Título.

UFPE

551.46 CDD (22. ed.)

BCTG/2016-28

JÉSSICA SONALY DA SILVA RESENDE

**CARACTERIZAÇÃO DE FONTES E DISTRIBUIÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA
NO SEDIMENTO DO ESTUÁRIO DO CAPIBARIBE (PERNAMBUCO, BRASIL)
ATRAVÉS DE MARCADORES ELEMENTARES, ISOTÓPICOS E
MOLECULARES.**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Oceanografia da
Universidade Federal de Pernambuco,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Oceanografia.

Data de aprovação: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA:

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

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

Prof. Dr. Edmilson Santos de Lima (Titular Externo)
Departamento de Geologia - UFPE

Recife
2015

*Quem sabe concentrar-se numa coisa e insistir nela como único objetivo,
obté, ao fim e ao cabo, a capacidade de fazer qualquer coisa.*

(Mahatma Gandhi)

AGRADECIMENTOS

Hoje vejo o que deixei para trás para ir em busca dos meus ideais, e quando vejo aos poucos meus sonhos e objetivos se tornando realidade só posso sentir gratidão. Sim, gratidão é o que sinto a cada um que tornou e torna meus sonhos possíveis, porque ninguém constrói nada sozinho. É como Isaac Newton sabiamente disse: “se fui capaz de ver mais longe foi porque me apoiei em ombros de gigantes”. E é a esses gigantes que agradeço.

A essa energia superior no universo que muitos chamam de Deus, por me guiar, iluminar, proteger e sempre me trazer paz nos momentos difíceis.

Essa conquista também é dos meus pais (Francisco e Francisca Resende), sou grata pelo amor incondicional, exemplo de perseverança, honestidade, lealdade, simplicidade, e principalmente por me ensinarem a ter fé e a acreditar em mim. Aos meus irmãos (Jairo e Jefferson Resende) com quem pude dividir experiências únicas e aprender a importância da parceria e amizade. A minha família, pela força, confiança, energia positiva e orações. Obrigada tia Jesus por ser como uma mãe, sempre me ligando e me atualizando sobre os acontecimentos. Minha prima amada Silvana, por sempre acreditar nos meus sonhos e nunca me deixar desanimar.

Agradeço ao meu orientador pelo aprendizado, paciência e exemplo profissional. A toda equipe do laboratório OrganoMAR: Eliete, Amandinha, Roxanny, Carol, Jéssica, Nykon, Josi, Debinha, Bruno (pela paciência em me ensinar tudo que eu perguntava e muito mais), Dani Maciel (pelas palavras sempre ditas da melhor forma, conselhos, ensinamentos, força e muita alegria) e Daniele Miranda (que mais do que uma companheira de trabalho se transformou em uma grande amiga, sempre juntas, ajudando uma a outra em qualquer situação e sempre será assim). Vocês foram minha segunda casa e minha família nesses 2 anos e meio, deixaram meus dias mais suaves e alegres, cresci muito com vocês, OBRIGADA.

O que seria de mim sem meus amigos? Nada! Vocês são a família que eu escolhi, são pessoas que a vida me deu de presente. Obrigada a todos meus amigos que ficaram em Teresina ou foram para outros lugares mas vieram comigo no meu coração, em especial, Almeida, Anária, Bruna, Laís Jéssica, Regina e Waleskha por mesmo longe se fazerem tão presentes.

Em Recife encontrei amigos maravilhosos que me fizeram me sentir em casa. Obrigada Dany Rios e Ismael Ariel (Chico) por terem me acolhido assim que cheguei e se transformarem em grandes amigos sempre dispostos a me ajudar. Lipe (Felipe Quirino) obrigada por desde

Teresina ser esse amigo maravilhoso, prestativo e sempre presente. A Paulinha e sua família por terem me ajudado em momentos fundamentais. Luís Alves meu primeiro amigo na Universidade, sempre gentil e disposto ajudar, sou grata. A minha amiga Simone Jorge que sempre se fez presente em todos os momentos, não tenho palavras para agradecer por tudo, você foi muito importante. A minha amiga Bella e a Jean Felipe pela amizade e risadas.

Além de tudo de bom que Recife me proporcionou, essa cidade me trouxe Anita (Ana Paula) que foi a pessoa mais importante nesses 2 anos e meio para mim aqui, passamos muitas coisas juntas, mas sempre tivemos na força da outra o motivo para não desanimar. Ela foi minha mãe, irmã, amiga, companheira e cúmplice. Obrigada Anita, por cuidar de mim, por estar comigo nos momentos tristes e alegres, por me escutar na madrugada quando invadia seu quarto sem sono, por me aguentar na fase final da dissertação, por pegar no meu pé com a formatação e normas da ABNT e principalmente pelos copos com água que cura tudo, hahahaha. Nada do que eu diga ou faça será o suficiente para agradecer o que fizeste por mim todos esses dias.

Sou grata a todo o pessoal do aikido. Treinar aikido e aprender sua filosofia é uma experiência maravilhosa para mim, e quando a equipe é tão acolhedora, séria e ao mesmo tempo amiga como vocês, tudo fica mais interessante e suave.

A toda a equipe do Departamento de Oceanografia da UFPE pelo profissionalismo e agilidade em resolver tudo.

Aos professores que compuseram a banca, Eliete e Edmilson, obrigada pelo tempo e conhecimento doado para contribuir para essa dissertação.

Este trabalho foi realizado no âmbito do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Ambientes Marinhos Tropicais (INCT AmbTropic) - CNPq (Proc. 565054/2010-4)/FAPESB (Proc. 8936/2011)");

Agradeço a FACEPE pelo financiamento do projeto "Caracterização de fontes e distribuição de matéria orgânica no estuário do Capibaribe através de marcadores elementares, isotópicos e moleculares", processo APQ-1284-1.08/12;

Grata ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

RESUMO

Os estuários são ambientes importantes tanto do ponto de vista ecológico quanto econômico, estando frequentemente sob ação antrópica. A matéria orgânica (MO) depositada no sedimento estuarino pode ser de origem alóctone ou autóctone. O objetivo deste trabalho foi investigar a origem e a distribuição da MO no sedimento coletado no estuário do Rio Capibaribe (Recife – PE). Para tanto foram empregados marcadores geoquímicos elementares, isotópicos e moleculares. As amostras de sedimento foram coletadas em 18 estações ao longo do canal principal do estuário do Rio Capibaribe. Os resultados da análise granulométrica mostraram que houve predominância da fração lamosa no sedimento do estuário. A composição elementar mostrou que mais da metade das estações apresentaram predomínio de mistura de fontes marinha e terrestre. O percentual médio de carbono e nitrogênio reportados neste estudo apresentaram valores acima dos encontrados em estudos feitos em outros ambientes impactados. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ ao longo do estuário apresentaram média de -24,45‰, com mais da metade deles dentro da faixa tipicamente encontrada em fontes de origem continental (oriunda de plantas C_3). O valor médio de $\delta^{15}\text{N}$ foi 8,34‰, indicando uma mistura de fontes com contribuição de efluentes. A concentração de hidrocarbonetos alifáticos (HAs) totais nas amostras de sedimento apresentou mediana de 178,89 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, indicando que o estuário em questão se encontra contaminado por petróleo e seus derivados. As concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) totais apresentaram mediana de 424,83 ng g^{-1} peso seco, indicando contaminação moderada desses compostos no sedimento do estuário, que são oriundos principalmente de fontes pirolíticas. Os resultados obtidos permitem deduzir que o ambiente estuarino do Rio Capibaribe está impactado pela ação antrópica e sua MO sedimentar recebe contribuições de fontes mistas oriunda de fontes marinhas e terrestres, incluindo descarga de esgotos. Além disso, há contaminação moderada de HAs e HPAs, respectivamente. Este último grupo é reconhecidamente tóxico para organismos e os níveis de diversos HPAs no sedimento do Capibaribe estão acima daqueles permitidos para sedimentos sujeitos a operações de dragagem (segundo a resolução 454/2012 do Conselho Nacional do Meio Ambiente).

Palavras-chave: estuário; matéria orgânica sedimentar; isótopo estável; hidrocarboneto

ABSTRACT

Estuaries are key environments that are often under anthropogenic pressure. Organic matter (OM) of estuarine sediments may be from either allochthonous or autochthonous sources. This study investigated sources and fate of OM in sediments from the Capibaribe estuary (Recife, northeastern Brazil). Eighteen samples were collected along the main channel of the estuary. Analyses of grain size, elemental composition, stable isotopes and hydrocarbons were carried out in the samples. Grain size analysis showed that sediments are mainly comprised of mud (i.e., silt and clay particles). In over half of the samples, organic carbon and total nitrogen percentages evidenced a mixture of marine and terrigenous sources. The average percent composition of organic carbon and total nitrogen in the Capibaribe estuary is higher than in other impacted areas. The $\delta^{13}\text{C}$ values in sediment averaged $-24,45\text{‰}$, with more than half of samples ranging within the C_3 plants isotopic signature. The average $\delta^{15}\text{N}$ value was $8,34\text{‰}$, suggesting high input of anthropogenic effluents. Total concentration of aliphatic hydrocarbons (AHs) in sediment samples exhibited a median value of $178,89 \mu\text{g g}^{-1}$ dry weight, indicating moderate petroleum contamination. Total concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) exhibited a median value of $424,83 \text{ ng g}^{-1}$ dry weight. These levels indicate a moderate input of PAHs to the estuary. The data sets evidenced that the Capibaribe estuary is under significant anthropogenic pressure. The sedimentary OM is comprised of several sources, including sewage. PAHs are acknowledged to be toxic for organisms and some of them were detected in estuarine sediments at levels above those permitted by Brazilian regulations.

Keywords: estuary; sedimentary organic matter; stable isotope; hydrocarbon

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Localização das 18 estações de amostragem de sedimento ao longo do canal principal do estuário do Rio Capibaribe, em 26/06/2013. 32
- Figura 2** - Esquema do programa de temperatura do forno do cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização em chama (GC-FID) empregado na análise de hidrocarbonetos alifáticos (HAs). 38
- Figura 3** - Esquema do programa de temperatura do forno do cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS) empregado na análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). 39
- Figura 4** - Distribuição das frações lamosa e arenosa nas amostras de sedimento coletadas no estuário do Rio Capibaribe em junho de 2013. 41
- Figura 5** – Comparação da distribuição granulométrica em amostras de sedimento coletadas no estuário do Rio Capibaribe. Cada gráfico apresenta a granulometria encontrada em uma amostra do presente estudo e uma amostra correspondente ao estudo de Oliveira (2014). Neste, as siglas PS e PC referem-se às coletas realizadas nos períodos seco e chuvoso, respectivamente. As coletas do presente estudo foram feitas em junho de 2013 (período chuvoso). 43
- Figura 6** - Distribuição do percentual de carbono orgânico no sedimento do canal principal do estuário do Rio Capibaribe. O mapa de distribuição da variável foi feito a partir da interpolação dos resultados das amostras coletadas em junho de 2013. Os pontos numerados ao longo do estuário representam as estações de coleta de sedimento. 44
- Figura 7** – Distribuição do percentual de carbono orgânico nas 18 amostras de sedimento coletadas no estuário do Rio Capibaribe em junho de 2013. Valores acima da linha vermelha (>10%) indicam possível danos ao meio em que se encontram. 45
- Figura 8** - Distribuição do percentual de nitrogênio total no sedimento do canal principal do estuário do Rio Capibaribe. O mapa de distribuição da variável foi feito a partir da interpolação dos resultados das amostras coletadas em junho de 2013. Os pontos numerados ao longo do estuário representam as estações de coleta de sedimento. 47
- Figura 9** - Distribuição da razão atômica entre carbono orgânico e nitrogênio total no sedimento do canal principal do estuário do Rio Capibaribe. O mapa de distribuição da variável foi feito a partir da interpolação dos resultados das amostras coletadas em junho de 2013. Os pontos numerados ao longo do estuário representam as estações de coleta de sedimento. 1 - Valores acima de 14 são típicos de fontes terrestres. 2 - Valores abaixo de 8 são típicos de fontes marinhas. Valores intermediários (8-14) indicam mistura destas duas fontes. 49
- Figura 10** - Distribuição da razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (expresso em ‰) no sedimento do canal principal do estuário do Rio Capibaribe. O mapa de distribuição da variável foi feito a partir da interpolação dos resultados das amostras coletadas em junho de 2013. Os pontos numerados ao longo do estuário representam as estações de coleta de sedimento. 1 - Valores acima de -22‰ são típicos de fontes marinhas, enquanto valores abaixo correspondem são típicos de fontes terrestres. 51
- Figura 11** - Distribuição da razão isotópica $\delta^{15}\text{N}$ (expresso em ‰) no sedimento do canal principal do estuário do Rio Capibaribe. O mapa de distribuição da variável foi feito a partir da interpolação dos resultados das amostras coletadas em junho de 2013. Os pontos numerados ao longo do estuário representam as estações de coleta de

sedimento. 1 - Valores acima de 8‰ indicam contribuição antropogênica e abaixo deste valor indicam contribuição natural.	53
Figura 12 – Relação entre $\delta^{13}\text{C}$ e razão $(\text{C/N})_a$ no sedimento do canal principal do estuário do Rio Capibaribe. Os pontos no gráfico representam as estações de coleta de sedimento. Os pontos destacados são referentes as estações #7 e #9.	55
Figura 13 – Relação entre $\delta^{15}\text{N}$ e razão $(\text{C/N})_a$ no sedimento do canal principal do estuário do Rio Capibaribe. Os pontos no gráfico representam as estações de coleta de sedimento. O ponto destacado é referente a estação #7.	56
Figura 14 - Concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais no sedimento das 18 estações de amostragem no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. Valores acima da linha amarela ($100 \mu\text{g g}^{-1}$) indicam contaminação por petróleo ($100 \mu\text{g g}^{-1}$ à $\leq 500 \mu\text{g g}^{-1}$), valores acima da linha vermelha correspondem a contaminação significativa por petróleo ($\geq 500 \mu\text{g g}^{-1}$).	57
Figura 15 - Concentração de n-alcanos totais no sedimento das 18 estações de amostragem no canal principal do estuário do Rio Capibaribe.	58
Figura 16 – Índice Preferencial de Carbono (IPC) no sedimento das 18 estações de amostragem do canal principal do estuário do Rio Capibaribe. As linhas em vermelho correspondem aos limites de classificação do IPC, indicando a predominância de fontes. Valores menores que 1,5 indicam contribuição de fontes de petróleo, valores maiores que 4 indicam a predominância de fontes naturais e valores entre 1,5 e 4 indicam mistura de fontes.	61
Figura 17 – Distribuição de n-alcanos nas amostras de sedimento coletadas no canal principal de estuário do Rio Capibaribe em junho de 2013.	62
Figura 18 - Razão pristano/fitano referente ao sedimento das 18 estações de amostragem no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. A linha em vermelho corresponde à razão pristano/fitano de 1,5, abaixo da qual sugere-se predominância de fontes de petróleo no sedimento.	68
Figura 19 - Exemplo de cromatograma de hidrocarbonetos alifáticos, apresentando a elevação na linha de base que corresponde à mistura complexa não resolvida (MCNR).	69
Figura 20 – Razão entre a mistura complexa não resolvida (MCNR) e os hidrocarbonetos alifáticos resolvidos (R) no sedimento das 18 estações de amostragem no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. A linha em vermelho corresponde à razão MCNR/R igual a 4. Valores acima da linha vermelha indicam a contaminação por petróleo no sedimento.	70
Figura 21 - Razão fitano/n- C_{18} referente às 18 estações de amostragem de sedimento no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. A linha em vermelho corresponde ao valor limite de 2, acima do qual sugere-se elevada degradação da matéria orgânica.	72
Figura 22 - Razão pristano/n- C_{17} referente às 18 estações de amostragem de sedimento no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. A linha em vermelho corresponde ao valor limite de 2, acima do qual sugere-se elevada degradação da matéria orgânica.	72
Figura 23 - Concentração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos totais no sedimento das 18 estações de amostragem no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. Valores abaixo da linha verde indicam ($<100 \text{ ng g}^{-1}$) indicam baixa contaminação por HPAs, acima da linha verde e abaixo da linha amarela (100 ng g^{-1} a 1.000 ng g^{-1}) indicam contaminação moderada por HPAs, valores acima da linha amarela e abaixo da linha	

vermelha (1.000 ng g^{-1} a 5.000 ng g^{-1}) indicam alta contaminação de HPAs e acima da linha vermelha (>5.000) indicam contaminação muito alta de HPAs..... 73

Figura 24 - Comparação das concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no sedimento do estuário do Rio Capibaribe com os limites de referência de toxicidade estabelecidos no trabalho de Mcdonalds et al. (1996). A cor vermelha é referente a valores acima do PEL (Probable Effect Level). A cor amarela é referente a valores acima do TEL (Threshold Effect Level) e abaixo do PEL. A cor verde nas células é referente a valores abaixo do TEL. 79

Figura 25 - Comparação das concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no sedimento do estuário do Rio Capibaribe com os limites de referência de toxicidade estabelecidos na resolução CONAMA 454/2012. A cor vermelha é referente a valores acima do nível 2. A cor amarela é referente a valores acima do nível 1 e abaixo do nível 2. A cor verde nas células é referente a valores abaixo do nível 1..... 80

Figura 26 - Razão entre antraceno e antraceno + fenantreno (Ant/Ant+Fen) nas 18 amostras de sedimento coletadas no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. As linhas em vermelho correspondem aos limites de classificação da razão Ant/Ant+Fen. Valores inferiores a 0,10 indicam a predominância de fontes petrogênicas, valores de 0,10 a 0,20 indicam fontes múltiplas (petróleo e combustão) e valores superiores a 0,20 indicam a predominância de fontes pirolíticas..... 81

Figura 27 - Razão entre benzo[a]antraceno e benzo[a]antraceno + criseno (BA/BA+Cri) nas 18 amostras de sedimento coletadas no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. As linhas em vermelho correspondem aos limites de classificação da razão BA/BA+Cri. Valores inferiores a 0,20 indicam fontes petrogênicas, valores entre 0,20 e 0,35 indicam fontes múltiplas e valores superiores a 0,35 indicam fontes pirolíticas. 82

Figura 28 - Distribuição das razões antraceno/antraceno + fenantreno (Ant/Ant+Fen) e benzo[a]antraceno/benzo[a]antraceno + criseno (BA/BA+Cri) nos sedimentos do estuário do Rio Capibaribe coletados em junho de 2013. Legenda: 1 = fonte petrogênica; 2 = fontes múltiplas (petrogênica e pirolítica); 3 = fonte pirolítica. 82

Figura 29 - Razão entre fluoranteno e fluoranteno + pireno (Flu/Flu+Pir) nas 18 amostras de sedimento coletadas no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. As linhas em vermelho correspondem aos limites de classificação da razão Flu/Flu+Pir. Valores menores que 0,40 são típicos de fontes petrogênicas, valores entre 0,40 e 0,50 são típicos de fontes de combustão de petróleo e derivados, enquanto valores maiores que 0,50 são típicos de fontes de combustão de biomassa vegetal e carvão mineral. 83

Figura 30 - Razão entre indeno[1,2,3-cd]pireno e indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[ghi]perileno (IP/IP+BP) nas 18 amostras de sedimento coletadas no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. As linhas em vermelho correspondem aos limites de classificação da razão IP/IP+BP. Valores menores que 0,20 são típicos de fontes petrogênicas, valores entre 0,20 e 0,50 indicam fonte pirolítica oriunda da combustão de petróleo e derivados e valores maiores que 0,50 indicam fontes pirolíticas oriundas da combustão de biomassa vegetal e carvão mineral. 84

Figura 31 - Distribuição das razões indeno[1,2,3-cd]pireno/indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[ghi]perileno (IP/IP+BP) e fluoranteno/fluoranteno + pireno (Flu/Flu+Pir) nos sedimentos do estuário do Rio Capibaribe coletados em junho de 2013. Legenda: 1 = fonte petrogênica; 2 = combustão de petróleo e derivados; 3 = combustão de biomassa vegetal e/ou carvão mineral. 84

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Hidrocarbonetos alifáticos e exemplos de suas estruturas moleculares.	26
Quadro 2 - Estrutura dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) considerados prioritários pela United States Environmental Protection Agency (USEPA).	28

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Resultados da análise de correlação de Pearson entre frações granulométricas de sedimentos finos e os Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) nas amostras coletadas no estuário do Capibaribe. 42
- Tabela 2** - Concentração de hidrocarbonetos alifáticos ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) e razões diagnósticas calculadas para os sedimentos do estuário do Rio Capibaribe coletados em junho de 2013. Legenda: Σ alif = hidrocarbonetos alifáticos totais; Σ n-alc = n-alcanos totais; Σ Alc Resolvidos = n-alcanos resolvidos; IPC = índice preferencial de carbono; MCNR = mistura complexa não resolvida; MCNR/R = razão entre MCNR/ Σ AliRes; NC = não calculável; ND = não detectado. 59
- Tabela 3** - Concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (ng g^{-1} peso seco) e razões diagnósticas calculadas para os sedimentos do estuário do Rio Capibaribe coletados em junho de 2013. Legenda: Σ HPAs = hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais; An = antraceno; Fen = fenantreno; Flu = fluoranteno; Pir = pireno; Cri = criseno; BA = benzo(a)antraceno; IP = indeno[1,2,3-cd]pireno; BP = benzo[g,h,i]perileno; BPM = baixo peso molecular; APM = alto peso molecular; ND = não detectado; DP = desvio padrão. 75
- Tabela 4** - Comparação das concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no sedimento do estuário do Rio Capibaribe com os limites de referência de toxicidade estabelecidos na resolução CONAMA 454/2012 e no trabalho de McDonalds et al. (1996). Os limites de referência estão expressos em ng g^{-1} 79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
Ant	Antraceno
APAC	Agência Pernambucana de Águas e Clima
APM	Alto Peso Molecular
BA	Benzo[a]antraceno
BP	Benzo[ghi]perileno
BPM	Baixo Peso Molecular
CO	Carbono Orgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cri	Criseno
EA	Elemental Analysis
Fen	Fenantreno
FID	Flame Ionization Detector
Flu	Fluoranteno
GC	Gas Chromatography
HAs	Hidrocarbonetos Alifáticos
HCs	Hidrocarbonetos
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IP	Indeno[1,2,3-cd]pireno
IPC	Índice Preferencial de Carbono
IRMS	Isotope Ratio Mass Spectrometry
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MCNR	Mistura Complexa Não Resolvida
MO	Matéria Orgânica
MOS	Matéria Orgânica Sedimentar
MR	Material de Referência
MS	Mass Spectrometry
ND	Não Detectado
NIST	National Institute of Standards and Technology
NT	Nitrogênio Total
PDB	Pee Dee Belemnite

PEL	Probable Effect Level
Pir	Pireno
RMR	Região Metropolitana do Recife
TEL	Threshold Effect Level
USEPA	United States Environmental Protection Agency
Σ alif	Hidrocarbonetos Alifáticos Totais
Σ HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais
Σ -n-alcanos	n-alcanos Totais

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Expansão costeira	18
1.2 Estuários.....	19
1.3 Matéria orgânica	20
1.3.1 Eutrofização	21
1.3.2 Composição elementar	21
1.3.3 Isótopos estáveis	22
1.3.4 Marcadores moleculares	24
1.3.4.1 Hidrocarbonetos alifáticos	25
1.3.4.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	27
1.4 Importância ambiental do estudo	28
2. OBJETIVOS	30
2.1 Objetivo geral.....	30
2.2 Objetivos específicos	30
3. MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1 Área de estudo	31
3.2 Amostragem	32
3.3 Granulometria.....	33
3.4 Análises elementar e isotópica	33
3.4.1 Condições do EA-IRMS.....	34
3.5 Determinação de marcadores moleculares.....	35
3.5.1 Preparo das soluções padrão de hidrocarbonetos.....	35
3.5.2 Preparo das soluções para a curva analítica de HAs e HPAs	35
3.5.3 Determinação dos marcadores moleculares	35
3.5.4 Controle de qualidade.....	36
3.5.5 Condições cromatográficas.....	38
3.5.5.1 Análise de hidrocarbonetos alifáticos	38
3.5.5.2 Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	39
3.5.6 Identificação dos analitos de interesse	40
3.6 Análises estatísticas	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41

4.1 Granulometria.....	41
4.2 Análise elementar	44
4.2.1 Percentual de carbono orgânico, nitrogênio total e razão C/N	44
4.2.2 - Razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$	50
4.3 Marcadores moleculares	56
4.3.1 Hidrocarbonetos alifáticos.....	56
4.3.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	73
4.4 Análise das variáveis ao longo do estuário	85
5. CONCLUSÕES.....	87
REFERÊNCIAS.....	88
APÊNDICES	97
ANEXOS	100

1. INTRODUÇÃO

1.1 Expansão costeira

O aumento populacional nas últimas décadas intensificou a ocupação antrópica na zona costeira, uma área onde historicamente sempre houve a implantação de assentamentos humanos. Mais da metade da população mundial vive nessa região (ZANARDI et al., 1999), aglomerando-se em grandes cidades, próximo a estuários, manguezais, praias arenosas, recifes de coral e outros ecossistemas costeiros. Em decorrência deste adensamento populacional, há um aumento no aporte de compostos químicos no ambiente, frequentemente causando a poluição dessas áreas e águas.

Além dos centros urbanos, complexos industriais e portuários também se desenvolvem em torno de estuários devido à facilidade de escoamento dos produtos e a menor exposição direta à forte hidrodinâmica em mar aberto (GONZÁLEZ et al., 2006). Esses fatores causam a poluição no ambiente marinho, que é definida como a "introdução direta e indireta pelo homem, de substâncias ou energia dentro do ambiente marinho, incluindo os estuários, que resulte ou possa resultar em efeitos nocivos para a vida marinha, danos aos recursos marinhos, perigos para a saúde humana, obstáculos para as atividades marinhas (incluindo a pesca), comprometimento da qualidade da água e redução de sua valoração" (UNCLOS, 1982). Assim, as maiores fontes de contaminantes para o ambiente marinho são os esgotos despejados diretamente em praias, rios ou emissários sem nenhum tratamento prévio, lixões perto de mananciais de rios, atividades industriais, atividades portuárias e exploração de recursos minerais (WEBER, 2003).

Devido a necessidade de atender a demanda de produtos no mercado ocorreu o avanço tecnológico e a intensificação das atividades industriais nas últimas décadas e tornou-se imprescindível a busca por novos meios de energia e matérias primas. Estas atividades levaram a geração de resíduos e a introdução descontrolada de compostos orgânicos no meio ambiente, devido ao aporte de esgotos urbanos não tratados e de hidrocarbonetos provenientes da utilização diversificada de derivados do petróleo, do carvão e da biomassa vegetal, contribuindo para o aumento da matéria orgânica estuarina (BÍCEGO et al., 2008). Dessa forma, o ser humano tem introduzido diariamente mais de 200 mil produtos químicos sintéticos no ambiente e tem alterado profundamente a disponibilidade natural dos elementos químicos para os organismos vivos, prejudicando todo o equilíbrio ecológico (MIRANDA FILHO et al., 2008).

Assim, dentre os ambientes que mais sofrem com a expansão costeira, aquele mais afetado é o ecossistema estuarino.

1.2 Estuários

De acordo com a definição clássica de Pritchard (1967), "estuários são corpos de água costeiros semi-fechados que têm uma ligação livre com o mar, onde a água do mar é diluída, de forma mensurável, com a água doce proveniente da drenagem terrestre". Fairbridge (1980) descreve o estuário, de forma mais completa, como sendo uma reentrância de mar num vale fluvial, estendendo-se até ao limite da propagação da maré dinâmica, e divisível em três setores: (1) baixo estuário, ou zona marítima, que possui ligação aberta com o mar; (2) médio estuário, onde ocorre mistura intensa de água doce e salgada; e (3) alto estuário, onde predomina água doce, mas sujeito à influência da maré dinâmica. Em um conceito mais atual, Castro & Huber (2012) definem estuários, de forma mais sucinta, como regiões costeiras parcialmente fechadas onde a água doce dos rios encontra e se mistura com a água do mar.

Os estuários apresentam temperatura e salinidade variáveis, sedimentos lamosos, alta turbidez e topografia irregular, tendo a fauna e a flora (originárias dos ambientes marinho, fluvial e terrestre) um alto nível de adaptação evolutiva a condições de estresse (SILVA et al., 2010). Em geral as águas estuarinas são mais produtivas, comparadas com os rios e o oceano adjacentes, devido às características hidrodinâmicas da circulação que aprisionam nutrientes, algas e plantas, estimulando a produtividade desses corpos d'água e fazendo dos estuários áreas eutróficas com expressiva atividade fotossintética (FEITOSA & PASSAVANTE, 1990; MIRANDA et al., 2002). Por esta razão, funcionam como criadouros naturais de organismos marinhos, estuarinos e fluviais (FEITOSA & PASSAVANTE, 1990).

Algumas populações humanas se beneficiam desse ecossistema, aproveitando-se do mesmo como forma de lazer ou subsistência, retirando recursos pesqueiros de suas águas que muitas vezes encontram-se poluídas. O consumo de organismos contaminados pode vir a causar sérios danos para a saúde humana, como a bioacumulação de compostos químicos tóxicos em organismos (ex.: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e doenças ocasionadas pela proliferação de microorganismos patogênicos em esgotos sem tratamento (ex.: hepatite).

Por ser um ambiente de transição e de significativa produtividade, os estuários apresentam uma elevada taxa de sedimentação, sendo seu sedimento rico em matéria orgânica (MO). O sedimento é um depósito geológico que registra a história evolutiva do estuário e seu comportamento dinâmico. Ele fornece informações sobre a origem do material, os meios de

transporte e as características do ambiente deposicional, gerando subsídios para a compreensão de processos físicos e biogeoquímicos que ocorrem no estuário (OLIVEIRA, 2014). A taxa de sedimentação é uma das variáveis ambientais que tem mais influência na reatividade e preservação final da matéria orgânica (HEDGES & KEIL, 1995). Esta relação é esperada porque a atividade biológica é quase sempre mais alta próxima à superfície do sedimento (HEDGES & KEIL, 1995). Como o estuário é um ambiente dinâmico e rico em vida, há uma quantidade significativa de matéria orgânica oriunda de fontes diferentes, tanto naturais quanto antrópicas. Essa matéria orgânica é resultante de processos biogeoquímicos que ocorrem localmente, contribuindo para a ciclagem de nutrientes e podendo alterar a qualidade da matéria orgânica.

1.3 Matéria orgânica

A matéria orgânica sedimentar (MOS) consiste, principalmente, de macromoléculas insolúveis em água, derivadas diretamente de organismos ou geradas por reações de polimerização ou condensação de moléculas orgânicas menores (KILLOPS & KILLOPS, 2005 *apud* OLIVEIRA, 2010). A constituição e distribuição da MOS em ambientes marinhos é sensível às condições hidrológicas, químicas e biológicas da coluna d'água, aos aportes de material marinho e continental e às características sedimentológicas do ambiente (BARCELLOS, 2005). Assim, a MOS estuarina pode ter origem de fontes alóctones e autóctones.

A matéria orgânica alóctone chega ao estuário pela descarga fluvial e pela corrente de maré na forma de produtos de decomposição de organismos vivos, excretas de animais e produção primária. A bacia circundante também pode aportar MOS alóctone no estuário, decorrente da precipitação atmosférica, drenagem continental e despejo de resíduos industriais e municipais (MAKSYMOWSKA et al., 2000). Já as fontes autóctones são originadas no próprio estuário como, por exemplo, a produção primária. Sendo assim, a matéria orgânica que se deposita no sedimento é uma mistura complexa de substâncias naturais e antrópicas (oriundas de diferentes fontes) que estão em constante transformação, podendo formar diferentes compostos de acordo com sua velocidade de degradação e das variáveis bióticas e abióticas locais.

Diversas variáveis são comumente utilizadas em estudos científicos para inferir a origem da MOS, sendo escolhidas de acordo com o objetivo principal da pesquisa. Marcadores

elementares, isotópicos e moleculares são ferramentas geoquímicas que têm sido frequentemente empregadas. Com a crescente interferência antrópica no ambiente estuarino, torna-se fundamental estudar a origem da matéria orgânica como forma de investigar seu estado trófico.

1.3.1 Eutrofização

A excessiva entrada de matéria orgânica no sistema pode provocar um desequilíbrio, desencadeando um fenômeno conhecido como eutrofização. O processo de eutrofização ocorre quando há um aporte adicional de nutrientes limitantes, tais como o nitrogênio e o fósforo, no ambiente aquático. Esses nutrientes podem vir de fontes pontuais ou não pontuais, como por exemplo, deposição atmosférica, material degradado, escoamento superficial, rejeitos industriais, fertilizantes, entre outros (KENNISH, 1997; RICKLEFS, 2010). Este processo pode ser ocasionado pelo crescimento urbano em torno de áreas estuarinas, elevando os níveis de biomassa primária. Uma súbita abundância de nutrientes pode não somente aumentar a produção primária dramaticamente, mas também desequilibrar o ecossistema local ao favorecer certos grupos de organismos (RICKLEFS, 2010). Os resultados são graves problemas ambientais, tais como a depleção de oxigênio dissolvido (OD) na água, perda da biodiversidade e a liberação de CO₂ na atmosfera (FLORES MONTES et al., 2011).

