



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



NYKON CRAVEIRO

**HIDROCARBONETOS NO SEDIMENTO SUPERFICIAL DO SISTEMA
ESTUARINO DO RIO FORMOSO, NORDESTE DO BRASIL**

RECIFE

2016

NYKON CRAVEIRO

**HIDROCARBONETOS NO SEDIMENTO SUPERFICIAL DO SISTEMA
ESTUARINO DO RIO FORMOSO, NORDESTE DO BRASIL**

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.

Orientadora: Eliete Zanardi-Lamardo

Recife

2016

Catálogo na fonte

Biblioteca Margareth Malta, CRB-4 / 1198

C898h Craveiro, Nykon.

Hidrocarbonetos no sedimento superficial do sistema estuarino do Rio Formoso, nordeste do Brasil / Nykon Craveiro. – 2016.

76 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Eliete Zanardi-Lamardo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, 2016.

Inclui Referências.

1. Oceanografia. 2. Hidrocarboneto alifático. Hidrocarboneto aromático. 4. HPA. 5. N-alcano. 6. Sedimento. 7. Sistema estuarino do Rio Formoso. I. Zanardi-Lamardo, Eliete. (Orientadora). II. Título.

UFPE

551.46 CDD (22. ed.)

BCTG/2016-240

**HIDROCARBONETOS NO SEDIMENTO SUPERFICIAL DO SISTEMA
ESTUARINO DO RIO FORMOSO, NORDESTE DO BRASIL**

Nykon Craveiro

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: 14 / 07 / 2016

BANCA EXAMINADORA

Dra Eliete Zanardi-Lamardo (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Dr Gilvan Takeshi Yogui (Titular interno)
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Dr José Roberto Botelho de Souza (Titular externo)
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Suplentes:

Dr Roberto Barcellos
(Suplente interno)

Dra Daniele Claudino Maciel
(Suplente externo)

Enquanto houver vento, ouse as velas. Quando nãoo, reme!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e pelos ensinamentos diários que nos concede.

A minha guerreira e mãe, Maria Gomes de Albuquerque e meu irmão Neil Albuquerque, pelo apoio incondicional, compreensão e incentivo em toda a minha jornada.

Obrigado a minha mulher, amiga, companheira e cúmplice Fernanda Lira, pela compreensão, carinho e companhia durante todo esse tempo, principalmente nos momentos difíceis.

Agradeço a minha orientadora Dra Eliete Zanardi-Lamardo pelos ensinamentos e formação. Obrigado aos amigos do laboratório OrganoMAR, que ajudaram e incentivaram para que esse mestrado fosse realizado e concluído. Obrigado Daniele Maciel, Rafael Thompson, Daniele Miranda, Bruno Varela, Pedro Noto, Jéssica Moura, Jéssica Rezende, Nicole Favrod, Amanda Tavares, Carolina Cabra, Roxanny Helen e Débora Bezerra, pela excelente convivência e amizade.

Agradeço a UFPE e ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado (Proc. n°132526/2014-0) e pelo financiamento do projeto Universal 14/2012 (Proc. n° 482494/2012-3) ao qual foi possível viabilizar as coletas e as análises do presente estudo. Agradeço a Dra Beatrice Padovane e ao Projeto Meros do Brasil pela concessão do barco e equipe para a realização da coleta.

Agradeço aos professores e funcionários do Departamento de Oceanografia (DOCEAN) da Universidade Federal de Pernambuco pelo acolhimento, em especial à professora Dra Beth Araújo, aos professores Dr Gilvan Yogui, Dr Carlos Augusto Schettini, Dr Fernando Feitosa e Dr José Souto, pela ajuda, aconselhamentos, ensinamentos e incentivos. À Myrna Lins e ao André Cordeiro pela disposição em colaborar.

Aos amigos Jonata Arruda, Rodrigo Barbosa, Marina Jales, Diego Xavier, Simone Lira, Edmundo Castro e Glenda Mugrabe, agradeço pela amizade, por todo incentivo, apoio, companheirismo, troca de informações e conhecimento.

RESUMO

A contaminação por hidrocarbonetos (HCs) do petróleo em regiões costeiras marinhas, como os estuários, é considerada uma das mais importantes e impactantes, devido aos danos que esses elementos podem ocasionar aos organismos e ao homem. O objetivo do presente estudo foi investigar, pela primeira vez, os hidrocarbonetos nos sedimentos superficiais do sistema estuarino do Rio Formoso (SERF), litoral Sul do estado de Pernambuco – Brasil. Os compostos de hidrocarbonetos alifáticos (HAs) foram determinados em cromatógrafo a gás (GC) Agilent Technologies 7820A, acoplado a um detector de ionização de chamas (DIC) e os compostos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) foram determinados no mesmo cromatógrafo, porém acoplado a um espectrômetro de massas 5975 (MS) em modo de monitoramento de íons selecionados (SIM). A concentração de alifáticos totais (Σ Alif) nos sedimentos do SERF variou entre 1,37 e 126,64 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (ps), com as concentrações de n-alcenos totais (Σ n-Alc) entre 0,51 e 27,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ ps, oriundos principalmente de fontes biogênicas, como vegetais superiores. A concentração de HPAs (Σ 16HPAs) variou entre 3,80 e 500,3 ng g^{-1} ps, provenientes de fontes petrogênicas e pirogênicas. As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos detectados nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso foram consideradas baixas, quando comparadas com outras áreas estudadas ao redor do mundo e aos índices propostos por estudos e agências reguladoras nacionais e internacionais, sugerindo um ambiente com pouco impacto sobre a biota. Contudo, a presença de compostos como HPAs é um indicativo de ação antrópica sobre o sistema, sendo importante a implantação e manutenção de um programa de monitoramento na área, quanto aos hidrocarbonetos, para avaliar os possíveis impactos que a presença desses compostos possam ocasionar sobre o SERF e garantir a conservação continuada de um estuário de tamanha importância ecológica, econômica e social.

Palavras Chave: hidrocarboneto alifático; hidrocarboneto aromático; HPA; n-alceno; sedimento; sistema estuarino do Rio Formoso.

ABSTRACT

The contamination by hydrocarbons (HCs) of oil in marine coastal regions, such as estuaries, is considered one of the most important and impactful due to the damage that these elements may cause to the bodies and man. The aim of this study was to investigate for the first time, the hydrocarbons in the surface sediments of the estuarine system of the Formoso river (SERF), South coast of the state of Pernambuco - Brazil. Aliphatic hydrocarbon compounds (HAs) were determined on a gas chromatograph (GC) Agilent Technologies 7820A coupled to a flame ionization detector (FID) and polycyclic aromatic hydrocarbon compounds (PAH) were determined in the same chromatograph, however coupled a mass spectrometer 5975 (MS) in selected ion monitoring mode (SIM). The concentration of total aliphatic (ΣAlif) in SERF sediments ranged between 1.37 and 126.64 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight (dw), with total n-alkanes concentrations ($\Sigma\text{n-Alc}$) between 0.51 and 27.5 $\mu\text{g g}^{-1}$ dw, mainly from biogenic sources such as higher plants. The concentration of PAHs (Σ16HPAs) ranged from 3.80 to 500.3 ng g^{-1} dw, from petrogências sources and pyrogenic Hydrocarbon concentrations aliphatic and aromatic detected in the sediments of the estuarine system of the Formoso river were considered low compared with other areas studied around the world and the indices proposed by studies and national and international regulatory agencies, suggesting an environment with little impact on the biota. However, the presence of compounds such as PAHs is indicative of human action on the system, it is important to establishing and maintaining a monitoring program in the area, as hydrocarbons, to assess the possible impact that the presence of these compounds can cause on SERF and ensure the continued conservation of an estuary of such ecological, economic and social.

Keywords: aliphatic and aromatic hydrocarbons; PAHs; n-alkenes; sediment; estuarine system of Formoso River

LISTA DE FIGURAS

		Pag.
Figura 1	Exemplos de Hidrocarbonetos alifáticos e de suas estruturas moleculares.	18
Figura 2	Estrutura dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA.	20
Figura 3	Figura da localização dos pontos de coletas no Sistema Estuarino do Rio Formoso (SERF), coletados em dezembro de 2013 (A1 – A6) e dezembro de 2014 (RF1 – RF10).	28
Figura 4	Distribuição da fração cascalho, areia, silte e argila nos sedimentos amostrados no sistema estuarino do Rio Formoso (SERF) coletados em dezembro de 2013 (A1 – A6) e em março de 2014 (RF1 – RF10).	36
Figura 5	Diagrama de Shepard (1954) com a classificação do tamanho dos grãos dos sedimentos coletados no sistema estuarino do Rio Formoso (SERF) em dezembro de 2013 (A1 – A6) e em março de 2014 (RF1 – RF10).	36
Figura 6	Teor de matéria orgânica (%MO) nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso (SERF) coletados em dezembro de 2013 (A1 – A6) e em março de 2014 (RF1 – RF10).	37
Figura 7	Concentração de n-alcanos e isoprenóides em $\mu\text{g g}^{-1}$ ps nas amostras de sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso, coletados em dezembro de 2013 (A1 – A6) e em março de 2014 (RF1 – RF10). As estações #RF8 e #RF9 não estão representadas, pois apresentaram concentrações <LOQ.	43
Figura 8	Cromatograma do sedimento da estação #RF1 do sistema estuarino do Rio Formoso, coletado em março de 2014, evidenciando a presença da presença da mistura complexa não resolvida (MCNR).	51
Figura 9	Concentração do $\Sigma 16$ HPAs prioritários nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso (SERF), coletados em dezembro de 2013 (A1 – A6) e março de 2014 (RF1 – RF10).	54
Figura 10	Razão fluoranteno/pireno e fenantreno/antraceno nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso, coletados	59

em dezembro de 2013 (A1 – A6) e março de 2014 (RF1 – RF10).

- Figura 11** Razão Fluoranteno/fluoranteno + pireno e antraceno/antraceno + fenantreno nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso, coletados em dezembro de 2013 (A1 – A6) e março de 2014 (RF1 – RF10). **60**
- Figura 12** Variação dos componentes principais da análise dos componentes principais entre o Σ Alif, Σ n-Alc, Σ HPAs, %cascalho, %areia, %silte, %argila e %MO dos sedimentos das 16 estações do sistema estuarino do Rio Formoso. **65**
- Figura 13** Análises de componentes principais (ACP) dos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso entre o Σ Alif, Σ n-alc, Σ 16HPAs, fração granulométrica e matéria orgânica, coletados em dezembro de 2013 e março de 2014. **66**

LISTA DE TABELAS

		Pag.
Tabela 1	Limites de referência da toxicidade dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em sedimento (ng g^{-1} ps).	23
Tabela 2	Composição da fração granulométrica e teor de matéria orgânica nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso coletados em dezembro de 2013 (A1 – A6) e em março de 2014 (RF1 – RF10).	35
Tabela 3	Resultados de hidrocarbonetos alifáticos e razões diagnósticas: BPM/APM, IPC, RTA, MCNR e $\text{MCNR}/\Sigma\text{Ali-R}$ nos sedimentos do SERF, coletados em dezembro de 2013 (A1 – A6) e em março de 2014 (RF1 – RF10).	39
Tabela 4	Concentração dos HPAs individuais nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso, coletados em dezembro de 2013 (A1 – A6) e em março de 2014 (RF1 – RF10).	53
Tabela 5	Razões diagnósticas para identificar as fontes de HPAs nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso, coletados em dezembro de 2013 (A1 - A6) e em março de 2014 (RF1 - RF10).	57
Tabela 6	Razão baixo peso molecular/alto peso molecular (BPM/APM), fluoranteno/pireno (Fluo/Pir), fenantreno/antraceno (Fen/Ant), fluoranteno/fluoranteno + pireno ($\text{Fluo}/[\text{Fluo}+\text{Pir}]$) e antraceno/antraceno + fenantreno dos ($\text{Ant}/[\text{Ant}+\text{Fen}]$) nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso.	61
Tabela 7	Concentração (ng g^{-1}) de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nos sedimentos do estuário do Rio Formoso e valores-guias adotados pela agência ambiental canadense (CCME) e pelo conselho nacional do meio ambiente (CONAMA) para os HPAs. Os valores-guias adotados pela CCME são baseados no estudo de McDonalds et al., 1996.	63
Tabela 8	Valores de significância entre as variáveis ΣAlif , $\Sigma\text{n-alc}$ e ΣHPAs , %MO, %cascalho, %areia, %silte e %argila, para componente principal 1 (CP1) e componente principal 2 (CP2) nas estações do sistema estuarino do Rio Formoso.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Acenafta	Acenafteno
Acenafti	Acenaftileno
ACP	Análise dos Componentes Principais
Ant	Antraceno
APM	Alto Peso Molecular
BaA	Benzo[a]antraceno
BaP	Benzo[a]pireno
B[b]F	Benzo[b]Fluoranteno
BghiP	Benzo[g,h,i]perileno
B[k]F	Benzo[k]Fluoranteno
BPM	Baixo Peso Molecular
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
CEAA	Canadian Environmental Assessment Agency
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cri	Criseno
DA	Dibenzo[ah]Antraceno
dp	Desvio Padrão
Fen	Fenantreno
FID	Flame Ionization Detector
Fit	Fitano
Fluo	Fluoranteno
GC	Gas chromatography
HAs	Hidrocarbonetos Alifáticos
HCs	Hidrocarboneto
HPAs	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
IP	Indeno[1,2,3-c,d]pireno
IPC	Índice Preferencial de Carbono
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MCNR	Mistura Complexa Não Resolvida
MO	Matéria Orgânica
MR	Material de Referência

MS	Mass Spectrometry
NC	Não Calculado
ND	Não Detectado
NIST	National Institute of Standards and Technology
PEL	Probable Effect Level
Pet	Petrogênico
Pir	Pireno
Piro	Pirogênico
Pri	Pristano
ps	Peso seco
<i>r</i>	Correlação de <i>Pearson</i>
RTA	Razão terrígeno aquática
TEL	Threshold Effect Level
USEPA	United States Environmental Protection Agency
Σalif	Hidrocarbonetos alifáticos totais
Σalif-R	Hidrocarbonetos alifáticos totais resolvidos
ΣHPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais
Σn-alc	n-alcanos totais

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Hidrocarbonetos	17
1.1.1 Hidrocarbonetos alifáticos (HAs)	17
1.1.2 Hidrocarbonetos aromáticos	19
1.2 Indicação das fontes	21
1.3 Qualidade do sedimento	22
1.4 Importância do estudo	23
2. OBJETIVOS	25
2.1 Geral	25
2.2 Específicos	25
3 METODOLOGIA	26
3.1 Área de estudo	26
3.2 Coleta das amostras	26
3.3 Granulométrica e teor matéria orgânica	29
3.4 Análises dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos	29
3.4.1 Parâmetros cromatográficos	30
3.4.1.1 Hidrocarbonetos alifáticos	30
3.4.1.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	30
3.4.2 Identificação e quantificação	31
3.4.3 Controle analítico	31
3.5 Análise granulométrica	32
3.6. Análises estatísticas	32
3.6.1 Coeficiente de correlação	32
3.6.2 Análises dos componentes principais (ACP)	33

3.7 Confeção dos mapas e estruturas químicas	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1 Granulometria e matéria orgânica	34
4.2 Hidrocarbonetos alifáticos	38
4.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	52
4.4 Qualidade do sedimento, qualidade do ambiente e avaliação integrada dos dados	62
5 CONCLUSÕES	67
REFERÊNCIAS	68

1. Introdução

A contaminação por petróleo em regiões costeiras marinhas é considerada uma das mais importantes e impactantes, devido à alta toxicidade que alguns de seus compostos possuem aos organismos marinhos, ocasionando impactos ecológicos e socioeconômicos (BÍCEGO et al., 2008; KENNISH, 1992; KENNISH, 1997). Os hidrocarbonetos (HCs) são os principais constituintes do petróleo, e correspondem a 95% da sua composição (UNEP, 1992; NRC, 2003). Devido a esta predominância, os HCs são frequentemente usados na investigação da contaminação por derivados do petróleo (BÍCEGO et al., 2006; ZANARDI et al., 1999a, 1999b).