1.3.2 Composição elementar

Os principais elementos constituintes da matéria orgânica são carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) (EMERSON & HEDGES, 2008). Destes, carbono e hidrogênio são encontrados em maior abundância na natureza. Dependendo da origem dos compostos presentes na MOS, eles podem ter uma quantidade maior ou menor de um determinado elemento químico, fazendo, assim, com que a proporção entre elementos na amostra varie. Isso pode ser utilizado para identificar diferentes fontes de matéria orgânica. Por exemplo, o material biológico de origem marinha é mais rico em N quando comparado com o material terrestre, tornando diferente a proporção entre C e N em amostras de cada uma dessas fontes (BARCELLOS & FURTADO, 2006 ; EMERSON & HEDGES, 2008). Entretanto, processos de decomposição também podem alterar a proporção entre C e N devido a ação de

microrganismos (ex.: bactérias) que utilizam N como fonte de energia (BIANCHI & CANUEL, 2011).

A determinação do percentual dos principais elementos químicos existentes em uma amostra é chamada de análise elementar. A partir dela pode-se, por exemplo, calcular a razão atômica entre carbono orgânico e nitrogênio total (C/N). A razão C/N é utilizada como ferramenta para discriminar a MO de origem marinha da MO de origem terrestre (RUMOLO et al., 2011). Com o uso da razão C/N pode-se, então, inferir a origem da matéria orgânica a partir de valores tipicamente encontrados em cada fonte. Geralmente, valores menores que 8 estão relacionados à MO marinha, valores entre 8 e 12 indicam mistura de fontes e valores maiores que 12 têm sido atribuídos à MO de origem terrestre (BARCELLOS & FURTADO, 2006; LIU et al., 2006; RUMOLO et al., 2011; GAO et al., 2012; GIREESHKUMAR et al., 2013). É importante lembrar que a razão C/N é uma maneira de inferir a provável fonte da MO, sendo necessário o uso de ferramentas mais específicas para complementar os resultados, tornando as conclusões mais robustas. Outra ferramenta bastante utilizada para inferir a origem da MOS é a razão isotópica.

1.3.3 Isótopos estáveis

Isótopos são espécies atômicas de um mesmo elemento químico que possuem massas diferentes, pelo fato do número de nêutrons em seus núcleos ser distinto (MARTINELLI et al., 2009). A utilidade do uso de isótopos estáveis como traçadores naturais da origem da matéria orgânica está baseada nas potenciais diferenças de suas assinaturas entre várias fontes e no fato dessas assinaturas se preservarem relativamente bem ao longo dos processos de mineralização, transporte e acumulação no sedimento (BOUILLON et al., 2011). A análise isotópica determina a proporção entre dois isótopos estáveis de um determinado elemento na amostra.

Investigando a razão entre os isótopos de um elemento, pode-se inferir, por exemplo, a fonte de matéria orgânica na amostra. Essa razão é calculada entre os isótopos menos abundante e o mais abundante. A abundância desses isótopos é definida pela forma como eles são fracionados na natureza. Tal fracionamento pode ocorrer através das reações de troca de isótopos (ex.: fotossíntese), dos processos cinéticos (ex.: processos bacterianos), da difusão, além de outros fatores como temperatura e composição química (HOEFS, 2004). Essas reações liberam mais isótopos leves do que pesados já que aqueles formam ligações covalentes mais fracas que os isótopos pesados. Dessa forma, o isótopo pesado é mais resistente aos processos

de degradação da matéria orgânica na natureza (SULZMAN, 2009; BIANCHI & CANUEL, 2011).

O carbono possui dois isótopos estáveis, ^{12}C e ^{13}C , cujas abundâncias na natureza estão em torno de 98,89% e 1,11%, respectivamente (BIANCHI & CANUEL, 2011). O nitrogênio também possui dois isótopos estáveis, ^{14}N e ^{15}N , cujas abundâncias estão em torno de 99,63% e 0,37%, respectivamente (BIANCHI & CANUEL, 2011). O uso da razão isotópica de N e C como traçadores de matéria orgânica terrestre e marinha deve-se à assinatura isotópica específica de diferentes fontes, ao comportamento conservativo e à resposta linear para a mistura física entre os compartimentos de origem (RUMOLO et al., 2011). Os valores de razão isotópica são expressos através do cálculo da notação delta, que leva em consideração a razão entre os isótopos encontrados na amostra investigada e os isótopos existentes em um padrão de referência internacional. A notação delta é calculada conforme a seguinte fórmula: $\delta = [(R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}) / R_{\text{padrão}}] \times 1000$, onde o R é a razão entre o isótopo mais pesado e o isótopo mais leve. O resultado da fórmula é expresso em partes por mil (‰) (BIANCHI & CANUEL, 2011). O padrão utilizado para calcular o $\delta^{13}\text{C}$ é Pee Dee Belemnite (PDB) e o padrão utilizado para calcular o $\delta^{15}\text{N}$ é o ar atmosférico (AIR). Dados bivariados ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) são mais eficientes para inferir a origem da matéria orgânica porque o valor do $\delta^{13}\text{C}$ pode ser parecido em duas fontes distintas. Neste caso, o valor do $\delta^{15}\text{N}$ pode ser útil para diferenciar essas fontes (KRISHNA et al., 2015).

O $\delta^{13}\text{C}$ é comumente usado para distinguir entre fontes alóctones e autóctones. A assinatura isotópica do carbono em diferentes classes de matéria orgânica (ex.: proteínas, carboidratos e lipídios) assim como em compostos individuais depende dos seguintes fatores: (1) teor de ^{13}C na fonte utilizada; (2) fracionamento isotópico associado com a assimilação do carbono; (3) fracionamento isotópico associado com metabolismo e biossíntese; e (4) quantidade de carbono disponível (BIANCHI & CANUEL, 2011).

Processos microbianos tais como mineralização, fixação de nitrogênio, assimilação, nitrificação e desnitrificação influenciam o $\delta^{15}\text{N}$ das espécies orgânicas e inorgânicas de nitrogênio (BIANCHI; CANUEL, 2011). Atividades antropogênicas, como a entrada de fertilizantes orgânicos e inorgânicos, também resultam em uma variação significativa dos valores do $\delta^{15}\text{N}$ no ambiente (SULZMAN, 2009; BIANCHI & CANUEL, 2011). Diversos trabalhos que utilizam isótopos estáveis como ferramenta analítica em estudos biogeoquímicos têm sido publicados na literatura mostrando sua importância (ex.: DITTMAR et al., 2001; OGRINC et al., 2005; BARCELLOS & FURTADO, 2006; LIU et al., 2006; SIQUEIRA et al., 2006; HU et al., 2009; REZENDE et al., 2010; BAO et al., 2013).

1.3.4 Marcadores moleculares

Marcadores moleculares são compostos químicos que fornecem informações sobre fontes e processos ocorridos na diagênese da matéria orgânica. Encontrá-los no ambiente indica necessariamente a presença de uma fonte ou processo específico (EGANHOUSE, 1997). De acordo com sua origem, eles podem ser classificados em marcadores naturais ou antrópicos. Os marcadores naturais, como o próprio nome sugere, são produzidos por organismos ou processos geoquímicos na natureza. Já os marcadores antrópicos são compostos produzidos por atividades humanas e introduzidos intencionalmente ou não intencionalmente na atmosfera, solo, ambiente aquático e sedimento (BIANCHI & CANUEL, 2011). A aplicação de biomarcadores - como também são conhecidos os marcadores moleculares em geoquímica - nos estudos ambientais deve-se ao fato da estrutura molecular do composto se manter relativamente estável frente a processos diagenéticos.

Os hidrocarbonetos (HCs) são marcadores moleculares importantes e amplamente utilizados. Eles são usados principalmente como biomarcadores na zona costeira, onde a matéria orgânica é complexa e recebe diversas contribuições (BIANCHI & CANUEL, 2011). Os HCs podem ser introduzidos no ambiente a partir de várias fontes, tanto naturais quanto antrópicas. As fontes naturais destes compostos derivam principalmente de fontes biológicas terrestres e marinhas, tais como plantas vasculares, animais, bactérias, macroalgas e microalgas, sendo facilmente adsorvidos a partículas e ao sedimento (MEDEIROS et al., 2005). As fontes antrópicas que contribuem significativamente para a entrada de hidrocarbonetos no ambiente são provenientes da combustão de vegetais superiores, gases de escapamentos de automóveis, combustão de produtos industriais, esgotos domésticos e industriais, entre outros (VOLKMAN et al., 1992; MEDEIROS et al., 2005). Apesar da introdução natural de HCs no ambiente, a entrada de HCs de origem antrópica em áreas costeiras próximas a grandes centros urbanos, podem ser consideradas significativas.

Os hidrocarbonetos presentes no sedimento têm sido agrupados de acordo com suas fontes nas seguintes categorias: (1) aporte de petróleo; (2) produtos da combustão incompleta de combustíveis; (3) incêndios florestais e queimadas na agricultura; (4) biossíntese por organismos marinhos ou terrestres; (5) diagênese recente da matéria orgânica (READMAN et al., 2002). Sedimentos (especialmente aqueles anóxicos) atuam como repositórios de hidrocarbonetos, onde estes compostos podem permanecer por anos (READMAN et al., 2002). Vários estudos têm utilizado HCs como marcadores geoquímicos da contaminação por óleo, por queima de combustíveis fósseis e também para avaliar a origem da MOS (ex.: VOLKMAN

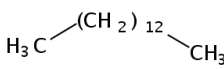
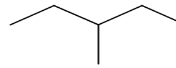
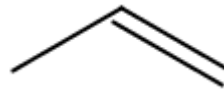
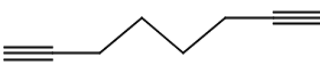
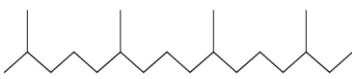
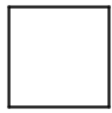
et al., 1992; ZANARDI et al., 1999; NISHIGIMA et al., 2001; MEDEIROS & BÍCEGO, 2004; MEDEIROS et al., 2005; BÍCEGO et al., 2006; LIMA et al., 2012; SILVA et al., 2013; LEMOS et al., 2014).

1.3.4.1 Hidrocarbonetos alifáticos

Hidrocarbonetos alifáticos (HAs) apresentam em sua estrutura ligações simples (alifáticos saturados), duplas ou triplas (alifáticos insaturados) entre átomos de carbono. Além disso, HAs não apresentam anel benzênico em sua estrutura molecular. Estes compostos podem ser classificados como n-alcanos, alcanos ramificados, isoprenóides, alcenos, alcinos e compostos cíclicos (ver Quadro 1).

Os HAs são compostos comumente encontrados na natureza resultantes de processos naturais ou antrópicos. Eles estão entre os componentes mais abundantes da matéria orgânica depositada no sedimento devido a sua facilidade de adsorção a material particulado (LIMA et al., 2012). Entre os hidrocarbonetos biogênicos, os alcanos constituem um grupo predominante. Suas fontes naturais para o ambiente aquático incluem fontes autóctones, como algas e bactérias, e alóctones, como plantas terrestres (BÍCEGO et al., 2008; NISHIGIMA et al., 2001). Os n-alcanos mais comumente encontrados no ambiente possuem desde cadeias mais curtas, com 12 a 20 átomos de carbono (C_{12} – C_{20}), até cadeias mais longas, com 21 a 35 átomos de carbono (C_{21} – C_{35}) (LEMOS, 2013). Além dos n-alcanos, os isoprenóides, especialmente o pristano e fitano, também podem ter origem natural, sendo este último encontrado em menores proporções em material sintetizado por organismos vivos (VOLKMAN et al., 1992; LEMOS, 2013).

Quadro 1 - Hidrocarbonetos alifáticos e exemplos de suas estruturas moleculares.

Classificação	Nome IUPAC/estrutura
n-Alcano	 Tetradecano
Alcano ramificado	 3-Metilpentano
Alceno	 Propeno
Alcino	 1,7-octadino
Isoprenóide	 Fitano
Cíclico	 Ciclobutano

Fonte das estruturas químicas: SciFinder¹.

Devido aos HAs apresentarem origem tanto biogênica quanto antrópica, ferramentas baseadas na razão entre as concentrações de alguns HAs foram desenvolvidas com a finalidade de diferenciar essas fontes. Dentre as ferramentas comumente empregadas pode-se citar o índice preferencial de carbono (IPC) e a razão pristano/fitano para inferir a origem dos HAs e as razões pristano/n-C₁₇ e fitano/n-C₁₈ para inferir o grau de degradação da MO (BÍCEGO et al., 2008). Além disso, a presença da mistura complexa não resolvida (MCNR) - um artefato analítico - sugere contaminação por resíduos de petróleo (BÍCEGO et al., 2006; LEMOS, 2013; NISHIGIMA et al., 2001).

¹ <http://www.cas.org/products/scifinder>

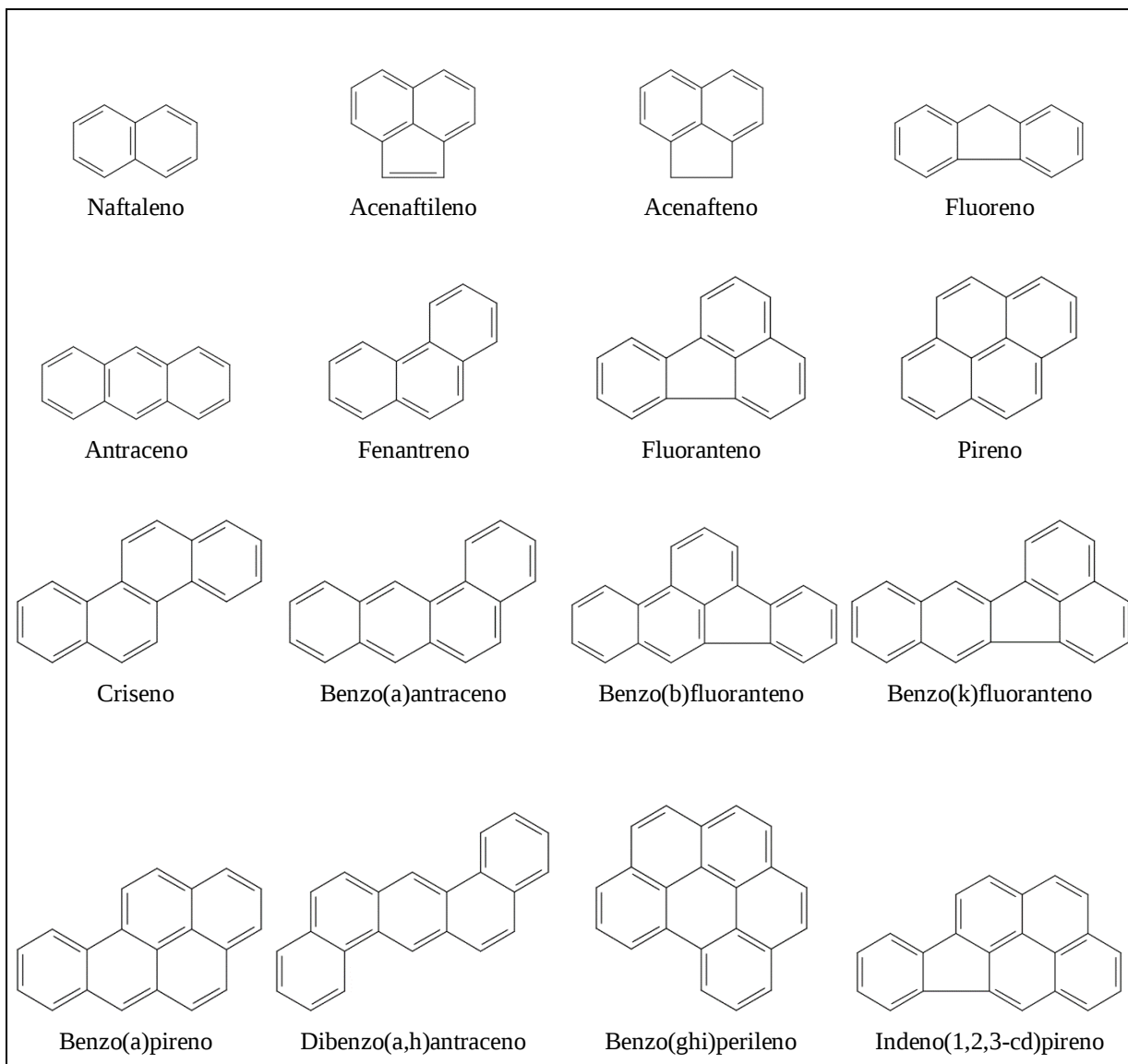
1.3.4.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) estão presentes no petróleo e em seus derivados. Recebem essa nomenclatura devido a presença de anéis aromáticos formados por três ligações duplas alternadas em uma estrutura cíclica de seis carbonos. Alguns HPAs também são sintetizados de forma natural por organismos vivos. Entretanto, tal contribuição é pequena quando comparada à contribuição antrópica.

De maneira geral, os HPAs são introduzidos no ambiente através de fontes pirolíticas ou petrogênicas. A entrada petrogênica ocorre através de acidentes, embarcações, plataformas de petróleo e também naturalmente através de exsudações a partir do leito marinho (BÍCEGO et al., 2008). As fontes pirolíticas são originadas a partir de processos de combustão. O número de anéis aromáticos na estrutura dos HPAs pode contribuir com informações importantes para a inferência da origem. HPAs petrogênicos geralmente apresentam em sua estrutura molecular até três anéis aromáticos, enquanto os pirolíticos geralmente possuem mais de três anéis aromáticos e baixo grau de alquilação (BARROSO, 2010). Para se estimar as principais fontes de HPAs no ambiente, alguns índices são comumente aplicados, como, por exemplo, as razões antraceno/antraceno + fenantreno (Ant/Ant+Fen), benzo[a]antraceno/benzo[a]antraceno + criseno (BA/BA+Cri), indeno[1,2,3-cd]pireno/indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[ghi]perileno (IP/IP+BP) e fluoranteno/fluoranteno + pireno (Flu/Flu+Pir) (YUNKER et al., 2002; MEDEIROS & BÍCEGO, 2004; BÍCEGO et al., 2006).

Os HPAs são relativamente resistentes a degradação microbiológica e se adsorvem fortemente nas partículas de sedimento, tornando-se assim bastante estáveis no ambiente (BÍCEGO et al., 2008; READMAN et al., 2002). Deste modo, torna-se importante estudá-los visto que também apresentam propriedades tóxicas (KENNISH, 1997; MARTINS *et. al.* 2004). Dentre os HPAs estudados mais frequentemente estão os 16 compostos considerados prioritários pela United States Environmental Protection Agency (USEPA) devido à toxicidade que apresentam (ver Quadro 2).

Quadro 2 - Estrutura dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) considerados prioritários pela United States Environmental Protection Agency (USEPA).



Fonte das estruturas químicas: SciFinder.

1.4 Importância ambiental do estudo

O estuário do Capibaribe, objeto deste estudo, encontra-se em uma zona extremamente impactada devido à interferência antrópica (Apêndice A). A entrada de matéria orgânica no estuário é consideravelmente alta devido à falta de saneamento em residências localizadas nas proximidades deste ambiente, onde os dejetos são jogados sem nenhum tratamento no rio. A poluição existente nesse estuário também ocorre devido ao aporte de efluentes provenientes de esgotos industriais e das atividades portuárias e náuticas. Esses efluentes em geral não recebem

tratamento antes de serem lançados direta ou indiretamente no Rio Capibaribe (NÓBREGA, 2011). O processo de eutrofização pelo qual passa o estuário do Capibaribe caracteriza-o como um sistema hipereutrófico (concentração de clorofila-a superior a 20 mg m^{-3}) como tem sido reportado em diversos estudos realizados nas duas últimas décadas (ex.: KOENING et al., 1995; FEITOSA et al., 1999; NASCIMENTO et al., 2003; ANJOS, 2007; SANTOS et al., 2009; FLORES MONTES et al., 2011; NÓBREGA, 2011; PAULO et al., 2011; OLIVEIRA, 2014).

Por ser um importante ecossistema para a população da cidade do Recife, estudar esse estuário é essencial para ter conhecimento dos principais impactos causados pela ação antrópica, a velocidade com que esses impactos acontecem e como afetam direta e indiretamente o ambiente e a população. Desta forma, sabendo como se dá a contaminação e sua origem no estuário, pode-se promover medidas mitigatórias para minimizar o impacto.

A preocupação com a qualidade ambiental vem crescendo nos últimos anos, devido a necessidade de conciliar desenvolvimento com sustentabilidade. Órgãos públicos como a Secretaria de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente (SECTMA) de Pernambuco, a Secretaria de Meio Ambiente e Sustentabilidade (SEMAS) de Pernambuco e o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) publicam relatórios baseados em estudos de áreas sob ação antrópica, indicando o nível de degradação e impacto causado nas mesmas. A partir desses documentos podem ser empreendidas ações capazes de prevenir e solucionar problemas ambientais. Os resultados obtidos no presente estudo contribuirão com informações importantes e complementares sobre a contaminação existente no estuário do Rio Capibaribe, de forma a auxiliar em futuras tomadas de decisão.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho é investigar a origem e distribuição da matéria orgânica no sedimento coletado no estuário do Rio Capibaribe situado em Recife - PE.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar a composição elementar e isotópica da matéria orgânica sedimentar;
- Determinar a concentração de marcadores moleculares (HAs e HPAs) no sedimento;
- Caracterizar a distribuição de matéria orgânica sedimentar no estuário e identificar suas principais fontes.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Área de estudo

O Estado de Pernambuco possui uma superfície territorial de aproximadamente 98.038 km² (SECTMA, 2010). A zona costeira de Pernambuco estende-se do município de Goiana, ao norte, no limite com o Estado da Paraíba, até o município de São José da Coroa Grande, ao sul, na divisa com o Estado de Alagoas. Ela corresponde a uma faixa de 187 km de extensão e abrange vinte e um municípios, constituindo-se no mais importante aglomerado populacional do Estado (GOVPE, 2001). Predominam cotas baixas representadas principalmente por praias arenosas de largura variável, estuários com extensos manguezais, pontais rochosos e restingas (SACRAMENTO et al., 2007).

Reconhecida como área crítica, a zona costeira é um dos mais complexos e sensíveis ambientes. No caso de Pernambuco, ela tem suportado um grande crescimento populacional, sendo a área que apresenta a maior densidade demográfica e concentra 56% da população urbana do Estado (SECTMA, 2010). É também nessa área que se dá a concentração de atividades econômicas, industriais, de recreação e turismo. Consequentemente, os problemas decorrentes dessas atividades também concentram-se na zona costeira (SECTMA, 2010). A Região Metropolitana do Recife (RMR) possui uma alta densidade populacional (882 hab/km²) (SEMAS, 2011). Alguns trechos da zona costeira de Pernambuco encontram-se abaixo do nível do mar devido às baixas cotas de altitude, ocasionando a entrada de águas do Atlântico no relevo costeiro da RMR, criando ambientes flúvio-marinhos que favoreceram o surgimento de estuários como o sistema estuarino do Rio Capibaribe (CPRH, 2008).

A área de estudo possui clima do tipo As', denominado tropical quente e úmido segundo a classificação de Köppen. Ao longo do ano há uma estação chuvosa que tipicamente estende-se de março a agosto e uma estação seca (ou de estiagem) que se prolonga de setembro a fevereiro (OLIVEIRA et al., 2014). No sistema hídrico de Pernambuco, o Rio Capibaribe é um dos mais importantes do Estado. A bacia de drenagem do Capibaribe está localizada entre as latitudes de 7° 54' S e 8° 19' S e as longitudes de 34° 54' W e 36° 42' W, cobrindo uma área superficial de 7716 km² (FERNANDES et al., 1999).

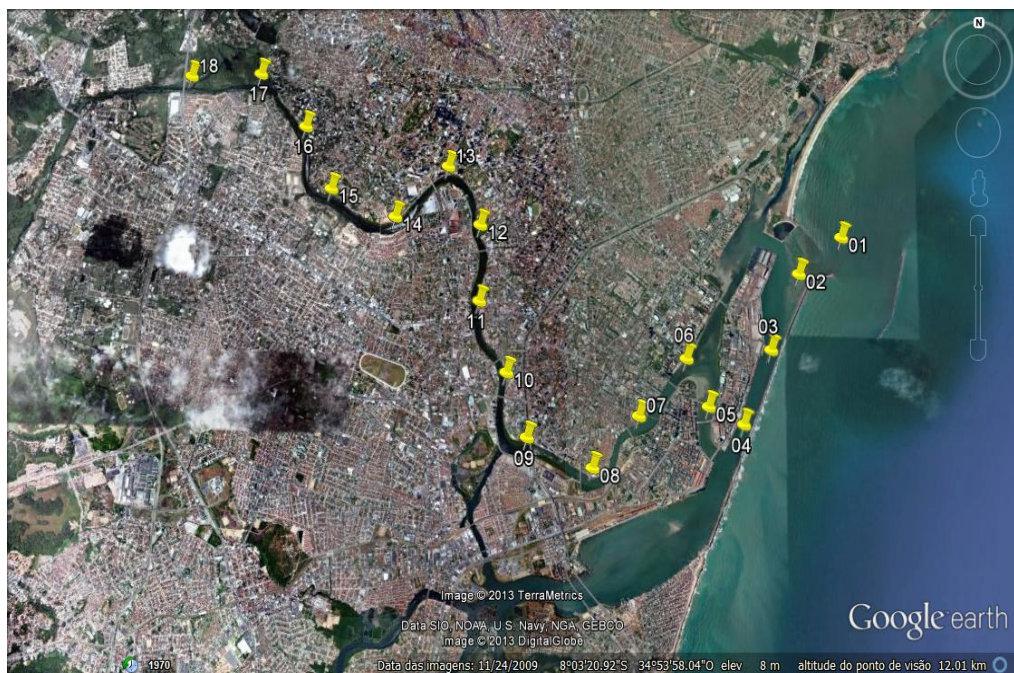
O Rio Capibaribe nasce a aproximadamente 195 km da cidade do Recife, na Serra dos Campos, no município de Jataúba, agreste do Estado. O rio banha 41 municípios do agreste, zona da mata e litoral, possuindo uma extensão total de 270 km da nascente até a sua foz, no Oceano Atlântico (OLIVEIRA, 2007). A vazão do rio é baixa, cerca de 20 m³ s⁻¹, mas pode chegar a 3.600 m³ s⁻¹ no período chuvoso (FERNANDES et al., 1999). A turbidez é alta nas

águas rasas do estuário e pode alcançar frequentemente condições anóxicas na coluna de água (FERNANDES et al., 1999).

3.2 Amostragem

As amostras de sedimento superficial (0-10 cm) foram coletadas no dia 26 de junho de 2013 ao longo de 18 estações (ver Figura 1) no canal principal do estuário do Capibaribe. A distância entre as estações é de 1 km. A primeira estação está localizada na saída da barra do Porto do Recife e a última está localizada perto da ponte da BR-101. Os sedimentos foram coletados com auxílio de um amostrador de fundo tipo van Veen e armazenados em recipientes de alumínio previamente calcinados. Em laboratório, as amostras foram liofilizadas, homogêneas e armazenadas em freezer (-20 °C). Para facilitar a discussão dos resultados, no presente estudo o estuário foi dividido em baixo (#1 a #5), médio (#6 a #16) e alto (#17 e #18) de acordo com uma análise prévia da autora sobre a área. As estações 6 a 13 (médio estuário) deste trabalho possuem localização próxima às estações estudadas por Fernandes et al. (1999) e serviram como comparativo entre as situações atual e pretérita do estuário.

Figura 1- Localização das 18 estações de amostragem de sedimento ao longo do canal principal do estuário do Rio Capibaribe, em 26/06/2013.



Fonte: Adaptado do Google Earth.

3.3 Granulometria

A análise granulométrica foi realizada conforme metodologia descrita por Suguio (1973). Alíquotas de 30 g de sedimento liofilizado foram pesadas em balança semi-analítica. Posteriormente, as amostras foram mantidas em béqueres com solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 10%, v/v) durante 48 horas para remoção da matéria orgânica. A mistura da solução de H_2O_2 com sedimento foi agitada periodicamente ao longo das 48 horas. Em seguida, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo (porosidade nominal: 4-12 μm), lavadas três vezes com água destilada e levadas à estufa (60 °C) para secagem durante 24 horas. Posteriormente, essas amostras passaram por peneiramento úmido com o objetivo de separar a fração grossa da fração lamosa. A fração grossa (grânulo e areia) foi colocada para secar na estufa (60 °C) por 24 h e a fração lamosa (silte e argila) foi transferida para uma proveta onde o volume foi aferido a 1 L com água destilada. Após secagem, a fração grossa foi inserida no agitador de peneiras para separação em grânulo, areia muito grossa, areia grossa, areia média, areia fina e areia muito fina. Na fração lamosa foi empregada a técnica de pipetagem. Para quantificar as frações silte e argila existentes na amostra através da retirada de alíquotas. Tal procedimento é baseado na velocidade de sedimentação de cada fração de finos (silte grosso, silte médio, silte fino, silte muito fino, argila grossa, argila média e argila fina). As frações resultantes da pipetagem foram colocadas para secar a 60 °C na estufa. Após a secagem completa de cada fração, elas foram pesadas em balança analítica. Os valores das massas foram tratados no programa de análise granulométrica Sysgran 3.0 (CAMARGO, 2006) para a obtenção dos percentuais de cada fração granulométrica.

3.4 Análises elementar e isotópica

Alíquotas de 0,5 g de sedimento seco de cada estação de coleta (ver Figura 1) foram pesadas em tubos de centrífuga com capacidade para 10 mL. Para descarbonatar as amostras, adicionou-se 10 mL de HCl (1,0 M) nos tubos com sedimento, agitando periodicamente durante 24 horas. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm por 5 minutos e o sobrenadante foi retirado. O procedimento de descarbonatação foi repetido mais duas vezes. Em seguida, as amostras foram lavadas com 10 mL de água destilada, centrifugadas e o sobrenadante retirado. As amostras de sedimento úmido foram levadas à estufa (60 °C) por 24 horas para secagem. Em seguida, elas foram pesadas em balança analítica para determinar o teor de carbonatos existente na amostra. Por fim, elas foram maceradas e homogeneizadas antes

de realizar as análises elementar e isotópica. Cerca de 5 a 13 mg do sedimento descarbonatado foi pesado dentro de uma cápsula de estanho em balança microanalítica. A cápsula foi fechada e depois acondicionada no autoamostrador para ser analisada no analisador elementar acoplado a espectrômetro de massas de razão isotópica (EA-IRMS).

3.4.1 Condições do EA-IRMS

O equipamento utilizado para realizar as análises foi um analisador elementar (EA) da marca EuroVector, modelo EA3000 Single, acoplado a um espectrômetro de massas de razão isotópica (IRMS) da marca Thermo Scientific, modelo DELTA V Advantage. No analisador elementar foi utilizado um reator CHN empacotado (composição do reator do topo para a base: 55 mm de óxido de cromo; 70 mm de cobre reduzido; e 20 mm de óxido de cobalto banhado a prata). O gás de arraste utilizado foi He, com um fluxo de aproximadamente 93 mL min⁻¹. O volume injetado de O₂ no EA para proporcionar a combustão da amostra foi 15 mL. A temperatura do reator foi ajustada para 980 °C, enquanto a coluna cromatográfica permaneceu em um forno isotérmico a 70 °C. O tempo de análise de uma amostra foi 240 segundos. Cilindros de N₂ e CO₂ calibrados em relação ao padrão internacional ($\delta^{15}\text{N}$ de -0,28‰ e $\delta^{13}\text{C}$ de -29,82‰, respectivamente) foram utilizados como referência durante as corridas de cada amostra. O grau de pureza dos gases He, CO₂ e N₂ foi 5.0 (99,999%), enquanto a pureza do O₂ foi 6.0 (99,9999%).

Softwares específicos foram utilizados para integrar os cromatogramas e calcular o percentual de C e N e as respectivas razões isotópicas de cada amostra. A área dos picos no cromatograma foi utilizada na quantificação dos analitos. O controle de qualidade das análises foi feito através da utilização de brancos (branco de instrumento e branco da cápsula), e de material de referência certificado (sedimento, IVA 3802151) adquirido junto ao IVA Analysentechnik da Alemanha. Este sedimento possui as seguintes especificações: 0,62% de N, $\delta^{15}\text{N}$ de 4,5‰, 9,15% de C e $\delta^{13}\text{C}$ de -26‰. As amostras do controle de qualidade foram analisadas dentro de cada lote analítico a fim de monitorar a precisão e exatidão das análises químicas.

3.5 Determinação de marcadores moleculares

3.5.1 Preparo das soluções padrão de hidrocarbonetos

As soluções necessárias para as análises cromatográficas foram preparadas a partir das soluções padrão de hidrocarbonetos adquiridas dos seguintes fornecedores: Absolute Standard (EUA), AccuStandard (EUA) e Cerilliant (EUA). Foram preparados três tipos de solução para cada grupo de hidrocarbonetos. Para os HAs foram preparadas soluções de padrão interno (hexadeceno e eicoseno), padrão interno cromatográfico (tetradeceno) e fortificado (n-C₈ a n-C₄₀, pristano e fitano). Para os HPAs foram preparadas soluções de padrão interno (naftaleno-D₈, acenafteno-D₁₀, fenantreno-D₁₀ e criseno-D₁₂), padrão interno cromatográfico (fluoreno-D₁₀, benzo(a)antraceno-D₁₂ e benzo(a)pireno-D₁₂) e fortificado (16 HPAs prioritários da USEPA e 2-metilnaftaleno). O solvente utilizado para o preparo das soluções foi n-hexano.