Grande parte dos HCs lançado no ambiente marinho é proveniente do lançamento de efluentes industriais, esgoto urbano, drenagem fluvial, queima incompleta de combustíveis e derivados, e atividades portuárias. Porém também pode ser produzido de forma natural, como através da síntese de organismos, atividade magmática e combustão espontânea (READMAN et al., 2002; UNEP, 1992; VOLKMAN et al., 1992).

Os HCs são compostos apolares, de baixa solubilidade em água, e facilmente se adsorvem às partículas sólidas. Devido a essas características, eles podem se adsorver aos sedimentos, materiais particulados e à matéria orgânica (MO) ao qual permanecem fixados como depósitos progressivos (sedimentação) (GALLOWAY et al., 2002; MACIEL et al., 2015; READMAN et al., 2002). Dentre os locais de sedimentação se destacam os estuários (DYER, 1995). Esses ambientes atuam como barreiras geoquímicas, contribuindo para a deposição dos sedimentos e, conseqüentemente, dos contaminantes associados a estes (KENNISH, 1992; KENNISH, 1997; LE DRÉAU et al., 1997). Além disso, o tamanho do grão do sedimento e o teor de matéria orgânica também são fatores importantes que contribuem para essa acumulação, porque os sedimentos ricos em matéria orgânica e a fração mais fina (silte e argila) favorecem uma maior adsorção dos contaminantes, e conseqüentemente, a sua acumulação (LE DRÉAU et al., 1997).

Os estuários também podem atuar como uma fonte secundária de contaminação, onde as comunidades bentônicas são as mais impactadas. Mesmo que as partículas estejam recobertas por material orgânico, sulfetos e hidróxidos de ferro, os contaminantes podem ser absorvidos via derme e/ou via oral pelo bentos, devido a eventuais perturbações, naturais e/ou antrópicas do sedimento. Essas perturbações podem ocasionar a liberação desses contaminantes para o meio aquático, afetando a qualidade da água e os biodisponibilizando para os organismos (FLOTRON et al., 2005; GEFARD et al., 2003; KENNISH, 1992; KENNISH, 1997).

1.1. Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos (HCs) são formados por átomos de carbono e hidrogênio e são classificados, quanto a sua estrutura, em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (BÍCEGO et al., 2006; BÍCEGO et al., 2008; SOLOMONS e FRYHLE, 2001). Os HCs são constituintes da matéria orgânica e também fazem parte da composição do petróleo, sendo 80% de sua composição referente aos hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e 15% hidrocarbonetos aromáticos (UNEP, 1992).

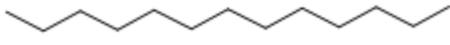
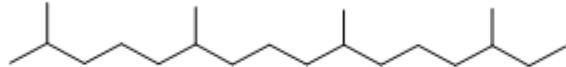
1.1.1. Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs)

Os HAs podem ter cadeias carbônicas saturadas (apenas ligações simples entre carbonos) ou insaturadas (ao menos uma ligação dupla entre carbonos). As cadeias abertas lineares são representadas pelos alcanos (n-alcanos), alcenos e alcinos. As cadeias abertas ramificadas são representadas pelos isoprenóides e as fechadas pelos cicloalcanos e cicloalcenos (Figura 1) (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

Os n-alcanos, hidrocarbonetos saturados conhecidos por parafinas, possuem fórmula geral C_nH_{2n+2} (SOLOMONS e FRYHLE, 2001) e são comumente utilizados em estudos por contaminação por petróleo (BÍCEGO et al., 2008). Os isoprenóides são bastante utilizados em estudos geoquímicos da contaminação por petróleo no ambiente costeiro marinho, com destaque para o pristano (C_{19}) e o fitano (C_{20}), devido a maior abundância desses compostos no ambiente (GAO e CHEN, 2008; READMAN et al., 2002; VOLKMAN et al., 1992). Esses isoprenóides podem ser originários dos organismos marinhos e também do petróleo, porém a proporção de pristano em relação ao fitano encontrada nos sedimentos é maior quando a origem é

biológica, porém no petróleo esses compostos apresentam a mesma proporção (GAO e CHEN, 2008; GLUYAS e SWARBRICK, 2003; VOLKMAN et al., 1992).

Figura 1 - Exemplos de hidrocarbonetos alifáticos e de suas estruturas moleculares.

Classificação	Estrutura
n-alcenos	 <p>Tridecano</p>
Alcenos	 <p>2 hepteno</p>
Alcinos	 <p>1 hexino</p>
Isoprenóides	 <p>Pristano</p>
Cicloalcanos	 <p>Ciclopentano</p>
Cicloalcenos	 <p>Ciclohexeno</p>

Fonte: o autor

Os HCs alifáticos saturados de estrutura cíclica são denominados cicloalcanos, cicloparafinas ou HCs naftênicos. Os HCs insaturados são representados pelos alcenos e cicloalcenos que contêm ao menos uma ligação dupla entre carbonos, e os alcinos, que contêm uma ligação tripla entre carbonos (SOLOMONS e FRYHLE, 2001). Esses HCs são formados comumente durante o processo de refinamento do petróleo (BÍCEGO et al., 2008; GLUYAS; SWARBRICK,

2003). Apesar dos alifáticos não apresentarem alta toxicidade aos organismos, pode ocasionar impactos ao meio ambiente, uma vez que a sua baixa solubilidade em água favorece a adsorção sobre os tecidos, matando os organismos por asfixia (NRC, 2003).

1.1.2. Hidrocarbonetos Aromáticos

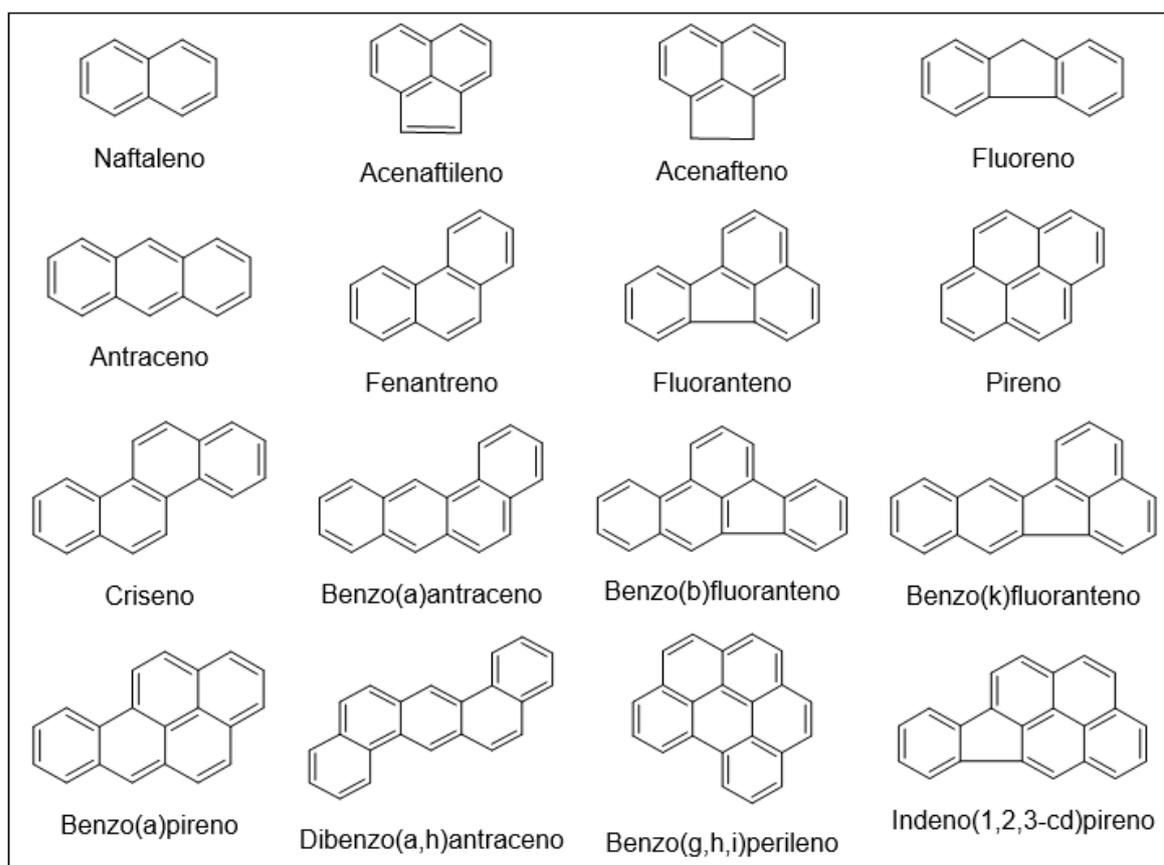
Os hidrocarbonetos aromáticos apresentam como principal característica a presença de um anel benzênico, sendo denominados monocíclicos. Quando apresentam mais de um anel benzênico condensado, são classificados como policíclicos aromáticos (HPAs) (SOLOMONS e FRYHLE, 2001). Os HPAs podem ser divididos em duas categorias: os HPAs de baixo peso molecular (BPM), cuja massa molecular é < 202 , e são constituídos por 2 e 3 anéis; e os HPAs de alto peso molecular (APM), cuja massa molecular é ≥ 202 , e são constituídos com 4 ou mais anéis (BÍCEGO et al., 2008; NRC, 2003).

A distribuição dos HPAs no ambiente é regulada pelas suas propriedades físicas e químicas, e pelas características climáticas, tais como temperatura, ventos e pluviosidade. Temperaturas mais elevadas volatilizam esses compostos, assim os ventos podem carregá-los para áreas mais distantes, e no momento em que ocorre a precipitação atmosférica (chuva – deposição úmida) esses compostos podem ser inseridos nos ambientes aquáticos e se depositarem (LIPIATOU e SALIOT, 1991a, 1991b; MOTELAY-MASSEI et al., 2003). Outra forma seria a remoção desses compostos da atmosfera pela deposição seca, podendo esse material atingir a vegetação e o solo (MANOLI e SAMARA, 1999). O transporte atmosférico contribui de forma significativa para o aporte de HPAs para os ecossistemas costeiros, superando as fontes fluviais e de esgoto (LIPIATOU e SALIOT, 1991a, 1991b; MOTELAY-MASSEI et al., 2003). Os HPAs são resistentes à degradação bacteriana e persistente no ambiente (BÍCEGO et al., 2008; NRC, 2003). Possuem um coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) maior que 1, o que indica a tendência desses compostos em se acumular nos tecidos biológicos (lipofilicidade) (BÍCEGO et al., 2008).

Os HPAs representam uma ameaça à saúde do homem e dos ecossistemas aquáticos devido às suas características carcinogênicas, mutagênicas e genotóxicas (USEPA, 1995). Danos no DNA também são observados, o que pode comprometer

diversas funções metabólicas nos organismos (WOO et al., 2006). Alguns estudos têm demonstrado efeitos desses compostos no comportamento de organismos, como alterações na capacidade natatória, captura de presas, predação e reprodução, demonstrando efeitos subletais dos HCs aos organismos (CARVALHO et al., 2008; LITTLE e FIGER, 1990; MACIEL et al., 2015b; SCOTT, SLOMAN, 2004; TORREIRO-MELO et al., 2015). Em decorrência disso, a Agência de Proteção Ambiental Americana (US-EPA) estabeleceu uma lista dos 16 HPAs (Figura 2) considerados prioritários para o monitoramento ambiental: Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Pireno, Fluoranteno, Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Indeno[1,2,3-c,d]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno e Benzo[g,h,i]perileno (IARC, 1983; USEPA, 1993).

Figura 2 - Estrutura dos 16 HPAs considerados prioritários pela Agência de Proteção Americana (US-EPA).



Fonte: autoria própria

1.2. Indicação das fontes

A fonte e a origem dos HCs no sedimento podem ser determinadas de diversas formas, incluindo suas concentrações e distribuição relativa (BÍCEGO et al., 2006; GAO e CHEN, 2008; MAIOLI et al., 2011; YUNKER et al., 2002). Normalmente, as concentrações de HCs naturais são baixas, quando comparadas aos HCs de origem antrópica. Para determinar a origem dos compostos são utilizadas razões entre alguns deles, conhecidos como índices geoquímicos.

Os índices geoquímicos têm sido aplicados em estudos que investigam compostos alifáticos e aromáticos (VOLKMAN et al., 1992; YUNKER et al., 2002). Para os hidrocarbonetos alifáticos, razão entre os n-alcenos obtidos a partir da soma de homólogos de cadeia ímpar dividido pela soma de homólogos de n-alcenos de cadeia par em um determinado intervalo (índice preferencial de carbono – IPC) e a razão entre a soma de n-alcenos de baixo peso molecular (Σ BPM: C₁₂ - C₂₀) dividida pela soma de n-alcenos de alto peso molecular (Σ APM: C₂₁ - C₃₅) (BPM/APM), são utilizadas para indicar se esses HAs são de origem biológica ou derivados de petróleo (BRAIN e EVANS, 1961; GEARING et al. 1976; COMMENDATORE; ESTEVES; COLOMBO, 2000; WANG et al., 2006). Uma forma também de evidenciar a presença de óleo no ambiente é a constatação da mistura complexa não resolvida (MCNR) nas amostras analisadas no cromatógrafo (VOLKMAN et al., 1992). A MCNR é uma mistura de isômeros que não podem ser resolvidos pela coluna capilar na análise cromatográfica, o que impossibilita a identificação e quantificação dos compostos, característico da presença de óleo no ambiente (GAO e CHEN, 2008; UNEP, 1992; VOLKMAN et al., 1992). A razão terrígeno aquático (RTA) serve para verificar se a origem biológica dos n-alcenos é autóctone ou alóctone (BOURBONNIERE e MEYERS, 1996). Para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, a razão entre a soma de HPAs de baixo peso molecular (Σ BPM: 2 e 3 anéis) dividida pela soma de HPAs de alto peso molecular (Σ APM: \geq 4 anéis) e razões entre pares de isômeros, e.g. fenantreno/antraceno, fluoranteno/pireno, fluoranteno/fluoranteno+pireno e antraceno/antraceno+pireno são utilizadas para identificar se as fontes são petrogênicas e/ou pirogênicas (BUDZINSKI et al., 1997; SICRE et al., 1987; SOCLO et al., 2000; YUNKER et al., 2002).

1.3. Qualidade do sedimento

A avaliação da qualidade dos sedimentos em ambientes aquáticos depende de uma análise integrada de fatores químicos, físicos, biológicos e toxicológicos. Para auxiliar nos processos de tomadas de decisão que são requeridos na avaliação e gerenciamento de ambientes contaminados, a Agência Ambiental do Canadá criou ferramentas que visam qualificar os sedimentos, o valor guia de qualidade de sedimento. Esses valores têm sido utilizados para identificar os potenciais contaminantes que podem causar algum tipo de alteração no ecossistema aquático (CCME, 1999; McDONALDS et al., 1996).

Esses valores foram estipulados baseados numa compilação de informações químicas e toxicológicas e, para avaliar o efeito de compostos tóxicos no sedimento foram desenvolvidos os conceitos de TEL (Threshold Effect Level – Nível de efeito limiar) e PEL (Probable Effect Level – Nível de efeito provável). As concentrações abaixo do TEL normalmente não causam efeitos tóxicos em organismos. Efeitos nocivos à comunidade podem ser ocasionalmente observados, quando a concentração de um determinado contaminante estiver acima do TEL e abaixo do PEL. Porém, efeitos nocivos são frequentemente observados se as concentrações forem acima do PEL (CCME, 1999; McDONALDS et al., 1996). Para os HCs são propostos apenas limites para alguns HPAs.

No Brasil, a resolução CONAMA 454/2012 faz inferência às concentrações limites de HPAs nos sedimentos que podem causar efeitos tóxicos, porém estes valores se referem a sedimentos sujeitos a operações de dragagem (CONAMA, 2012). Esta resolução propõe dois níveis, o Nível 1 e Nível 2, que têm o mesmo conceito do TEL e PEL, respectivamente, porém os valores limites, em sua maioria, são mais elevados (CONAMA, 2012). Os valores de TEL e PEL para os HPAs propostos pela agência ambiental canadense encontram-se na Tabela 1, assim como os valores do Nível 1 e Nível 2 propostos pelo CONAMA.

Tabela 1 - Limites de referência da toxicidade dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em sedimento (ng g⁻¹ ps). Legenda: TEL = Threshold Effect Level; PEL = Probable Effect Level.

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

Fonte: McDonalds et al. (1996) e CONAMA (2012).

1.4 Importância do estudo

Apesar da importância ecológica e também socioeconômica dos estuários, ainda são poucos estudados no Brasil, quanto à contaminação por hidrocarbonetos (HCs) nos sedimentos superficiais. O sistema estuarino do Rio Formoso (SERF) encontra-se inserido em áreas de proteção ambiental (APA) federal e estadual, como a APA Costa dos Corais e a APA de Guadalupe, respectivamente (ARAUJO; ALVES; SIMÕES, 2014; PAIVA et al., 2009). Entretanto, não há estudos prévios quanto à contaminação por HCs no SERF.

O forte potencial turístico e o aumento da população local tem ocasionado uma expansão imobiliária nas áreas circunvizinhas, incluindo Tamandaré, Sirinhaém e o município do Rio Formoso. Como consequência, há um aumento das pressões antrópicas sobre o sistema, gerando uma grande preocupação para os órgãos ambientais e para a comunidade científica. Durante o verão ocorre um aumento da população de veraneio, uma intensificação no tráfego de veículos, atividade náutica e, conseqüentemente, maior aporte de esgoto, além de queimadas realizadas no processo de pré-colheita da cana-de-açúcar no entorno do SERF. Esses processos podem contribuir para o aumentando dos níveis de HCs alifáticos e aromáticos, podendo provocar um possível desequilíbrio do ambiente. Baseado nessas

informações o presente estudo visa investigar, pioneiramente, os hidrocarbonetos nos sedimentos superficiais do sistema estuarino do Rio Formoso, onde os dados gerados servirão de linha de base para estudos futuros e para auxiliar o monitoramento ambiental na área e possíveis tomadas de decisões.

2. Objetivos

2.1. Geral

Estudar os hidrocarbonetos nos sedimentos superficiais no sistema Estuarino do Rio Formoso.

2.2. Específicos

- Investigar as composições e concentrações de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos em amostras de sedimento do sistema estuarino do Rio Formoso;
- Identificar as diferentes fontes (biogênicas/antrópicas) dos hidrocarbonetos no sedimento do sistema estuário do Rio Formoso;
- Avaliar o grau de contaminação do sistema estuário do Rio Formoso.

3. Metodologia

3.1 Área de estudo

O sistema estuarino do Rio Formoso (SERF) está localizado a cerca de 100 km ao sul da cidade do Recife ($8^{\circ}39'$ - $8^{\circ}42'S$ e $35^{\circ}10'$ - $35^{\circ}05'W$), entre o pontal de Guadalupe e a praia dos Carneiros. A bacia hidrográfica possui uma área total aproximada de 27,24 Km². O SERF é formado pelo Rio Formoso, Rio Porto da Pedra, Rio Ariquindá, Rio dos Passos e Rio Lemenho (CPRH, 2011) que recebem em seus cursos, despejos domésticos e agroindustriais (açucareira e de carcinocultura) (CPRH, 1999; FERREIRA e MAIDA, 2006, SILVA et al., 2009a). O SERF é do tipo planície costeira, e apresenta variação de salinidade entre os setores do estuário com médias de 25 no baixo e médio estuário, e de 6,5 para o alto, classificado como estuário do tipo bem misturado. Apresenta variação na velocidade de corrente nos diferentes setores do estuário com médias de 63 cm s⁻¹ no baixo, 52 cm s⁻¹ no médio e 29 cm s⁻¹ no alto estuário (LIRA, ZAPERNA e FONSECA, 1979).

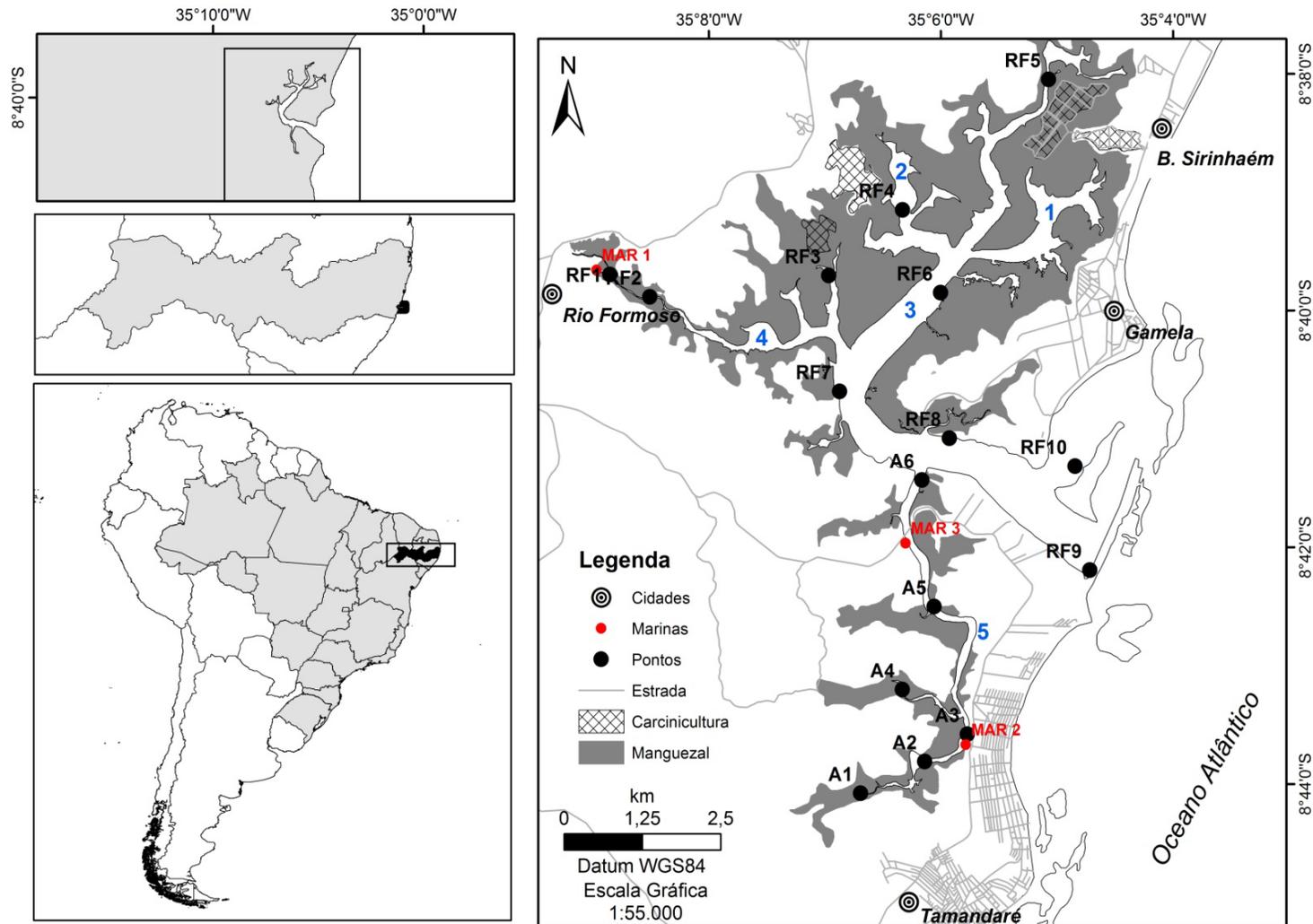
A amplitude da maré varia entre 0,0 a 2,5 m, sendo classificada como mesomaré com período semidiurno (2 ciclos de marés por 24h e 50 min). O clima é caracterizado como tropical quente úmido e classificação As' segundo Köppen (1948). Apresenta duas estações bem distintas, seca e chuvosa. A seca ocorre de setembro a fevereiro, sendo os meses de outubro, novembro e dezembro, os mais secos. A chuvosa vai de março a agosto, sendo os meses de maio, junho e julho, os mais chuvosos. A precipitação média anual no SERF é de 2050 mm (CPRH, 2008 e 2011).

3.2 Coletas das amostras

Foram coletadas 16 amostras de sedimentos, distribuídos no Rio Ariquindá (A1, A2, A3, A4, A5 e A6) em 26 de dezembro de 2013, Formoso (RF1, RF2, RF3, RF7, RF8, RF9 e RF10) e os demais rios (Passos, Porto das Pedras e Lemenho) (RF4, RF5 e RF6) em 07 de março de 2014 (Figura 3). Foi utilizado um amostrador do tipo van Veen, onde os sedimentos superficiais (aproximadamente 2 cm da superfície) foram coletados e armazenados em bandejas de alumínio. O material foi

refrigerado após a coleta e, no laboratório, armazenado à -18 °C, para posterior análise.

Figura 3 - Localização dos pontos de coletas no Sistema Estuarino do Rio Formoso (SERF), coletados em dezembro de 2013 (A1 – A6) e março de 2014 (RF1 – RF10). Legenda: 1 – Rio Lemenho; 2 – Rio Porto das Pedras; 3 – Rio dos Passos; 4 – Rio Formoso; 5 – Rio Ariquindá.



Fonte: Msc Diego Xavier e Nykon Craveiro

3.3 Granulometria e teor de matéria orgânica.

A granulometria e o teor de matéria orgânica são análises complementares para dar suporte aos objetivos específicos do presente estudo, pois ajudam a compreender a distribuição dos contaminantes no ambiente, uma vez que o tamanho das partículas pode influenciar nos processos de adsorção de contaminantes (LE DRÉAU et al., 1997). O teor de matéria orgânica (%MO) foi determinado por gravimetria, calculando a diferença entre o peso inicial e o peso final de uma alíquota de 30 g de sedimento, após oxidação com peróxido de hidrogênio a 10% (SCHUMACHER, 2002). A análise granulométrica dos sedimentos foi realizada com base na metodologia proposta por Suguio (1973). O sedimento utilizado na determinação do %MO foi lavado em peneira de 63 µm. O material retido foi separado nas frações cascalho e areia com auxílio de um agitador de peneiras. Os sedimentos que passaram pela peneira de 63 µm (finos), foram caracterizados através do método da pipetagem em silte e argila. Os sedimentos foram classificados em diferentes categorias, baseado na porcentagem de cascalho, areia, silte e argila (SHEPARD, 1954).

3.4 Análises dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

Uma alíquota de 10g das amostras do sedimento liofilizado foi pesada e, em cada uma delas, foi adicionado 100 µL de uma mistura contendo padrões de HPAs deuterados (naftaleno-D₈, acenafteno-D₁₀, fenantreno-D₁₀ e criseno-D₁₂), com concentração de 1000 ng mL⁻¹, e 100 µL de uma mistura contendo padrões de HAs (1-hexadeceno e 1-eicoseno), com concentração de 800 µg mL⁻¹ e 700 µg mL⁻¹, respectivamente. As amostras foram deixadas em repouso por uma noite para haver uma maior interação com a matriz. As alíquotas foram acondicionadas em sistema Soxhlet e extraídas por 8h com uma mistura de n-hexano e diclorometano (1:1, v/v), como descrito por UNEP (1992). Aos balões contendo o solvente/extrato, do sistema de extração Soxhlet, foi adicionado cobre ativado para retirar as possíveis contaminações por enxofre das amostras.

O extrato orgânico foi concentrado a 1 mL em evaporador rotativo, posteriormente purificado e fracionado em cromatografia de coluna contendo sílica (3,2g) e alumina (1,8g), 5% desativadas. A primeira fração foi eluída com 10 mL de n-hexano ultrapuro para retirada dos HAs (F1), e a segunda fração, eluída com 15

mL de n-hexano e diclorometano (7:3 v/v), para obtenção dos HPAs (F2). As frações foram novamente concentradas a 1 mL em evaporador rotativo e fluxo contínuo de nitrogênio. Imediatamente antes da análise cromatográfica foi adicionado 100 µL da solução 1-tetradeceno, com concentração de 700 µg mL⁻¹ aos extratos F1, e 100 µL da solução da solução contendo fluoreno-D₁₀, benzo(a)antraceno-D₁₂ e benzo(a)pireno-D₁₂, com concentração de 1000 ng mL⁻¹ aos extratos de F2, como padrões internos cromatográficos.

3.4.1 Parâmetros cromatográficos

3.4.1.1 Hidrocarbonetos Alifáticos

Os HAs foram determinados em cromatógrafo a gás (GC) Agilent Technologies 7820A, acoplado a um detector de ionização em chama (DIC), com uma coluna capilar DB-5MS (5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano) com 25 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme. Neste sistema foi injetado 1,0 µL do extrato F1, em modo de injeção split (3:1). A temperatura do injetor foi de 300 °C e a temperatura do detector foi 320 °C. A temperatura do forno foi programada como se segue: temperatura inicial de 40 °C com isoterma por 0 minuto; uma rampa de 20 °C min⁻¹ até 60 °C, com isoterma de 0 minuto; uma rampa de 5°C min⁻¹ até 290 °C com isoterma de 5 minutos, e uma rampa de 10°C min⁻¹ até 300°C com isoterma de 10 minutos. O gás Hélio (5.0) foi utilizado como gás de arraste, com fluxo constante de 1,4 mL min⁻¹ na coluna.

3.4.1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os HPAs foram determinados no mesmo cromatógrafo utilizado para os HAs, mas acoplado a um espectrômetro de massas 5975 (MS) em modo de monitoramento de íons selecionados (SIM). A coluna capilar usada foi HP-5MS (5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme. Do extrato F2, foi injetado uma alíquota de 0,5 µL em modo de injeção splitless (tempo de abertura da purga: 0,5 min). A temperatura do injetor foi de 300 °C. A programação do forno foi a seguinte: temperatura inicial do forno de 60 °C com isoterma por 0 minuto; uma rampa de 15 °C min⁻¹ até 150 °C com isoterma de 0 minuto; uma rampa de 5 °C min⁻¹ até 220 °C com isoterma de 0 minutos e uma rampa de 10°C min⁻¹ até 300°C com isoterma de

10 minutos. O gás Hélio (5.0) também foi utilizado como gás de arraste, com fluxo constante de 1,2 mL min⁻¹ na coluna.

3.4.2 Identificação e Quantificação

Os analitos de interesse foram identificados com base no tempo de retenção de cada analito. Para os HPAs, também foram utilizadas as proporções entre a razão massa/carga (m/z) de seu espectro de massas. A quantificação foi feita com base na razão entre as áreas dos picos dos analitos e dos padrões internos (PIs) e comparados com a curva analítica. As recuperações dos PIs foram determinadas e estiveram dentro da variação de 40% a 120%.

O limite de quantificação foi determinado dividindo a concentração do primeiro ponto da curva analítica (1 µg para os HAs e 1 ng para os HPAs) pela massa de sedimento utilizada na extração (10 g). Para os HAs o limite de quantificação foi de 0,1 µg g⁻¹ peso seco. Para os HPAs o limite de quantificação foi de 0,1 ng g⁻¹ ps.

3.4.3. Controle de qualidade

As amostras de sedimento do SERF foram analisadas em conjunto com procedimentos de controle de qualidade. Os controles utilizados para validar as amostras e averiguar a exatidão e precisão das análises foram: controle analítico, branco, material de referência e matriz fortificada. Exceto o controle analítico, os demais controles foram submetidos à extração e procedimentos de separação de analitos sob as mesmas condições das amostras. As amostras analisadas ficaram dentro dos padrões de qualidade permitidos.

O controle analítico é a adição de todas as soluções utilizadas nos processos para análise cromatográfica (padrão interno, padrão interno cromatográfico e fortificado) em um *vial*, com os mesmos volumes adicionados às amostras.