3.5.2 Preparo das soluções para a curva analítica de HAs e HPAs

A curva analítica foi feita com seis pontos, cada um deles contendo concentrações diferentes dos HAs e HPAs de interesse. As soluções da curva analítica dos HAs foram preparadas com as seguintes concentrações dos analitos de interesse: 0,1 µg mL⁻¹, 1 µg mL⁻¹, 10 µg mL⁻¹, 50 µg mL⁻¹, 100 µg mL⁻¹ e 200 µg mL⁻¹. Em todas as soluções da curva analítica, os padrões internos tetradeceno, hexadeceno e eicoseno tiveram concentrações de 70 µg mL⁻¹, 80 µg mL⁻¹ e 70 µg mL⁻¹, respectivamente. Já as soluções da curva analítica dos HPAs foram preparadas com as seguintes concentrações dos analitos de interesse: 1 ng mL⁻¹, 5 ng mL⁻¹, 50 ng mL⁻¹, 100 ng mL⁻¹, 500 ng mL⁻¹ e 800 ng mL⁻¹. A concentração dos padrões internos foi fixada em 100 ng mL⁻¹ em todas as soluções dessa curva analítica.

3.5.3 Determinação dos marcadores moleculares

Para a determinação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, cerca de 0,5 a 7,5 g de sedimento foi pesado em balança analítica e padrões internos foram adicionados ao mesmo. A extração foi realizada em conjunto Soxhlet durante 8 h com 70 mL de uma mistura de n-hexano e diclorometano (1:1, v/v). Nesta etapa, as amostras também foram tratadas com cobre ativado para remoção de enxofre. Em seguida, os extratos foram concentrados em evaporador rotativo a vácuo a aproximadamente 2 mL.

O fracionamento e a purificação dos extratos foram feitos através de cromatografia por adsorção em coluna. A coluna foi preenchida da base para o topo, com 3,2 g de sílica e 1,8 g de alumina (ambas 5% desativadas), sendo o extrato eluído sequencialmente com 10 mL de n-hexano (para recolhimento da fração F1) e 15 mL de n-hexano e diclorometano (7:3, v/v) (para recolhimento da fração F2). Cada fração purificada foi concentrada a aproximadamente 1 mL e padrões internos cromatográficos foram adicionados ($100 \mu\text{g mL}^{-1}$ para HAs e 100 ng mL^{-1} para HPAs) antes da armazenagem em freezer a -20°C . A fração F1, contendo os HAs, foi injetada em cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização em chama (GC-FID). A fração F2, contendo os HPAs, foi injetada em cromatógrafo a um gás acoplado a espectrômetro de massas (GC-MS).

3.5.4 Controle de qualidade

Para avaliar a confiabilidade analítica de cada lote extraído foi executado um conjunto de procedimentos denominado controle de qualidade. Este foi baseado em critérios empregados em programas internacionais de monitoramento ambiental (ver WADE & CANTILLO, 1994). Os controles de qualidade utilizados para averiguar a exatidão e precisão dos lotes foram: branco, duplicata, matriz fortificada, material de referência e controle analítico. Estes, com exceção do controle analítico, foram submetidos a extração e procedimentos de separação de analitos sob as mesmas condições das amostras.

Para preparar o branco foi utilizado de 2,5 a 7,5 g de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4). O branco foi utilizado para rastrear possível contaminação nas vidrarias e reagentes usados no processamento do lote analítico. Em todos os lotes apareceram algum nível de contaminação nos brancos. Para os HPAs a contaminação variou entre não detectado (ND) a 12 ng g^{-1} , com média de 2 ng g^{-1} e desvio padrão (DP) de $2,12 \text{ ng g}^{-1}$, onde o composto que apresentou maior concentração no branco foi o benzo(a)pireno. Para os HAs a contaminação variou entre ND a $0,60 \mu\text{g g}^{-1}$ com média de $0,02 \mu\text{g g}^{-1}$ e DP de 0,05, onde o analito que apresentou maior concentração no branco foi n-C₁₄. As contaminações encontradas no branco foram subtraídas dos valores das concentrações nas amostras.

Para o preparo da duplicata foi escolhida uma amostra na qual inferiu-se haver elevadas concentração dos analitos de interesse. Tal inferência foi feita com base na granulometria e localização da estação de coleta da amostra. A finalidade da duplicata foi verificar a precisão das análises do lote. Para este controle de qualidade ser considerado satisfatório, o coeficiente de variação (CV) entre a amostra original e sua duplicata deve ser inferior ou igual a 20% para

95% dos analitos cuja concentração na amostra seja maior que 10 vezes o limite de quantificação. Para as amostras de HPAs o CV médio foi de 9%, já para as amostras de HAs o CV médio foi de 6,7%.

Para o preparo da matriz fortificada foi escolhida uma amostra na qual inferiu-se haver baixa concentração dos analitos de interesse. Adicionou-se à amostra 100 μL da solução de fortificado antes do procedimento de extração. Assim foi possível calcular a recuperação de cada analito na matriz fortificada. Tal recuperação deve estar dentro da faixa aceitável de 40 a 120% para 80% dos analitos cuja concentração no fortificado seja maior ou igual à concentração na amostra. Para as amostras de HPAs a recuperação média foi de 114%, já para os HAs a recuperação média dos analitos foi de 102%.

O material de referência (MR) certificado é um material semelhante à matriz investigada. Neste estudo foi utilizado sedimento certificado (SRM 1944) adquirido junto ao National Institute of Standards and Technology (NIST) dos Estados Unidos. Esse MR é certificado apenas para HPAs. Ele recebeu basicamente o mesmo tratamento das amostras e demais controles de qualidade, com exceção de adaptações metodológicas pontuais. Segundo o critério de qualidade utilizado para o MR, a recuperação dos analitos deve ser $\pm 35\%$ em torno da incerteza reportada no certificado de análise do mesmo. O MR foi analisado apenas para os HPAs, apresentando recuperação média de 83% em torno da faixa de variação permitida.

O controle analítico consistiu em um *vial* (frasco) no qual foram adicionadas todas as soluções padrão empregadas nos processos de laboratório. Neste *vial* foram colocados os mesmos volumes adicionados às amostras, com o intuito de verificar a integridade das soluções padrão utilizadas.

Depois da conclusão das análises cromatográficas e integração dos cromatogramas, alguns analitos em algumas amostras não puderam ser quantificados com confiança porque foram detectados em concentração abaixo do limite de quantificação ($< \text{LQ}$) do instrumento. Este limite foi estabelecido a partir da razão entre a concentração mais diluída da curva analítica e a massa da amostra extraída. Devido a massa da amostra usada na extração ter variado de acordo com o local de coleta da mesma, o limite de quantificação dos analitos variou entre 0,013 e 0,040 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco) para HAs e entre 0,13 e 2,0 ng g^{-1} (peso seco) para HPAs.

Neste estudo, todos os lotes enquadraram-se dentro dos requisitos de qualidade permitidos pelos critérios empregados em programas internacionais de monitoramento ambiental (ver Wade & Cantillo, 1994).

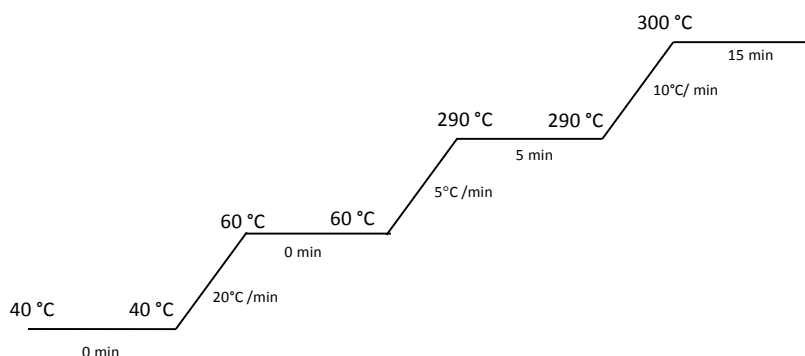
3.5.5 Condições cromatográficas

3.5.5.1 Análise de hidrocarbonetos alifáticos

A análise de HAs foi realizada em GC-FID da marca Agilent Technologies, modelo 7820A. Foi injetado 1,0 μL de extrato em modo de injeção com divisão de fluxo (*split*, 3:1). As dimensões da coluna capilar utilizadas foram: 25 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno (d.i.) e 0,25 μm de espessura do filme. A composição da fase estacionária foi 5% fenilmetilarilenopolisiloxano (DB-5ms).

O He (pureza: 99,999%) foi utilizado como gás de arraste, com fluxo constante de 1,4 mL min^{-1} na coluna. Como gás auxiliar foi utilizado o N_2 (pureza: 99,999%) com fluxo de 25 mL min^{-1} . H_2 (pureza: 99,999%) e ar sintético (pureza: 99,999%) foram usados para gerar a chama do FID. A temperatura do injetor foi ajustada para 300 $^{\circ}\text{C}$ e do detector para 320 $^{\circ}\text{C}$. O programa de temperatura (ver Figura 2) utilizado na separação dos compostos começou em 40 $^{\circ}\text{C}$, aumentou a uma taxa de 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir 60 $^{\circ}\text{C}$, passou a aumentar a 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 290 $^{\circ}\text{C}$, manteve-se nesta temperatura durante 5 minutos, voltou a subir a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir 300 $^{\circ}\text{C}$ e permaneceu estável nesta temperatura por 15 minutos. A corrida completa para a análise de HAs totalizou 68 minutos.

Figura 2 - Esquema do programa de temperatura do forno do cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização em chama (GC-FID) empregado na análise de hidrocarbonetos alifáticos (HAs).

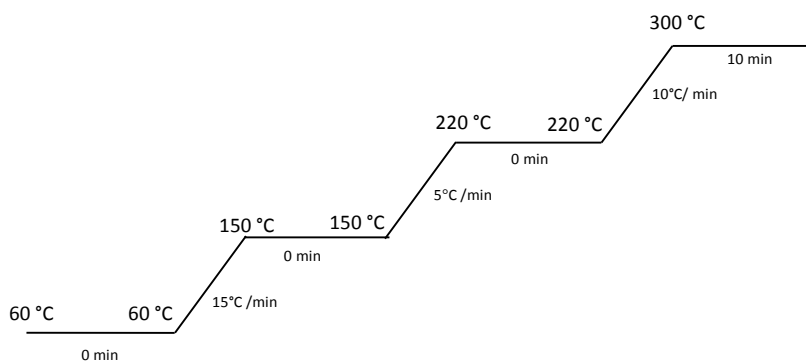


3.5.5.2 Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

A análise dos HPAs foi realizada em GC-MS da marca Agilent Technologies, modelo 7820A/5975C. O instrumento foi operado em modo de monitoramento de íons selecionados (SIM, *selected ion monitoring*). Foi injetado 0,5 μL de extrato em modo de injeção sem divisão de fluxo (*splitless*) (tempo de abertura da purga: 0,5 min). As dimensões da coluna capilar utilizada foram: 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno (d.i.) e 0,25 μm de espessura do filme. A composição da fase estacionária foi 5% fenilmetilarilenopolisiloxano (HP-5ms).

O hélio (pureza: 99,999%) foi utilizado como gás de arraste, com fluxo constante de 1,2 mL min^{-1} na coluna. A temperatura do injetor e da interface foram ambas ajustadas para 300 $^{\circ}\text{C}$, enquanto as temperaturas da fonte de íons e do quadrupolo foram 150 $^{\circ}\text{C}$ e 230 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. O programa de temperatura (ver Figura 3) utilizado na separação dos compostos começou em 60 $^{\circ}\text{C}$, subiu a 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir 150 $^{\circ}\text{C}$, passou a subir a 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 220 $^{\circ}\text{C}$, passou a subir a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir 300 $^{\circ}\text{C}$ e permaneceu estável nesta temperatura por 10 minutos. A corrida completa para a análise de HPAs totalizou 38 minutos. O espectrômetro de massas foi operado com fonte de ionização por elétrons (energia de ionização: 70 eV; corrente de emissão: 300 μA).

Figura 3 - Esquema do programa de temperatura do forno do cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS) empregado na análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).



3.5.6 Identificação dos analitos de interesse

A identificação dos analitos de interesse foi baseada em seus respectivos tempos de retenção obtidos dos padrões analíticos disponíveis comercialmente. A confirmação de cada analito no GC-MS foi feita com base nas proporções entre a razão massa/número atômico (m/z) primário e três outros m/z representativos de seu espectro de massas. A quantificação foi feita com base na razão entre as áreas dos picos dos analitos e padrões internos (PI) e comparados com a curva analítica. A recuperação dos padrões internos deve apresentar uma faixa de variação entre 40% e 120%. Para os HPAs a recuperação média dos PIs foi 45,9%, 78,5%, 91,5% e 87,5% para naftaleno-D8, acenafteno-D10, fenantreno-D10 e criseno-D12, respectivamente. Já para os HAs a recuperação média dos PIs foi de 76% e 75,5% para hexadeceno e eicoseno, respectivamente.

3.6 Análises estatísticas

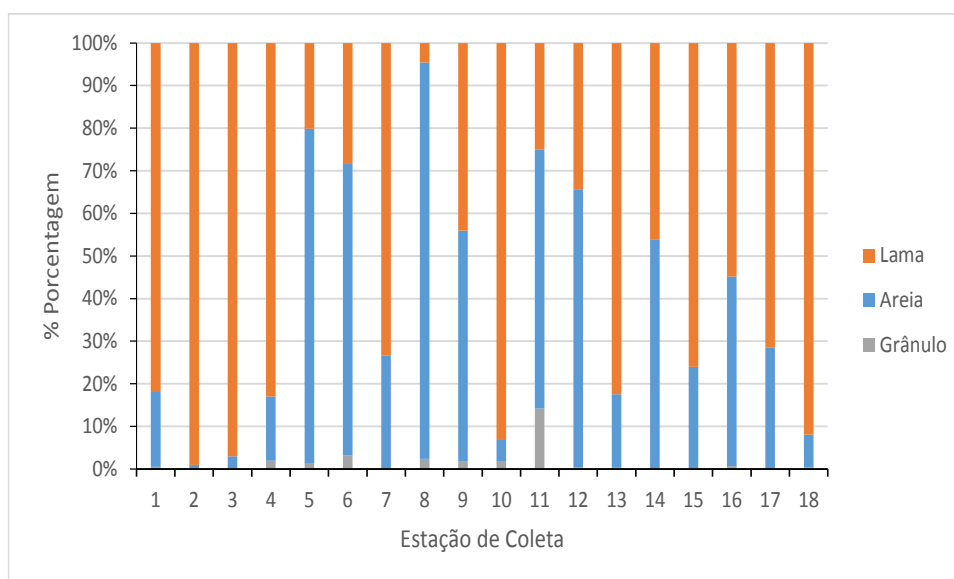
Os resultados obtidos nas análises foram agrupados e organizados em planilhas eletrônicas no programa Microsoft Excel. Para avaliar estatisticamente o conjunto de dados discutido na dissertação foram utilizados testes paramétricos (análise de correlação de Pearson e análise de variância - ANOVA). A normalidade e homocedascidade das variáveis foram testadas através dos testes de Kolmogorov-Smirnov e Bartlett's, respectivamente. O nível de significância para todos os testes foi $\alpha = 0,05$ (para aceitar H_0).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Granulometria

A distribuição granulométrica das amostras de sedimento apresentou-se heterogênea ao longo do estuário do Rio Capibaribe (Figura 4). Houve uma predominância da fração lamosa (silte + argila) em 61,5% das amostras coletadas, predominância da fração arenosa em 36,9% das amostras e predominância de 1,6% da fração grânulo (Figura 4). Os maiores teores de lama foram encontrados nas estações #2, #3, #10 e #18, compondo mais de 90% da distribuição de grãos (ver Apêndice B). Já os maiores teores de areia foram encontrados nas estações #5 e #8, compondo mais de 78% da distribuição de grãos nestas amostras (ver Apêndice B).

Figura 4 - Distribuição das frações lamosa e arenosa nas amostras de sedimento coletadas no estuário do Rio Capibaribe em junho de 2013.



Análises de correlação da fração de finos (silte + argila) com outras variáveis foram realizadas. Segundo o teste de correlação de Pearson, a fração lamosa apresentou correlação significativa com o nitrogênio total ($p = 0,032$; $r = 0,51$; $n = 18$). Por outro lado, segundo o mesmo teste, a fração lamosa não apresentou correlação significativa com as seguintes variáveis: carbono orgânico ($p = 0,074$; $r = 0,43$; $n = 18$), $\sum$ n-alcanos ($p = 0,18$; $r = 0,001$; $n = 18$) e $\sum$ HPAs ($p = 0,29$; $r = -0,27$; $n = 18$). Foi realizada também análise de correlação de Pearson com cada uma das frações de silte (grosso, médio, fino e muito fino) e argila (grossa, média e fina) com os HAs e HPAs, porém não foram observadas correlações significativas ($p \geq 0,11$; $n = 18$) (Tabela 1).

Tabela 1 - Resultados da análise de correlação de Pearson entre frações granulométricas de sedimentos finos e os Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) nas amostras coletadas no estuário do Capibaribe.

Correlação de Pearson		
Variáveis	Valor do p	Valor do r
Sil. Grosso + HAs	0,700	-0,098
Sil. Médio + HAs	0,329	0,244
Sil. Fino + HAs	0,252	0,285
Sil. Muito Fino + HAs	0,111	0,389
Arg. Grossa + HAs	0,110	0,390
Arg. Média + HAs	0,959	0,013
Arg. Fina + HAs	0,297	0,231
Sil. Grosso + HPAs	0,278	-0,270
Sil. Médio + HPAs	0,227	-0,300
Sil. Fino + HPAs	0,503	-0,169
Sil. Muito Fino + HPAs	0,819	-0,058
Arg. Grossa + HPAs	0,413	-0,206
Arg. Média + HPAs	0,884	0,037
Arg. Fina + HPAs	0,381	-0,220

Os resultados de granulometria do presente estudo foram comparados com os dados obtidos por Oliveira (2014) para o mesmo estuário. Oliveira (2014) obteve dados tanto para o período seco (novembro e dezembro de 2012) quanto para o período chuvoso (agosto de 2013) (Figura 5). Tais resultados referem-se a 17 estações de coletas aproximadamente equivalentes às do presente estudo. De uma maneira geral, os resultados encontrados no presente estudo possuem distribuição diferente quando comparados com a distribuição encontrada por Oliveira (2014) nos períodos chuvoso. Essa diferença pode ser explicada devido ao espaço amostral ser o mesmo, porém a coleta de sedimento não foi realizada exatamente no mesmo local, fazendo assim com que a amostra de sedimento coletado venha a ter características granulométricas diferentes. Além disso, a diferença dos meses de coleta (período seco e período chuvoso) influencia na dinâmica dos sedimentos no fundo do estuário.

Figura 5 – Comparação da distribuição granulométrica em amostras de sedimento coletadas no estuário do Rio Capibaribe. Cada gráfico apresenta a granulometria encontrada em uma amostra do presente estudo e uma amostra correspondente ao estudo de Oliveira (2014). Neste, as siglas PS e PC referem-se às coletas realizadas nos períodos seco e chuvoso, respectivamente. As coletas do presente estudo foram feitas em junho de 2013 (período chuvoso).



4.2 Análise elementar

4.2.1 Percentual de carbono orgânico, nitrogênio total e razão C/N

O percentual de carbono orgânico (CO) ao longo do estuário do Rio Capibaribe variou de 1,02% (#5) a 12,50% (#3) (Figuras 6 e 7), com média de 3,32% (desvio padrão (DP) de 2,69%) e mediana de 2,28%. A Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) n° 454/12 estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Segundo esta resolução, valores de CO acima de 10% podem causar danos ao meio em que se encontram, deixando o ambiente com menos oxigênio disponível, potencialmente nocivo (devido a afinidade do CO com compostos químicos tóxicos) e prejudicando os organismos (Figura 7). Apenas uma estação (#3) apresentou valor acima do permitido pela Resolução CONAMA n° 454/12, esta estação está localizada no porto do Recife.

Figura 6 - Distribuição do percentual de carbono orgânico no sedimento do canal principal do estuário do Rio Capibaribe. O mapa de distribuição da variável foi feito a partir da interpolação dos resultados das amostras coletadas em junho de 2013. Os pontos numerados ao longo do estuário representam as estações de coleta de sedimento.

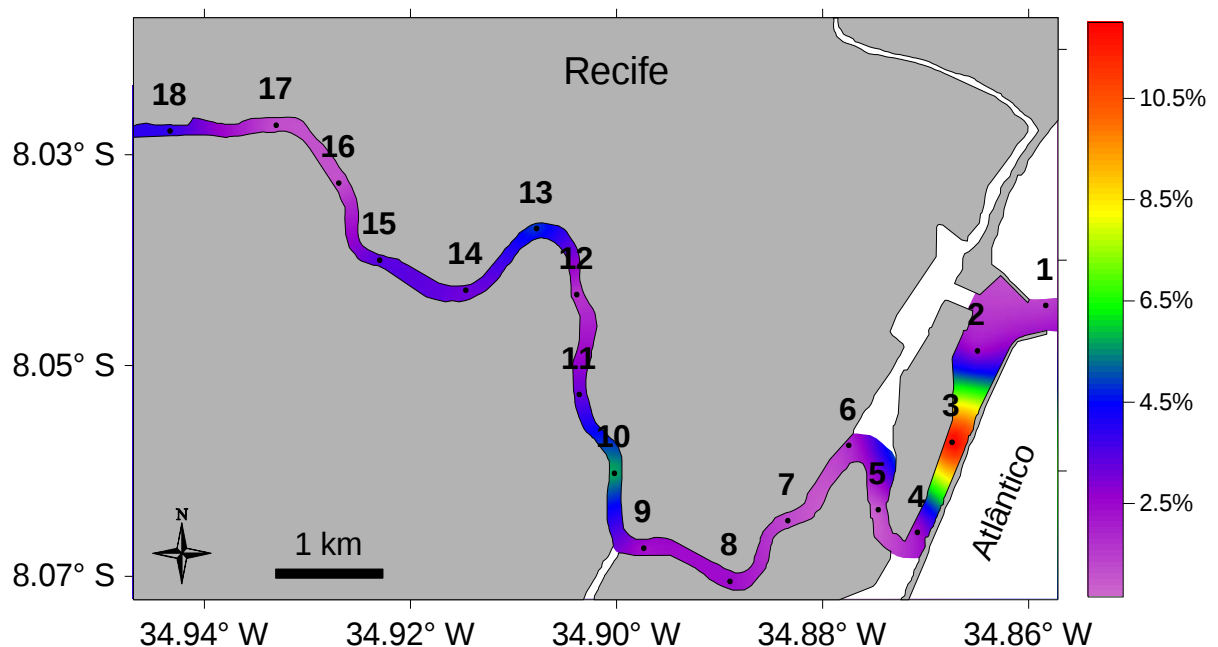
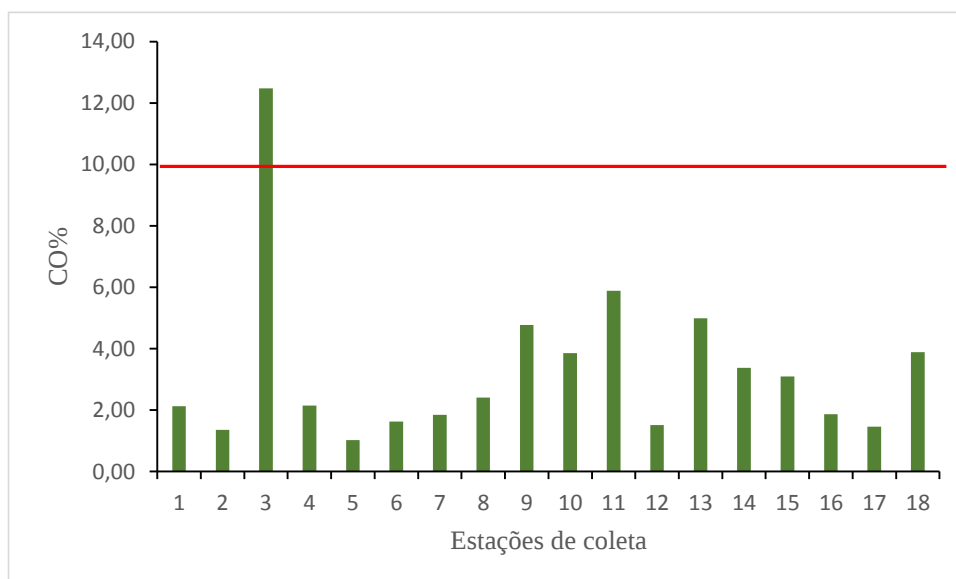


Figura 7 – Distribuição do percentual de carbono orgânico nas 18 amostras de sedimento coletadas no estuário do Rio Capibaribe em junho de 2013. Valores acima da linha vermelha (>10%) indicam possível danos ao meio em que se encontram.



O valor da mediana do carbono orgânico de 2,28% pode ser considerado alto quando comparado com as medianas reportadas em outros ambientes costeiros sob ação antrópica: Estuário do Rio Changjiang, China (0,41%; BOULOU BASSI et al., 2001), Estuário Changjiang, China (0,56%; LÜ & ZHAI, 2006), Sistema Estuarino do Rio Sergipe, Brasil (0,70%; LIMA et al., 2012) e Estuário Godavari, Índia (0,43%; SARMA et al., 2012). O estuário do Capibaribe apresentou mediana similar àquelas reportadas para ambientes impactados, como o Sistema Estuarino de Santos – São Vicente, São Paulo (2,33%; SIQUEIRA et al., 2006), Baía de Bohay, China (2,32%; GAO et al., 2012) e Estuário Wenchang, China (2,65%; BAO et al., 2013).

Os resultados encontrados no presente estudo foram comparados com os obtidos para o mesmo estuário por Fernandes et al. (1999) (equivalente as estações #6 à #15 do atual estudo) e Oliveira (2014) (equivalente a 12 estações do atual estudo). Fernandes et al. (1999) encontrou valores de CO entre 0,60% a 3,90%, no período seco, com média de 2,58% (DP de 1,07%) e mediana de 2,85%. Oliveira (2014) encontrou valores 0,21% e 7,45%, com média de 4,43% (DP de 2,44%) e mediana de 4,76% no período seco. A mesma autora encontrou, no período chuvoso, valores entre 0,26% e 11%, com média de 4,21% (DP de 2,87%) e mediana de 4,20%. Resultados obtidos por Fernandes et al. (1999) e Oliveira (2014) foram comparados estatisticamente com os resultados encontrados no presente estudo para avaliar se houve variação no teor de CO no estuário. De acordo com a ANOVA, não houve alteração

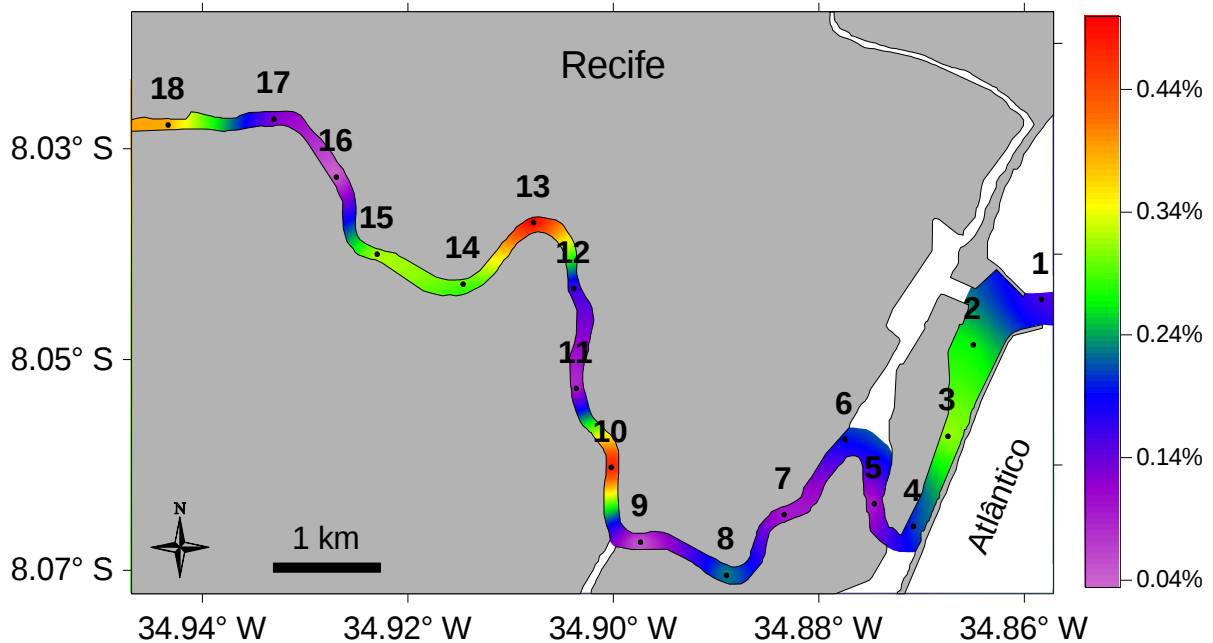
significativa no percentual de CO depositado no sedimento do estuário do Capibaribe nas últimas décadas ($F = 1,52$; $p = 0,22$; $gl = 3$).

A partir dos resultados reportados por Fernandes et al. (1999), Oliveira (2014) e pelo presente estudo é possível inferir a localização da zona de máximo turbidez (ZMT) no estuário do rio Capibaribe. Esta região está localizada no médio estuário nas proximidades da estação #11, conforme pode ser visualizado nos valores elevados reportados pelos autores acima citados (Fernandes et al. (1999): 3,60%; Oliveira (2014): período seco: 6,48%; período chuvoso: 7,32%) e no presente estudo (5,89%).

O percentual de nitrogênio total (NT) ao longo do estuário do Rio Capibaribe variou de 0,05% (#16) a 0,51% (#13) (Figura 8), com média de 0,23% (DP de 0,14%) e mediana de 0,21%. O NT apresentou forte correlação com o CO (Análise de Correlação de Pearson; $p = 0,001$; $r = 0,736$; $n = 18$). Os valores mais altos de NT foram encontrados em estações onde, também, ocorreram altos teores de CO. Isso sugere que a maior parte do NT no sedimento está na fração orgânica. Tal fato provavelmente está associado com o aporte de efluentes domésticos e industriais no estuário.

Valores de NT total elevados (derivados da ação antrópica) sugerem que o ambiente está sujeito ao processo de eutrofização. Esse fenômeno causa o enriquecimento da água devido a entrada de nutrientes, beneficiando o crescimento acelerado de algas e outras formas de vegetais superiores. A eutrofização também provoca desequilíbrio no meio e prejudica a qualidade da água para alguns organismos (OSPAR, 1998). Como já reportado em estudos anteriores, o estuário do Capibaribe é hipereutrófico (FEITOSA et al., 1999; ANJOS, 2007; FLORES MONTES et al., 2011; OLIVEIRA, 2014).

Figura 8 - Distribuição do percentual de nitrogênio total no sedimento do canal principal do estuário do Rio Capibaribe. O mapa de distribuição da variável foi feito a partir da interpolação dos resultados das amostras coletadas em junho de 2013. Os pontos numerados ao longo do estuário representam as estações de coleta de sedimento.



O valor da mediana do NT (0,21%) encontrado neste estudo é maior do que medianas reportadas em áreas costeiras com influência antrópica, tais como o Estuário Changjiang, China (0,04%; LÜ & ZHAI, 2006), o Complexo Estuarino-Lagunar de Mundaú-Manguaba, Alagoas (0,21%; SIQUEIRA et al., 2006) e o Estuário do Rio Passa de Vaca, Bahia (0,12%; ANDRADE, 2011).

Oliveira (2014) encontrou no estuário do Capibaribe valores do NT entre 0,03% e 0,78%, com média de 0,44% (DP de 0,25%) e mediana de 0,46% no período seco e valores entre 0,07% e 0,53%, com média de 0,32% (DP de 0,16%) e mediana de 0,43% no período chuvoso. Tais resultados referem-se a 12 estações de coleta aproximadamente equivalentes às do presente estudo. Os teores de NT encontrados neste estudo e no trabalho de Oliveira (2014) - períodos seco e chuvoso - foram comparados estatisticamente através de ANOVA. O resultado do teste estatístico indicou que houve diferença no percentual de NT no sedimento do estuário ($F = 4,64$; $p = 0,016$; $gl = 2$). De acordo com o teste de Tukey, os teores de NT do atual estudo são significativamente menores quando comparados ao período seco e chuvoso amostrado por Oliveira (2014).

Segundo a Agência Pernambucana de Águas e Clima (APAC)² o mês de junho de 2013 apresentou 498 mm de chuvas, enquanto o mês de agosto do mesmo ano apresentou 224 mm. A intensidade das chuvas e a composição do material particulado lixiviado para dentro do estuário podem influenciar na diferença de valor da média encontrada entre os dois estudos. O método de coleta das amostras foi diferente de um estudo para o outro. Enquanto Oliveira (2014) coletou cerca de 250 mg de sedimento tanto no canal quanto nas margens do estuário (o local era escolhido de acordo com disponibilidade de sedimento), no presente estudo foi coletado os primeiros 10 cm de coluna sedimentar preferencialmente no canal do estuário. Além disso as coletas não foram realizadas exatamente nas mesmas coordenadas geográficas, o que pode influenciar na granulometria da amostra e consequentemente no percentual de nitrogênio total.

A partir do percentual de CO e NT em uma amostra pode-se calcular a massa de carbono e nitrogênio na mesma. Com base nessa informação a razão atômica entre carbono orgânico e nitrogênio total (C/N) é determinada. Esta variável tem sido historicamente usada como um parâmetro para avaliar a influência relativa da matéria orgânica marinha e terrestre em ecossistemas de transição (COSTA, 2007). De acordo com a literatura, valores da razão C/N menores que 8 estão relacionados a MO marinha, valores maiores que 14 estão relacionados a fontes terrestres e valores entre 8 e 14 indicam mistura dessas duas fontes (BARCELLOS & FURTADO, 2006; LIU et al., 2006; RUMOLO et al., 2011; GAO et al., 2012; GIREESHKUMAR et al., 2013).

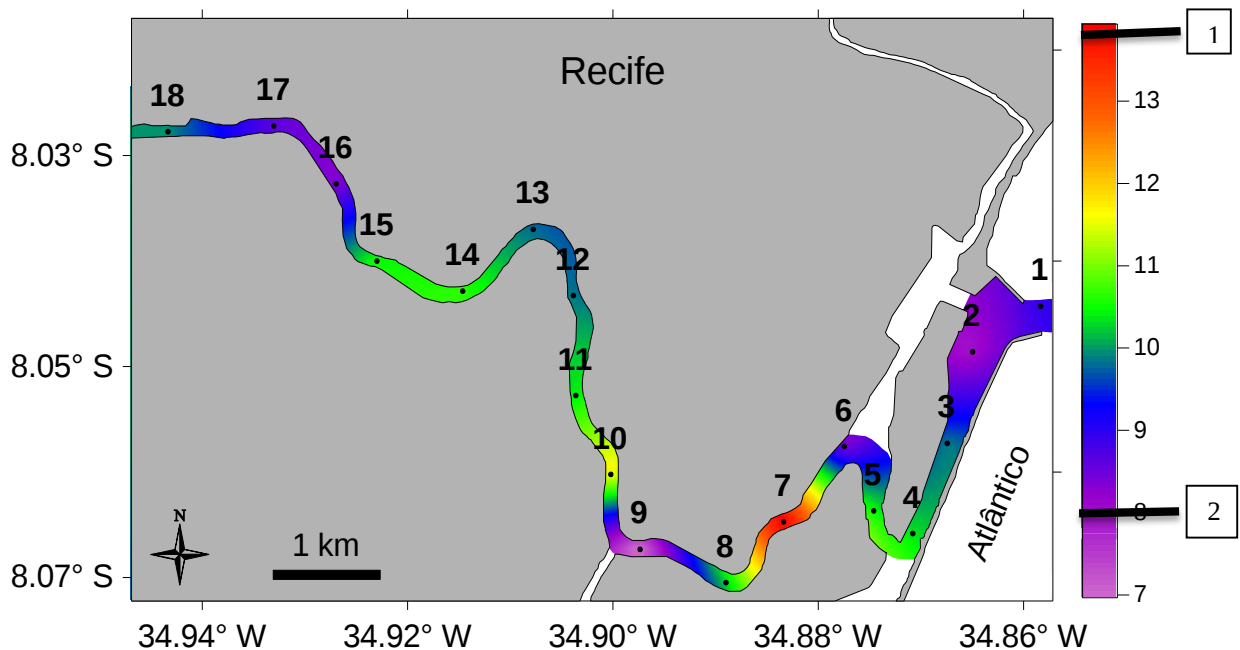
Os resultados da razão C/N encontrados no sedimento do estuário do Rio Capibaribe variaram de 6,79 (#9) a 14,11 (#7) (Figura 9), apresentando média de 9,75 (DP de 1,62) e mediana de 9,83 e. Dos resultados, 77,8% dos valores ficaram entre 8 e 11 (ver Apêndice B), sugerindo que o sedimento estuarino é formado por uma mistura de matéria orgânica de origem marinha e terrestre (BARCELLOS & FURTADO, 2006; LIU et al., 2006; RUMOLO et al., 2011; GAO et al., 2012; GIREESHKUMAR et al., 2013). A amostra que apresentou a razão C/N mais alta (#7) está situada no médio estuário, uma área que apesar de possuir influência de esgotos, possui mata ciliar, o que contribui para a razão indicar valores típicos da contribuição de plantas terrestres. Porém, levando em consideração a contribuição significativa de outras fontes em todo estuário do Capibaribe, esta razão pode ser interpretada como de fontes mistas.

A estação que apresentou menor razão C/N (#9) (Figura 9) também está situada no médio estuário, próximo a cultivos de carcinicultura. A ração utilizada na carcinicultura é

² <http://www.apac.pe.gov.br/>

constituída principalmente por derivados de origem marinha ricos em aminoácidos. Aparentemente, o valor encontrado é condizente com áreas onde há predomínio de fonte marinha, mas é importante ressaltar que essa é uma área que recebe considerável aporte de efluentes tanto industriais quanto domésticos. O $\delta^{13}\text{C}$ (-25,01‰) confirma a contribuição de plantas vasculares e o elevado $\delta^{15}\text{N}$ (15,35‰) indica influência de esgotos nesta estação. Desta forma, este CO sofre a influência direta do nitrogênio trazido pela descarga dos esgotos domésticos e industriais, contribuindo para o decréscimo da razão C/N (MUZUKA & SHUNULA, 2006; ANDRADE, 2011; OLIVEIRA, 2014).

Figura 9 - Distribuição da razão atômica entre carbono orgânico e nitrogênio total no sedimento do canal principal do estuário do Rio Capibaribe. O mapa de distribuição da variável foi feito a partir da interpolação dos resultados das amostras coletadas em junho de 2013. Os pontos numerados ao longo do estuário representam as estações de coleta de sedimento. 1 - Valores acima de 14 são típicos de fontes terrestres. 2 - Valores abaixo de 8 são típicos de fontes marinhas. Valores intermediários (8-14) indicam mistura destas duas fontes.



O valor da mediana da razão C/N encontrada no sedimento do estuário do Rio Capibaribe (9,83) é semelhante aos valores das medianas reportadas em outros ambientes costeiros sujeitos a interferência antrópica, incluindo o Estuário de Santos, São Paulo (11,88; SIQUEIRA et al., 2006), o Complexo Estuarino-Lagunar de Mundaú-Manguaba, Alagoas (10,50; RIBEIRO et al., 2011), o Estuário Godavari, Índia (6,70; SARMA et al., 2012) e o

Estuário Wenchang, China (10,20; BAO et al., 2013). Por outro lado, a mediana da razão C/N do Capibaribe é menor do que aquelas encontradas em ambientes onde, apesar da influência antrópica, predominam fontes terrestres, como o Estuário Changjiang, China (15,24; LÜ; ZHAI, 2006), o Estuário do Rio Nanming, China (14,85; XIAO & LIU, 2010) e o Estuário do Rio Passa de Vaca, Bahia (15,00 – 23,00; ANDRADE, 2011).

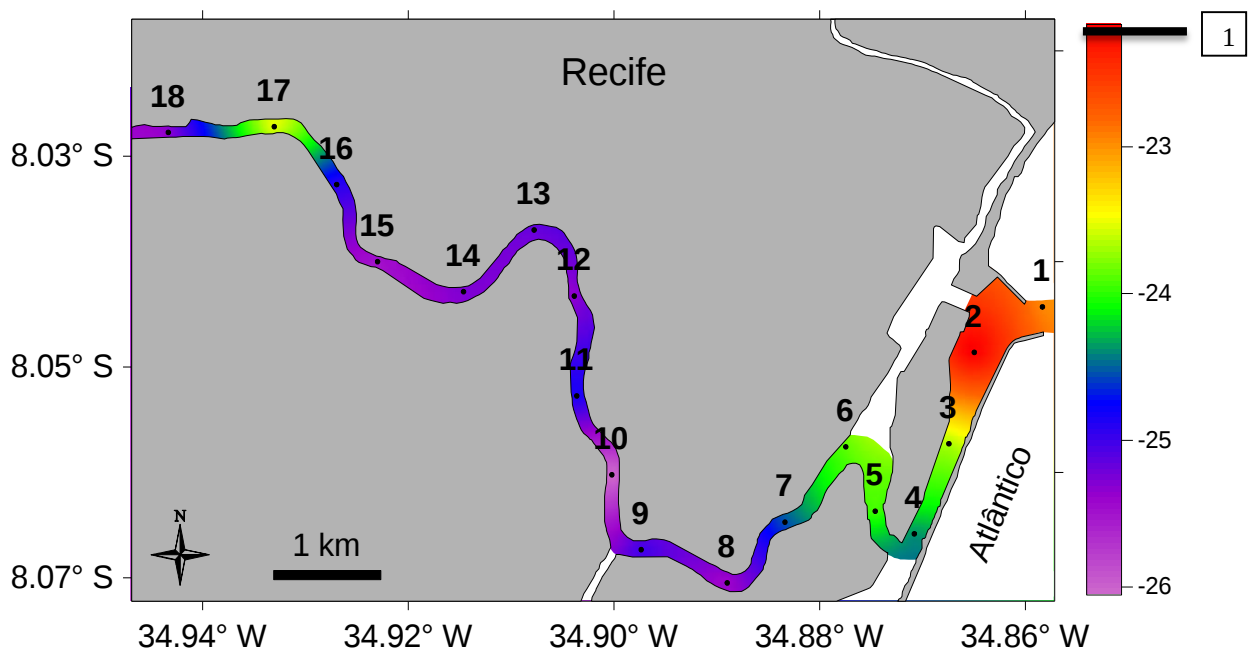
Fernandes et al. (1999) encontraram valores de razão C/N entre 7,70 e 22,10 no sedimento do estuário do Capibaribe, no período seco, com média de 10,10 (DP de 4,29) e mediana de 8,75. No mesmo estuário, Oliveira (2014) encontrou valores para a razão C/N entre 7,77 e 22,4, com média de 12,5 (DP de 3,57) e mediana de 12,23 no período chuvoso. A mesma autora encontrou, no período seco, valores entre 6,43 e 12,49, com média de 9,78 (DP de 1,59) e mediana de 10,13. Um teste estatístico foi realizado para comparar esses três conjuntos de dados com aquele gerado no presente estudo. De acordo com a ANOVA, houve variação na razão C/N entre esses estudos ($F = 3,12$; $p = 0,034$; $gl = 3$). De acordo com o teste de Tukey, a média do período chuvoso de Oliveira (2014) é significativamente maior quando comparada as médias de Fernandes et al. (1999), do período seco de Oliveira (2014) e do atual estudo. Isso indica que no final do período chuvoso, quando foram realizadas as coletas para este período de Oliveira (2014), ocorre um acúmulo maior da MO oriunda do continente decorrente das chuvas, influenciando os valores para a razão C/N.

4.2.2 - Razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$

O carbono orgânico derivado de fontes terrestres apresenta valores de $\delta^{13}\text{C}$ baixos (-33,00‰ a -22,00‰) quando comparados aos reportados para ambientes onde predomina MO de origem marinha (-22,00‰ a -18,00‰) (BIANCHI & CANUEL, 2011, GAO et al., 2012). Os resultados encontrados para a razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ ao longo do estuário do Rio Capibaribe variaram de -26,12‰ (#10) a -22,09‰ (#2) (Figura 10), com média de -24,45‰ (DP de 1,06‰) e com mediana de -24,68‰. Mais da metade dos valores encontrados ficaram na faixa entre -25,00‰ e -24,00‰, correspondendo a valores típicos de fontes de origem continental (-33,00 a -22,00‰; plantas C_3). É importante ressaltar que valores típicos de MO de fontes terrestres já foram reportados para o estuário foco deste estudo por Fernandes et al. (1999). Porém, as estações #1 e #2 estiveram próximas de $\delta^{13}\text{C}$ típico de fontes marinhas (fitoplâncton) (-22 a -18‰) (ver Apêndice B). Tal resultado é condizente com a maior influência de MO marinha próximo à desembocadura do estuário (GAO et al., 2012; GIREESHKUMAR et al., 2013). É

perceptível que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ tendem a diminuir em direção ao baixo estuário (Figura 10). Outros estudos realizados em áreas estuarinas também apresentaram esse mesmo padrão de distribuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (ex.: XIAO & LIU, 2010; SARMA et al., 2012; OLIVEIRA, 2014). Esse padrão ocorre devido à influência da maré no estuário, que leva MO de origem marinha para o interior do estuário durante a maré enchente, ocorrendo mistura de fontes marinhas com terrestres. A estação que apresentou maior valor de $\delta^{13}\text{C}$ (#2) está localizada próxima à desembocadura do estuário, recebendo periodicamente influência marinha. Já a estação que apresentou menor valor de $\delta^{13}\text{C}$ (#10) está situada em uma região onde está a zona de máxima turbidez do estuário, tornando-a propícia ao acúmulo de MO, principalmente de origem terrestre (CABRAL, 2014).

Figura 10 - Distribuição da razão isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (expresso em ‰) no sedimento do canal principal do estuário do Rio Capibaribe. O mapa de distribuição da variável foi feito a partir da interpolação dos resultados das amostras coletadas em junho de 2013. Os pontos numerados ao longo do estuário representam as estações de coleta de sedimento. 1 - Valores acima de -22‰ são típicos de fontes marinhas, enquanto valores abaixo correspondem são típicos de fontes terrestres.



O valor da mediana reportado para o estuário do Capibaribe é similar aos registrados em outros ambientes costeiros de transição, como o Estuário Wenchang, China ($-25,70\text{‰}$; BAO et al., 2013) e o Estuário Colchin, Índia ($-24,10\text{‰}$; GIREESHKUMAR et al., 2013). Por outro lado, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ deste estudo estão acima daqueles encontrados no Estuário do Rio

Passa de Vaca (-27,50‰; ANDRADE, 2011), que recebe grande influência de MO oriunda de manguezal, que possui baixos valores de $\delta^{13}\text{C}$ quando comparado com a MO marinha.

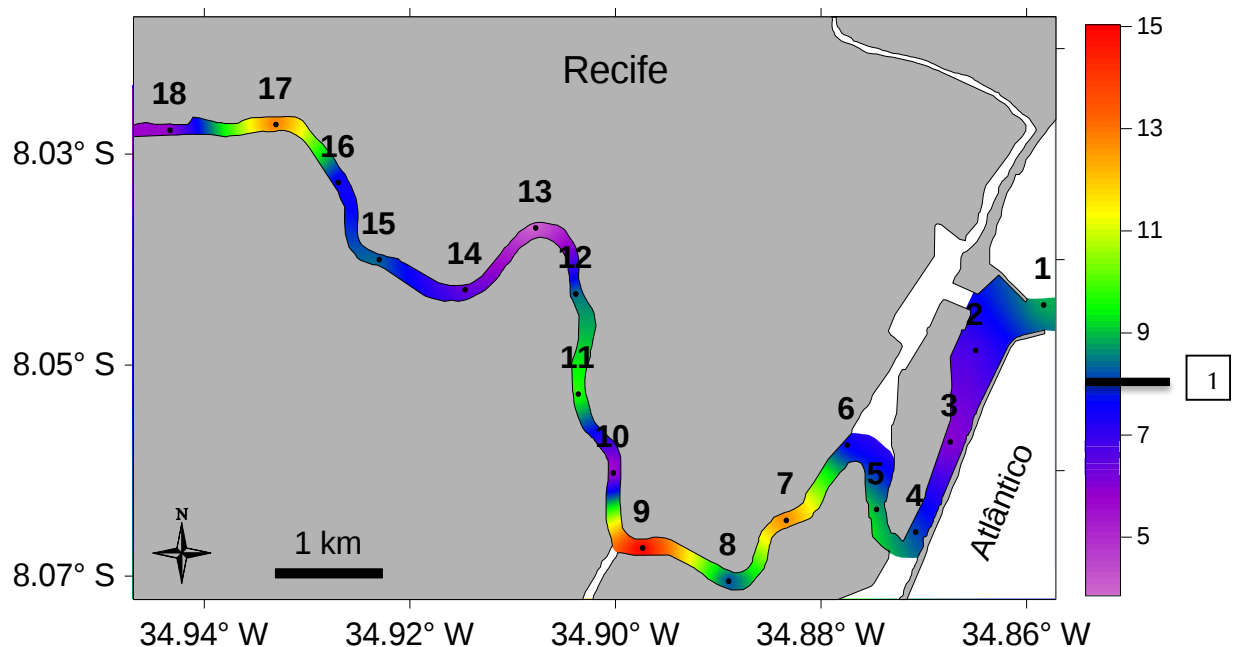
Fernandes et al. (1999) encontraram, no médio estuário do Capibaribe, valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando de -26,50‰ a -22,50‰, com média de -23,55‰ (DP de 1,09‰) e mediana de -23,25‰. Oliveira (2014) encontrou valores de $\delta^{13}\text{C}$ no sedimento do estuário do Capibaribe que variaram de -27,70 a -21,30‰ no período chuvoso, com média de -25,06‰ (DP de 1,75‰), mediana de 25,20‰. No período seco, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ encontrados pela mesma autora variaram entre -25,47 e -21,62‰, com média de -22,35‰ (DP de 6,82‰) e mediana de 24,74‰. Nos resultados obtidos pela autora, houve predominância de carbono orgânico de origem terrestre, apesar das estações #1, #2 e #3 apresentarem valores com maior influência de MO marinha. O teste ANOVA foi realizado para verificar se houve variação significativa no $\delta^{13}\text{C}$ entre os três estudos - Fernandes et al. (1999), Oliveira (2014) e o presente trabalho - realizados no estuário do Capibaribe em períodos distintos. O resultado do teste estatístico indicou que não houve variação na assinatura isotópica do carbono orgânico ($F = 2,58$; $p = 0,06$, $gl = 3$). Isso sugere não houve alteração na composição de fontes de CO para o estuário nos últimos 20 anos.

Os resultados encontrados para razão isotópica $\delta^{15}\text{N}$ ao longo do estuário do Capibaribe variaram de 3,72‰ (#13) a 15,40‰ (#9) (Figura 11), com média de 8,34‰ (DP de 2,97‰) e mediana de 8,01‰. Exatamente 50% dos valores de $\delta^{15}\text{N}$ foram maiores que 8,00‰. Segundo Andrade (2011), isso pode indicar elevadas descargas de efluentes domésticos e industriais, lagoas de aquicultura e os assentamentos urbanos. O nitrogênio derivado da ação humana, através de águas residuais e da pecuária, apresenta valores de $\delta^{15}\text{N}$ entre 8,00 e 22,00‰ (ANDRADE, 2011; MCCLELLAND et al., 1997 *apud* GAO et al., 2012). Altos valores de $\delta^{15}\text{N}$ também têm sido reportados para esgotos tratados (RUMOLO et al., 2011). Deve-se salientar que as coletas do presente estudo foram realizadas no período chuvoso, quando efluentes residuais (oriundos de agricultura, residências, indústrias, etc) são aportados em maiores volumes do que no período seco. A água da chuva lixivia a área urbana, trazendo material antrópico para o estuário do Capibaribe. Noriega (2010) reportou, para a Bacia do Capibaribe, alta entrada de nitrogênio oriundo de atividades antrópicas. O autor estimou que 87% do nitrogênio aportado na bacia do Capibaribe é de origem antrópica, incluindo fluxos anuais de 4.965 ton, 889 ton e 126 ton provenientes de águas residuais, atividades agrícolas (principalmente cana-de-açúcar) e atividades de pecuária, respectivamente.

As três amostras com assinatura isotópica mais alta foram observadas nas estações #7, #9 e #17 com valores de $\delta^{15}\text{N}$ de 12,97‰, 15,35‰ e 13,14‰, respectivamente. A estação #9,

para a qual foi reportado o maior valor, fica próxima a cultivos de camarão. A estação #7 está localizada em uma região do estuário que recebe aporte de um considerável número de galerias pluviais que carregam, além de MO da chuva, esgotos clandestinos interligados (NÓBREGA, 2011). Já a estação #17 está próxima de áreas onde há ocorrência de indústrias alimentícias e voltadas à agricultura e pecuária. Além do mais, a matéria orgânica de origem antrópica derivada de esgotos é isotopicamente mais rica em ^{15}N (COLE et al., 2006).

Figura 11 - Distribuição da razão isotópica $\delta^{15}\text{N}$ (expresso em ‰) no sedimento do canal principal do estuário do Rio Capibaribe. O mapa de distribuição da variável foi feito a partir da interpolação dos resultados das amostras coletadas em junho de 2013. Os pontos numerados ao longo do estuário representam as estações de coleta de sedimento. 1 - Valores acima de 8‰ indicam contribuição antropogênica e abaixo deste valor indicam contribuição natural.

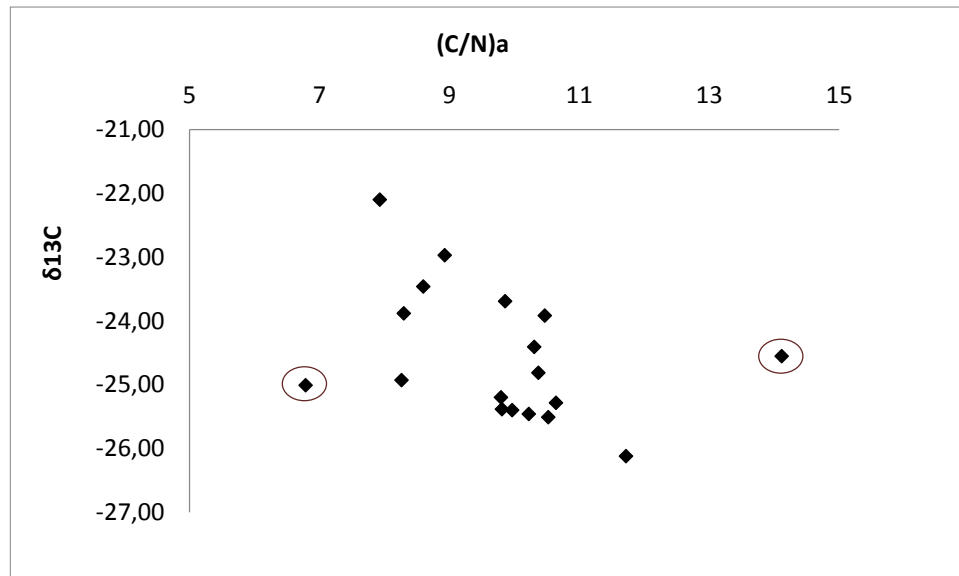


As coletas realizadas por Oliveira (2014) no período seco tiveram média de 2,59‰ (DP de 2,14‰) e mediana de 1,85‰, enquanto no período chuvoso apresentaram média de 3,22‰ (DP de 1,01‰), mediana de 3,18‰. Os valores obtidos por Oliveira (2014) no período chuvoso apresentaram valores diferentes dos encontrados no presente estudo, com exceção das estações #13 e #18. Uma ANOVA foi realizada para verificar se houve variação significativa no $\delta^{15}\text{N}$ do presente estudo e daquele conduzido por Oliveira (2014). O resultado do teste indicou que houve variação na assinatura isotópica do nitrogênio total ($F = 33,3$; $p = 0,0001$; $gl = 2$). De acordo com o teste de Tukey a média do atual estudo é significativamente maior quando comparada às médias de período seco e período chuvoso de Oliveira (2014). Apesar da

influência da pluviometria favorecer um aporte maior de águas residuais oriundas de esgotos e ricas em MO no período chuvoso, deve-se salientar que o ciclo do nitrogênio sofre modificações em uma velocidade relativamente alta no ambiente devido a processos geoquímicos e a degradação por microrganismos (LEHMANN et al., 2004; GAO et al., 2012).

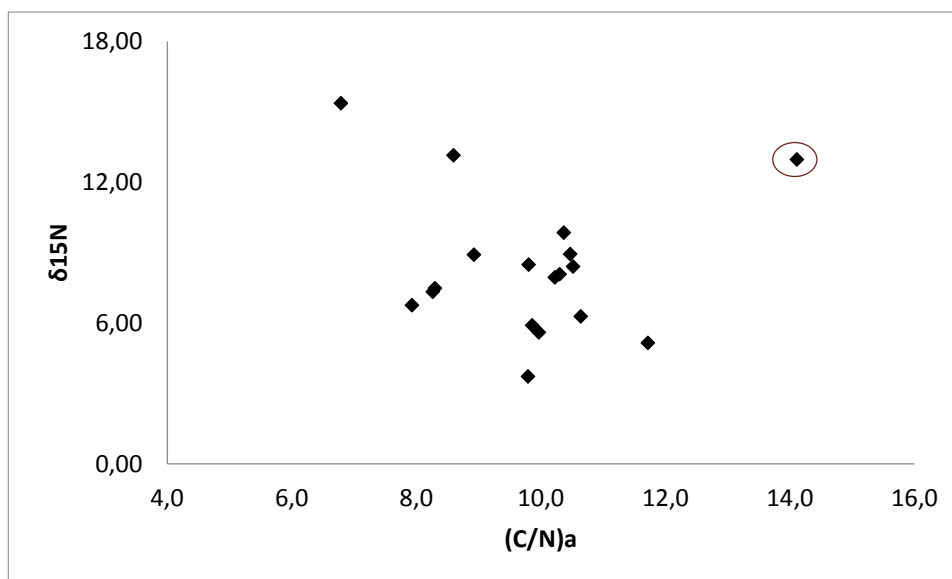
As razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, juntas, atuam como boas ferramentas para inferir a origem da MO. As principais fontes de MO para o sedimento do estuário, segundo os valores individuais de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, são detritos terrestres, contribuição marinha e esgotos. Porém, quando os dados são avaliados em conjunto evidencia-se mistura de fontes no sedimento do Capibaribe. A razão C/N é um bom indicador das fontes de MO e espera-se que exista uma correlação negativa entre a razão C/N e o $\delta^{13}\text{C}$ para ambientes em que predominam a MO de fonte terrestre (plantas C_3) (WU et al., 2002). Entretanto, como pode ser observado na Figura 12, a razão C/N não apresenta correlação significativa com o $\delta^{13}\text{C}$ ($p = 0,229$; $r = 0,298$; $n = 18$), isto pode ser atribuído aos processos de decomposição (ex: autólise, lixiviação e mineralização microbiana) da matéria orgânica e/ou distúrbios antrópicos (GAO et al., 2012). Porém, quando excluídas as estações #7 e #9 da análise de correlação de Pearson entre C/N e $\delta^{13}\text{C}$, as variáveis apresentam correlação negativa significativa ($p = 0,03$; $r = -0,55$; $n = 18$) indicando que algo está acontecendo para que estas estações destoem das demais. Estas estações estão situadas no médio estuário, em regiões onde a influência antrópica, principalmente através de efluentes, é relevante (NÓBREGA, 2011), confirmado pelos seus elevados valores do $\delta^{15}\text{N}$. A estação #9 apresenta baixa razão C/N que ajuda a evidenciar a interferência antrópica nesta estação.

Figura 12 – Relação entre $\delta^{13}\text{C}$ e razão $(\text{C/N})_a$ no sedimento do canal principal do estuário do Rio Capibaribe. Os pontos no gráfico representam as estações de coleta de sedimento. Os pontos destacados são referentes as estações #7 e #9.



Sabe-se que a MO de origem marinha possui valores baixos de razão C/N, porém a presença de efluentes domésticos e industriais aumentam a quantidade de N disponível causando o decréscimo dessa razão. Desta forma, espera-se uma correlação negativa quando o ambiente é impactado pela ação antrópica, já que efluentes de ação antrópica apresentam valores de $\delta^{15}\text{N}$ mais elevados do que ambientes terrestres (GAO et al., 2012). Entretanto, assim como para o $\delta^{13}\text{C}$, conforme apresentado na Figura 13, a razão C/N não apresentou correlação significativa com o $\delta^{15}\text{N}$ ($p = 0,725$; $r = -0,089$; $n = 18$). Semelhante ao $\delta^{13}\text{C}$, o $\delta^{15}\text{N}$ apresenta-se distribuído de forma complexa em sedimentos superficiais, indicando que outros fatores, além da influência antrópica, contribui na distribuição do $\delta^{15}\text{N}$ na MOS, já que o nitrogênio pode sofrer modificações através de processos biogeoquímicos (LIU et al., 2006; GAO et al., 2012). Quando excluída a estação #7 da análise de correlação de Pearson entre C/N e $\delta^{15}\text{N}$, as variáveis apresentam correlação negativa significativa ($p = 0,04$; $r = 0,51$; $n = 18$). Este resultado indica que algo está acontecendo na estação #7 para esta destoar das demais. Como explicado anteriormente esta estação encontra-se em uma área com expressiva influência antrópica (NÓBREGA, 2011)

Figura 13 – Relação entre $\delta^{15}\text{N}$ e razão $(\text{C}/\text{N})_a$ no sedimento do canal principal do estuário do Rio Capibaribe. Os pontos no gráfico representam as estações de coleta de sedimento. O ponto descacado é referente a estação #7.



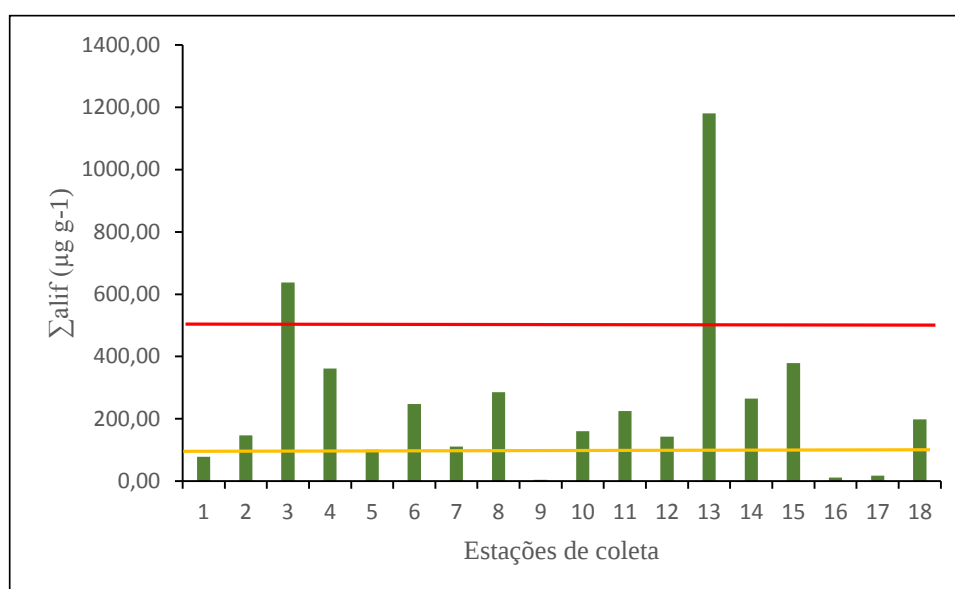
4.3 Marcadores moleculares

4.3.1 Hidrocarbonetos alifáticos

A concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais (Σ_{alif}) nas amostras de sedimento variou entre $4,06 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (#9) e $1.180,78 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (#13) (Tabela 2, Figura 14), apresentando concentração média de $252,78 \mu\text{g g}^{-1}$ (DP de $279,03 \mu\text{g g}^{-1}$) e mediana de $178,89 \mu\text{g g}^{-1}$. Valores de Σ_{alif} acima de $100 \mu\text{g g}^{-1}$ são característicos de ambientes contaminados por petróleo (VOLKMAN et al., 1992). Tais concentrações foram encontradas em 14 das 18 estações ao longo do estuário (Figura 14). Concentrações maiores que $500 \mu\text{g g}^{-1}$ são indicativas de áreas significativamente contaminadas, enquanto concentrações abaixo de $10 \mu\text{g g}^{-1}$ são características de áreas não poluídas (VOLKMAN et al., 1992). As amostras #3 e #13 apresentaram concentrações superiores a $500 \mu\text{g g}^{-1}$ (Tabela 2, Figura 14), enquanto apenas a amostra #9 apresentou valor abaixo de $10 \mu\text{g g}^{-1}$. Tanto a estação #3 quanto a #13 apresentaram altos teores de CO e NT. A estação #3 (Figura 1) está situada em frente ao Porto do Recife, que recebe embarcações de diversos portes e está sujeita a receber descargas de resíduos das mesmas. Já a estação #13 está situada nas imediações de bairros densamente habitados como Torre, Jaqueira e Parnamirim, recebendo efluentes domésticos, na maioria das vezes, sem o

tratamento adequado. Além disso, de acordo com Schettini³, a estação 13 encontra-se em uma área onde geralmente se observa a zona de máxima turbidez do estuário. Tal zona é caracterizada por processos de floculação na coluna de água, favorecendo a deposição de MO no sedimento (CABRAL, 2014). Nas demais estações onde observou-se elevadas concentrações de Σ alif (acima de $100 \mu\text{g g}^{-1}$, Tabela 2) tais níveis provavelmente devem-se ao fato do estuário receber direta e continuamente descargas de efluentes domésticos e industriais (NÓBREGA, 2011).