O branco foi utilizado para rastrear uma possível contaminação de hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nas vidrarias e nos reagentes usados no processamento de cada lote analítico. Para isso, foram utilizadas 10 g de sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄). Com relação aos hidrocarbonetos alifáticos a concentração encontrada foi de até 4,02 µg mL⁻¹, sendo o composto n-C31 o que apresentou a maior concentração. Para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, a concentração encontrada foi de até 13,7 ng mL⁻¹, sendo o

naftaleno o composto que apresentou a maior concentração. Os valores encontrados no branco foram subtraídos das concentrações das amostras.

O material de referência (MR) é um sedimento certificado (SRM 1944 - New York/New Jersey Waterway Sediment), disponível comercialmente e adquirido junto ao National Institute of Standards and Technology (NIST) dos Estados Unidos. A recuperação dos analitos do MR deve ser $\pm 35\%$, dos valores reportados pelo certificado de análise. O presente material é certificado apenas para HPAs e obteve uma recuperação média de 80% com desvio padrão de $\pm 0,04\%$, estando dentro da faixa de variação permitida.

A matriz fortificada foi realizada apenas para os hidrocarbonetos alifáticos, ao qual consistiu na adição de 100 μL de solução fortificada de hidrocarbonetos alifáticos (n-C8 ao n-C40 mais pristano e fitano) em uma amostra onde se inferiu haver baixa concentração. A recuperação deve ficar entre 40% e 120% para 80% dos analitos. A recuperação média para as matrizes fortificadas foram de $64,22 \pm 18,84 \mu\text{g g}^{-1}$, para 35 analitos.

3.5 Análise granulométrica

Para os parâmetros granulométricos (%cascalho, %areia, %silte e %argila) do presente estudo, foi utilizado o programa SysGran (3.1) (CAMARGO, 2006) onde foi gerado o diagrama de Shepard.

3.6 Análise estatística

3.6.1 Coeficiente de Correlação

A análise de correlação descreve a relação entre dois conjuntos de variáveis. A correlação de Pearson foi utilizada para descrever a relação entre contaminantes (ΣHPAs , ΣHAs), textura dos sedimentos e teor de matéria orgânica. Inicialmente testou-se a normalidade da distribuição dos dados (teste de *Lilliefors*), e uma vez que os dados não apresentaram distribuição normal, estes foram transformados por $\text{Log}(x+1)$ e realizada a correlação para os pares ordenados: %Silte x %MO; %Argila x %MO; %Silte x ΣHPAs ; %Argila x ΣHPAs ; %Silte x ΣHAs ; %Argila x ΣHAs ; ΣHPAs x %MO; ΣHAs x %MO e ΣHPAs x ΣHAs . Essa análise foi realizada utilizando o software BioEstat 5.0 e considerou-se o nível de significância de 5%.

3.6.2 Análise de componentes principais (ACP)

Análise de Componentes Principais é uma análise multivariada com o princípio de transformar o conjunto original de variáveis em um menor, para responder a maior parte da variância do conjunto de dados. A ACP foi utilizada para ordenar e identificar padrões espaciais de distribuição das amostras com base nas variáveis dos sedimentos, matéria orgânica e contaminantes. Os dados empregados nesta análise são referentes as 16 amostras (estações) e 8 variáveis (Σ Alif, Σ n-Alc, Σ HPAs, %cascalho, %areia, %silte, %argila e %MO) obtidas no presente estudo. Inicialmente testou-se a normalidade da distribuição dos dados, (teste de *Shapiro-Wilk*), e uma vez que os dados não apresentaram distribuição normal, estes foram transformados por $\text{Log}(x+1)$. Esta análise foi realizada no software PAST (Paleontológico Statistics, version 2.17).

3.7 Confeccção dos mapas e estruturas químicas

O mapa de localização da área de estudo foi elaborado através do software ArcGis Map 10. As estruturas químicas foram elaboradas através do software Acd/Chemsketch Freeware (2015), Versão C10E41.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Granulometria e matéria orgânica

As amostras apresentaram uma predominância da fração areia (Tabela 2, Figura 4). Do total de 16 amostras, 13 delas apresentaram mais de 80% de areia, enquanto que as amostras das estações #RF3, #RF1 e #A6 continham 78,6%, 67,2% e 39,9% de areia, respectivamente. A classificação dos grãos, visualizada no diagrama de Shepard (1954) (Figura 5), reforça a predominância de areia no SERF. Lira e Fonseca (1980) e Silva (2008) também observaram a predominância da fração areia no SERF e atribuíram esse alto teor às condições de alta energia do ambiente.

A alta energia no SERF deve-se ao fato do estuário ser dominado por marés (SILVA, 2008), sendo, possivelmente, as mesomarés semidiurnas a principal forçante hidrodinâmica para o SERF (LIRA, ZAPERNA e FONSECA, 1979; SILVA, 2008). O estuário do Rio Formoso tem baixa vazão, $5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (LIRA, ZAPERNA e FONSECA, 1979). Aliado a isso, a precipitação média foi baixa no período de coleta, $2,88 \pm 6,46\text{mm}$ (dezembro de 2013) e $0,17 \pm 0,41\text{mm}$ (março de 2014) (APAC, 2015). Comparativamente, o trabalho realizado no estuário do Rio Itajai-Açu sugere que as condições de transporte de areia marinha para o estuário pode ocorrer quando há condições de baixa vazão e baixa pluviosidade (SCHETTINI et al., 2002).

Tabela 2 – Composição da fração granulométrica e do teor de matéria orgânica nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso coletados em dezembro de 2013 (A1 – A6) e em março de 2014 (RF1 – RF10).

	Estações															
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	RF1	RF2	RF3	RF4	RF5	RF6	RF7	RF8	RF9	RF10
%Cascalho	0,39	0,04	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38	0,00	0,41	1,30	0,02	0,00	2,26	0,64	1,09
%Areia	99,2	96,9	99,5	84,1	84,1	39,9	67,2	99,3	78,6	95,5	86,9	86,6	94,4	95,5	99,1	97,1
%Silte	0,33	2,56	0,33	13,8	15,2	59,1	29,9	0,21	19,5	3,78	9,91	12,9	4,93	2,08	0,15	1,67
%Argila	0,08	0,40	0,09	2,10	0,68	0,91	2,90	0,11	1,93	0,26	1,90	0,50	0,65	0,15	0,07	0,15
Teor de MO	1,29	7,46	1,17	39,44	11,21	17,0	16,6	1,59	19,8	4,05	19,7	10,6	8,20	2,93	1,20	4,33

Fonte: autoria própria

Figura 4 – Distribuição das fração granulométricas cascalho, areia, silte e argila nos sedimentos amostrados no sistema estuarino do Rio Formoso (SERF) coletados em dezembro de 2013 (A1 – A6) e em março de 2014 (RF1 – RF10).

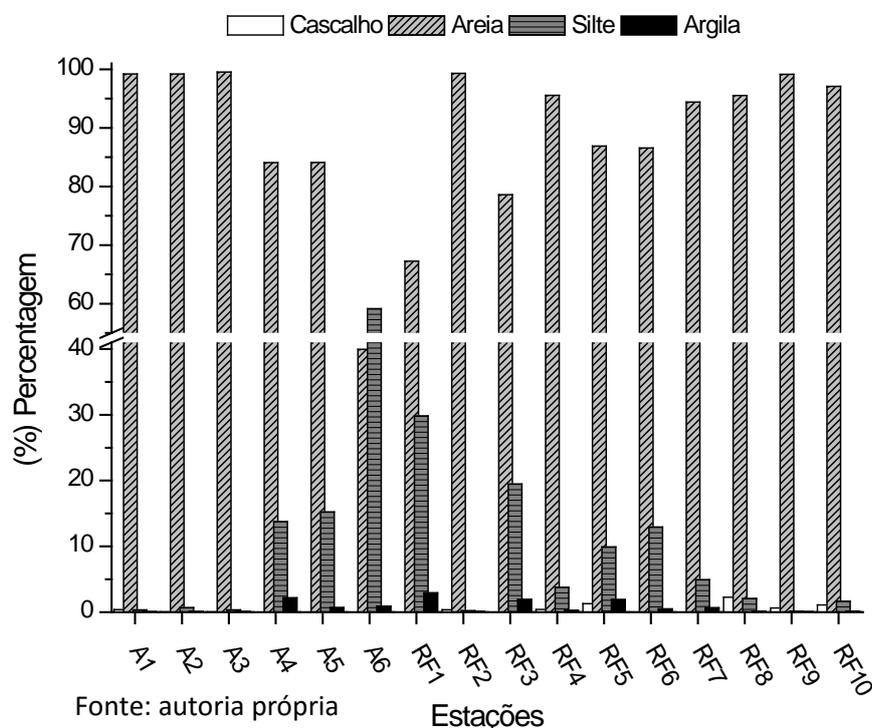
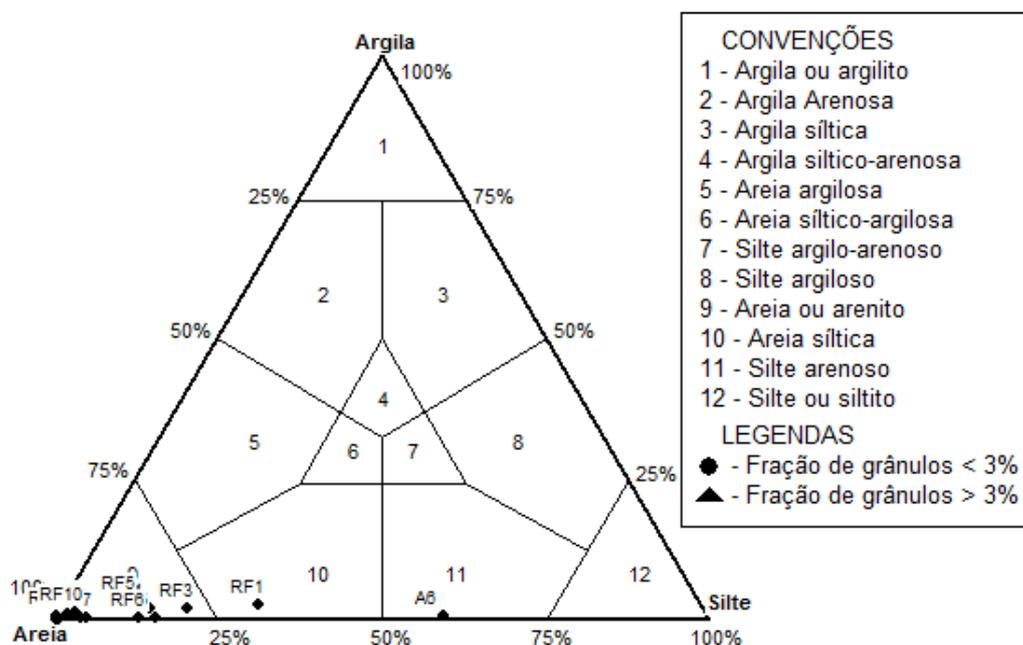


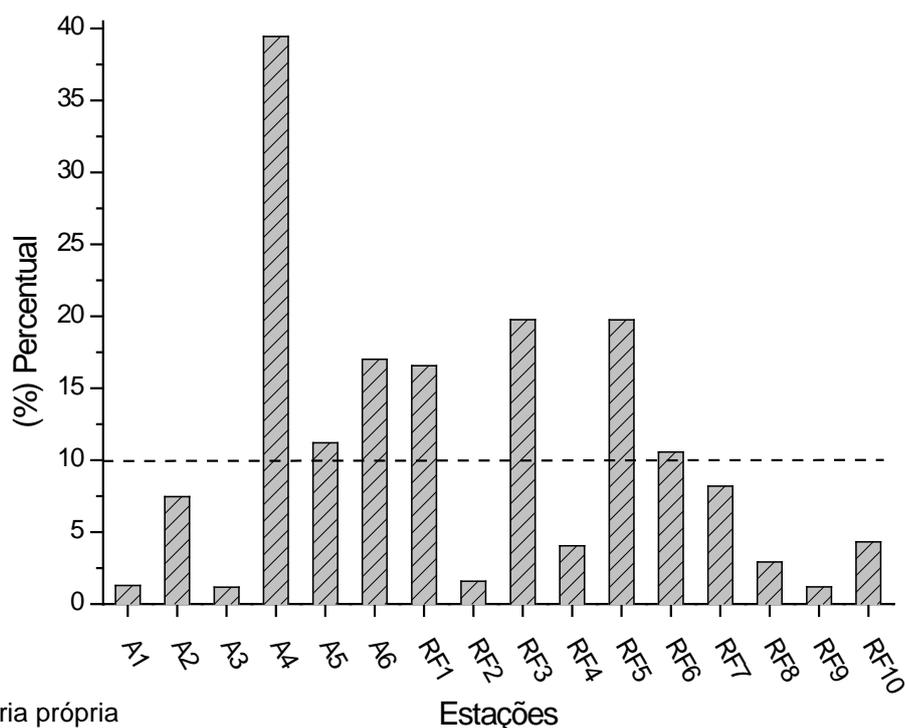
Figura 5 – Diagrama de Shepard (1954) com a classificação do tamanho dos grãos dos sedimentos coletado no sistema estuarino do Rio Formoso (SERF) em dezembro de 2013 (A1 – A6) e em março de 2014 (RF1 – RF10).



Fonte: Imagem gerada no SysGran (Camargo, 2006)

O percentual de matéria orgânica (%MO) nos sedimentos variou entre 1,77% (#A3) e 39,4% (#A4) (Tabela 2, Figura 6), sendo os maiores teores registrados nas estações #A4, #A5, #A6, #RF1, #RF3, #RF5 e #RF6 (acima de 10%). Esses altos teores observados pode ser devido ao aporte de substâncias orgânicas contidas no esgotamento doméstico que entra diretamente nesse ambiente (SILVA et al., 2009a; SILVA et al., 2009b) e/ou dos detritos da vegetação do mangue, biomassa fitoplanctônica e dos organismos bentônicos, onde sofrerão decomposição, liberando matéria orgânica para o ambiente (KRISTENSEN et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2012; SOUZA et al., 2005). Houve correlação significativa entre a %MO e a fração silte ($n=16$, $r=0,9001$ e $p=0,0001$) e a fração argila ($n=16$, $r=0,8819$ e $p=0,0001$) dos sedimentos. Isso sugere que o conteúdo orgânico tem uma forte afinidade com as partículas finas. Provavelmente isso ocorre devido aos processos de adsorção que há entre as partículas de sedimento, principalmente silte e argila, e a MO particulada (TYSON, 1995), como também observado no estuário de Itapessoca (OLIVEIRA et al., 2014a), e no estuário do Rio Capibaribe (OLIVEIRA et al., 2014b).

Figura 6 – Teor de matéria orgânica (%MO) nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso (SERF) coletados em dezembro de 2013 (A1 – A6) e em março de 2014 (RF1 – RF10).



Fonte: autoria própria

4.2 Hidrocarbonetos alifáticos

As concentrações de alifáticos totais (Σ Alif) nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso (SERF) variaram entre $1,37 \mu\text{g g}^{-1}$ ps (#RF10) e $126 \mu\text{g g}^{-1}$ ps (#RF4) (Tabela 3). Concentrações acima de $100 \mu\text{g g}^{-1}$ ps podem sugerir contaminação por óleo, porém, áreas com densa vegetação também podem apresentar concentrações próximas de $100 \mu\text{g g}^{-1}$ ps (VOLKMAN et al., 1992). Apenas a estação #RF4 apresentou concentração acima de $100 \mu\text{g g}^{-1}$ ps. Esta estação fica em uma área abrigada do estuário, no rio Porto das Pedras, cercado por uma densa vegetação de mangue, o que pode contribuir com aporte de alifáticos naturais. Porém diversas embarcações de pesca circulam nessa área. Além disso, há usina na região que realiza o processamento da cana-de-açúcar e fazendas de cultivo de camarão, que podem liberar efluentes sem tratamento para a área, sugerindo uma possível contribuição antrópica.

As concentrações máximas do Σ Alif no SERF foram maiores do que as encontradas em estuários nas zonas urbanas, como na Baía de Sepetiba-RJ, Brasil, $19,2 \mu\text{g g}^{-1}$ ps (CARREIRA et al., 2009) e Baía de Paranaguá-PR, Brasil, $7,33 \mu\text{g g}^{-1}$ ps (ABREU-MOTA et al., 2014). Por outro lado, as concentrações máximas do Σ Alif são relativamente baixas em comparação com ambientes cronicamente contaminados, como Baku, Azerbaijão, $1.820 \mu\text{g g}^{-1}$ ps (TOLOSA et al., 2004); Keniss, Tunísia, $2.320 \mu\text{g g}^{-1}$ ps (INES et al., 2013); Baía de Guanabara-RJ, Brasil, $20.000 \mu\text{g g}^{-1}$ ps (WAGENER et al. 2012); Baía de Santos e São Vicente-SP, Brasil, $2.500 \mu\text{g g}^{-1}$ ps (BÍCEGO et al., 2006); Laguna-SC, Brasil, $2.267 \mu\text{g g}^{-1}$ ps (TAROZO et al., 2010). Foi observada uma correlação significativa entre Σ Alif e o %MO ($n=16$, $r=0,7346$ e $p=0,0012$), a fração silte ($n=16$, $r=0,7128$ e $p=0,0019$) e a fração argila ($n=16$, $r=0,7721$ e $p=0,0005$). A baixa solubilidade dos hidrocarbonetos em água, associada à capacidade de adsorção entre esses contaminantes, a MO e as partículas finas (silte e argila) pode contribuir para essa relação (TOLOSA et al., 2004).

Tabela 3 – Resultados de hidrocarbonetos alifáticos e razões diagnósticas: BPM/APM, IPC, RTA, MCNR e MCNR/ΣAli-R nos sedimentos do SERF, coletados em dezembro de 2013 (A1 – A6) e em março de 2014 (RF1 – RF10). Legenda: ΣAli: alifáticos totais; Σn-Alc: n-alcenos totais; ΣAli-R: alifáticos resolvidos; BPM: baixo peso molecular; APM: alto peso molecular; IPC: índice preferencial de carbono; RTA: razão terrígeno aquático; MCNR: mistura complexa não resolvida; NC: Não calculado.

	Estações															
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	RF1	RF2	RF3	RF4	RF5	RF6	RF7	RF8	RF9	RF10
Σn-Alc	0,13	8,06	0,61	30,8	4,95	3,69	25,7	0,54	19,0	26,3	23,2	11,4	2,33	<LQ	<LQ	0,16
ΣAlif	2,24	21,6	4,72	63,8	13,9	10,2	88,0	2,47	49,9	127	67,9	28,3	9,23	8,38	1,50	1,37
BPM	NC	0,24	NC	3,01	0,11	NC	4,75	0,00	0,77	0,20	2,49	0,22	0,11	NC	NC	0,16
APM	0,13	7,82	0,61	27,8	4,8	3,69	21,0	0,54	18,2	26,0	20,7	11,2	2,2	NC	NC	NC
BPM/APM	NC	0,03	NC	0,11	0,02	NC	0,23	NC	0,04	0,01	0,12	0,02	0,05	NC	NC	NC
IPC	NC	7,07	NC	5,77	8,31	5,64	6,01	NC	6,75	1,24	4,04	5,60	12,3	NC	NC	NC
MCNR	-	-	-	-	-	-	46,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MCNR/ΣAlif-R	NC	NC	NC	NC	NC	NC	1,10	NC								
RTA	NC	24,1	NC	7,27	33,1	NC	3,27	NC	17,0	NC	6,15	35,9	16,9	NC	NC	NC

Fonte: autoria própria

As concentrações de n-alcenos totais ($\Sigma n\text{-Alc}$) no sedimento do SERF variaram entre <LQ (#RF8, #RF9) e $30,8 \mu\text{g g}^{-1}$ de ps (#A4) (Tabela 3). As concentrações de n-alcenos variaram entre 0% (#RF8 e #RF9) e 48% (#A4) das concentrações de alifáticos totais no SERF. A estação #RF4 apresentou a maior concentração de alifáticos totais ($127 \mu\text{g g}^{-1}$), porém a concentração de n-alcenos ($26,3 \mu\text{g g}^{-1}$) foi de apenas 21% do total de alifáticos. Os n-alcenos perfazem uma importante parte dos alifáticos e, dependendo da proporção entre cadeias ímpares e pares, podem indicar contaminação por petróleo (VOLKMAN et al., 1992). No petróleo não há uma predominância das cadeias de n-alcenos, porém isso não ocorre quando são de origem biogênica. Neste caso é observada uma predominância de n-alcenos de cadeias ímpares sobre os pares (VOLKMAN et al., 1992). Para verificar a origem dos n-alcenos, se biogênica ou petrogênica, foi utilizado o índice preferencial de carbono (IPC), através da fórmula abaixo:

$$IPC = \left(\frac{1}{2}\right) \left[\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right] \text{(BRAIN e EVANS, 1961)}$$

Resultados de IPC com valores > 4 indicam entrada de n-alcenos de fontes biogênicas, valores < 1 sugerem entrada de n-alcenos através de fontes antrópicas, como contaminação por óleo, e valores entre 1 e 4 são sugestivos de fontes mistas (ABOUL-KASSIM e SIMONEIT, 1996; COLOMBO et al., 1989; GAO e CHEN, 2008). O IPC calculado para os sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso variou entre 1,24 (#RF4) e 12,3 (#RF7) (Tabela 3), e os resultados sugerem uma maior contribuição de n-alcenos de fontes biogênicas, com excessão da estação #RF4, onde o valor do IPC foi sugestivo de fontes mistas. Nas estações #A1, #A3, #RF2, #RF8, #RF9 e #RF10 não foi possível calcular o IPC porque não haviam os compostos ou estavam abaixo do LQ. Trabalhos realizados no estuário de Vaza Baris, Sergipe – Brasil (BARBOSA et al., 2016), estuário do Rio Paraíba do Sul, Rio de Janeiro – Brasil (MAIOLI et al., 2011) e na costa da China (LIU et al., 2012), concluíram que os n-alcenos são derivados de plantas superiores terrestre. Dessa forma, possivelmente, uma das possíveis fontes biogênicas para o SERF deva ser devido a densa e preservada vegetação de mangue que circunda a região (ARAÚJO; ALVES; SIMÕES, 2014, SILVA et al., 2009b).

Outra forma para inferir se a origem dos n-alcenos é utilizando a razão BPM/APM. Valores de razão < 1 são indicativos de fontes biogênicas, derivados de animais marinhos e bactérias, enquanto valor da razão > 1 é atribuído a fontes petrogênicas e fitoplânctônicas (GEARING et al. 1976; WANG et al., 2006). As razões calculadas variaram entre 0,01 (#RF4) e 0,23 (#RF1) (Tabela 3) e sugerem predominância de fontes biogênicas, corroborando com os resultados de IPC, exceto na estação #RF4.

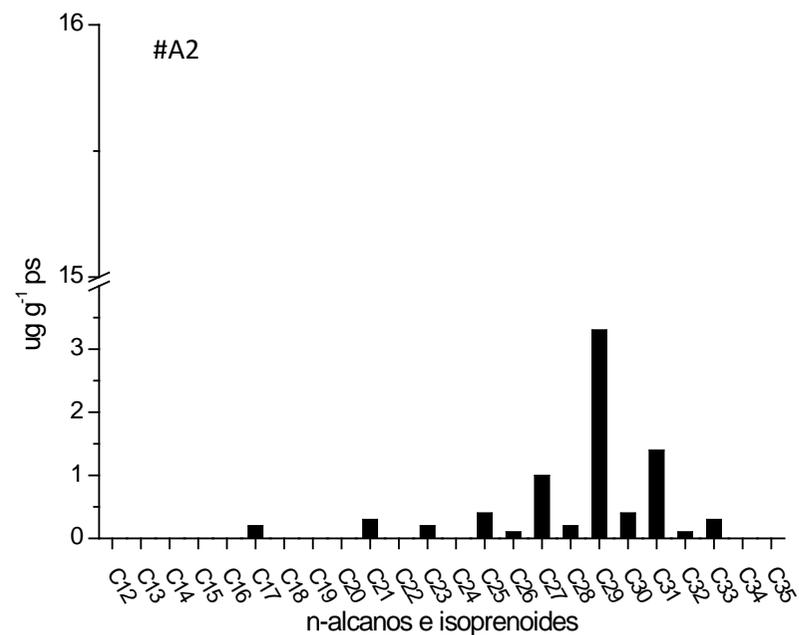
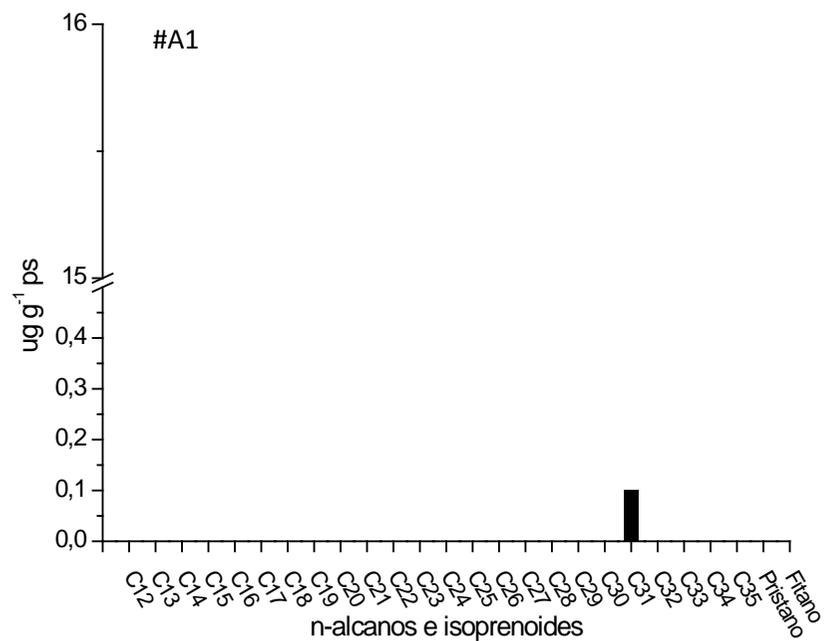
Uma vez que os resultados de IPC e BPM/APM sugerem uma maior contribuição de fontes biogênicas, podemos diferenciar se essas são de origem do fitoplâncton (autóctones) ou das plantas terrestres (alóctones), utilizando a razão terrígeno aquático (RTA) (BOURBONNIERE e MEYERS, 1996).

$$RTA = \left[\frac{(C_{27} + C_{29} + C_{31})}{(C_{15} + C_{17} + C_{19})} \right] \text{ (BOURBONNIERE e MEYERS, 1996).}$$

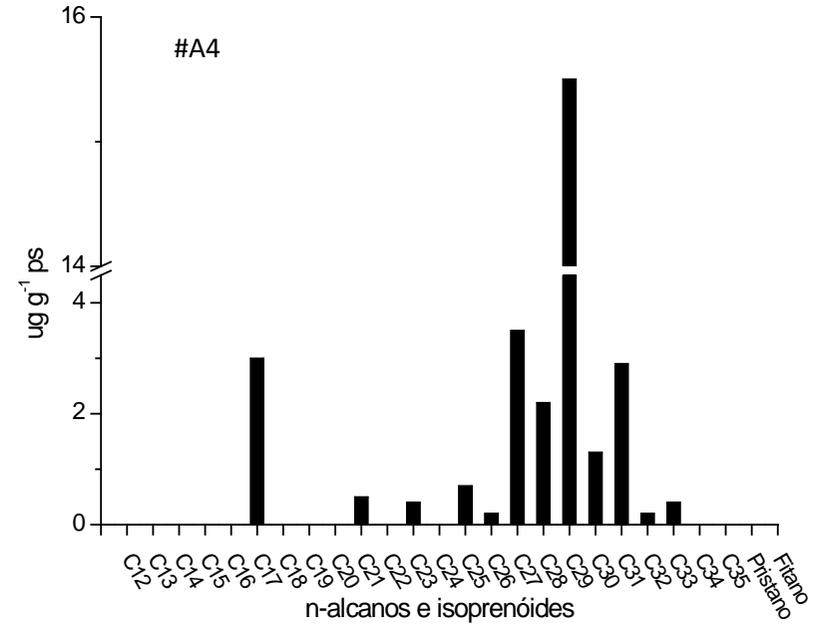
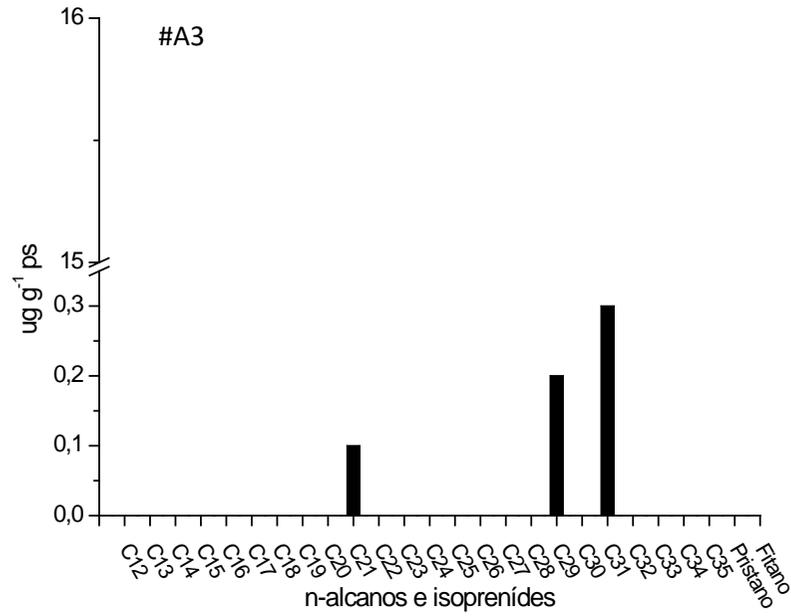
O fitoplâncton sintetiza hidrocarbonetos ímpares, principalmente nC₁₅, nC₁₇ e nC₁₉, enquanto que, em plantas terrestres, predominam nC₂₇, nC₂₉ e nC₃₁ (GAO e CHEN, 2008; UNEP, 1992). Valores acima de 1 indicam uma maior contribuição n-alcenos de plantas superiores, e valores < 1 sugerem uma maior contribuição de n-alcenos do fitoplâncton (BOURBONNIERE e MEYERS, 1996; SILLIMAN; MEYERS; BOURBONNIERE, 1996). No presente estudo os resultados variaram entre 3,27 (#RF1) e 35,9 (#RF6) (Tabela 3), sugerindo que há maior contribuição de n-alcenos biogênicos de plantas terrestres. A existência de uma grande área preservada de mata ciliar, incluindo manguezal, no sistema estuarino do Rio Formoso (ARAUJO; ALVES; SIMÕES, 2014; SILVA et al., 2009b) pode justificar as altas concentrações de n-alcenos de origem biogênica terrestre. Aliado a isso, os compostos ímpares e mais pesados (C₂₇, C₂₉, C₃₁ e C₃₃) predominaram em mais de 80% das amostras dos sedimentos (Figura 7), característico de ceras epicuticulares das folhas de mangue (GAO e CHEN, 2008; KRISTENSEN et al., 2008, MAIOLI et al., 2010, SILVA e MADUREIRA, 2012; UNEP, 1992). Trabalhos realizados no sistema estuarino de Vaza Baris (BARBOSA et al., 2016), estuário de Mundaú–Manguaba (MAIOLI et al., 2011), estuário de Cananéia (NISHIGIMA et al., 2001), estuário do Rio Capibaribe (MACIEL, 2015), estuário de SUAPE (LEMOS, 2013), Baía Bohai, China (LI et al., 2015) e na Baía de Jiaozhou, China (WANG et al., 2006) concluem que vegetais superiores são os principais contribuintes para o aporte de n-alcenos de alto peso

molecular, principalmente nC_{27} , nC_{29} e nC_{31} . Isso demonstrando a importância do aporte de n-alcenos terrestre para o estuário estudado.