Figura 14 - Concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais no sedimento das 18 estações de amostragem no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. Valores acima da linha amarela ($100 \mu\text{g g}^{-1}$) indicam contaminação por petróleo ($100 \mu\text{g g}^{-1} \leq \leq 500 \mu\text{g g}^{-1}$), valores acima da linha vermelha correspondem a contaminação significativa por petróleo ($\geq 500 \mu\text{g g}^{-1}$).



Nas quatro estações (#1, #9, #16 e #17) (Figura 1) em que as concentrações de Σ alif ficaram abaixo de $100 \mu\text{g g}^{-1}$, o percentual de CO foi 2,12%, 4,78%, 1,87% e 1,46%, respectivamente (ver Apêndice B). Entre elas, o CO pode ser considerado elevado apenas na #9. A análise de correlação de Pearson demonstrou uma correlação positiva entre as variáveis Σ alif e CO ($r = 0,662$; $p = 0,003$, $n = 18$), indicando que os HAs contribuem de forma significativa para a formação da MO como parte integrante do carbono orgânico.

³ SCHETTINI, C. A. F. Professor Titular no Departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco. Comunicação pessoal em 11/06/2015.

A concentração mediana de Σ alif ($178,89 \mu\text{g g}^{-1}$) encontrada no estuário do Capibaribe foi maior do que as medianas encontradas em outros estuários próximos a centros urbanos, como o estuário do Rio Changjiang, China ($5,08 \mu\text{g g}^{-1}$; BOULOUBASSI et al., 2001), o Sistema Estuarino do Rio Sergipe, Brasil ($170,30 \mu\text{g g}^{-1}$; LIMA et al., 2012) e o Sistema Estuarino Mundaú-Maguaba, Brasil ($40,80 \mu\text{g g}^{-1}$; SILVA et al., 2013). Porém, a mediana de Σ alif encontrada neste estudo está abaixo daquelas reportadas para áreas consideradas sob forte contaminação antrópica, como o Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, Brasil ($180,40 \mu\text{g g}^{-1}$; BÍCEGO et al., 2006), o Mar de Kuching, China, ($411,40 \mu\text{g g}^{-1}$; YUSOFF et al., 2012) e a Baía de Guanabara, Brasil ($347,70 \mu\text{g g}^{-1}$, WAGENER et al. (2012).

As concentrações totais de n-alcenos (Σ n-alc) nas amostras variaram de $1,40 \mu\text{g g}^{-1}$ (#9) a $78,56 \mu\text{g g}^{-1}$ (#10) (Tabela 2, Figura 15), com média de $18,88 \mu\text{g g}^{-1}$ (DP de $19,16 \mu\text{g g}^{-1}$) e mediana de $12,77 \mu\text{g g}^{-1}$. As concentrações de Σ n-alc representaram menos de 13% da concentração de Σ alif, com exceção das estações de coleta #16 e #17 (Figura 1) onde os percentuais de Σ n-alc representaram 42% e 46%, respectivamente (ver Tabela 2).

Figura 15 - Concentração de n-alcenos totais no sedimento das 18 estações de amostragem no canal principal do estuário do Rio Capibaribe.

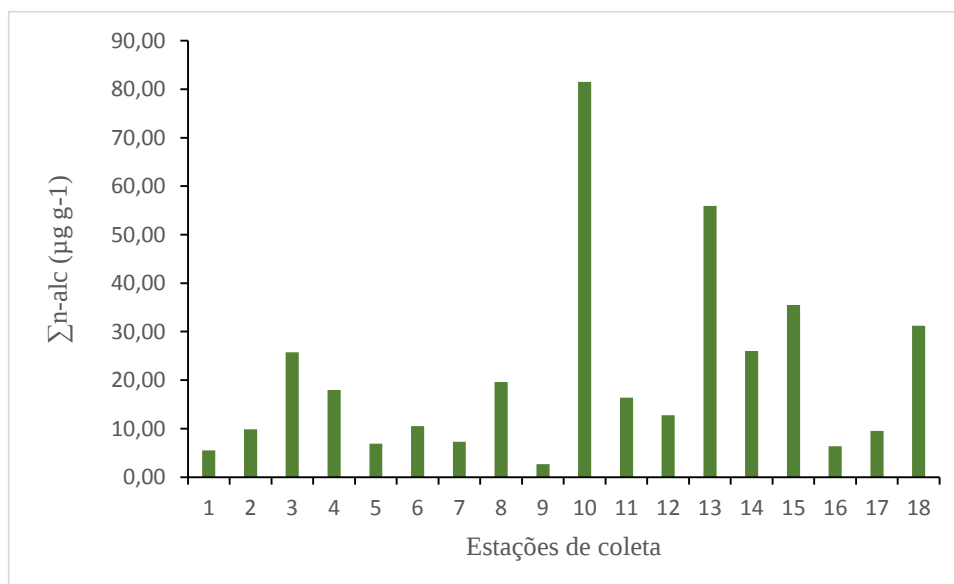


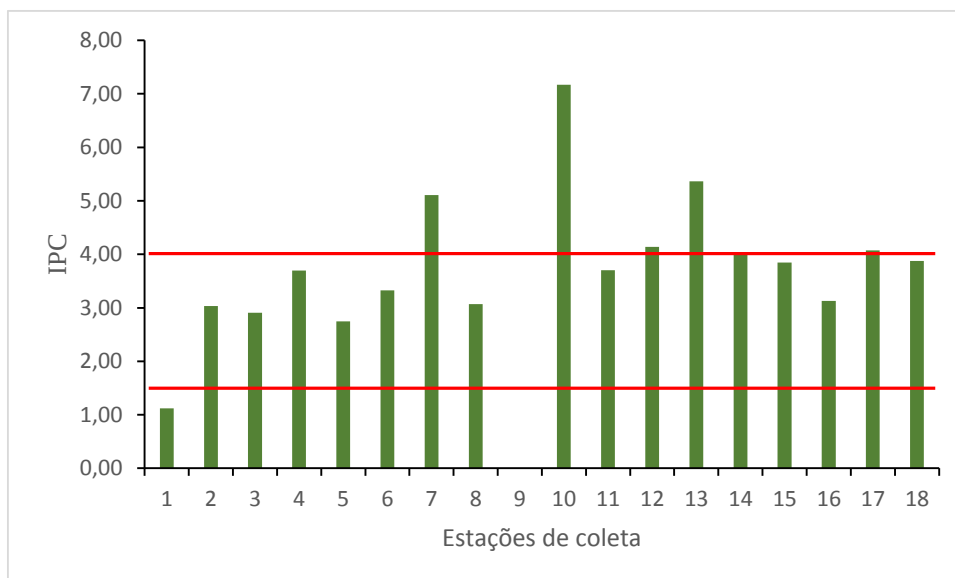
Tabela 2 - Concentração de hidrocarbonetos alifáticos ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) e razões diagnósticas calculadas para os sedimentos do estuário do Rio Capibaribe coletados em junho de 2013. Legenda: Σalif = hidrocarbonetos alifáticos totais; $\Sigma\text{n-alc}$ = n-alcanos totais; $\Sigma\text{Alc Resolvidos}$ = n-alcanos resolvidos; IPC = índice preferencial de carbono; MCNR = mistura complexa não resolvida; MCNR/R = razão entre MCNR/ ΣAliRes ; NC = não calculável; ND = não detectado.

Estação de coleta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	Média	DP	Mediana
Σalif	78,07	146,82	637,97	360,86	100,34	247,53	111,03	285,32	4,06	160,05	225,22	142,28	1180,78	265,08	378,38	10,93	17,61	197,73	252,78	279,03	178,89
$\Sigma\text{n-alc}$	4,75	7,88	22,65	15,60	5,94	9,24	6,76	16,27	1,40	78,56	14,82	10,71	49,82	24,62	31,10	4,60	8,06	27,10	18,88	19,16	12,77
$\Sigma\text{Alc.Resolvidos}$	5,52	9,86	25,75	17,97	6,86	10,54	7,27	19,64	2,66	81,49	16,37	12,79	55,94	26,04	35,48	6,34	9,54	31,20	21,18	20,12	14,58
IPC	1,12	3,03	2,91	3,69	2,75	3,33	5,11	3,07	NC	7,17	3,70	4,14	5,36	4,02	3,84	3,13	4,08	3,88			
Pristano/Fitano	0,75	0,54	1,23	0,49	0,68	0,61	NC	0,62	NC	1,21	NC	NC	1,07	1,38	1,23	NC	NC	2,09			
Pristano/C17	0,42	0,52	2,21	0,31	0,53	0,55	NC	0,66	NC	1,49	0,69	0,94	1,13	0,67	0,74	NC	0,99	1,01			
Fitano/C18	0,87	1,84	0,42	1,26	1,70	1,73	NC	2,55	NC	0,85	NC	NC	1,22	0,67	0,56	0,90	NC	1,86			
MCNR	67,80	129,08	589,57	327,29	87,55	227,75	97,00	249,41	ND	ND	194,02	118,78	1075,02	214,42	311,80	ND	ND	139,44			
MCNR/R	12,28	13,09	22,89	18,21	12,77	21,60	13,34	12,70	NC	NC	11,85	9,29	19,22	8,24	8,79	NC	NC	4,47			

Em todas as amostras houve a presença de cadeias de n-alcenos de C_{12} a C_{38} além dos isoprenóides pristano e fitano (Figura 17), sugerindo a presença de petróleo e seus derivados no ambiente. As estações #1 a #6 apresentaram toda a série de analitos estudados. A partir da estação #7 até a estação #18, alguns n-alcenos não foram detectados ou foram encontrados abaixo do limite de quantificação, principalmente os n-alcenos de cadeias curtas. Na estação #9 não foram encontrados n-alcenos de cadeias longas, isto é, a partir do $n-C_{32}$ (ver Apêndice C). As estações #1 a #6 estão localizadas em uma região que recebe influência tanto da Bacia do Pina quanto do rio Beberibe. Além disso, as estações #5 e #6 estão situadas em área de baixa hidrodinâmica. Esses fatores podem justificar o fato de todos os n-alcenos terem sido reportados nestas estações.

Para inferir a origem dos n-alcenos nas amostras foi utilizado o Índice Preferencial de Carbono (IPC) que é obtido a partir da soma das concentrações dos homólogos de carbono ímpares dividido pela soma das concentrações dos homólogos pares em um determinado intervalo de cadeias de n-alcenos (BÍCEGO et al., 2008; HARJI et al., 2008). Valores do IPC próximos a 1,5 indicam que há predominância de fontes de petróleo e seus derivados, enquanto valores acima de 4 indicam a presença de fontes naturais (WANG et al., 2003; HARJI et al., 2008). Desta forma subentende-se que valores do IPC entre 1,5 e 4 sugerem mistura de fontes petrogênicas e naturais. O IPC variou de NC (#9) a 7,17 (#10) (Figura 16). Apenas a estação #1 apresentou valores em que sugere a predominância da contribuição do petróleo e seus derivados na composição da MO. As estações #2, #3, #4, #5, #6, #8, #11, #15, #16 e #18 apresentam misturas de fontes e nas estações #7, #10, #12, #13, #14 e #17 predominam fontes terrestres. Apenas a estação #9 não foi possível calcular esta razão.

Figura 16 – Índice Preferencial de Carbono (IPC) no sedimento das 18 estações de amostragem do canal principal do estuário do Rio Capibaribe. As linhas em vermelho correspondem aos limites de classificação do IPC, indicando a predominância de fontes. Valores menores que 1,5 indicam contribuição de fontes de petróleo, valores maiores que 4 indicam a predominância de fontes naturais e valores entre 1,5 e 4 indicam mistura de fontes.



Entre as cadeias encontradas, as que possuem mais de 23 carbonos apresentaram maiores concentrações, sendo mais abundantes as cadeias $n\text{-C}_{29}$ e $n\text{-C}_{31}$ (ver Apêndice C) (Figura 17). Cadeias ímpares com menos de 23 carbonos são tipicamente sintetizadas por fitoplâncton, cianobactérias e bactérias, enquanto cadeias com mais de 23 carbonos são características das ceras epicuticulares de vegetais superiores terrestres (VOLKMAN et al., 1992; BÍCEGO et al., 2006; EKPO et al., 2012). O Estuário do Rio Capibaribe ainda possui uma linha de mata ciliar em suas margens, incluindo vestígios de vegetação de manguezal. Além disso, deve-se levar em consideração a contribuição fluvial que lixivia detritos de vegetais superiores da área urbana para dentro estuário. Provavelmente, essa vegetação também contribuiu para a predominância das cadeias de $n\text{-C}_{29}$ e $n\text{-C}_{31}$ identificadas nas amostras de sedimento. Como também pode ser observado na Figura 17 a presença de cadeias pares em todas as estações indica que, apesar de existir a contribuição natural, a contaminação por petróleo está presente.

Figura 17 – Distribuição de n-alcenos nas amostras de sedimento coletadas no canal principal de estuário do Rio Capibaribe em junho de 2013.

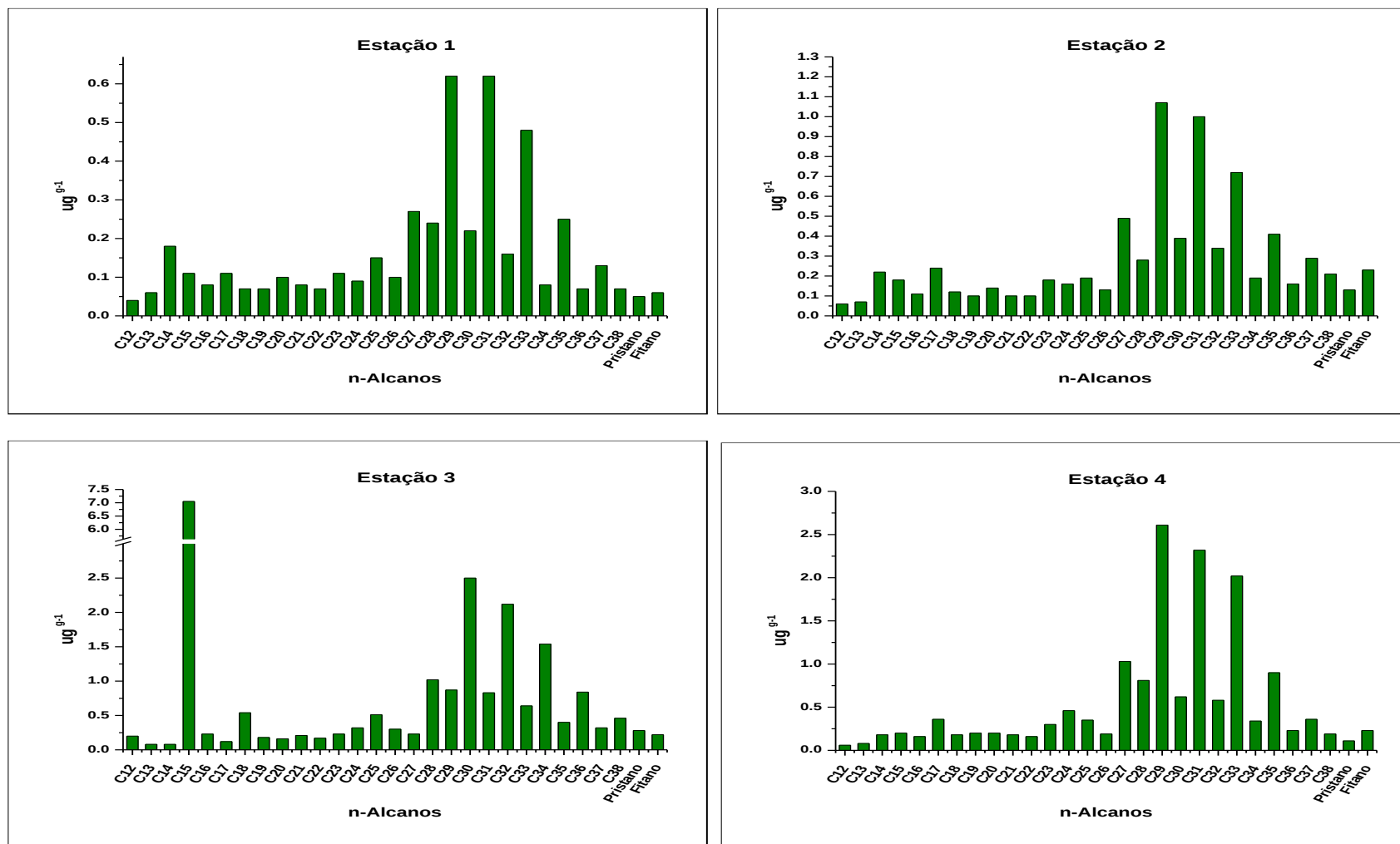


Figura 17 (continuação)

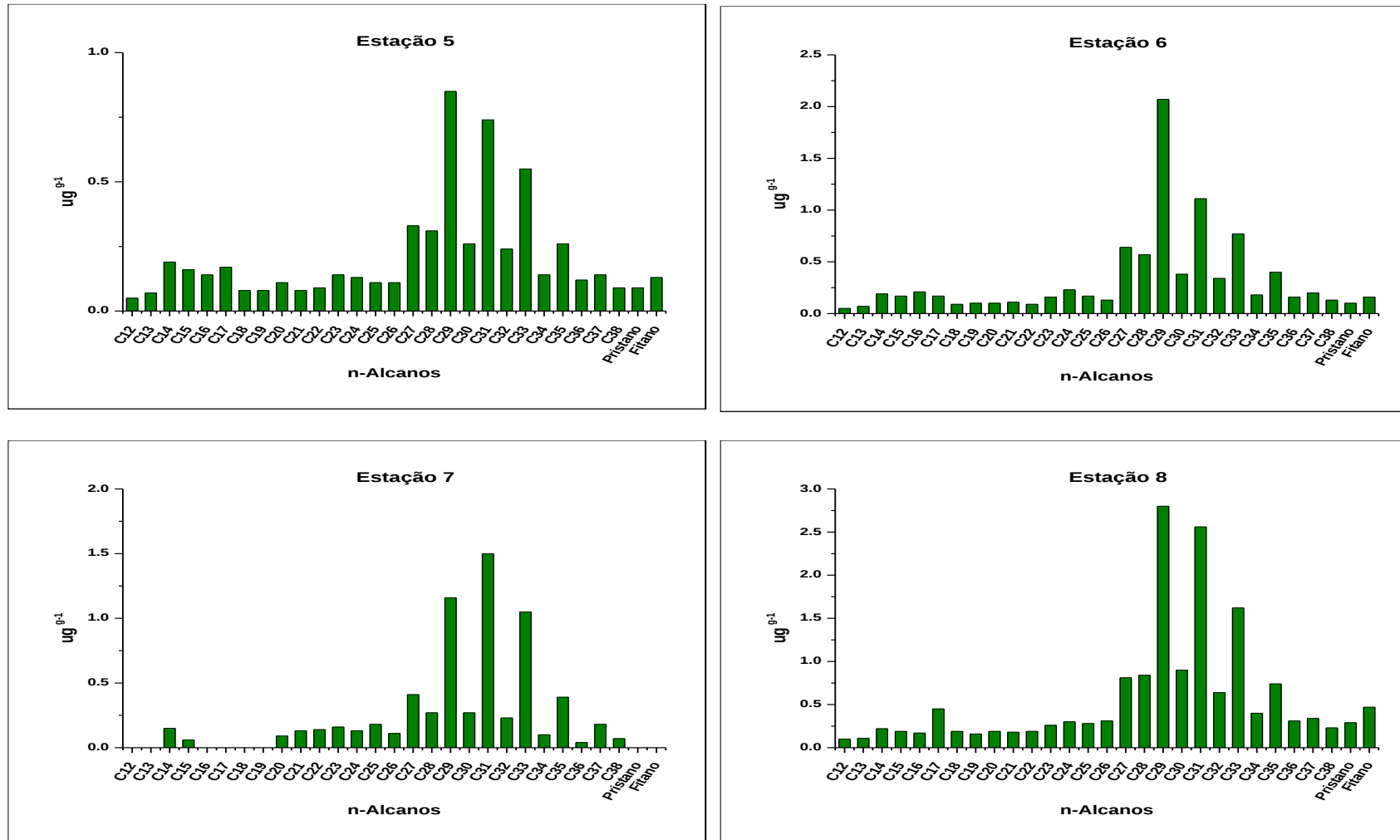


Figura 17 (continuação)

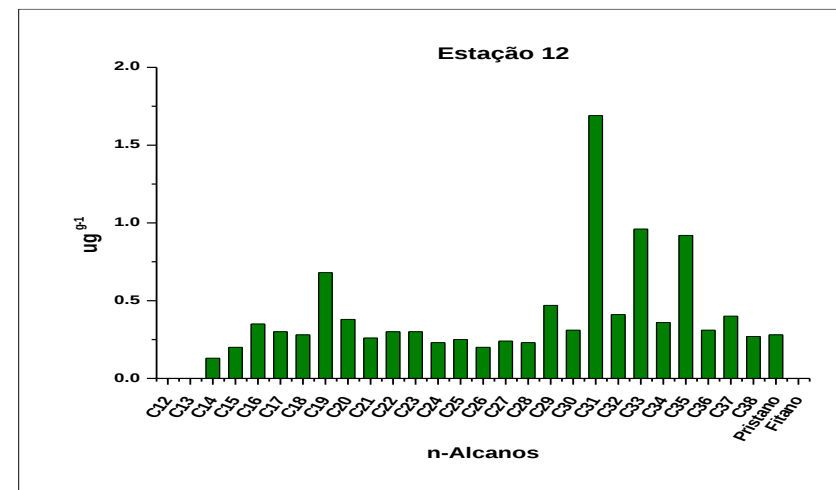
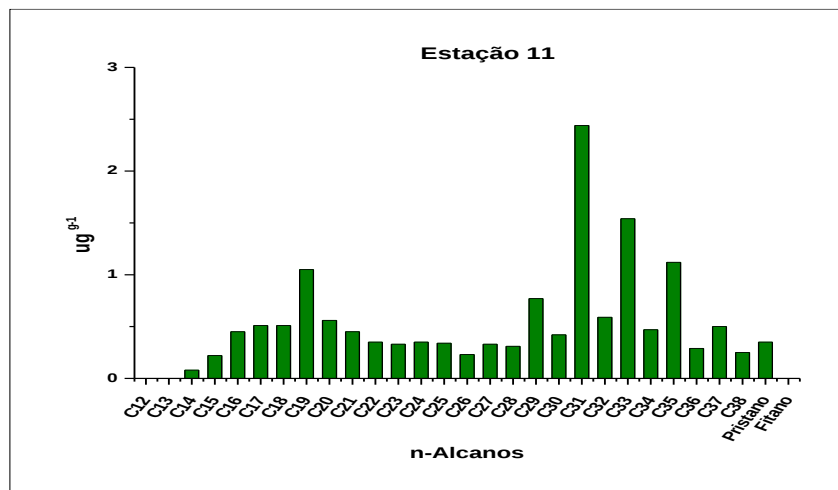
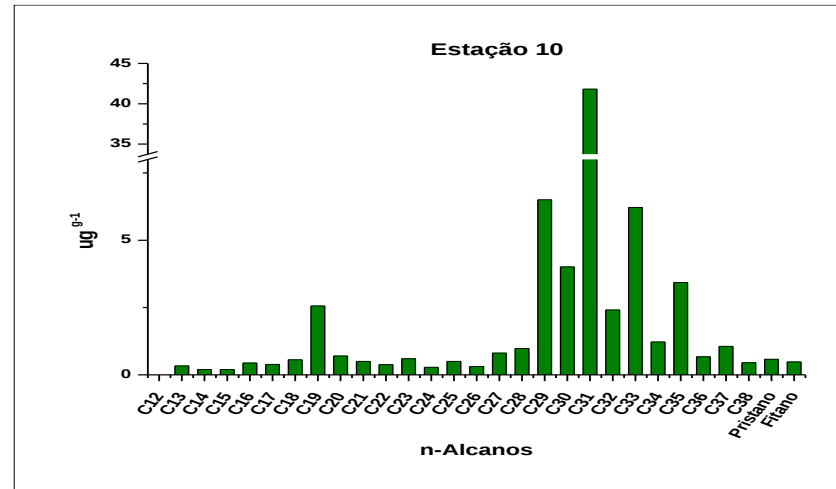
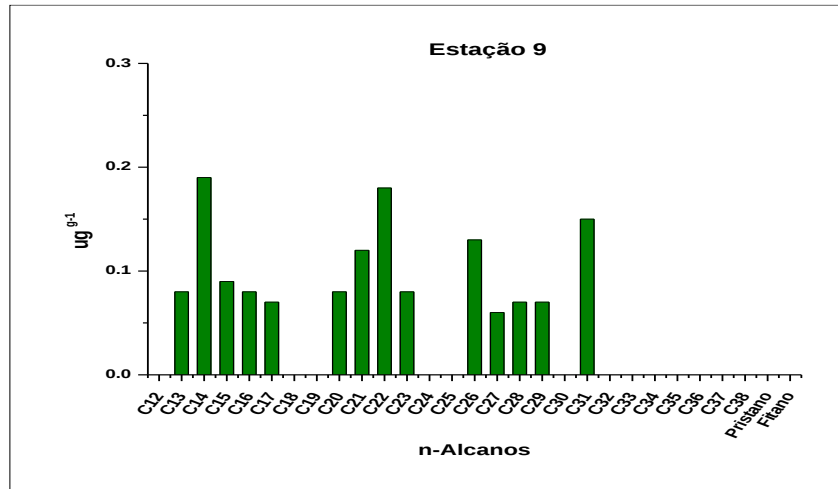


Figura 17 (continuação)

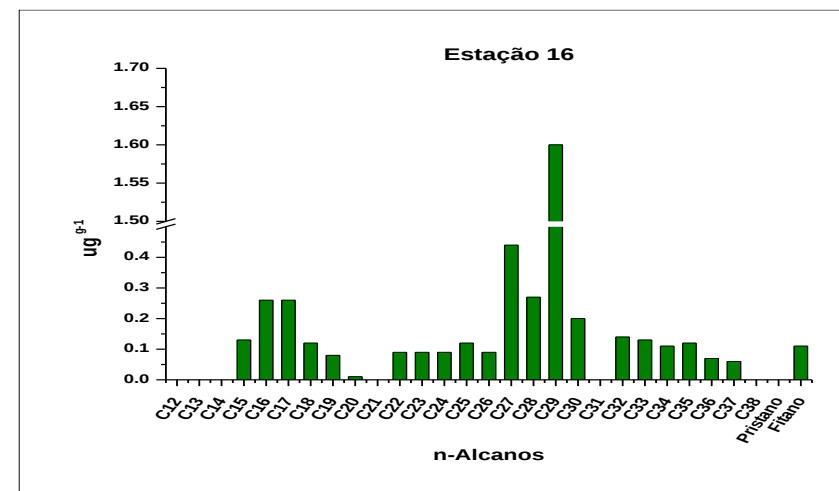
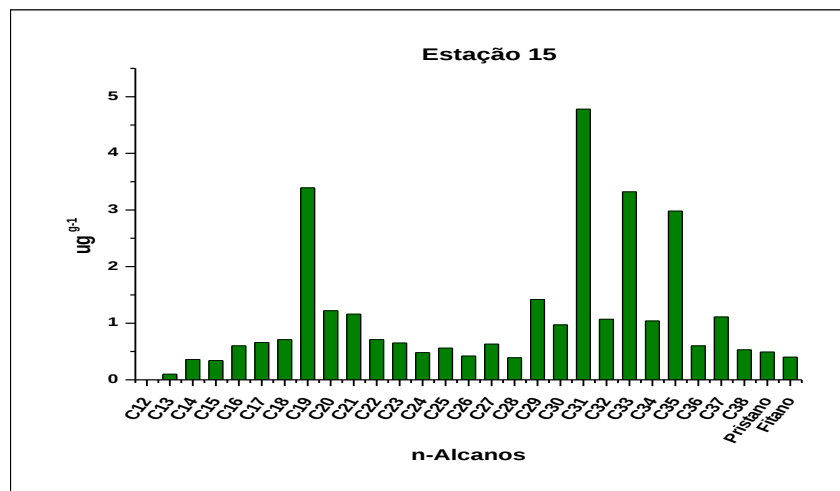
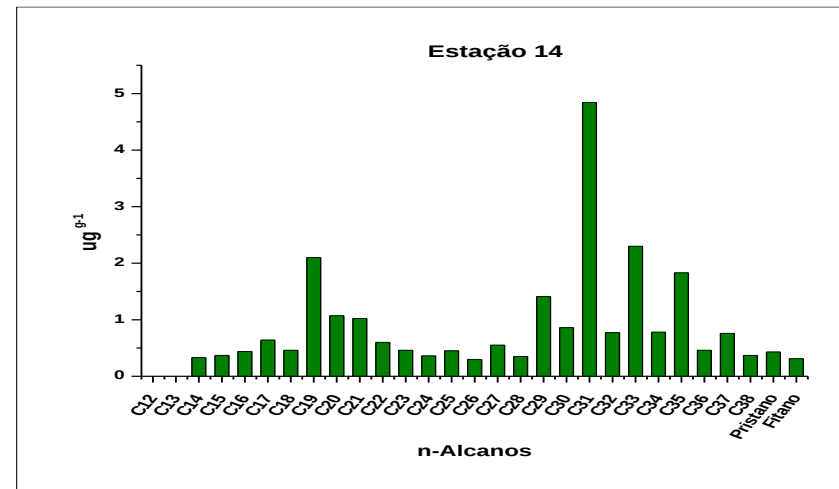
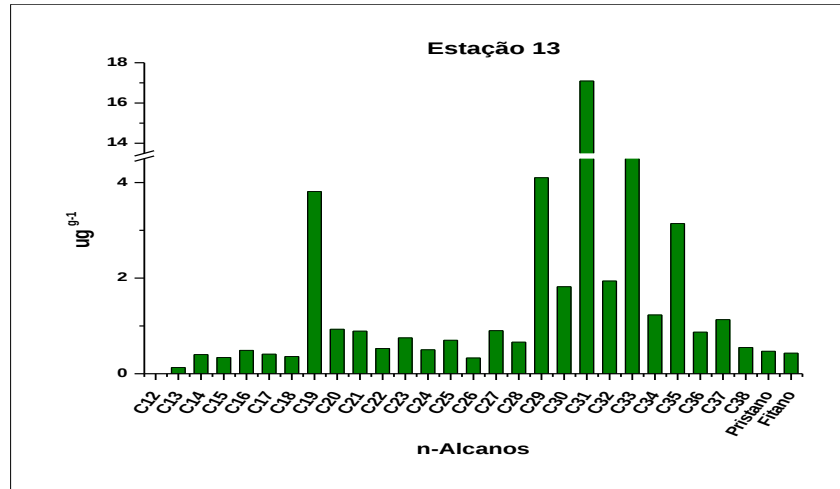
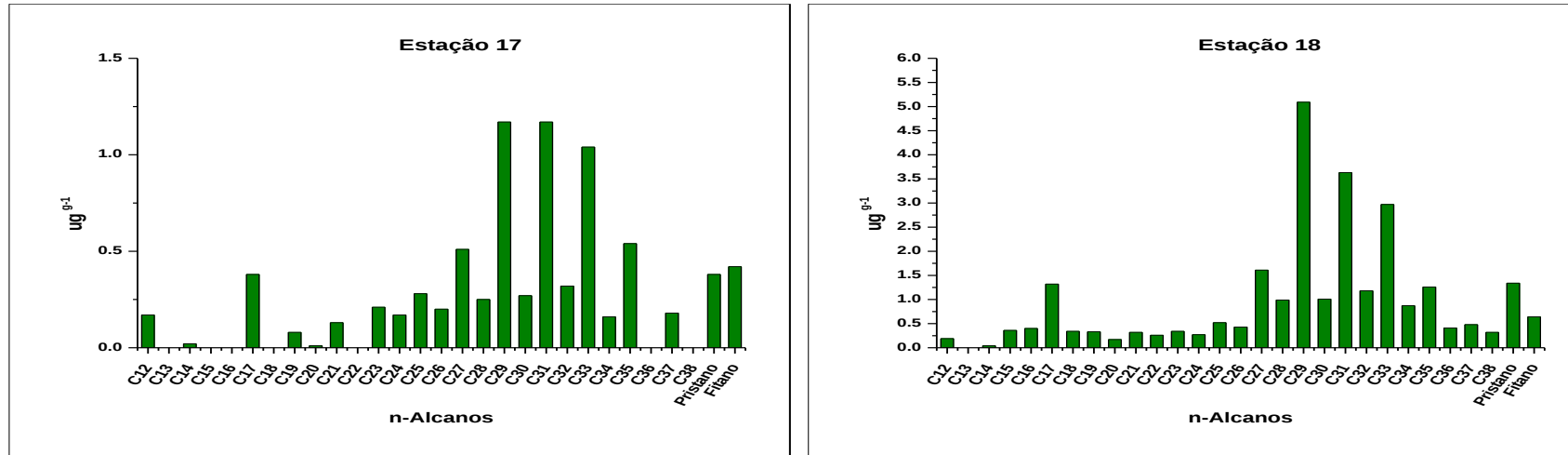


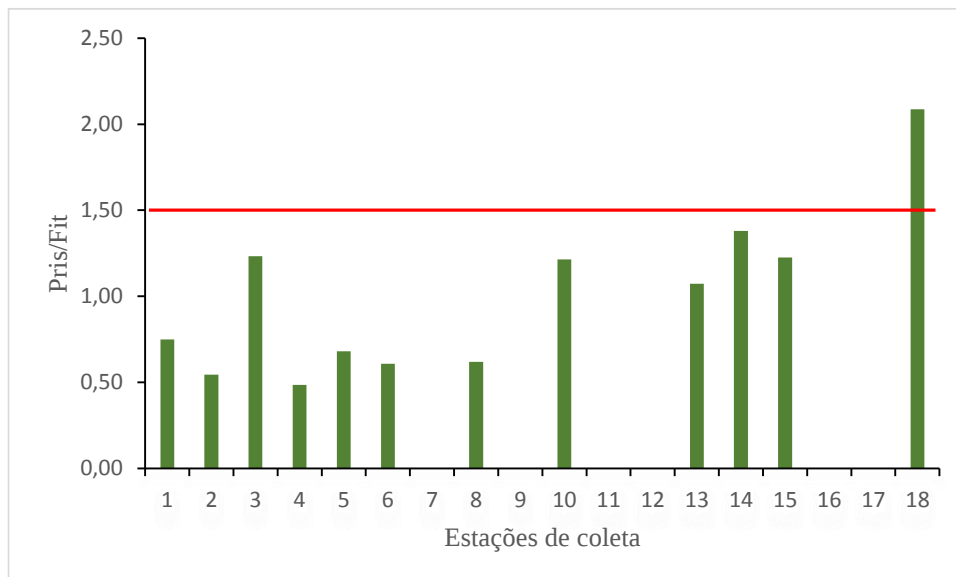
Figura 17 (continuação)



Apesar da contribuição natural para o aporte de n-alcanos no estuário estudado, como mencionado anteriormente, em praticamente todos os pontos estudados as concentrações totais de n-alcanos representaram menos de 13% dos Σ alif, mostrando que, mesmo ocorrendo a contribuição biogênica, juntamente com esta existem outras fontes antrópicas entrando no estuário. Além disto, a presença de toda a série dos n-alcanos estudados, em praticamente todas as estações, é uma forte indicação da contribuição petrogênica para a formação da matéria orgânica sedimentar. As concentrações elevadas de Σ alif também podem sugerir a contribuição de fontes antrópicas (MACIEL, 2015).