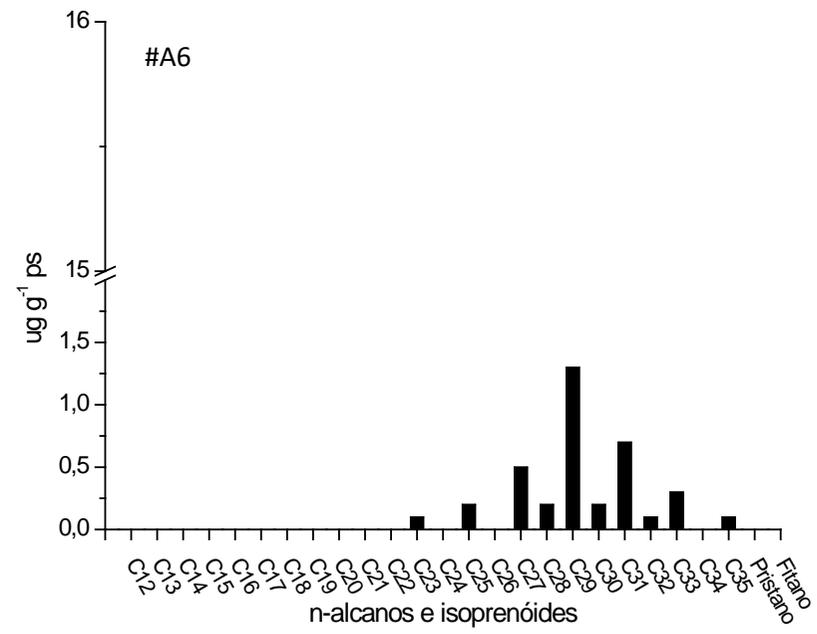
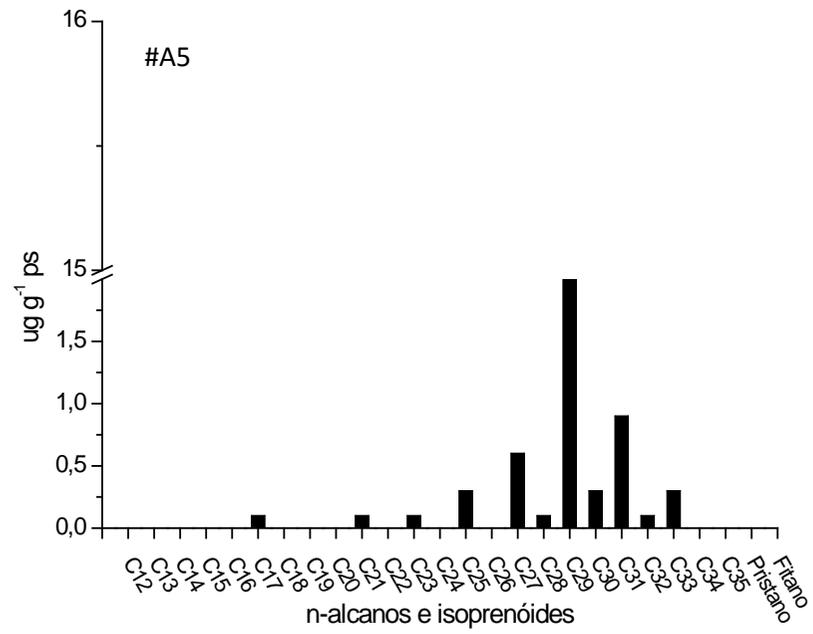
Figura 7 – Concentração de n-alcenos e isoprenóides em $\mu\text{g g}^{-1}$ ps nas amostras de sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso, coletados em dezembro de 2013 (A1 – A6) e em março de 2014 (RF1 – RF10). As estações #RF8 e #RF9 não estão representadas, pois apresentaram concentrações <LQ.



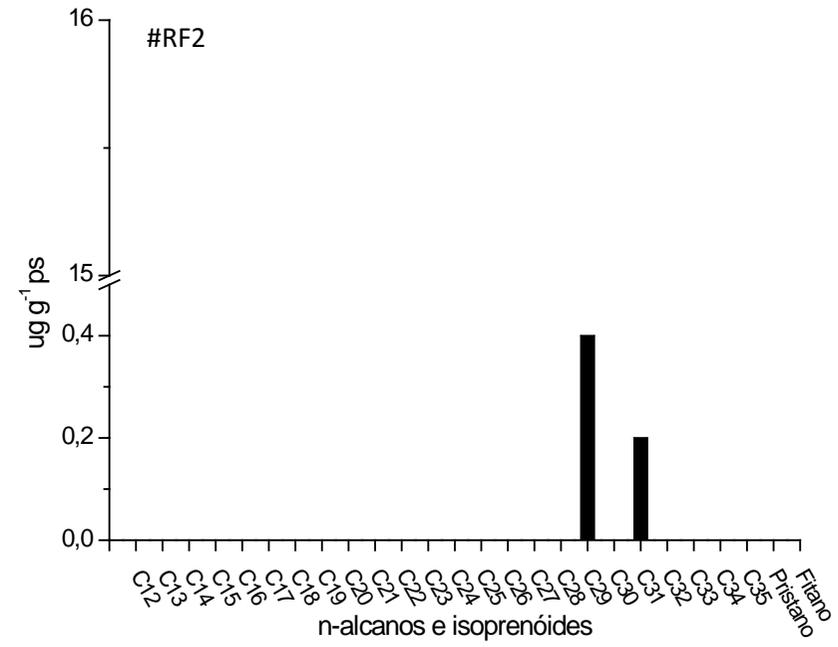
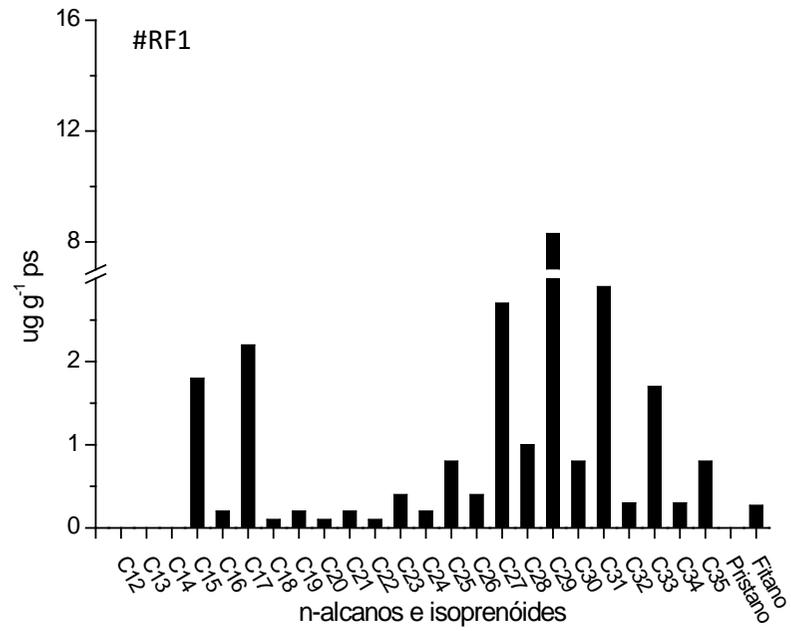
Continuação da figura 7



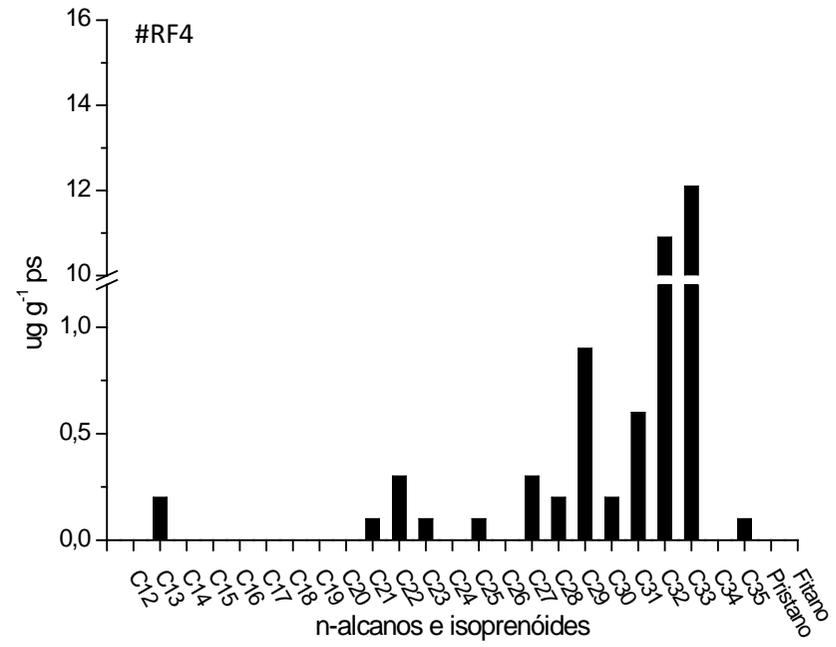
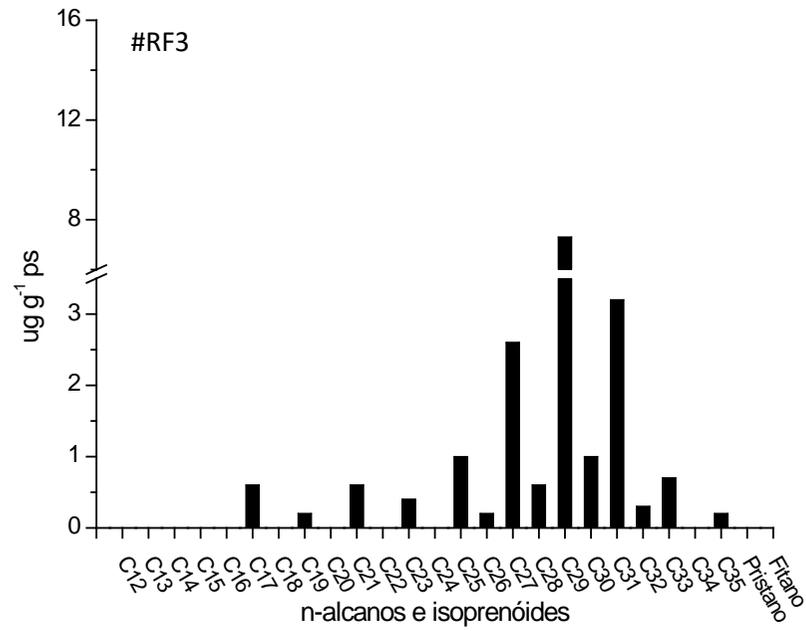
Continuação da figura 7



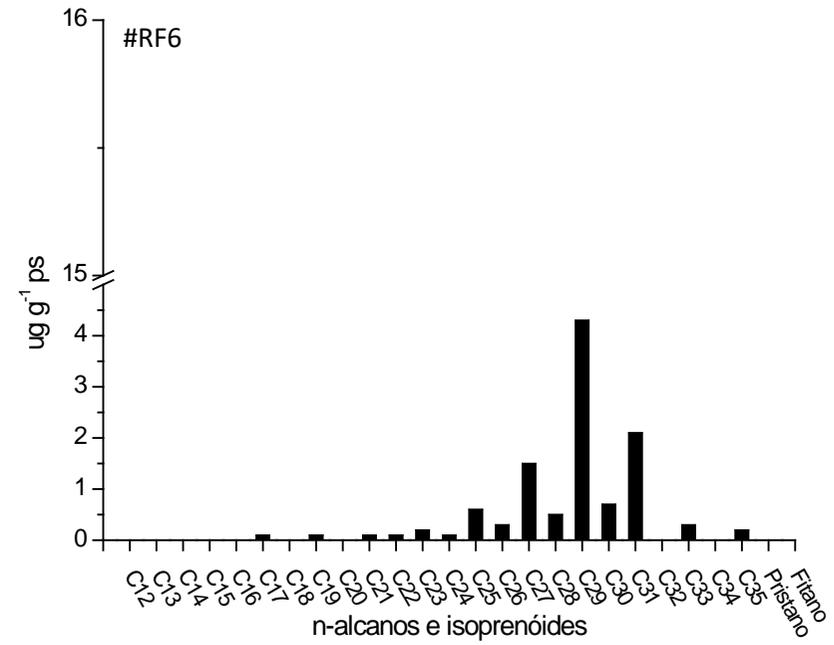
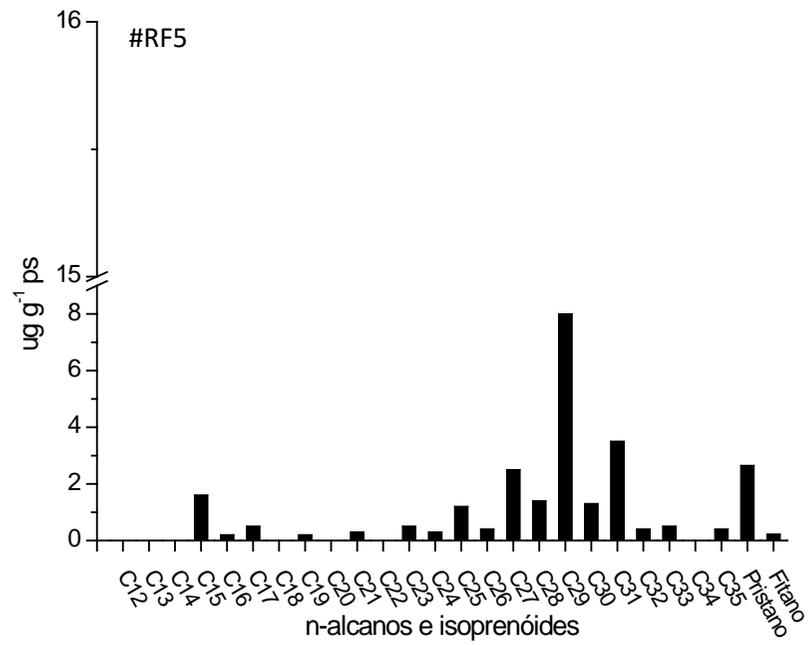
Continuação da figura 7



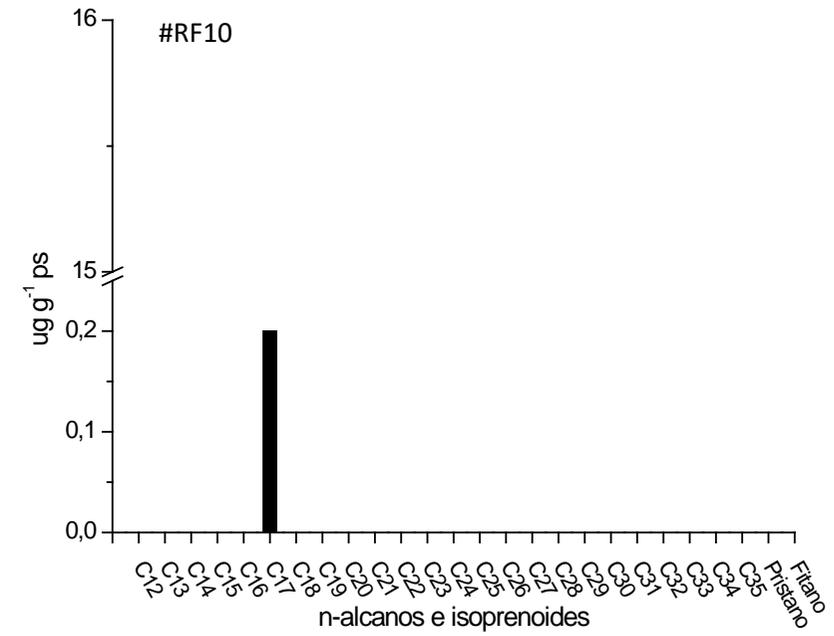
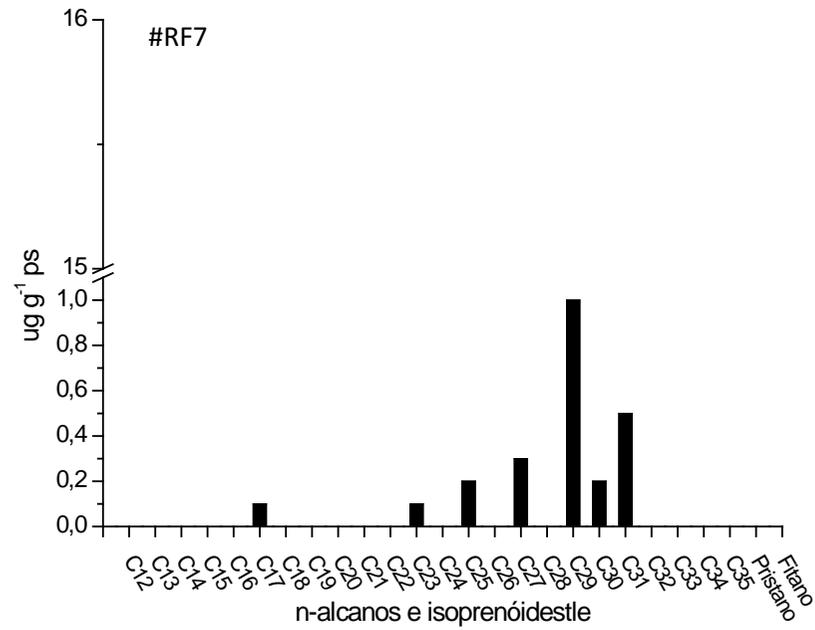
Continuação da figura 7