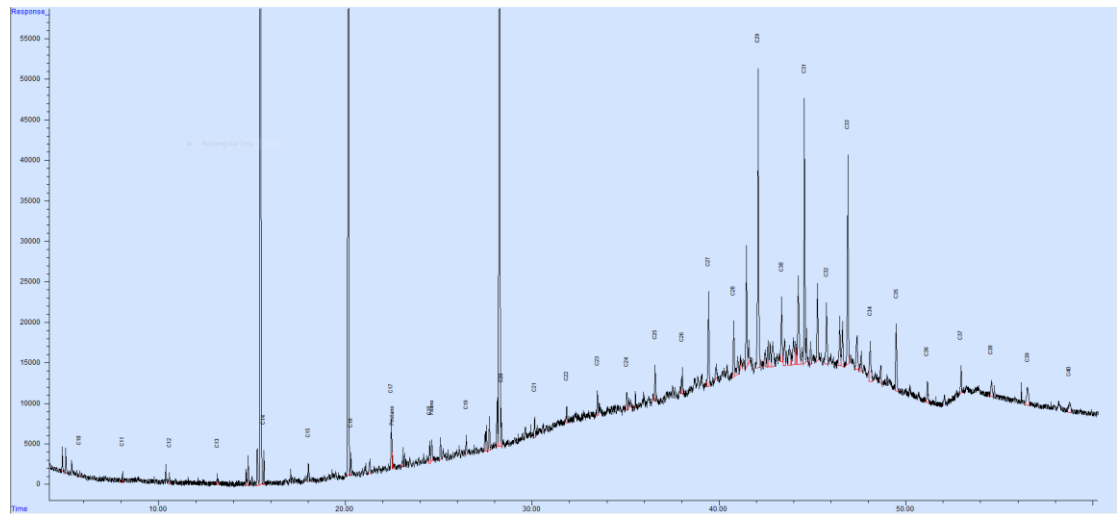
O pristano (C_{19}) e o fitano (C_{20}) são isoprenóides comumente detectados nos sedimentos marinhos costeiros, e podem ser encontrados tanto na natureza quanto no petróleo (READMAN et al., 2002). Porém, o isoprenóide pristano é encontrado na natureza em proporções maiores que o fitano. Assim, a razão pristano/fitano é utilizada como indicador de origem biogênica ou petrogênica dos hidrocarbonetos (HCs) (VOLKMAN et al., 1992; READMAN et al., 2002). Razões entre 1 e 1,5 são típicas de ambientes contaminados por petróleo, enquanto razões entre 3 e 5 são típicas de ambientes não contaminados (BÍCEGO et al., 2006). Assim, pode-se sugerir que valores entre 1,5 e 3 indicam mistura de fontes. Os valores da razão pristano/fitano nas amostras do estuário do Capibaribe variaram de NC (não calculável) a 2,09 (#18) (ver Tabela 2, Figura 18). Apenas a estação #18 apresentou valores que sugerem mistura de fontes, as demais estações apresentaram valores associados à predominância de contaminação por petróleo (Tabela 2). A estação #18 está situada no alto estuário em uma região na qual, apesar de receber influência de efluentes, ainda é significativa a contribuição de fontes naturais. Tal observação é confirmada pelos valores de outras razões para a mesma estação, como por exemplo a razão IPC (Figura 16).

Figura 18 - Razão pristano/fitano referente ao sedimento das 18 estações de amostragem no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. A linha em vermelho corresponde à razão pristano/fitano de 1,5, abaixo da qual sugere-se predominância de fontes de petróleo no sedimento.



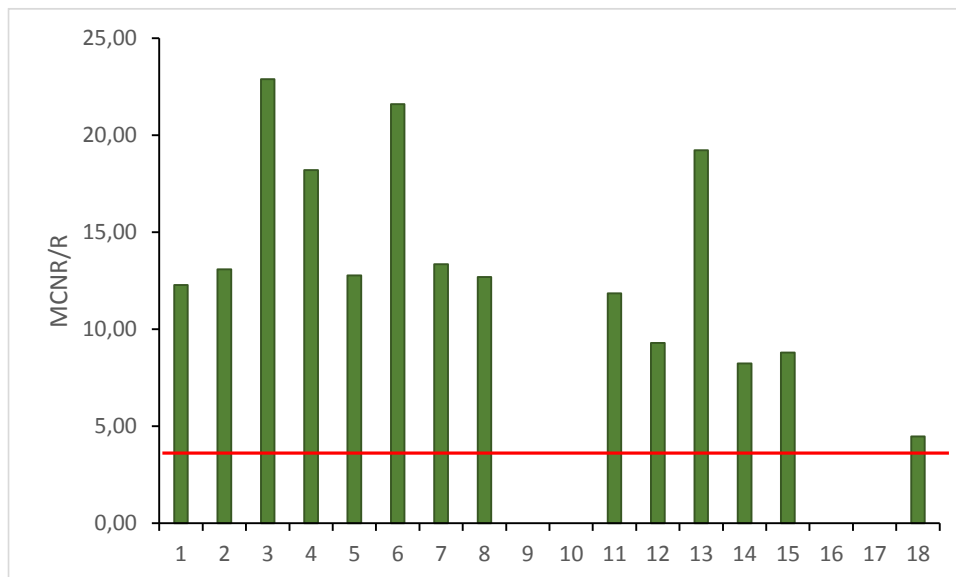
A presença da mistura complexa não resolvida (MCNR) é um indicativo da presença de petróleo no ambiente (VOLKMAN et al., 1992; READMAN et al., 2002). A MCNR consiste em compostos alifáticos cíclicos ramificados que não foram resolvidos pela coluna capilar do cromatógrafo, aparecendo como uma elevação na linha de base do cromatograma (BOULOUBASSI et al., 2001) (Figura 19). Nas amostras de sedimento do estuário do Capibaribe, a MCNR variou de ND (#9, #10, #16 e #17) a 1075,02 $\mu\text{g g}^{-1}$ (#13) (Tabela 2). As duas estações que apresentaram maiores concentrações da MCNR (1075,02 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (#13) e 589,57 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (#3)) estão situadas no médio e baixo estuário, respectivamente. A primeira (#13) está localizada na zona de máxima turbidez do estuário e a segunda (#3) está situada no porto do Recife, sob influência da contaminação por óleo proveniente de navios. Ambas estações apresentaram os teores de CO mais elevados entre as amostras e também as maiores concentrações de Σalif .

Figura 19- Exemplo de cromatograma de hidrocarbonetos alifáticos, apresentando a elevação na linha de base que corresponde à mistura complexa não resolvida (MCNR).



A razão MCNR/R (MCNR dividida pelo somatório de hidrocarbonetos alifáticos resolvidos - R) tem sido utilizada para identificar a existência da contaminação por petróleo em determinada área. Neste caso, razões maiores que 4 confirmam a presença de resíduos relacionados ao petróleo (BÍCEGO et al., 2006). Os valores encontrados nos sedimentos estudados variaram de NC (#9, #10, #16 e #17) a 22,89 (#3) (Figura 20). Todas as amostras que apresentaram MCNR tiveram suas razões maiores que 4, comprovando, assim, a contaminação por hidrocarbonetos de petróleo. As quatro estações (#9, #10, #16 e #17) que não apresentaram a formação da MCNR não estão necessariamente isentas da contaminação por petróleo, por isso usou-se outras ferramentas geoquímicas para inferir a principal contribuição da MO nessas estações.

Figura 20 – Razão entre a mistura complexa não resolvida (MCNR) e os hidrocarbonetos alifáticos resolvidos (R) no sedimento das 18 estações de amostragem no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. A linha em vermelho corresponde à razão MCNR/R igual a 4. Valores acima da linha vermelha indicam a contaminação por petróleo no sedimento.



Para avaliar o grau de degradação e intemperismo em que a MO encontra-se no ambiente, pode-se utilizar as razões entre pristano/ n -C₁₇ e fitano/ n -C₁₈ (BÍCEGO et al., 2008). Estas razões têm sido utilizadas porque os n -alcanos de cadeias normais são mais rapidamente degradados no ambiente por microrganismos do que os n -alcanos de cadeias ramificadas (VOLKMAN et al., 1992; BÍCEGO et al., 2008). Dependendo da origem dos HAs existente na MO, é ideal a utilização de uma das razões propostas para avaliar o grau de degradação da mesma no ambiente. A razão pristano/ n -C₁₇ é utilizada para ambientes com MO de predominância natural devido esses dois compostos serem predominantes em fontes naturais. A razão fitano/ n -C₁₈ deve ser utilizada quando a MO é de origem petrogênica, pois esses compostos são mais representativos em sedimentos contaminados por petróleo e derivados. Quando estas razões estão acima de 2, sugerem que a MO está degradada, enquanto que, quando o valor é menor que 2, ela foi aportada recentemente no ambiente (GAO & CHEN, 2008; HARJI et al., 2008).

Segundo a razão pristano/fitano, apenas a estação #3 apresentou predominância de MO de origem petrogênica. O valor da razão fitano/ n -C₁₈ calculado para esta estação foi 0,42 (Figura 21), indicando entrada recente de petróleo e derivados no ambiente. Esta estação está localizada no Porto do Recife, local que recebe quantidade significativa de embarcações, tanto de pequeno quanto de grande porte. Tais embarcações liberam na água hidrocarbonetos de

origem petrogênica através de óleos e combustíveis. Devido à circulação dessas embarcações, ocorre uma entrada crônica de petróleo e seus derivados nessa área. Para as demais estações, que apresentaram maior contribuição de MO de origem natural, foi utilizada a razão pristano/ n - C_{17} , os valores variaram entre NC e 1,49 (#10) (ver Tabela 2 Figura 22). Todas as estações apresentaram valores menores que 2, indicando que a MO foi recentemente aportada no ambiente.

A estação #10 apresentou razão pristano/ n - C_{17} próxima de 1,5 (Tabela 2). Essa estação encontra-se no médio estuário nas proximidades do bairro Santo Antônio, onde na margem do estuário possui vestígios de mata ciliar, além de possuir saídas pluviais (NÓBREGA, 2011). Para as demais amostras que apresentaram MO com entrada recente no ambiente deve-se salientar que todo o estuário por si já é rico em MO autóctone e alóctone, porém as coletas foram realizadas no período chuvoso que favorece a entrada de MO alóctone a partir de escoamento superficial. Na estação #9 os isoprenóides pristano e fitano não foram detectados, impossibilitando o uso da razão fitano/ n - C_{18} e pristano/ n - C_{17} . Entretanto observou-se que nessa estação não ocorreu predomínio nem de cadeias ímpares nem de cadeias pares de n -alcanos (Figura 17), o que sugere a presença de MO de origem petrogênica e seus derivados.

Analisando os resultados encontrados para HAs em conjunto com dados elementar e isotópicos, pode-se entender melhor as origens da MO encontrada no sedimento. De acordo com os resultados de HAs, em todas as estações houve influência antrópica através de fontes petrogênicas e seus derivados. Em todo o estuário (exceto #9) foram encontrados valores da razão C/N que sugerem mistura de fontes terrestres com fontes marinhas, sendo que estas fontes terrestres são oriundas de vegetais superiores, como confirmado pelos elevados $\delta^{13}C$ e pela predominância de n -alcanos com cadeias ímpares longas (mais de 23 carbonos) (Figura 17). Entretanto, a contribuição antrópica é confirmada pelos elevados $\delta^{15}N$ indicando a presença de efluentes e a presença de todas as cadeias de n -alcanos nas estações de coleta (Figura 17).

Figura 21 - Razão fitano/ n -C₁₈ referente às 18 estações de amostragem de sedimento no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. A linha em vermelho corresponde ao valor limite de 2, acima do qual sugere-se elevada degradação da matéria orgânica.

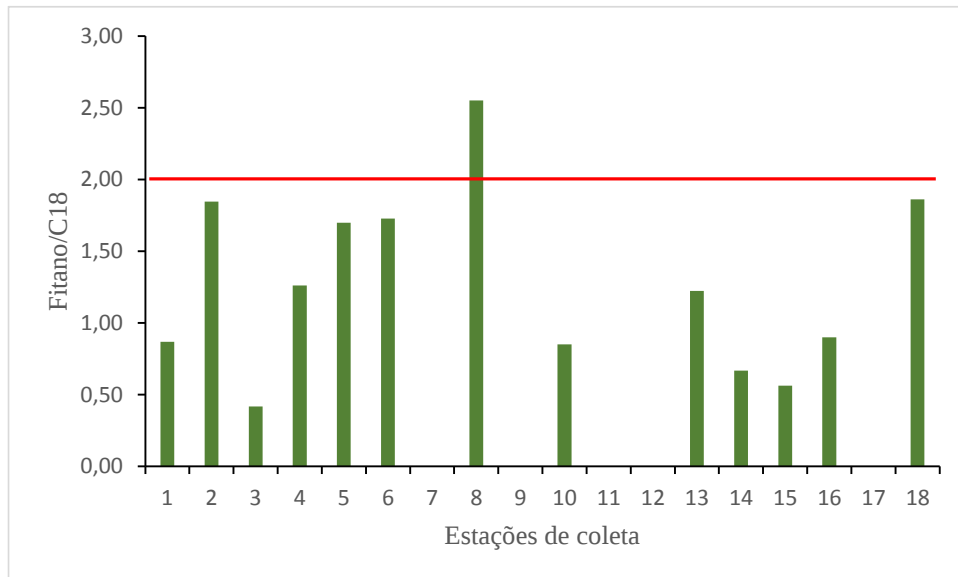
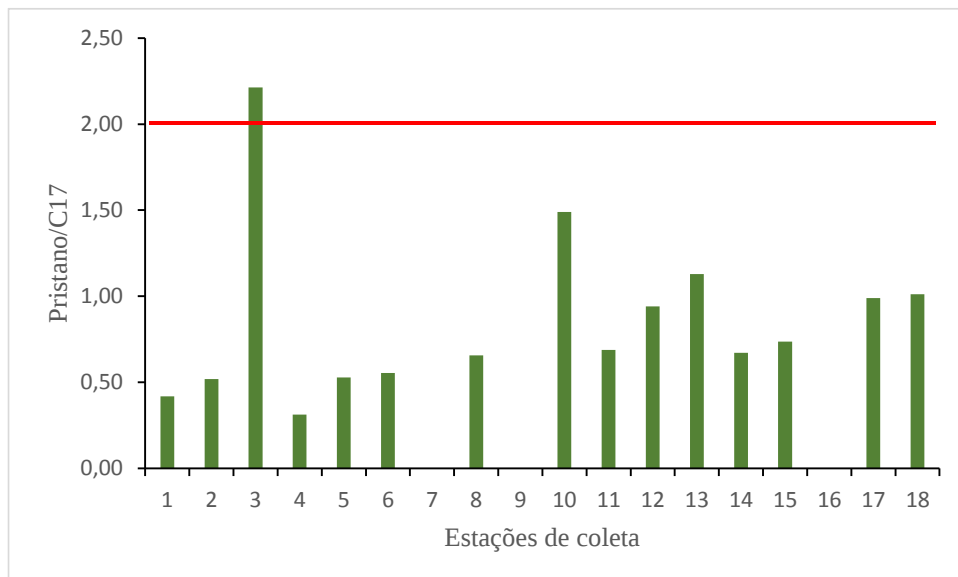


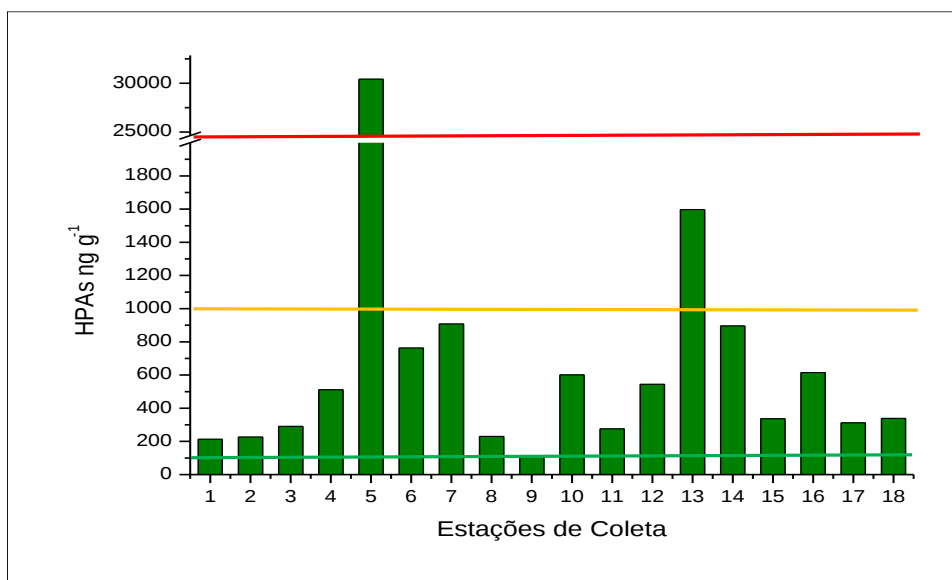
Figura 22 - Razão pristano/ n -C₁₇ referente às 18 estações de amostragem de sedimento no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. A linha em vermelho corresponde ao valor limite de 2, acima do qual sugere-se elevada degradação da matéria orgânica.



4.3.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

As concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais (Σ HPAs) foram calculadas a partir da soma de 16 HPAs (Quadro 1) e variaram de 114,62 ng g⁻¹ peso seco (#9) a 30.422,64 ng g⁻¹ peso seco (#5) (Tabela 3, Figura 23), com média de 2.177,41 ng g⁻¹ (DP de 7.058,91 ng g⁻¹) e mediana de 424,83 ng g⁻¹. As concentrações de Σ HPAs em sedimento podem ser divididas em quatro categorias de contaminação: baixa (até 100 ng g⁻¹), moderada (100 a 1.000 ng g⁻¹), alta (1.000 a 5.000 ng g⁻¹) e muito alta (mais de 5.000 ng g⁻¹) (BAUMARD et al., 1998). Estas categorias podem ser aplicadas tanto para a contaminação encontrada em cada amostra como para a contaminação média e mediana do ambiente estudado.

Figura 23 - Concentração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos totais no sedimento das 18 estações de amostragem no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. Valores abaixo da linha verde indicam (<100 ng g⁻¹) indicam baixa contaminação por HPAs, acima da linha verde e abaixo da linha amarela (100 ng g⁻¹ a 1.000 ng g⁻¹) indicam contaminação moderada por HPAs, valores acima da linha amarela e abaixo da linha vermelha (1.000 ng g⁻¹ a 5.000 ng g⁻¹) indicam alta contaminação de HPAs e acima da linha vermelha (>5.000) indicam contaminação muito alta de HPAs.



Os resultados encontrados no presente estudo apresentaram valores de Σ HPAs que caracterizam o estuário do Capibaribe como uma área com contaminação moderada, quando considerado o valor da contaminação mediana das estações (424,83 ng g⁻¹). O estuário do Capibaribe apresenta mediana da contaminação de HPAs superior àquelas encontradas em

ambientes costeiros impactados no Brasil, tais como o Estuário de Santos, São Paulo (325,00 ng g⁻¹; BÍCEGO et al., 2006), o Estuário de Suape, Pernambuco (21,56 ng g⁻¹; LEMOS, 2013) e o Estuário do Canal de Santa Cruz, Pernambuco (126,60 ng g⁻¹; SANTOS, 2015). Por outro lado, a mediana é inferior àquela reportada para o Estuário da Lagoa dos Patos, Rio Grande do Sul (801,60 ng g⁻¹ MEDEIROS et al., 2005) e a Baía de Todos os Santos, Bahia (763,80 ng g⁻¹ (WAGENER et al., 2010). A concentração mediana de Σ HPAs no estuário do Capibaribe também é superior a ambientes costeiros de outros países, como a Baía de Cienfuegos, Cuba (170,00 ng g⁻¹; TOLOSA et al., 2004), a Baía de Jiaozhou, China (238,00 ng g⁻¹; WANG et al., 2006) e a Baía de Gorgan, Mar Cáspio (237,80 ng g⁻¹; ARAGHI et al., 2014). Por outro lado, a mediana é menor do que em ambientes costeiros como o Porto de Kaohsiung, Taiwan (678,00 ng g⁻¹; CHEN & CHEN, 2011) e o Porto de Hong Kong, Hong Kong, China (1495,00 ng g⁻¹; TAM et al., 2001).

Tabela 3- Concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (ng g⁻¹ peso seco) e razões diagnósticas calculadas para os sedimentos do estuário do Rio Capibaribe coletados em junho de 2013. Legenda: ΣHPAs = hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais; An = antraceno; Fen = enantreno; Flu = fluoranteno; Pir = pireno; Cri = criseno; BA = benzo(a)antraceno; IP = indeno[1,2,3-cd]pireno; BP = benzo[g,h,i]perileno; BPM = baixo peso molecular; APM = alto peso molecular; ND = não detectado; DP = desvio padrão.

Estação de coleta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Naftaleno	3,18	6,05	15,16	13,39	422,31	17,88	10,64	27,66	0,50	35,21	10,45
Acenaftileno	2,16	2,39	2,58	4,75	223,14	5,51	8,77	1,45	0,98	3,56	1,67
Acenafteno	0,34	0,49	0,60	1,85	<LQ	ND	1,78	1,16	0,81	ND	ND
Fluoreno	2,28	3,90	2,21	3,19	18,48	ND	ND	ND	1,29	11,22	1,05
Fenantreno	9,19	12,35	13,42	23,01	381,85	22,29	23,75	11,77	7,44	43,87	15,74
Antraceno	2,28	2,91	3,78	6,88	215,43	7,50	10,42	2,47	2,27	7,04	3,06
Fluoranteno	23,19	25,61	36,62	80,30	6.280,22	89,91	159,09	29,99	15,88	73,20	37,84
Pireno	28,55	29,63	41,68	79,16	6.118,51	115,60	153,59	38,78	18,80	93,46	42,52
Benzo[a]antraceno	16,86	16,33	20,90	50,49	3.235,39	66,88	94,84	16,75	11,72	39,86	22,42
Criseno	12,83	14,02	19,37	34,29	2.802,36	76,30	58,69	15,15	8,70	83,39	27,08
Benzo[b]fluoranteno	30,09	33,81	32,16	49,62	1.898,91	81,26	80,47	22,83	15,98	43,26	24,32
Benzo[k]fluoranteno	15,89	13,73	19,42	42,39	1.977,86	67,58	67,87	13,25	7,65	33,13	18,97
Benzo[a]pireno	19,01	15,64	25,85	51,54	3.445,92	81,83	116,99	15,56	7,09	36,02	23,29
Indeno[1,2,3-cd]pireno	25,25	24,80	27,47	38,11	1.786,21	61,79	67,69	15,55	8,44	40,76	20,26
Dibenzo[a,h]antraceno	3,36	3,66	3,63	4,30	311,62	12,23	7,72	1,61	1,75	7,82	4,51
Benzo[ghi]perileno	18,53	20,71	25,57	27,82	1.303,45	55,95	45,62	15,63	5,31	49,43	22,59
Σ HPAs	213,00	226,04	290,41	511,10	30.421,64	762,50	907,93	229,61	114,62	601,23	275,77
fen/ant	4,03	4,24	3,55	3,35	1,77	2,97	14,41	4,77	3,28	6,24	5,14
flu/pir	0,81	0,86	0,88	1,01	1,03	0,78	1,04	0,77	0,84	0,78	0,89
An/(An+Fen)	0,20	0,19	0,22	0,23	0,36	0,25	0,30	0,17	0,23	0,14	0,16
Fl/(Fl+Pi)	0,45	0,46	0,47	0,50	0,51	0,44	0,51	0,44	0,46	0,44	0,47
BA/(BA+Cri)	0,37	0,36	0,33	0,39	0,35	0,37	0,62	0,52	0,57	0,32	0,45
IP/IP+BP	0,58	0,54	0,52	0,58	0,58	0,52	0,60	0,50	0,61	0,45	0,47
Σ HPAs BPM	19,44	28,10	37,75	53,07	1.261,21	53,18	55,36	44,50	13,30	100,90	31,98
Σ HPAs APM	193,56	197,95	252,66	458,03	29.160,44	709,32	852,57	185,11	101,32	500,34	243,79
BPM/APM	0,10	0,14	0,15	0,12	0,04	0,07	0,06	0,24	0,13	0,20	0,13

Tabela 3 (continuação).

Estação de coleta	12	13	14	15	16	17	18	Média	DP	Mediana
Naftaleno	64,06	68,00	64,91	56,05	13,01	28,48	30,22			
Acenaftileno	3,15	10,30	5,84	1,05	11,21	ND	ND			
Acenafteno	11,39	4,75	3,22	ND	ND	10,18	ND			
Fluoreno	15,62	21,12	10,59	4,50	1,70	22,72	5,71			
Fenantreno	69,83	87,24	56,85	21,16	12,39	39,27	24,64			
Antraceno	6,17	22,81	10,21	3,97	6,99	4,27	5,07			
Fluoranteno	61,04	176,02	118,76	38,26	59,39	54,37	38,79			
Pireno	88,12	211,96	132,75	49,76	86,16	45,09	47,86			
Benzo[a]antraceno	22,31	122,08	61,67	19,77	62,94	12,45	19,73			
Criseno	38,69	160,42	84,64	16,35	52,48	27,59	29,98			
Benzo[b]fluoranteno	34,21	137,33	62,96	23,04	56,44	16,13	26,77			
Benzo[k]fluoranteno	27,27	88,26	61,76	17,61	55,95	12,23	21,42			
Benzo[a]pireno	26,88	156,36	70,76	26,94	88,71	13,07	28,64			
Indeno[1,2,3-cd]pireno	30,98	150,49	64,79	25,66	56,39	13,07	25,46			
Dibenzo[a,h]antraceno	6,18	23,56	12,64	4,12	10,28	1,96	4,96			
Benzo[ghi]perileno	37,99	156,33	73,37	29,12	40,83	11,21	29,29			
Σ HPAs	543,89	1.597,03	895,72	337,38	614,87	312,10	338,56	2.177,41	7.057,91	424,83
fen/ant	11,32	3,82	5,57	5,33	1,77	9,19	4,86			
flu/pir	0,69	0,83	0,89	0,77	0,69	1,21	0,81			
An/(An+Fen)	0,08	0,21	0,15	0,16	0,36	0,10	0,17			
Fl/(Fl+Pi)	0,41	0,45	0,47	0,43	0,41	0,55	0,45			
BA/(BA+Cri)	0,37	0,43	0,42	0,55	0,55	0,31	0,40			
IP/IP+BP	0,45	0,49	0,47	0,47	0,58	0,54	0,47			
Σ HPAs BPM	170,22	214,22	151,62	86,74	45,31	104,93	65,65			
Σ HPAs APM	373,67	1.382,81	744,10	250,65	569,56	207,17	272,92			
BPM/APM	0,46	0,15	0,20	0,35	0,08	0,51	0,24			

Com exceção das estações #5 e #13, as amostras de sedimento do estuário do Capibaribe, quando analisadas de forma individual, apresentaram níveis moderados de contaminação (Tabela 3). A estação #5 (Figura 1) apresentou o maior valor de $\sum$ HPAs. Esta estação está situada próximo ao centro da cidade, onde ocorre uma grande circulação de veículos, incluindo ônibus e caminhões, e contribuição de efluentes urbanos. A estação #13 (Figura 1) está situada no médio estuário em uma área residencial e comercial, recebendo, de forma crônica e significativa, HPAs tanto da atmosfera quanto de outras fontes. De acordo com Schettini⁴ e conforme observado por Cabral (2014), esta estação também está localizada na zona de máxima turbidez do estuário que favorece a deposição de material particulado em suspensão. A explicação para a concentração encontrada na estação #5 ser quase 30 vezes maior que a estação #13 pode estar relacionada à influência do rio Beberibe, que é um rio bastante impactado e recebe significativa contribuição de efluentes (OLIVEIRA, 2014). Além desse fator, segundo Schettini⁵, a morfologia local forma um canal que possui fraca hidrodinâmica, favorecendo a deposição de material particulado em suspensão e a retenção de sedimentos.

Assim como para os $\sum$ alif, a estação #9 apresentou a menor concentração de HPAs, apesar de se encontrar em uma área bastante impactada. Esta estação também apresentou o menor teor de MO. Os grãos finos (argila e silte) tendem a possuir mais sítios ativos que facilitam a adsorção da MO e compostos hidrofóbicos, como os HPAs (XIA & WANG, 2008; ARAGHI et al., 2014). Diante disso, seria esperado que os HPAs apresentassem correlação com o CO ou com a fração de finos no sedimento, o que não ocorreu no presente estudo. De acordo com a análise de correlação de Pearson, os HPAs não apresentaram associação significativa com o CO ($p = 0,214$; $r = -0,308$; $n = 18$) nem com a fração lamosa do sedimento ($p = 0,285$; $r = -0,267$; $n = 18$). Tal fato indica que a distribuição dos HPAs no sedimento do estuário do Rio Capibaribe não tem relação com a matriz mineral ou a MO adsorvida nela. Alguns autores que reportaram contaminação de HPAs em outras áreas de estudo também não observaram correlação destes compostos com a MO (CHEN & CHEN, 2011; ARAGHI et al., 2014).

Geralmente, compostos termodinamicamente mais estáveis (ex.: naftaleno, fluoreno, fenantreno e criseno) são abundantes em fontes petrogênicas, enquanto compostos como fluoranteno e pireno são mais abundantes em fontes pirolíticas (FROEHNER et al., 2010). Cada

^{5 4} SCHETTINI, C. A. F. Professor Titular no Departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco. Comunicação pessoal em 11/06/2015.

um dos 16 HPAs prioritários teve a sua média percentual calculada, levando em consideração sua presença nas 18 estações de coleta. Desta forma conseguiu-se observar qual o composto que obteve a maior predominância no estudo e qual obteve a menor. Os HPAs que predominaram nas amostras do Capibaribe foram fluoranteno e pireno, representando juntos 28,51%. Por outro lado, os HPAs menos representativos nas amostras foram acenafteno e acenaftileno, que juntos somaram apenas 1,19% de $\sum$ HPAs. Os HPAs mais representativos nas amostras possuem quatro anéis aromáticos, sugerindo assim a predominância da contribuição de origem pirolítica, enquanto que os menos representativos possuem três anéis aromáticos e são mais comuns no petróleo.

Os HPAs podem apresentar toxicidade para organismos, dependendo dos níveis encontrados no ambiente. Para avaliar o efeito de compostos tóxicos no sedimento, foram desenvolvidos por McDonalds et al. (1996) os conceitos de TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level). Eles são utilizados pela Agência Ambiental do Canadá⁶ e também têm sido comumente aplicados em estudos científicos (ex.: BÍCEGO et al., 2006; ARAGHI et al., 2014; KANZARI et al., 2014). Quando a concentração de um contaminante no sedimento está acima do seu valor de referência TEL e abaixo do seu valor de referência PEL, é provável que efeitos nocivos à comunidade bentônica sejam ocasionalmente observados. Por outro lado, efeitos nocivos podem ser frequentemente observados quando os valores estão acima de PEL (MCDONALDS et al., 1996). A resolução CONAMA 454/2012 também estabelece concentrações limites de HPAs que podem causar efeitos tóxicos em sedimentos sujeitos a operações de dragagem.

A Tabela 4 mostra os limites de referência de toxicidade de HPAs em sedimento conforme estabelecido nas legislações ambientais do Brasil e do Canadá. As amostras de sedimento coletadas nas estações #1, #2, #3, #4, #8, #9, #11 e #18 não apresentaram nenhum composto com valor acima de TEL e PEL (Tabela 4, Figura 24). As estações #6, #7, #10, #12, #13, #14, #15, #16 e #17 apresentaram concentrações entre TEL e PEL para alguns compostos (ver Figura 24). Na estação #5 foram observados nove HPAs acima de PEL (Figura 24). Em relação à resolução CONAMA 454/2012, essa mesma estação apresentou dez e seis compostos com concentração acima dos níveis 1 e 2, respectivamente (Figura 25). Esses resultados indicam que a presença de diversos HPAs representa risco para a biota, uma vez que os mesmos apresentam elevado potencial carcinogênico e teratogênico (USEPA, 1995).

⁶ <https://www.ceaa-acee.gc.ca>

Tabela 4 - Comparação das concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no sedimento do estuário do Rio Capibaribe com os limites de referência de toxicidade estabelecidos na resolução CONAMA 454/2012 e no trabalho de McDonalds et al. (1996). Os limites de referência estão expressos em ng g⁻¹.

Compostos	Resolução CONAMA 454/2012				McDonald et al. (1996)			
	Nível 1	Estações acima do nível 1	Nível 2	Estações acima do nível 2	TEL	Estações acima do TEL	PEL	Estações acima do PEL
Naftaleno	160	#5	2100	Nenhuma	34,6	#5, #10, #12, #13, #14 e #15	391	#5
Acenaftileno	44	#5	640	Nenhuma	5,87	#5, #7, #13, 14 e #16	128	#5
Acenafteno	16	Nenhuma	500	Nenhuma	6,71	#12 e #17	88,9	Nenhuma
Fluoreno	19	#13 e #17	540	Nenhuma	21,2	#17	144	Nenhuma
Fenantreno	240	#5	1500	Nenhuma	86,7	#5 e #13	544	Nenhuma
Antraceno	85,3	#5	1100	Nenhuma	46,9	#5	245	#5
Fluoranteno	600	#5	5100	#5	113	#5, #7, #13 e #14	1494	#5
Pireno	665	#5	2600	#5	153	#5, #7 e #13	1398	#5
Benzo[a]antraceno	280	#5	690	#5	74,8	#5, #7 e #13	693	#5
Criseno	300	#5	850	#5	108	#5 e #13	846	#5
Benzo[a]pireno	230	#5	760	#5	88,8	#5 #7 e #13	763	#5
Dibenzo[a,h]antraceno	43	#5	140	#5	6,22	#5, #6 #7, #13, #14 e #16	135	#5

Figura 24 - Comparação das concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no sedimento do estuário do Rio Capibaribe com os limites de referência de toxicidade estabelecidos no trabalho de McDonalds et al. (1996). A cor vermelha é referente a valores acima do PEL (Probable Effect Level). A cor amarela é referente a valores acima do TEL (Threshold Effect Level) e abaixo do PEL. A cor verde nas células é referente a valores abaixo do TEL.

Compostos	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15	#16	#17	#18
Naftaleno	Verde	Verde	Verde	Verde	Vermelho	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Amarelo	Verde	Verde	Verde
Acenaftileno	Verde	Verde	Verde	Verde	Vermelho	Verde	Amarelo	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde	Amarelo	Verde	Verde
Acenafteno	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde
Fluoreno	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde
Fenantreno	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde
Antraceno	Verde	Verde	Verde	Verde	Vermelho	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde
Fluoranteno	Verde	Verde	Verde	Verde	Vermelho	Verde	Amarelo	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde	Verde	Verde	Verde
Pireno	Verde	Verde	Verde	Verde	Vermelho	Verde	Amarelo	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde
Benzo[a]antr.	Verde	Verde	Verde	Verde	Vermelho	Verde	Amarelo	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde
Criseno	Verde	Verde	Verde	Verde	Vermelho	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde
Benzo[a]pireno	Verde	Verde	Verde	Verde	Vermelho	Verde	Amarelo	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde
Dibenzo[a,h]antr.	Verde	Verde	Verde	Verde	Vermelho	Amarelo	Amarelo	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde	Amarelo	Verde	Verde

Figura 25 - Comparação das concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no sedimento do estuário do Rio Capibaribe com os limites de referência de toxicidade estabelecidos na resolução CONAMA 454/2012. A cor vermelha é referente a valores acima do nível 2. A cor amarela é referente a valores acima do nível 1 e abaixo do nível 2. A cor verde nas células é referente a valores abaixo do nível 1.

Compostos	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15	#16	#17	#18
Naftaleno																		
Acenaftileno																		
Acenafteno																		
Fluoreno																		
Fenantreno																		
Antraceno																		
Fluoranteno																		
Pireno																		
Benzo[a]antr.																		
Criseno																		
Benzo[a]pireno																		
Dibenzo[a,h]antr.																		

Os HPAs em geral são tóxicos, no entanto, os compostos de baixo peso molecular presentes no petróleo apresentam menor toxicidade do que aqueles produzidos por processos de combustão (ex.: queima de madeira, incêndios florestais ou queima de carvão) (BÍCEGO et al., 2008). Os HPAs que possuem até três anéis aromáticos são considerados de baixo peso molecular (BPM) e são típicos de fontes petrogênicas, enquanto fontes pirolíticas tendem a emitir HPAs com alto peso molecular (APM), isto é, compostos com quatro ou mais anéis aromáticos (BOEHM, 2005; WAGENER et al., 2010). Os HPAs de APM foram predominantes sobre os HPAs de BPM no sedimento do estuário do Capibaribe, resultando em razões BPM/APM < 1 para todas as amostras. Assim, esses resultados indicam que a contribuição de fontes pirolíticas é dominante sobre as fontes petrogênicas em termos de HPAs (Tabela 3).

Além da razão BPM/APM, outras razões diagnósticas têm sido empregadas para identificar as principais fontes de HPAs em sedimento. As mais utilizadas são: antraceno/antraceno + fenantreno (Ant/Ant+Fen), benzo[a]antraceno/benzo[a]antraceno + criseno (BA/BA+Cri), indeno[1,2,3-cd]pireno/indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[ghi]perileno (IP/IP+BP) e fluoranteno/fluoranteno + pireno (Flu/Flu+Pir) (YUNKER et al., 2002).

Na razão Ant/Ant+Fen, valores inferiores a 0,10 indicam a predominância de fontes petrogênicas, valores de 0,10 a 0,20 indicam fontes múltiplas (petróleo e combustão) e valores superiores a 0,20 indicam a predominância de fontes pirolíticas. Na razão BA/BA+Cri, valores inferiores a 0,20 indicam fontes petrogênicas, valores entre 0,20 e 0,35 indicam fontes múltiplas e valores superiores a 0,35 indicam fontes pirolíticas. Na razão IP/IP+BP, valores menores que

0,20 são típicos de fontes petrogênicas, valores entre 0,20 e 0,50 indicam fonte pirolítica oriundas da combustão de petróleo e derivados e valores maiores que 0,50 indicam fontes pirolíticas oriundas da combustão de biomassa vegetal e carvão mineral. Na razão Flu/Flu+Pir, valores menores que 0,40 são típicos de fontes petrogênicas, valores entre 0,40 e 0,50 são típicos de fontes de combustão de petróleo e derivados, enquanto valores maiores que 0,50 são típicos de fontes de combustão de biomassa vegetal e carvão mineral (YUNKER et al., 2002).

Neste estudo, as razões Ant/Ant+Fen sugerem que os HPAs são provenientes de fonte petrogênica na estação #12, fontes múltiplas (petróleo e combustão) em sete amostras (#2, #8, #10, #11, #14, #15, #18), enquanto a outra metade sugere que os HPAs são de fontes pirolíticas (Figura 26). Por outro lado, as razões BA/BA+Cri sugerem predomínio de fontes pirolíticas, com exceção de quatro estações (#3, #5, #10 e #17) que apresentaram indícios de HPAs de fontes múltiplas (Figura 27). Quando os resultados encontrados para as razões Ant/Ant+Fen e BA/BA+Cri são cruzados, sugere-se que de uma maneira geral os HPAs encontrados no sedimento do estuário possuem predominância de fontes mistas e pirolíticas (Figura 28).

Figura 26 - Razão entre antraceno e antraceno + fenantreno (Ant/Ant+Fen) nas 18 amostras de sedimento coletadas no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. As linhas em vermelho correspondem aos limites de classificação da razão Ant/Ant+Fen. Valores inferiores a 0,10 indicam a predominância de fontes petrogênicas, valores de 0,10 a 0,20 indicam fontes múltiplas (petróleo e combustão) e valores superiores a 0,20 indicam a predominância de fontes pirolíticas.

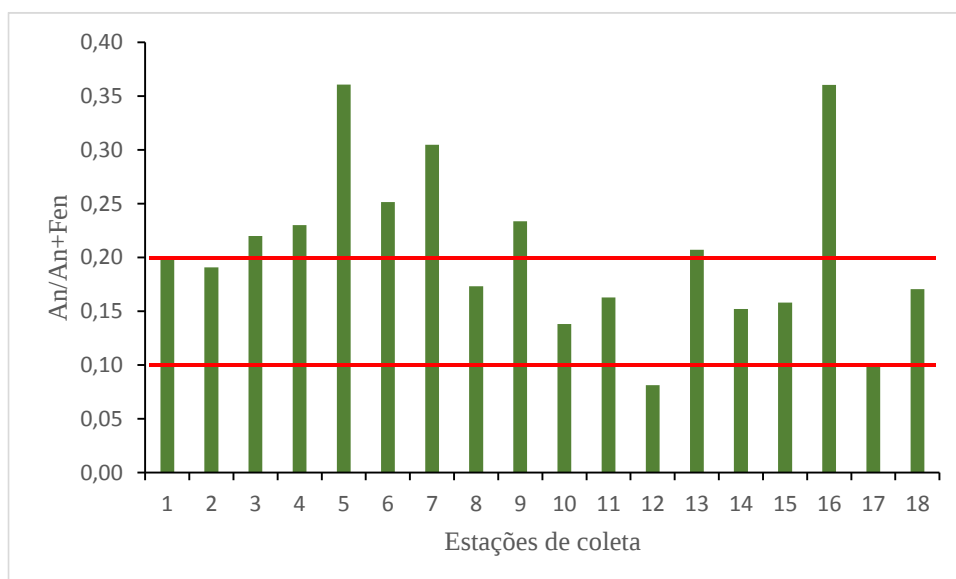


Figura 27 - Razão entre benzo[a]antraceno e benzo[a]antraceno + criseno (BA/BA+Cri) nas 18 amostras de sedimento coletadas no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. As linhas em vermelho correspondem aos limites de classificação da razão BA/BA+Cri. Valores inferiores a 0,20 indicam fontes petrogênicas, valores entre 0,20 e 0,35 indicam fontes múltiplas e valores superiores a 0,35 indicam fontes pirolíticas.

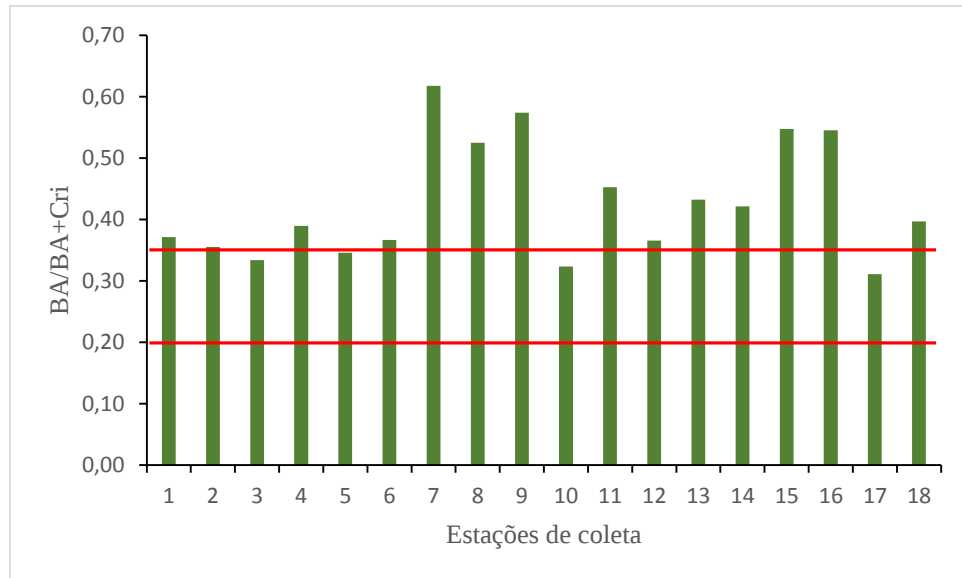
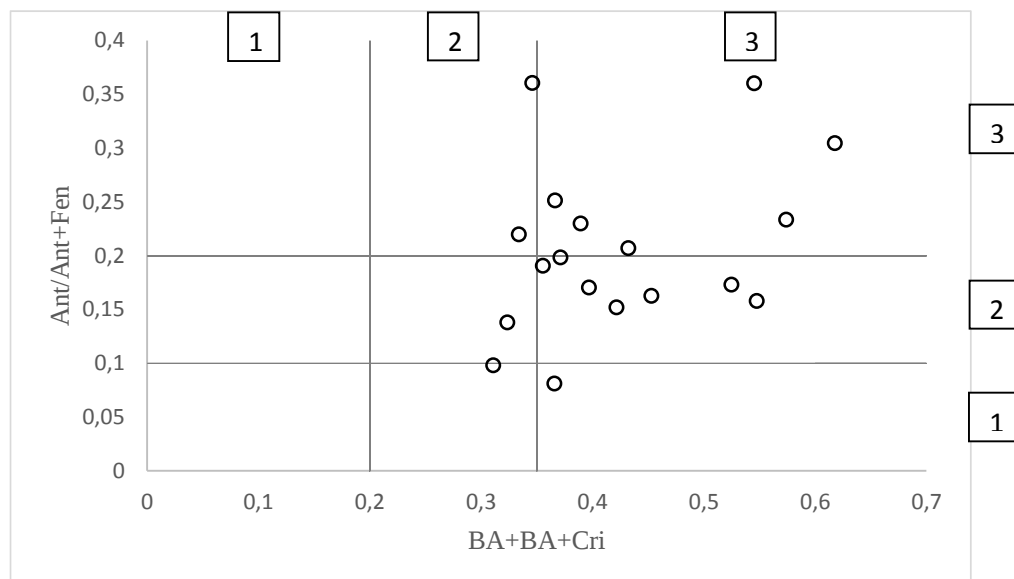


Figura 28 - Distribuição das razões antraceno/antraceno + fenantreno (Ant/Ant+Fen) e benzo[a]antraceno/benzo[a]antraceno + criseno (BA/BA+Cri) nos sedimentos do estuário do Rio Capibaribe coletados em junho de 2013. Legenda: 1 = fonte petrogênica; 2 = fontes múltiplas (petrogênica e pirolítica); 3 = fonte pirolítica.



Em relação à razão Flu/Flu+Pir, apenas 3 estações (#5, #7 e #17) apresentaram valores maiores que 0,5, indicando fonte oriunda da combustão de biomassa vegetal e/ou carvão. As demais amostras apresentaram valores entre 0,40 e 0,50 indicando o predomínio de fontes oriunda da combustão de petróleo e derivados (Figura 29). As razões IP/IP+BP de oito amostras de sedimento (#8, #10, #11, #12, #13, #14, #15 e #18) estiveram entre 0,20 e 0,50, sugerindo uma predominância de HPAs de fontes pirolíticas oriundas da combustão de petróleo e seus derivados. Por outro lado, as razões IP/IP+BP de dez estações (#1, #2, #3, #4, #5, #6, #7, #9, #16 e #17) apresentaram valores superiores a 0,50, sugerindo que os HPAs são provenientes de combustão de biomassa vegetal e/ou carvão mineral (Figura 30). Quando os resultados das razões Flu/Flu+Pir e IP/IP+BP são cruzados é visível a predominância de HPAs oriundos de processos de combustão (Figura 31).

Figura 29 - Razão entre fluoranteno e fluoranteno + pireno (Flu/Flu+Pir) nas 18 amostras de sedimento coletadas no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. As linhas em vermelho correspondem aos limites de classificação da razão Flu/Flu+Pir. Valores menores que 0,40 são típicos de fontes petrogênicas, valores entre 0,40 e 0,50 são típicos de fontes de combustão de petróleo e derivados, enquanto valores maiores que 0,50 são típicos de fontes de combustão de biomassa vegetal e carvão mineral.

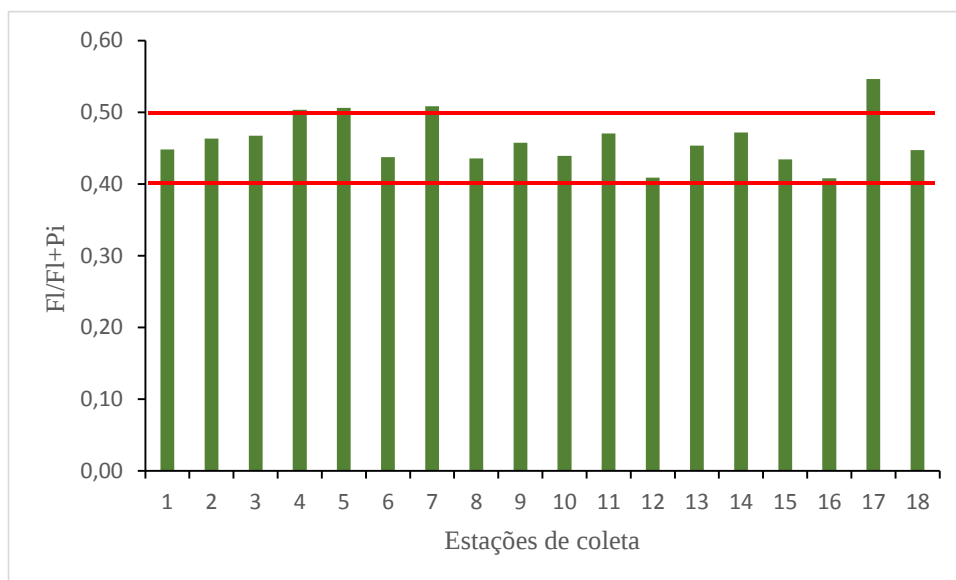
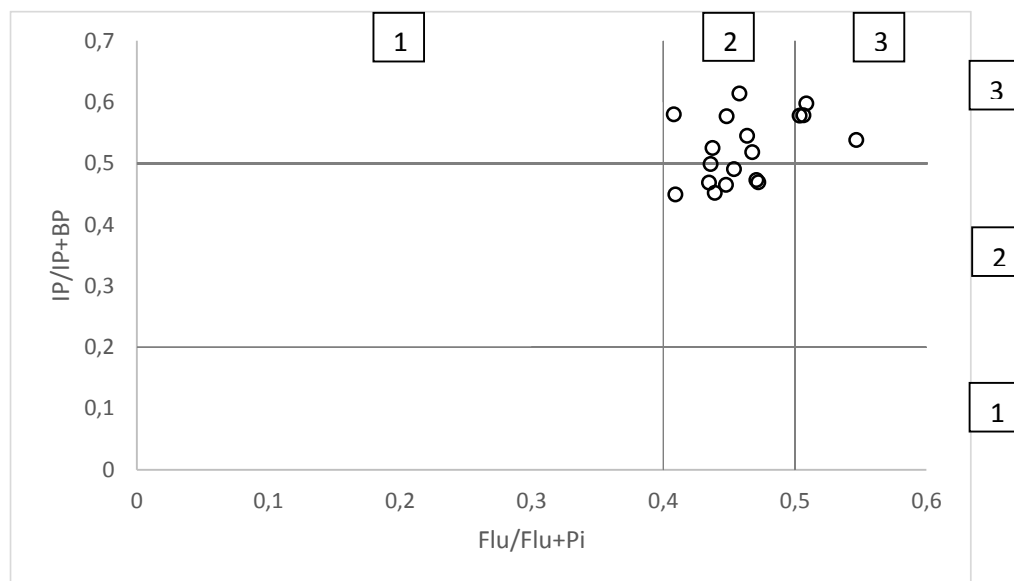


Figura 30 - Razão entre indeno[1,2,3-cd]pireno e indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[ghi]perileno (IP/IP+BP) nas 18 amostras de sedimento coletadas no canal principal do estuário do Rio Capibaribe. As linhas em vermelho correspondem aos limites de classificação da razão IP/IP+BP. Valores menores que 0,20 são típicos de fontes petrogênicas, valores entre 0,20 e 0,50 indicam fonte pirolítica oriunda da combustão de petróleo e derivados e valores maiores que 0,50 indicam fontes pirolíticas oriundas da combustão de biomassa vegetal e carvão mineral.



Figura 31 - Distribuição das razões indeno[1,2,3-cd]pireno/indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[ghi]perileno (IP/IP+BP) e fluoranteno/fluoranteno + pireno (Flu/Flu+Pir) nos sedimentos do estuário do Rio Capibaribe coletados em junho de 2013. Legenda: 1 = fonte petrogênica; 2 = combustão de petróleo e derivados; 3 = combustão de biomassa vegetal e/ou carvão mineral.



Os HPAs encontrados nos sedimentos do estuário do Capibaribe são predominantemente de fontes antrópicas. As razões diagnósticas, analisadas em conjunto, evidenciam contribuição de HPAs de origem predominantemente pirogênica. Este fato não exclui a existência de HPAs petrogênicos, visto que esta contribuição foi identificada em algumas amostras de sedimento. Esses resultados confirmam que a atividade humana está causando impacto na área de estudo, já que concentrações de HPAs foram reportadas em diversas amostras de sedimento do estuário do Rio Capibaribe em concentrações que podem causar efeitos negativos à biota.

4.4 Análise das variáveis ao longo do estuário

Os ambientes estuarinos possuem padrões de circulação que influenciam o transporte e distribuição não só da MO mas também nutrientes, poluentes, entre outros. Por ser caracterizado como um ambiente que sofre influência marinha, esta influência é mais expressiva em determinadas áreas, diminuindo conforme vai se afastando do oceano. Para melhor observar a distribuição das variáveis ao longo do Estuário do Capibaribe, este foi dividido de acordo com a influência da maré em baixo estuário (alta influência da maré, estações #1, #2, #3, #4 e #5), médio estuário (influência intermediária da maré, estações #6, #7, #8, #9, #10, #11, #12, #13, #14, #15 e #16) e alto estuário (pouca influência da maré, estações #17 e #18).

No baixo estuário, com exceção das variáveis CO e NT, que apresentaram distribuição heterogênea, todas as outras variáveis investigadas (C/N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, Σalif , $\Sigma\text{n-alc}$ e ΣHPAs) apresentaram um padrão na sua distribuição ao longo do baixo estuário. Os valores reportados para os ΣHPAs aumentaram em direção ao médio estuário, indicando um aumento na contaminação por esses compostos à medida que se afasta do oceano. Tal contaminação é principalmente de origem pirolítica. Os Σalif e $\Sigma\text{n-alc}$ apresentaram distribuição parecida, onde é crescente a concentração, apresentando seu pico máximo na estação #3, situada no Porto do Recife, e depois decresce até o final do baixo estuário. Esse comportamento pode ser devido à diluição da água advinda do oceano e ao valor elevado de CO na estação #3 quando comparada com as demais estações do baixo estuário. A razão C/N tende a aumentar à medida que vai se aproximando do médio estuário, já que baixos valores indicam MO de origem marinha.

Para o médio estuário, NT, Σalif e $\Sigma\text{n-alc}$ apresentaram distribuição semelhante e altos valores nas estações #13, #14 e #15, região essa que está localizada a zona de turbidez máxima do estuário, que propicia o acúmulo de MO. Entretanto, nas demais estações do médio estuário

essas variáveis não apresentaram um padrão específico em suas distribuições. Os Σ HPAs também apresentaram altas concentrações na zona de turbidez máxima e nas áreas próximas. A principal origem desses HPAs vem de fontes pirolíticas. Os valores reportados para CO ao longo do estuário aumentam até o centro do médio estuário (#11) e diminuem conforme a proximidade do alto estuário. Os resultados encontrados para C/N e $\delta^{13}\text{C}$ apresentaram distribuição uniforme ao longo do médio estuário, indicando a mistura de fontes e a contribuição de fontes terrestres nessa porção do estuário, com exceção da estação #9 que apresentou baixo valor para C/N devido a influência de efluentes, confirmada pelo elevado valor do $\delta^{15}\text{N}$. Este, por sua vez, apresentou valores mais elevados no início do médio estuário (#7 e #9).

O alto estuário possui apenas duas estações (#17 e #18) tornando-se difícil estabelecer um padrão para as variáveis. Exceto o $\delta^{15}\text{N}$, todas as outras variáveis (CO, NT, C/N, $\delta^{13}\text{C}$, Σ alif, Σ n-alc e Σ HPAs) apresentam valores mais elevados na estação #17, indicando que esta estação possui uma contribuição de MO continental mais significativa que a estação #18. O $\delta^{15}\text{N}$ mais elevado na estação #17 confirma a contribuição continental nessa estação, sugerindo um aporte maior de esgotos nesta área do que na estação #18.

5. CONCLUSÕES

A aplicação conjunta de técnicas de análise elementar (carbono e nitrogênio), isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e molecular (hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos) nos sedimentos do estuário do Capibaribe permitiram a caracterização do material orgânico nas amostras de sedimento. Os sedimentos coletados ao longo do canal principal do estuário do Rio Capibaribe possuem um elevado teor de carbono orgânico e nitrogênio total, indicando um ambiente rico em matéria orgânica sedimentar (MOS). Este ecossistema recebe contribuição de fontes marinhas, terrestres e antrópicas, porém os resultados do presente estudo sugerem que a fonte predominante da matéria orgânica sedimentar é oriunda de vegetais superiores (plantas C_3). Os resultados da razão isotópica do $\delta^{15}\text{N}$ indicam que o aporte de efluentes (domésticos e industriais) também está presente.

O sedimento do estuário do Rio Capibaribe apresentou contaminação moderada de hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e aromáticos (HPAs). Os hidrocarbonetos encontrados na MOS do estuário são oriundos tanto de fontes naturais quanto de petróleo e seus derivados. Os HAs revelaram uma contribuição importante de plantas superiores, apesar de também haver a presença de HAs oriundos do petróleo. Os HPAs encontrados são oriundos principalmente de fontes pirolíticas, incluindo combustão de petróleo (e derivados) e biomassa vegetal. Em algumas amostras observou-se também a contribuição petrogênica de HPAs. Alguns deles apresentaram concentrações acima dos limites aceitáveis estabelecidos pela resolução CONAMA 454/2012, evidenciando o potencial risco destes compostos para os organismos bentônicos presentes no ambiente.

Os resultados obtidos neste estudo podem ser utilizados no gerenciamento ambiental da área e na elaboração de medidas mitigatórias. Estudos posteriores são de fundamental importância para entender como a influência antrópica está afetando esse ecossistema ao longo do tempo.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, C. L. N. DE. **Biogeoquímica do Ambiente Estuarino do Rio Passa Vaca em Área Urbana de Salvador, Ba.** Universidade Federal da Bahia, 2011.
- ANJOS, D. L. **Inter-relação pluviométrica com a biomassa fitoplanctônica dos estuários de Pernambuco (Brasil).** Universidade Federal de Pernambuco, 2007.
- ARAGHI, P. E.; BASTAMI, K. D.; RAHMANPOOR, S. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of Gorgan Bay, Caspian Sea. **Marine Pollution Bulletin**, p. 8–12, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.001>>.
- BAO, H.; WU, Y.; TIAN, L.; ZHANG, J.; ZHANG, G. Sources and distributions of terrigenous organic matter in a mangrove fringed small tropical estuary in South China. **Acta Oceanologica Sinica**, v. 32, n. 4, p. 18–26, 2013.
- BARCELLOS, R. L. **Processo sedimentar atual e a distribuição da matéria orgânica sedimentar no sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape, SP.** Universidade de São Paulo, 2005.
- BARCELLOS, R. L.; FURTADO, V. V. Organic Matter Contents and Modern Sedimentation at São Sebastião Channel, São Paulo State, South Eastern Brazil. **Journal of Coastal Research**, v. 2004, n. 39, p. 1073–1077, 2006.
- BARROSO, S. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em organismos marinhos da Baía do Almirantado , Península Antártica Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em organismos marinhos da Baía do Almirantado , Península Antártica.** Universidade de São Paulo. 2010.
- BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MICHON, Q.; et al. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 47, n. 1, p. 77–90, 1998. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272771498903377>>.
- BIANCHI, T. S.; CANUEL, E. A. **Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems.** Princeton University Press, 2011.
- BÍCEGO, M. C.; SEYFFET, B. H.; MARTINS, C. DE C.; FILMANN, G. Poluição por Petróleo. In: J. A. Baptista Neto; M. Wallner-Kersanach; S. M. Patchineelam (Eds.); **Poluição Marinha**. p.77–96, 2008. Rio de Janeiro: Editora Interciência.
- BÍCEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G. T.; et al. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, p. 1804–1816, 2006.
- BOEHM, P. D. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). In: R. D. Morrison; B. L.

Murphy (Eds.); Burlington: Press Academic. **Environmental Forensics**. 2nd ed., p.313–337, 2005.

BOUILLON, S.; CONNOLLY, J. P.; GILLINKIN, D. P. Use of Stable Isotopes to Understand Food Webs and Ecosystem Functioning in Estuaries. In: E. Wolanski; McLusky D. S. (Eds.); **Treatise on Estuarine and Coastal Science**. Waltham: Academic Press. 7th ed., p.143–173, 2011.

BOULOUBASSI, I.; FILLAUX, J.; SALIOT, A. Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea. **Marine pollution bulletin**, v. 42, n. 12, p. 1335–1346, 2001.

CABRAL, C. B. **Variabilidade Longitudinal e Mareal das concentrações de Hidrocarbonetos de Petróleo no Estuário do Rio Capibaribe Variabilidade Longitudinal e Mareal das concentrações de Hidrocarbonetos de Petróleo no Estuário do Rio Capibaribe**. Universidade Federal de Pernambuco, 2014.

CASTRO, P. E.; HUBER, M. E. **Biologia Matinha**. 8th ed. Amgh Editora Ltda, 2012.

CAMARGO, M. G. SYSGRAN: Um sistema de código aberto para análises granulométricas de sedimento. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 36, n 2, p. 371-378, Jun. 2006.

CHEN, C.-W.; CHEN, C.-F. Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan.

Marine pollution bulletin, v. 63, n. 5-12, p. 417–23, 2011. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X11002505>>.

COLE, M. L.; KROEGER, K. D.; MCCLELLAND, J. W.; VALIELA, I. Effects of watershed land use on nitrogen concentrations and d15N nitrogen in groundwater. **Biogeochemistry**, v. 77, n. 2, p. 199–215, 2006.

COSTA, A. B. **Caracterização Molecular e Isotópica de Material Orgânico em Sedimentos da Baía de Todos os Santos-BA**. Universidade Federal da Bahia, 2007.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente.

Resolução nº 454 de 01 de Novembro de 2012. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>>

CPRH - Agência Estadual do Meio Ambiente. **Monitoramento Das Bacias - Capibaribe**.

Governo do Estado de Pernambuco, Recife, 2008. Disponível Em:

<<http://www.cprh.pe.gov.br>>

DITTMAR, T.; LARA, R. J.; KATTNER, G. River or mangrove? Tracing major organic matter sources in tropical Brazilian coastal waters. **Marine Chemistry**, v. 73, n. 3-4, p. 253–271, 2001.

EGANHOUSE, R. P. Molecular Markers and Environmental Organic Geochemistry: An Overview. In **Molecular Markers in Environmental Geochemistry**; Eganhouse, R.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1997.

EKPO, B. O.; FUBARA, E. P.; EKPA, O. D.; MARYNOWSKI, H. L. Determination of Hydrocarbon Sources Using N-Alkane and Pah Distribution Indices in Sediments From Coastal Areas of Bonny River in Niger Delta , Nigeria. v. 1, n. 1, p. 9–20, 2012.

EMERSON, S. R.; HEDGES, J. I. **Chemical Oceanography and the Marine Carbon Cycle**. 1st ed. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press, 2008.

FAIRBRIDGE, R. W. The Estuary: its Definition and Geodynamic Cycle. In: E. . Olausson; I. Cato (Eds.); **Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries**. p.1–35, 1980. New York: Interscience Publication; John Wiley and Sons.

FEITOSA, F. A. DO N.; NASCIMENTO, F. C. R. DO; COSTA, K. M. P. DA. Distribuição Espacial E Temporal Da Biomassa Fitoplanctônica Relacionada Com Parâmetros Hidrológicos Na Bacia Do Pina (Recife – Pe). **Trabalhos Oceanográficos da Universidade Federal de Pernambuco**, v. 27, n. 2, p. 1–13, 1999.