Continuação da figura 7

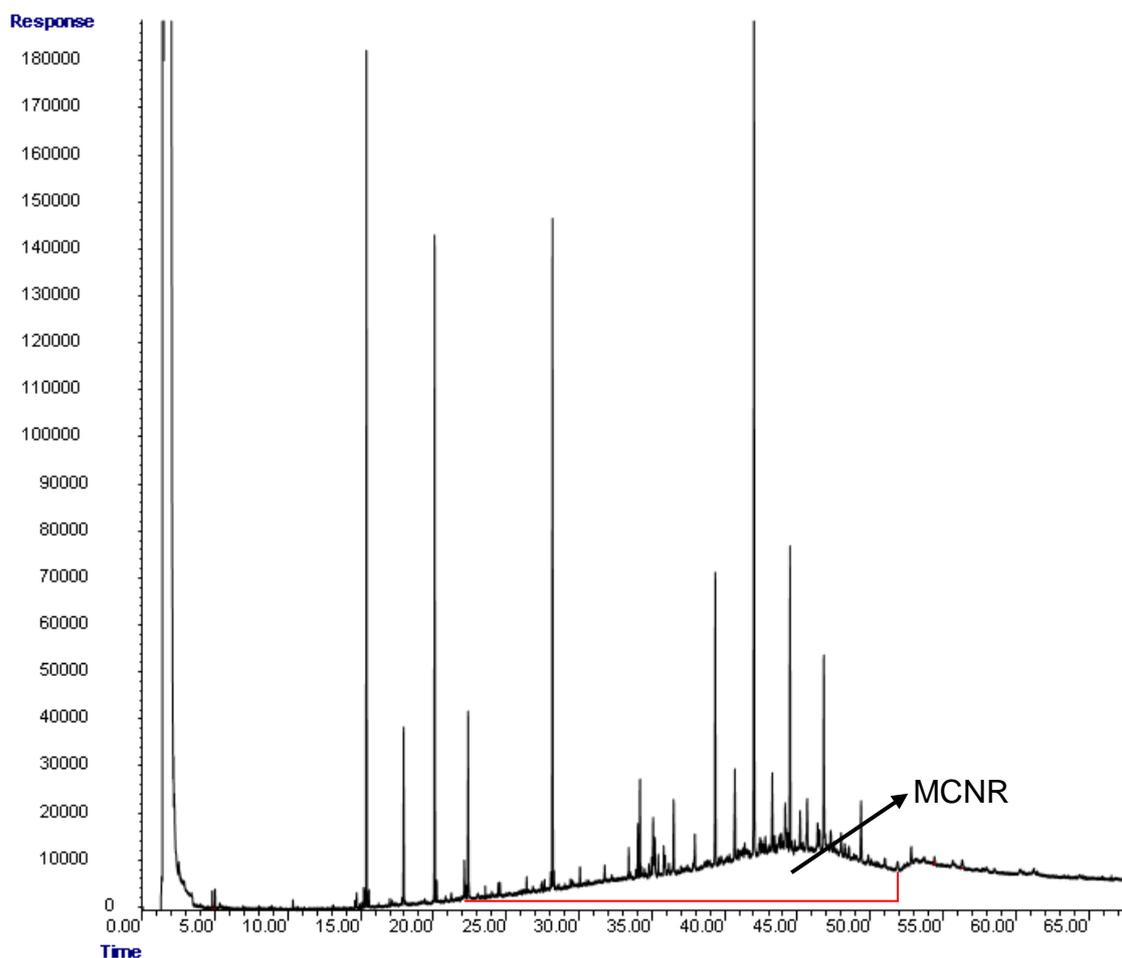


Continuação da figura 7



Com relação à mistura complexa não resolvida (MCNR), no presente estudo foi observada apenas na estação #RF1 (Figura 8), com concentração de $46,1 \mu\text{g g}^{-1}$ de ps. Além da concentração da MCNR, a razão entre MCNR e o total de alifáticos resolvidos ($\sum\text{Alif-R}$), $(\text{MCNR}/\sum\text{Alif-R})$, pode ser utilizada para verificar se o óleo no ambiente foi introduzido recentemente ou está degradado. Valores > 4 indicam a presença de resíduos de petróleo (degradado) e < 4 pode ser indicativo de entradas recentes de óleo (LIPIATOU e SALIOT, 1991a; SIMONEIT, 1984). No presente estudo, a razão $\text{MCNR}/\sum\text{Alif-R}$ para a estação #RF1 foi 1,10 (Tabela 3), indicando a entrada recente de petróleo. Como mencionado anteriormente, a estação #RF1 tem uma marina com dezenas de embarcações, emissários de esgotamento urbano da cidade do Rio Formoso, viveiros de camarão, além de um intenso tráfego de embarcações, onde essas atividades podem contribuir com a entrada de óleo para o ambiente.

Figura 8 - Cromatograma do sedimento da estação #RF1 do sistema estuarino do Rio Formoso, coletado em março de 2014, evidenciando a presença da mistura complexa não resolvida (MCNR).



Fonte: autoria própria

4.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

A soma dos 16 HPAs ($\Sigma 16\text{HPAs}$) considerados prioritários pela USEPA (USEPA, 1995), variou entre $3,8 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$ (#A1) e $500 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$ (#RF1) (Tabela 4). A maior concentração foi observada na estação #RF1, que fica muito próxima da cidade do Rio Formoso. Nessa região há uma marina, emissários do esgotamento urbano da cidade supracitada e também é realizada a manutenção de embarcações, como renovação da pintura, reparos nos motores, lubrificação de peças, além do abastecimento com combustível. Essas atividades, unidas a possíveis derramamentos desses derivados de petróleo, provenientes das embarcações que trafegam na área, podem ser potenciais fontes de contaminação de HPAs petrogênicos para o ambiente (YUNKER et al., 2002). Além disso, a estação #RF1, por ser uma área abrigada, a montante do estuário, apresenta uma hidrodinâmica baixa com menor influência marinha. De acordo com Kowalska et al. (1994), áreas de baixa circulação hidrodinâmica favorecem a deposição de sedimentos finos (silte e argila) e de matéria orgânica. No caso da referida estação, o percentual de finos foi de 32,8 e de %MO foi 16,6. Estas características conferem uma maior capacidade de acúmulo de contaminantes, tais como os hidrocarbonetos (SILVA e BÍCEGO, 2010; PIETZSCH; PATCHINEELAM; TORRES, 2010), uma vez que possuem uma baixa solubilidade em água e elevada hidrofobicidade (WANG et al., 2001; TOLOSA et al., 2004). No presente estudo, foi observada correlação significativa entre a concentração do $\Sigma 16\text{HPAs}$ e a fração silte ($n=16$, $r=0,8153$ e $p=0,0001$), a fração argila ($n=16$, $r=0,7593$ e $p=0,0001$) e a %MO ($n=16$, $r=0,8444$ e $p=0,0001$), reforçando a hipótese de partição entre estes tipos de contaminantes e as partículas finas, como observado também nos trabalhos de Wang et al. (2001 e 2006).

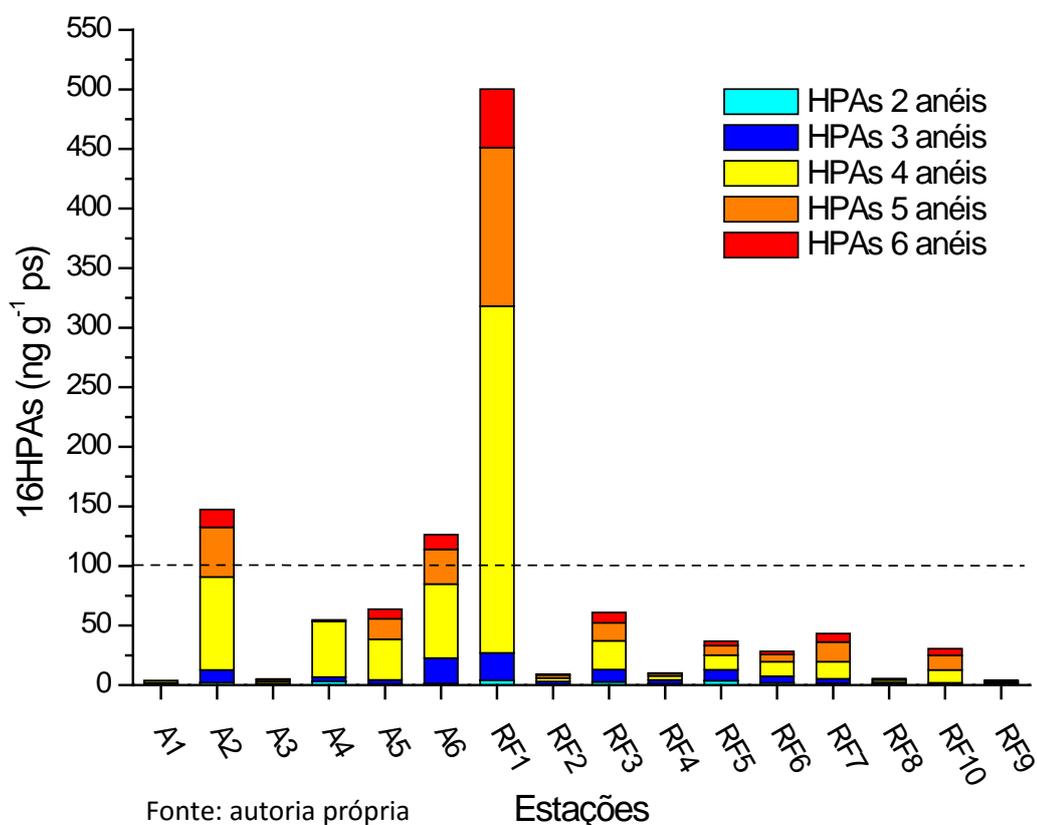
Tabela 4 - Concentração dos HPAs individuais nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso, coletados em dezembro de 2013 (A1 – A6) e em março de 2014 (RF1 – RF10). Legenda: #: estação; Naf (Naftaleno); Acenafti (Acenaftileno); Acenafta (Acenafteno); Fen (Fenantreno); Ant (Antraceno); Flu (Fluoreno); Pir (Pireno); B[a]A (Benzo[a]Antraceno); Cri (Criseno); B[b]F: Benzo[b]Fluoranteno; B[k]F: Benzo[k]Fluoranteno; B[a]P: Benzo[a]Pireno; IP (Indeno[1,2,3-cd]Pireno); DA: Dibenzo[ah]Antraceno; BghiP (Benzo[ghi]Perileno; ND: não detectado; <LQ: abaixo do limite de quantificação. Os compostos também foram separados pela quantidade de anéis na sua composição molecular.

#	HPAs individuais por número de anéis																Σ16HPAs
	2 anéis	3 anéis					4 anéis				5 anéis				6 anéis		
	Naf	Acenafti	Acenafta	Flu	Fen	Ant	Fluoran	Pir	B[a]A	Cri	B[b]F	B[k]F	B[a]P	DA	IP	B[ghi]P	
A1	0,75	<LQ	<LQ	0,47	0,95	ND	0,74	0,89	ND	<LQ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3,80
A2	2,08	0,66	<LQ	0,81	7,02	2,10	25,3	21,3	18,3	13,2	13,1	11,0	15,8	1,77	8,89	6,07	147
A3	0,76	ND	ND	0,36	<LQ	ND	0,82	0,89	ND	<LQ	0,54	0,52	0,56	ND	0,71	<LQ	5,16
A4	3,07	<LQ	<LQ	1,02	2,04	0,64	2,81	2,99	39,7	1,33	1,06	ND	<LQ	ND	<LQ	<LQ	54,7
A5	0,97	0,84	<LQ	<LQ	1,86	0,61	11,0	10,2	7,08	5,92	5,03	4,82	6,64	0,72	4,43	3,63	63,7
A6	1,29	0,47	0,86	1,84	14,8	3,46	22,5	16,8	12,6	10,1	10,1	8,24	9,16	1,71	6,76	5,64	126
RF1	4,02	2,40	<LQ	2,47	10,7	7,52	97,4	70,1	66,5	57,0	34,5	38,1	57,6	2,81	23,8	25,3	500
RF2	0,53	0,59	ND	<LQ	<LQ	2,01	1,31	1,47	ND	ND	0,36	0,60	1,18	0,43	0,50	0,18	9,16
RF3	2,75	<LQ	<LQ	1,20	6,81	2,32	10,1	10,0	ND	3,89	5,02	3,86	4,56	1,73	4,52	4,21	61,0
RF4	1,10	0,61	ND	ND	1,26	1,31	1,51	1,86	ND	<LQ	<LQ	0,67	1,29	ND	0,53	ND	10,1
RF5	3,77	1,51	ND	1,11	2,74	3,72	6,26	5,98	ND	ND	2,23	1,69	4,14	ND	2,29	1,40	36,8
RF6	1,87	0,80	ND	0,72	2,29	1,72	5,25	5,17	ND	1,75	1,40	1,83	2,90	ND	1,24	1,33	28,3
RF7	1,43	1,08	ND	0,35	1,04	1,50	4,19	3,96	3,56	2,61	5,02	3,17	7,30	1,04	3,72	3,29	43,2
RF8	0,58	0,58	ND	ND	<LQ	1,18	1,04	0,98	ND	ND	ND	ND	1,07	ND	ND	ND	5,42
RF9	0,59	<LQ	ND	ND	0,64	0,71	2,48	2,85	2,83	2,64	3,70	3,81	3,59	1,18	3,13	2,49	30,6
RF10	0,51	<LQ	ND	ND	0,56	0,67	0,69	<LQ	ND	<LQ	0,50	0,50	ND	ND	0,66	<LQ	4,09

Fonte: autoria própria

Baumard, Budzinski e Garrigues (1998) propuseram uma classificação quanto à contaminação por HPAs nos sedimentos em quatro categorias: baixa (0-100 ng g⁻¹ ps); moderada (100-1000 ng g⁻¹ ps); alta (1000-5000 ng g⁻¹ ps) e muito elevada (> 5000 ng g⁻¹ ps). Baseado nisso, as estações #A2 (147 ng g⁻¹ ps), #A6 (126 ng g⁻¹ ps) e #RF1 (500 ng g⁻¹ ps) foram classificadas como moderadamente contaminada, e as demais estações apresentam pouca contaminação (Tabela 4; Figura 9). De um modo geral, os rios que formam o SERF foram analisados em separado, para facilitar a interpretação dos resultados e assim ser classificados. O Rio Ariquindá, compostos pelas amostras das estações #A1, #A2, #A3, #A4, #A5 e #A6, apresentou mediana de 59,2 ng g⁻¹ ps. O Rio Formoso, composto pelas estações #RF1, #RF2, #RF3, #RF7, #RF8, #RF9 e #RF10, apresentou mediana 30,6 ng g⁻¹ ps. E os demais rios (Passos, Porto das Pedras e Lemenho), compostos pelas estações #RF4, #RF5 e #RF6, apresentaram mediana 28,3 ng g⁻¹ ps.