FEITOSA, F. A. DO N.; PASSAVANTE, J. Z. DE O. Variação da Biomassa Primária do Fitoplâncton da Bacia do Pina (Recife, Pernambuco, Brasil). **Universidade Federal de Pernambuco**, p. 14, 1990.

FERNANDES, M. B.; SICRE, M. A.; CARDOSO, J. N.; MACÊDO, S. J. Sedimentary 4-desmethyl sterols and n-alkanols in an eutrophic urban estuary, Capibaribe River, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 231, n. 1, p. 1–16, 1999.

FLORES MONTES, M. D. J.; PAULO, J. G.; NASCIMENTO FILHO, G. A DO; et al. The Trophic Status of an Urban Estuarine Complex in Northeast Brazil. **Journal of Coastal Research**, , n. 64, p. Univ Szczecin, Inst Marine & Coastal Sci; Coas, 2011.

FROEHNER, S.; MACENO, M.; LUZ, E. C. DA; SOUZA, D. B.; MACHADO, K. S. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments and their potential toxic effects. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 168, n. 1-4, p. 205–213, 2010.

GAO, X.; CHEN, S. Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 80, n. 1, p. 95–102, 2008.

GAO, X.; YANG, Y.; WANG, C. Geochemistry of organic carbon and nitrogen in surface sediments of coastal Bohai Bay inferred from their ratios and stable isotopic signatures. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 6, p. 1148–1155, 2012.

GIREESHKUMAR, T. R.; DEEPULAL, P. M.; CHANDRAMOHANAKUMAR, N. Distribution and sources of sedimentary organic matter in a tropical estuary, south west coast of India (Cochin estuary): A baseline study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 66, n. 1-2, p. 239–245, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.10.002>>.

GONZÁLEZ, J. J.; VIÑAS, L.; FRANCO, M. A.; et al. Spatial and temporal distribution of dissolved/dispersed aromatic hydrocarbons in seawater in the area affected by the Prestige oil

spill. **Marine pollution bulletin**, v. 53, n. 5-7, p. 250–9, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X05004236>>. Acesso em: 2/3/2015.

GOVPE, G. D. E. D. P. Agência Estadual de Meio Ambiente. **Diagnóstico Sócio Ambiental Litoral Sul De Pernambuco - Maio, 1999**. Recife, 2001. Disponível em: <http://Www.Cprh.Pe.Gov.Br/Downloads/2diagnostico_Ambiental.Pdf>

HARJI, R. R.; YVENAT, A.; BHOSLE, N. B. Sources of hydrocarbons in sediments of the Mandovi estuary and the Marmugoa harbour, west coast of India. **Environment International**, v. 34, n. 7, p. 959–965, 2008.

HEDGES, J. I.; KEIL, R. G. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis No. **Marine Chemistry**, v. 49, p. 81–115, 1995.

HOEFS, J. **Stable Isotope in Geochemistry**. 5th ed. Germany: Springer-Verlag, 2004.

HU, L.; GUO, Z.; FENG, J.; YANG, Z.; FANG, M. Distributions and sources of bulk organic matter and aliphatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China. **Marine Chemistry**, v. 113, n. 3-4, p. 197–211, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304420309000176>>. Acesso em: 22/4/2015.

KANZARI, F.; SYAKTI, A. D.; ASIA, L.; et al. Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France. **Science of the Total Environment**, v. 478, p. 141–151, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.065>>.

KENNISH, M. J. **Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution**. 2nd ed. CRC Press, Inc., 1997.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. J. **Introduction to Organic Geochemistry**. 2nd ed. Malden, MA, EUA: Logman Scientific & Technical, 2005.

KOENING, M. L.; MACÊDO, S. J.; TRAVASSOS, P. E. P. F.; PASSAVANTE, J. Z. de O. Biomassa Fitoplanctônica do Estuário do Rio Capibaribe (Recife - Pernambuco - Brasil). In. Arq. Biol. Tecnol. 38 (4), pp 1071 - 1083. Recife, dez., 1995.

KRISHNA, S. A.; NAIDU, S. A.; SUBBAIAH, C. V.; et al. Sources, Distribution and Preservation of Organic Matter in a Tropical Estuary (Godavari, India). **Estuaries and Coasts**, v. 38, p. 1032–1047, 2015.

LEMO, R. T. DE O. **Origem e Distribuição de Hidrocarbonetos na Região do Porto de SUAPE - PE**. Universidade Federal de Pernambuco , 2013.

LEMO, R. T. D. O.; CARVALHO, P. S. M. DE; ZANARDI-LAMARDO, E. Petroleum hydrocarbons in water from a Brazilian tropical estuary facing industrial and port development. **Marine Pollution Bulletin**, v. 82, n. 1-2, p. 183–188, 2014. Elsevier Ltd.

Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.010>>.

LIMA, M. B.; FEITOSA, E. A.; EMÍDIO, E. S.; DÓREA, H. S.; ALEXANDRE, M. R. Distribution and sources of aliphatic hydrocarbons in surface sediments of Sergipe River estuarine system. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 8, p. 1721–1725, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.03.025>>.

LIU, M.; HOU, L. J.; XU, S. Y.; et al. Organic carbon and nitrogen stable isotopes in the intertidal sediments from the Yangtze Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n. 12, p. 1625–1633, 2006.

LÜ, X.; ZHAI, S. Distributions and sources of organic biomarkers in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, China. **Continental Shelf Research**, v. 26, n. 1, p. 1–14, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278434305002244>>. Acesso em: 7/6/2015.

MACIEL, D. C. **Avaliação da Contaminação do Sistema Estuarino do Rio Capibaribe Através da Triáde da Qualidade de Sedimento.** **The effects of brief mindfulness intervention on acute pain experience: An examination of individual difference.** Universidade Federal de Pernambuco, 2015.

MAKSYMOWSKA, D.; RICHARD, P. *et al.* Chemical and Isotopic Composition of the Organic Matter Sources In The Gulf Of Gdansk (Southern Baltic Sea). **Estuarine, Coastal And Shelf Science**, V.51, N.5, P.585-598, 2000.

MARTINELLI, L. A.; OMETTO, J. P. H. B.; FERRAZ, E. S.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; MOREIRA, M. Z. **Desvendando Questões Ambientais Com Isótopos Estáveis.** 144 p., São Paulo: Oficina De Textos. 2009.

MARTINS, C.C.; BÍCEGO, M.C.; TANIGUCHI, S.; MONTONE, R.C. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Antarctic Science**, 16, pp 117 - 122, 2004.

MCCLELLAND, J. W.; VALIELA, I.; MICHENER, R. H. Nitrogen-Stable Isotope Signatures in Estuarine Food Webs: a Record of Increasing Urbanization in Coastal Watersheds. **Limnology and Oceanography**, v. 42, n. 5, p. 930–937, 1997.

MCDONALDS, D. D. .; CARR, R. S. .; CALDER, F. D. .; LONG, E. R. .; INGERSOLL, C. G. . Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. **Ecotoxicology**, v. 5, n. 4, p. 253–278, 1996.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP - Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, n. 9-10, p. 761–769, 2004.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C.; CASTELAO, R. M.; et al. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environment**

International, v. 31, n. 1, p. 77–87, 2005.

MIRANDA FILHO, K. C.; MONTONE, R. C.; FILMANN, G. Compostos Organoclorados. In: J. A. Baptista Neto; M. Wallner Kersanach; S. M. Patchineelam (Eds.); **Poluição Marinha**. 1st ed., p.97–160, 2008. Rio de Janeiro: Editora Interciência.

MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B. **Princípio de Oceanografia Física de Estuários**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2002.

MUZUKA, A. N. N.; SHUNULA, J. P. Stable isotope compositions of organic carbon and nitrogen of two mangrove stands along the Tanzanian coastal zone. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 66, n. 3-4, p. 447–458, 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272771405003227>>.

NASCIMENTO, F. C. R. DO; MUNIZ, K.; FEITOSA, F. A. DO N.; et al. Disponibilidade nutricional da bacia do Pina e Rio Tejió (Recife- PE- Brasil) em relação aos nutrientes e biomassa primária (setembro/2000). **Tropical Oceanography**, v. 31, n. 2, p. 149–169, 2003.

NISHIGIMA, F. N.; WEBER, R. R.; BÍCEGO, M. C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. **Marine pollution bulletin**, v. 42, n. 11, p. 1064–1072, 2001.

NÓBREGA, A. S. DE C. **Fontes de Contaminação No Estuário do Rio Capibaribe, Pernambuco**. Universidade Federal de Pernambuco. 2011.

NORIEGA, C. E. D. **Estado Trófico e Balanço Biogeoquímico dos Nutrientes não Conservativos (N e P), na Região Metropolitana do Recife – Brasil**. Universidade Federal de Pernambuco, 2010.

OGRINC, N.; FONTOLAN, G.; FAGANELI, J.; COVELLI, S. Carbon and nitrogen isotope compositions of organic matter in coastal marine sediments (the Gulf of Trieste, N Adriatic Sea): Indicators of sources and preservation. **Marine Chemistry**, v. 95, n. 3-4, p. 163–181, 2005.

OLIVEIRA, F. P. **Percepção Ambiental E Gestão Do Meio Ambiente De Toritama (Pe) – Estudo Da Percepção De Diferentes Atores Sociais Sobre O Rio Capibaribe**. (Dissertação). Departamento De Geografia, Universidade Federal De Pernambuco, Recife, 2007.

OLIVEIRA, C. R. **Determinação de Biomarcadores e Compostos Organoestânicos em Amostras de Sedimentos Superficiais de Três Regiões Portuárias do Estado de Santa Catarina, Brasil**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

OLIVEIRA, T. D. S.; BARCELLOS, R. L.; SCHETTINI, C. A. F.; CAMARGO, P. B. DE. Processo sedimentar atual e distribuição da matéria orgânica em um complexo estuarino tropical, Recife, PE, Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, v. 14, n. 3, p. 399–411, 2014. Disponível em: <<http://www.aprh.pt/rgci/rgci470.html>>.

OLIVEIRA, T. S. **Processo Sedimentar Atual e Distribuição da Matéria Orgânica no Sistema Estuarino do Rios Capibaribe, Beberibe e Bacia do Pina (Recife-PE)**.

Universidade Federal de Pernambuco. 2014.

OSPAR. OSPAR Strategy to Combat Eutrophication. , v. 18, 1998.

PAULO, J. G.; MONTES, M. D. J. F.; JÚNIOR, A. C. S.; BATISTA, T. N. F. Allochthonous and autochthonous organic matter in an urban tropical estuarine area of northeastern Brazil. **Journal of Coastal Research**, , n. 64, p. 1798–1801, 2011.

PRITCHARD, D. W. What is an Estuary: Physical Viewpoint. In: G. H. Lauff (Ed.); **Estuaries**. p.83, 1967. Washington DC: American Association for the Advancement of Science.

READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; et al. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 1, p. 48–62, 2002.

REZENDE, C. E.; PFEIFFER, W. C.; MARTINELLI, L. A.; et al. Lignin phenols used to infer organic matter sources to Sepetiba Bay - RJ, Brasil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 87, n. 3, p. 479–486, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2010.02.008>>.

RIBEIRO, M. A. T. S. B.; KNOPPERS, B. A.; CARREIRA, R. S. Fontes e distribuição de matéria orgânica sedimentar no complexo estuarino-lagunar de mundaú-manguaba/Al, utilizando esteróis e alcoóis como indicadores. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1111–1118, 2011.

RICKLEFS, R. E. **Economia da Natureza**. 6ª ed. Guanabara Koogan, 2010.

RUMOLO, P.; BARRA, M.; GHERARDI, S.; MARSELLA, E.; SPROVIERI, M. Stable isotopes and C/N ratios in marine sediments as a tool for discriminating anthropogenic impact. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, n. 12, p. 3399, 2011.

SACRAMENTO, A. C.; ZICKEL, C. S.; ALMEIDA JR, E. Aspectos florísticos da vegetação de restinga no litoral de Pernambuco. **R. Árvore**, v. 31, n. 6, p. 1121–1130, 2007.

SANTOS, R. H. DE A. **Avaliação dos Níveis de Hidrocarbonetos na Água e Sedimentos do Canal de Santa Cruz-PE**. Universidade Federal de Pernambuco, 2015.

SANTOS, T. G.; BEZERRA-JUNIOR, J. L.; COSTA, K. M. P.; FEITOSA, F. A. N. Dinâmica da Biomassa Fitoplanctônica e Variáveis em um Estuário Tropical (Bacia do Pina, Recife, PE). **Revista Brasileira de Engenharia de Pesca**, v. 4, n. 1, p. 95–109, 2009.

SARMA, V. V. S. S.; ARYA, J.; SUBBAIAH, C. V.; et al. Stable isotopes of carbon and nitrogen in suspended matter and sediments from the Godavari estuary. **Journal of Oceanography**, v. 68, n. 2, p. 307–319, 2012.

SECTMA - Secretaria de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente. **As Políticas Públicas Ambientais** - Marcos Reguladores de Pernambuco no Contexto Ambiental. Recife, 2010.

SEMAS - Secretaria de Meio Ambiente e Sustentabilidade. **Plano Estadual de Mudanças Climáticas**. Governo do Estado de Pernambuco, Recife, 2011.

- SILVA, H. K. P.; MACEDO, S. J.; BRAYNER, F. M. M. Avaliação das concentrações de metais traço nos sedimentos do Parque dos Manguezais, Região Metropolitana do Recife (RMR), Pernambuco, Brasil. **Tropical Oceanography Online**, v. 38, n. 2, p. 122–185, 2010. Disponível em: <http://www.revista.ufpe.br/tropicaloceanography/artigos_completos_resumos_t_d/38_2010_2_5_silva.pdf>.
- SILVA, T. R.; LOPES, S. R. P.; SPÖRL, G.; KNOPPERS, B. A.; AZEVEDO, D. A. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 178–188, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.02.012>>. .
- SIQUEIRA, G. W.; BRAGA, E. S.; MAHÍQUES, M. M.; APRILE, F. M. Determinação da Matéria Orgânica e Razões C / N e C / S em Sedimentos de Fundo do Estuário de Santos - SP / Brasil. **Arquivos de Ciências do Mar**, v. 39, n. 91, p. 18–27, 2006.
- SULZMAN, E. W. Stable Isotope Chemistry and Measurement: A Primer. In: R. Michener; K. Lajtha (Eds.); **Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science**. Blackwell Publisher. 2nd ed., p.594, 2009.
- TAM, N. F. Y.; KE, L.; WANG, X. H.; WONG, Y. S. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. **Environmental Pollution**, v. 114, n. 2, p. 255–263, 2001.
- TOLOSA, I.; MORA, S. DE; SHEIKHOESLAMI, M. R.; et al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n. 1-2, p. 44–60, 2004.
- UNCLOS. United Nations Convention on the Law of the Sea. 1982. Disponível em: <http://www.un.org/depts/los/convention_agreements/texts/unclos/unclos_e.pdf>.
- VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, D. G.; NEILL, G. P.; BAVOR, H. J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The Science of the total environment**, v. 112, n. 2-3, p. 203–219, 1992.
- WADE, T. L.; CANTILLO, A. Y. Use of standards and reference materials in the measurement of chlorinated hydrocarbon residues. **Chemistry Workbook. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA**, v. 77, p. 59, 1994. Disponível em: <http://www.jodc.go.jp/info/ioc_doc/Technical/103571e.pdf>.
- WAGENER, A. D. L. R.; MENICONI, M. D. F. G.; HAMACHER, C.; et al. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: The challenge of source assignment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 2, p. 284–294, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.11.018>>.
- WAGENER, A.; HAMACHER, C.; FARIAS, C.; GODOY, J. M.; SCOFIELD, A. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay.

Marine Chemistry, v. 121, n. 1-4, p. 67–79, 2010.

WANG, X. C.; CHEN, R. F.; BERRY, A. Sources and preservation of organic matter in Plum Island salt marsh sediments (MA, USA): Long-chain n-alkanes and stable carbon isotope compositions. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 58, n. 4, p. 917–928, 2003.

WANG, X. C.; SUN, S.; MA, H. Q.; LIU, Y. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n. 2, p. 129–138, 2006.

WEBER, R. R. Poluição Marinha na Costa Brasileira: Uma Ação Crítica. In: W. C. Ribeiro (Ed.). **Patrimônio Ambiental Brasileiro**. São Paulo: Editora Da Universidade De São Paulo. Poluição Marinha Na Costa Brasileira: Uma Ação Crítica., P.547-556. 2003.

WU, Y.; ZHANG, J.; ZHANG, Z. F.; REN, J. L.; CAO, J. P. Seasonal variability of stable carbon and nitrogen isotope of suspended particulate matter in the Changjiang River. **Oceanol Limnol**, v. 33, p. 546–552, 2002.

XIA, X.; WANG, R. Effect of sediment particle size on polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation: importance of the sediment-water interface. **Environmental toxicology and chemistry / SETAC**, v. 27, n. 1, p. 119–125, 2008.

XIAO, H. Y.; LIU, C. Q. Identifying organic matter provenance in sediments using isotopic ratios in an urban river. **Geochemical Journal**, v. 44, n. 3, p. 181–187, 2010.

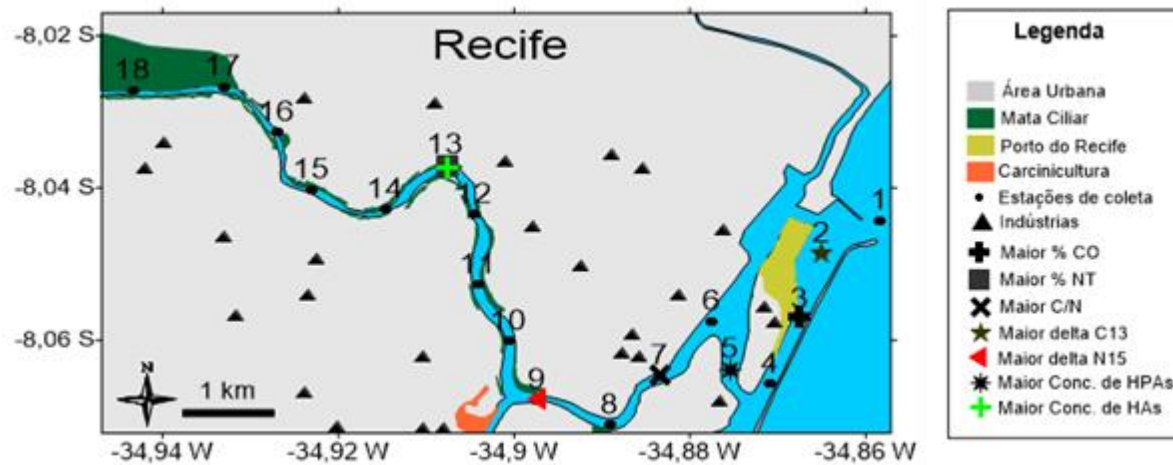
YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; et al. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, n. 4, p. 489–515, 2002.

YUSOFF, H. B.; ASSIM, Z. B.; MOHAMAD, S. B. Aliphatic Hydrocarbons in Surface Sediments From South China Sea Off Kuching Division, Sarawak. **The Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 16, n. 1, p. 1–11, 2012.

ZANARDI, E.; BÍCEGO, MÁ. C.; MIRANDA, L. B. DE; WEBER, R. R. Distribution and Origin of Hydrocarbons in Water and Sediment in São Sebastião, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, n. 4, p. 261–267, 1999.

APÊNDICES

Apêndice A - Mapa de uso e ocupação do solo nas proximidades do estuário do Rio Capibaribe e qualidade ambiental do Estuário do Capibaribe com a indicação das estações que apresentaram maiores valores para cada variável. CO = carbono orgânico; NT = nitrogênio total; C/N = razão carbono/nitrogênio_(a); Delta C13 = $\delta^{13}\text{C}$; Delta N15 = $\delta^{15}\text{N}$; Conc. = concentração; HPAs: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; HAs = hidrocarbonetos alifáticos. Os dados de Indústrias foram adaptados de Nóbrega (2011).



Apêndice B - Coordenadas geográficas, distribuição granulométrica, composição elementar, razão isotópica e concentração de hidrocarbonetos nas amostras de sedimento coletadas no Estuário do Capibaribe em junho de 2013. Legenda: Long. = longitude; Lat. = latitude; N_{total} = nitrogênio total; C_{org} = carbono orgânico; (C/N)_a = razão atômica entre carbono orgânico e nitrogênio total; MO = matéria orgânica; Σ n-Alc = somatório de alifáticos; Σ n-Alc = somatório de n-alcanos; Σ HPAs = somatório de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; DP = desvio padrão.

Ponto de Coleta	ID Organomar	Long °	Lat °	% Cascalho	%Areia	%Silte	%Argila	%Lama	Ntotal (%)	Corg(%)	(C/N) _a	δ15N	δ13C	MO (%)	Σ _{alif}	Σ _{n-Alc}	Σ HPAs
1	OM00393	-34,858	-8,044	0,51	17,55	25,67	56,26	81,93	0,27	2,12	8,93	8,90	-22,97	14,45	78,07	4,75	213,00
2	OM00394	-34,865	-8,049	0,10	0,90	25,25	73,75	99,00	0,15	1,36	7,93	6,75	-22,09	19,89	146,82	7,88	226,04
3	OM00395	-34,867	-8,057	0,20	2,81	36,25	60,75	97,00	0,32	12,48	9,86	5,90	-23,69	20,98	637,97	22,65	290,41
4	OM00396	-34,871	-8,066	1,98	15,09	12,15	70,79	82,94	0,21	2,15	10,30	8,07	-24,40	14,67	360,86	15,60	511,10
5	OM00397	-34,875	-8,064	1,41	78,46	3,85	16,28	20,13	0,11	1,02	10,47	8,93	-23,91	9,91	100,34	5,94	30421,64
6	OM00398	-34,877	-8,058	3,23	68,60	6,92	21,25	28,17	0,20	1,62	8,30	7,47	-23,88	10,24	247,53	9,24	762,50
7	OM00399	-34,883	-8,065	0,23	26,39	1,66	71,72	73,38	0,13	1,84	14,11	12,97	-24,55	10,30	111,03	6,76	907,93
8	OM00400	-34,889	-8,071	2,39	93,06	0,58	3,97	4,55	0,24	2,40	10,22	7,94	-25,46	8,58	285,32	16,27	229,61
9	OM00401	-34,897	-8,068	1,83	54,16	5,94	38,07	44,01	0,07	4,78	6,79	15,35	-25,01	0,80	4,06	1,40	114,62
10	OM00402	-34,901	-8,060	1,74	5,25	22,56	70,45	93,01	0,09	3,86	11,72	5,15	-26,12	23,24	160,05	78,56	601,23
11	OM00403	-34,904	-8,053	14,17	60,88	1,77	23,18	24,95	0,50	5,89	10,37	9,84	-24,81	5,94	225,22	14,82	275,77
12	OM00404	-34,904	-8,044	0,35	65,19	9,58	24,88	34,46	0,15	1,51	9,81	8,47	-25,38	7,87	142,28	10,71	543,89
13	OM00405	-34,908	-8,037	0,27	17,29	21,72	60,72	82,44	0,51	4,99	9,79	3,72	-25,20	20,33	1180,78	49,82	1597,03
14	OM00406	-34,915	-8,043	0,05	53,73	2,84	43,38	46,22	0,32	3,37	10,52	6,27	-23,28	11,23	265,08	24,62	895,72
15	OM00407	-34,923	-8,040	0,13	23,84	16,78	59,25	76,03	0,29	3,09	10,64	8,39	-25,51	13,21	378,38	31,10	337,38
16	OM00408	-34,927	-8,033	0,65	44,57	19,50	35,28	54,78	0,05	1,87	8,96	7,32	-24,93	3,58	10,93	4,60	614,87
17	OM00409	-34,933	-8,027	0,00	28,52	12,27	59,21	71,48	0,17	1,46	8,26	13,14	-23,46	8,87	17,61	8,06	312,10
18	OM00410	-34,943	-8,027	0,34	7,72	29,21	62,73	91,94	0,39	3,89	8,60	5,60	-25,39	15,26	197,73	27,10	338,56
Média				1,64	36,89	14,14	47,33	61,47	0,23	3,32	9,75	8,34	-24,45	12,19	252,78	18,88	2177,41
Mediana				0,43	27,46	12,21	57,74	72,43	0,20	2,28	9,83	8,01	-24,68	10,77	178,89	12,77	424,83
DP				3,27	28,49	10,87	21,96	29,77	0,14	2,69	1,62	2,97	1,06	6,16	279,03	19,16	7057,91

Apêndice B – Concentração de n-alcenos, pristano e fitano (em $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) no sedimento do Estuário do Capibaribe coletado em junho de 2013. Legenda: LQ = limite de quantificação; ND = não detectado.

Estação de coleta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
C12	0,04	0,06	0,20	0,06	0,05	0,05	ND	0,10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,17	0,19
C13	0,06	0,07	0,08	0,08	0,07	0,07	ND	0,11	0,08	0,33	ND	ND	0,13	ND	0,10	ND	ND	ND
C14	0,18	0,22	0,08	0,18	0,19	0,19	0,15	0,22	0,19	0,20	0,08	0,13	0,40	0,33	0,36	ND	0,02	0,04
C15	0,11	0,18	7,05	0,20	0,16	0,17	<LQ	0,19	0,09	0,20	0,22	0,20	0,34	0,37	0,34	0,13	ND	0,36
C16	0,08	0,11	0,23	0,16	0,14	0,21	ND	0,17	0,08	0,44	0,45	0,35	0,49	0,44	0,60	0,26	ND	0,40
C17	0,11	0,24	0,12	0,36	0,17	0,17	ND	0,45	0,07	0,39	0,51	0,30	0,41	0,64	0,66	0,26	0,38	1,32
C18	0,07	0,12	0,54	0,18	0,08	0,09	ND	0,19	ND	0,56	0,51	0,28	0,36	0,46	0,71	0,12	ND	0,34
C19	0,07	0,10	0,18	0,20	0,08	0,10	ND	0,16	ND	2,56	1,05	0,68	3,81	2,10	3,39	0,08	0,08	0,33
C20	0,10	0,14	0,16	0,20	0,11	0,10	0,09	0,19	0,08	0,70	0,56	0,38	0,93	1,07	1,22	0,01	<LQ	0,17
C21	0,08	0,10	0,21	0,18	0,08	0,11	0,13	0,18	0,12	0,50	0,45	0,26	0,89	1,02	1,16	0,00	0,13	0,32
C22	0,07	0,10	0,17	0,16	0,09	0,09	0,14	0,19	0,18	0,38	0,35	0,30	0,53	0,60	0,71	0,09	ND	0,26
C23	0,11	0,18	0,23	0,30	0,14	0,16	0,16	0,26	0,08	0,60	0,33	0,30	0,75	0,46	0,65	0,09	0,21	0,34
C24	0,09	0,16	0,32	0,46	0,13	0,23	0,13	0,30	ND	0,28	0,35	0,23	0,50	0,36	0,48	0,09	0,17	0,27
C25	0,15	0,19	0,51	0,35	0,11	0,17	0,18	0,28	0,00	0,50	0,34	0,25	0,70	0,45	0,56	0,12	0,28	0,52
C26	0,10	0,13	0,30	0,19	0,11	0,13	0,11	0,31	0,13	0,31	0,23	0,20	0,33	0,30	0,42	0,09	0,20	0,43
C27	0,27	0,49	0,23	1,03	0,33	0,64	0,41	0,81	<LQ	0,81	0,33	0,24	0,90	0,55	0,63	0,44	0,51	1,61
C28	0,24	0,28	1,02	0,81	0,31	0,57	0,27	0,84	0,07	0,98	0,31	0,23	0,66	0,35	0,39	0,27	0,25	0,99
C29	0,62	1,07	0,87	2,61	0,85	2,07	1,16	2,80	0,07	6,50	0,77	0,47	4,10	1,41	1,42	1,60	1,17	5,09
C30	0,22	0,39	2,50	0,62	0,26	0,38	0,27	0,90	ND	4,01	0,42	0,31	1,82	0,86	0,97	0,20	0,27	1,01
C31	0,62	1,00	0,83	2,32	0,74	1,11	1,50	2,56	0,15	41,81	2,44	1,69	17,09	4,84	4,78	0,00	1,17	3,63
C32	0,16	0,34	2,12	0,58	0,24	0,34	0,23	0,64	ND	2,41	0,59	0,41	1,94	0,77	1,07	0,14	0,32	1,18
C33	0,48	0,72	0,64	2,02	0,55	0,77	1,05	1,62	ND	6,22	1,54	0,96	4,91	2,30	3,32	0,13	1,04	2,97
C34	0,08	0,19	1,54	0,34	0,14	0,18	0,10	0,40	ND	1,22	0,47	0,36	1,23	0,78	1,04	0,11	0,16	0,87
C35	0,25	0,41	0,40	0,90	0,26	0,40	0,39	0,74	ND	3,43	1,12	0,92	3,14	1,83	2,98	0,12	0,54	1,26
C36	0,07	0,16	0,84	0,23	0,12	0,16	0,04	0,31	ND	0,67	0,29	0,31	0,87	0,46	0,60	0,07	ND	0,41
C37	0,13	0,29	0,32	0,36	0,14	0,20	0,18	0,34	ND	1,06	0,50	0,40	1,13	0,76	1,11	0,06	0,18	0,48
C38	0,07	0,21	0,46	0,19	0,09	0,13	0,07	0,23	ND	0,45	0,25	0,27	0,55	0,37	0,53	ND	ND	0,32
Pristano	0,05	0,13	0,28	0,11	0,09	0,10	ND	0,29	ND	0,58	0,35	0,28	0,47	0,43	0,49	ND	0,38	1,34
Fitano	0,06	0,23	0,22	0,23	0,13	0,16	ND	0,47	ND	0,48	ND	0,00	0,43	0,31	0,40	0,11	0,42	0,64
Σn-alcenos	4,75	7,88	22,65	15,60	5,94	9,24	6,76	16,27	1,40	78,56	14,82	10,71	49,82	24,62	31,10	4,60	8,06	27,10

ANEXOS

Anexo A – Tabela com valores dos resultados encontrados por Oliveira (2014) coletados no período seco (mês de novembro de 2012) e chuvoso (mês de agosto de 2013) para cada variável. Estes dados correspondem a 11 pontos do atual estudo realizado no canal principal do Estuário do Rio Capibaribe. NT%: percentual de nitrogênio total; CO%: percentual de carbono orgânico; (C/N)a: razão atômica carbono nitrogênio; $\delta^{15}\text{N}$: razão isotópica do N; $\delta^{13}\text{C}$: razão isotópica do C; PC: período chuvoso; PS: período seco;

Estação	NT% (PS)	NT% (PC)	CO% (PS)	CO% (PC)	(C/N)a (PS)	(C/N)a (PC)	$\delta^{13}\text{C}$ (PS)	$\delta^{13}\text{C}$ (PC)	$\delta^{15}\text{C}$ (PS)	$\delta^{15}\text{C}$ (PC)
1	0,21	0,19	2,17	2,00	10,18	10,47	-23,32	-23,30	4,43	2,19
2	0,22	0,29	2,20	2,72	9,18	9,22	-21,62	-21,30	6,05	4,39
4	0,35	0,31	3,53	4,03	10,13	12,90	-23,94	-24,20	3,27	2,98
5	0,16	0,49	2,06	11,00	12,49	22,38	-24,86	-27,60	3,47	3,22
7	0,61	0,46	6,17	4,94	10,15	10,72	-24,86	-24,30	1,21	1,10
9	0,64	0,36	6,09	4,40	9,56	12,19	-24,61	-24,61	0,74	2,68
11	0,64	0,53	6,48	7,32	10,06	13,74	-24,87	-26,20	0,73	2,86
12	0,73	0,39	7,38	4,95	10,12	12,84	-25,08	-25,40	0,28	3,89
13	0,03	0,03	0,21	0,26	7,39	7,77	-23,34	-25,10	2,48	3,54
14	0,57	0,36	5,98	4,36	10,57	12,26	-25,28	-25,30	0,82	3,67
15	0,31	0,31	3,40	3,64	11,12	11,93	-25,47	-25,30	1,20	3,13
18	0,78	0,07	7,45	0,91	6,43	12,99	-25,26	-27,70	6,43	4,98
Média	0,44	0,32	4,43	4,21	9,78	12,45	-24,38	-25,03	2,59	3,22
DP	0,46	0,34	4,76	4,20	10,13	12,23	-24,86	-25,20	1,85	3,18
Mediana	0,25	0,16	2,44	2,87	1,59	3,57	1,13	1,75	2,14	1,01

Anexo B - Tabela com valores dos resultados encontrados por Fernandes et al., (1999) para cada variável. Estes dados correspondem a 10 pontos do atual estudo realizado no canal principal do Estuário do Rio Capibaribe.

Estação	%CO	$\delta^{13}\text{C}$	(C/N)_a
6	3,10	-23,60	9,50
7	3,00	-22,50	8,90
8	2,70	-23,30	9,30
9	1,80	-23,50	10,40
10	3,50	-23,00	8,60
11	3,60	0,00	8,10
12	2,30	-23,10	8,00
13	1,30	-23,40	8,40
14	0,60	-23,60	7,70
15	3,90	-26,50	22,10
Média	2,58	-21,25	10,10
DP	1,07	7,54	4,29
Mediana	2,85	-23,35	8,75