Figura 9 – Concentração do Σ16HPAs prioritários nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso (SERF), coletados em dezembro de 2013 (A1 – A6) e março de 2014 (RF1 – RF10).



A concentração máxima observada no presente trabalho (#RF1 – 500 ng g⁻¹ ps) pode ser influenciada por fatores como granulometria do sedimento, teor de matéria orgânica e a hidrodinâmica local, além de tráfego de embarcações e atividades portuárias (MACIEL et al., 2015a; MARTINS et al., 2012; MONTUORI e TRIASSI, 2012, ZANARDI et al., 1999a). No SERF, o tráfego de embarcações, a baixa hidrodinâmica, o alto teor de matéria orgânica (16,6%) e de sedimentos finos (silte: 29,8% e argila: 2,93%) na estação #RF1 pode favorecer o maior acúmulo de contaminantes. Na Baía das Laranjeiras, Paraná – Brasil, a concentração máxima observada foi de 89,1 ng g⁻¹ ps. Nessa área há tráfego de embarcações, porém os autores atribuem à baixa concentração dos HPAs nos sedimentos, ao baixo teor de matéria orgânica e de sedimentos finos (MARTINS et al., 2012).

As concentrações no SERF foram baixas quando comparadas a locais caracterizados como cronicamente contaminados, como na Lagoa dos Patos, Rio Grande do Sul – Brasil, concentração de 11.790 ng g⁻¹ ps (MEDEIROS et al., 2005); Baía de Guanabara, Rio de Janeiro – Brasil, concentração de 78.523 ng g⁻¹ ps (WAGENER et al., 2012), Baía de Santos, São Paulo – Brasil, concentração de 68.300 ng g⁻¹ ps (BÍCEGO et al., 2006), Estuário de Lengua, Região VIII – Chile, concentração de 6.118 ng g⁻¹ ps (POZO et al., 2011) e Pântano salgado de Creek, Carolina do Sul – EUA, concentração de 9.671 ng g⁻¹ ps (GARNER et al., 2009), onde processos antrópicos intensos nessas áreas, e.g. atividades portuárias, esgotamento urbano e industrial, podem contribuir com um alto aporte desses contaminantes.

Os HPAs podem ser agrupados quanto ao número de anéis presentes em sua estrutura, em HPAs de baixo peso molecular (BPM - 2 e 3 anéis) e de alto peso molecular (APM - ≥ 4 anéis). Os compostos BPM são predominantes de fontes petrogênicas e, os de APM são associados, principalmente, às fontes pirogênicas (BOEHM et al., 2005; HUANG et al., 2011; YUNKER et al., 2002). Desta forma, a razão BPM/APM pode indicar se a predominância de fonte de HPAs é petrogênica ou pirogênica, onde valor > 1 sugere uma maior contribuição de fontes petrogênicas e, valor < 1 , sugere uma maior contribuição de fontes pirogênicas (SOCLO et al., 2000). No presente estudo, a única estação que apresentou valor > 1 foi a estação #A1(1,32), sendo este valor sugestivo de maior contribuição petrogênica (Tabela 5).

A estação #A1 está localizada a montante no Rio Ariquindá e bem próximo a este ponto existe um emissário da estação de tratamento de esgoto (ETE) da cidade de Tamandaré, liberando efluentes para o ambiente (WANDERLEI, 2015), o que pode estar contribuindo com o aporte de HPAs petrogênicos.

No SERF existem 3 marinas (duas no Rio Ariquindá e uma no Rio Formoso) e, juntas, abrigam dezenas de embarcações, tanto para atividades de lazer como para pesca. Devido à exuberância do local, o turismo é intenso durante todo o ano, sendo intensificado, principalmente, no verão, entre os meses de dezembro e março, ocasionando um maior tráfego de veículos e de embarcações, além de um maior aporte de esgotamento urbano no SERF (ARAUJO; ALVES; SIMÕES, 2014; SILVA et al., 2009b; WANDERLEI, 2015). Adicionalmente, a existência da monocultura da cana-de-açúcar no entorno do SERF, onde no processo de pré-colheita é realizado a queima da palha da cana (LIMA et al., 2010; SILVA et al., 2009b), também pode contribuir com o aporte de HPAs de APM (MAIOLI et al., 2011), e.g. criseno, pireno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno (ZAMPERLINI et al., 2000). No presente estudo, compostos de APM como fluoranteno (17%); pireno (13%), o benzo[a]antraceno (13%) e o benzo[a]pireno (10%) foram os mais predominantes, o que também pode indicar uma maior contribuição de fonte pirogênica. Esses compostos são produzidos, principalmente, pela queima de combustíveis fósseis e seus derivados (e.g. gasolina, diesel, querosene, gás natural) e pela queima de biomassa vegetal (e.g. carvão, lenha e vegetação) (OROS e ROSS, 2004; USEPA, 1983; YUNKER et al., 2002).

Tabela 5 – Razões diagnósticas para identificar as fontes de HPAs nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso, coletados em dezembro de 2013 (A1 – A6) e em março de 2014 (RF1 – RF10). Legenda: Ant (Antraceno); Fen (Fenantreno) Fluo (Fluoranteno); Pir (Pireno); BPM (Baixo peso molecular); APM (Alto peso molecular); NC: não calculado.

Razões	Estações															
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	RF1	RF2	RF3	RF4	RF5	RF6	RF7	RF8	RF9	RF10
BPM/APM	1,3	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,5	0,3	0,7	0,5	0,4	0,1	0,8	0,7	0,1
Fen/Ant	9,5	3,3	1,0	3,2	3,1	4,3	1,4	0,1	2,9	1,0	0,7	1,3	0,7	0,1	0,9	0,8
Fluo/Pir	0,8	1,2	0,9	0,9	1,1	1,3	1,4	0,9	1,0	0,8	1,0	1,0	1,1	1,1	0,9	NC
Ant/(Ant+Fen)	0,01	0,23	0,50	0,24	0,25	0,19	0,41	1,00	0,25	0,51	0,58	0,43	0,59	0,99	0,53	0,54
Fluo/(Fluo+Pir)	0,34	0,04	0,29	0,25	0,00	0,10	0,03	0,00	0,11	0,01	0,16	0,12	0,08	0,01	0,01	NC

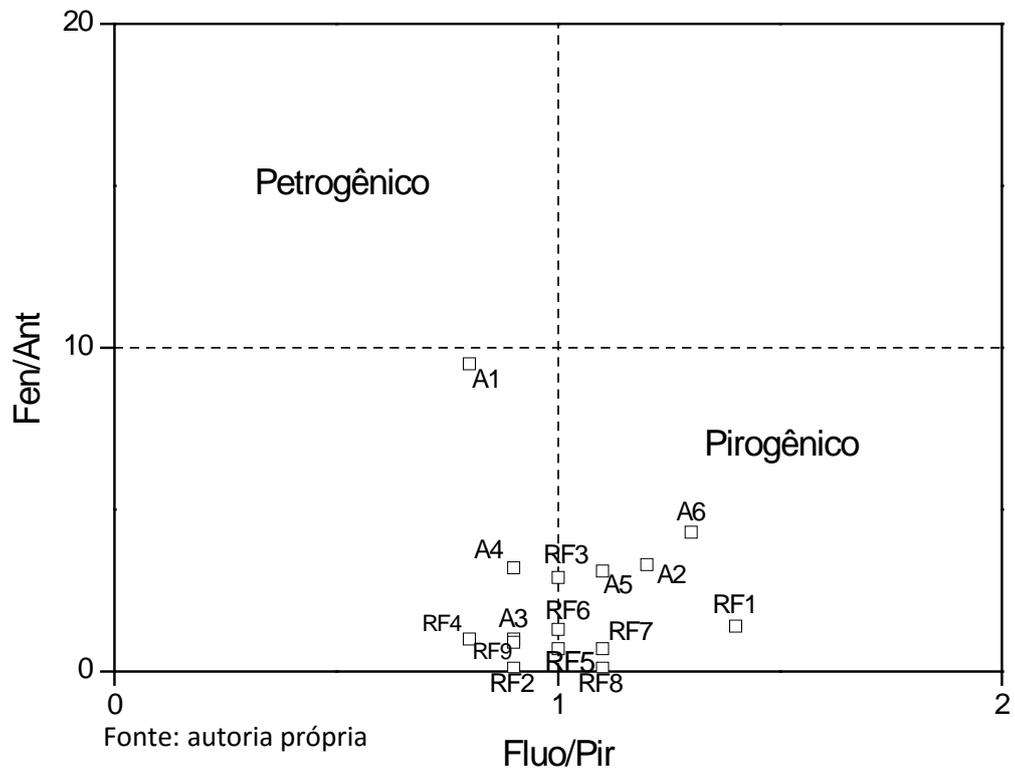
Fonte: autoria própria

A utilização de algumas razões, entre pares de isômeros de HPAs, foram propostas para diferenciar fontes e identificar possíveis processos que estão contribuindo para o ambiente, e.g. queima de combustíveis ou biomassa vegetal (BUDZINSKI et al., 1997; YUNKER et al., 2002). As razões fenantreno/antraceno (Fen/Ant), fluoranteno/pireno (Fluo/Pir) antraceno/antraceno + fenantreno (Ant/[Ant+Fen]), fluoranteno/fluoranteno + pireno (Fluo/[Fluo+Pir]) são utilizadas com bastante frequência (BUDZINSKI et al., 1997; SICRE et al., 1987; SOCLO et al., 2000; YUNKER et al., 2002). Os compostos antraceno, fluoreno, fenantreno e criseno são comumente mais abundantes no petróleo, enquanto fluoranteno, benzo(a)antraceno e pireno são mais abundantes em fontes pirogênicas, devido às características termodinâmicas dos diferentes compostos de HPAs (BUDZINSKI et al., 1997; FROEHNER et al., 2010; SOCLO et al., 2000). Desta forma, a razão (Fen/Ant) com valores > 10 são sugestivos de fontes petrogênicas, enquanto valores mais baixos (< 10) sugerem fontes pirogênicas (BUDZINSKI et al., 1997). Para a razão (Fluo/Pir), valor > 1 é um indicativo de fonte pirogênica, e valores < 1 , petrogênica (SICRE et al., 1987). Razão Fluo/(Fluo+Pir) $< 0,40$ sugerem fonte petrogênica, $0,40-0,50$ combustão de petróleo e $> 0,50$ combustão de biomassa vegetal. Razões Ant/(Ant+Fen) $< 0,10$ indicam predominância de fonte petrogênica e $> 0,10$ pirogênicas (BUDZINSKI et al., 1997; YUNKER et al., 2002).

Baseado nisso, as razões Fen/Ant, Fluo/Pir, Fluo/(Fluo+Pir) e Ant/(Ant+Pir) foram calculadas e as fontes dos HPAs no SERF foram estimadas. Todos os valores da razão Fen/Ant foram < 10 , sugerindo que as principais fontes são pirogênicas, enquanto que os resultados das razões Fluo/Pir foram sugestivas de fontes petrogênicas para as estações #A1, #A3, #A4, #RF2, #RF4 e #RF9 e pirogênica para as estações #A2, #A5, #A6, #RF1, #RF7 e #RF8. Para as estações #A2, #A5, #A6, #RF1, #RF7 e #RF8 fica claro, através dos resultados das razões, a evidência de que há uma maior contribuição de fontes pirogênicas, enquanto nas demais estações, há uma mistura de fontes (Tabela 5, Figura 10). Os HPAs pirogênicos podem ter origem da combustão de óleo e seus derivados pelas embarcações que trafegam na área, além dos produzidos por automóveis (YUNKER et al., 2002). Outra possível fonte de emissão seria pela queima da palha da cana-de-açúcar nas proximidades da área de estudo, como já descrito anteriormente. Maioli et al. (2011)

relata que ambientes próximos a cultivos onde é realizada a queima da palha da cana-de-açúcar, há um aumento nas concentrações de HPAs.

Figura 10 – Razão fluoranteno/pireno e fenantreno/antraceno nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso.



Para as razões $\text{Fluo}/(\text{Fluo}+\text{Pir})$ e $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Pir})$ os resultados sugerem contribuição de ambas as fontes, petrogênica e pirogênica, com exceção da estação #A1, onde é evidenciado a predominância de fonte petrogênicas (Tabela 5, Figura 11). Este resultado corrobora a discussão referente à predominância dos HPAs de BPM, citadas anteriormente, que sugerem um maior aporte de fonte petrogênica, onde compostos naftaleno, fenantreno e fluoreno estão presentes. Os HPAs petrogênicos identificados geralmente são oriundos de descargas urbanas e/ou derrame de petróleo e seus derivados (YUNKER et al., 2002). A Tabela 6 resume a interpretação das diferentes razões para cada estação e evidencia a predominância de fontes pirogênicas.

Figura 11 – Razão Fluoranteno/fluoranteno + pireno e antraceno/antraceno + fenantreno nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso.

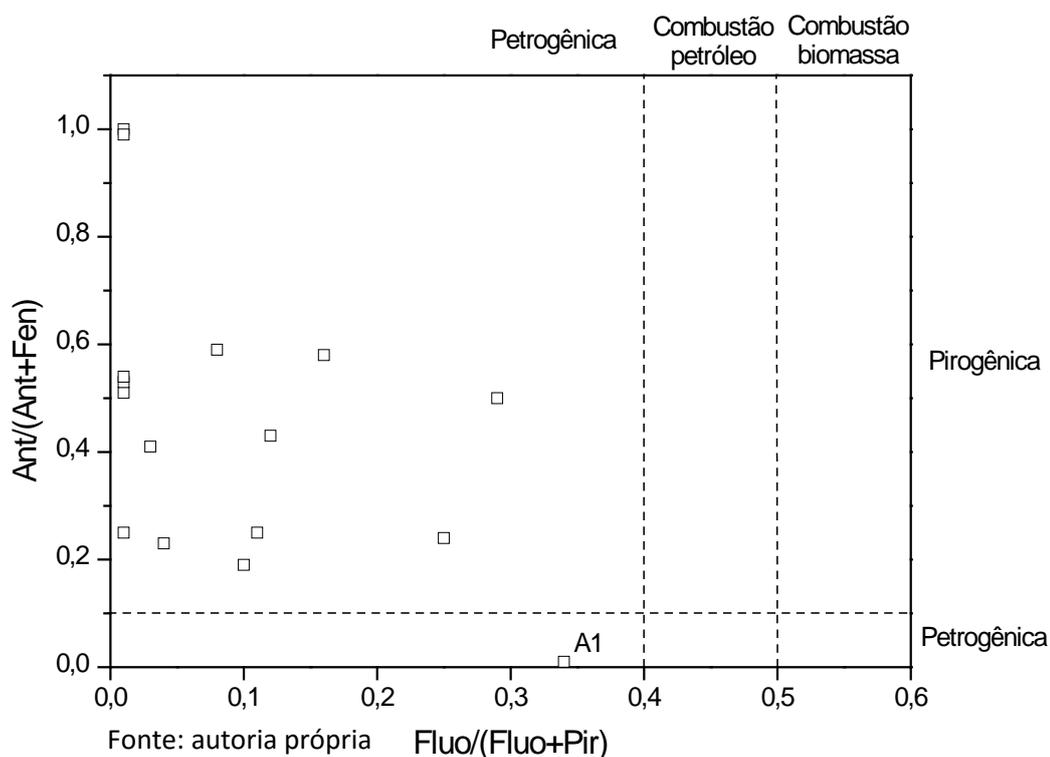


Tabela 6 - Razão baixo peso molecular/alto peso molecular (BPM/APM), fluoranteno/pireno (Fluo/Pir), fenantreno/antraceno (Fen/Ant), fluoranteno/fluoranteno + pireno (Fluo/[Fluo+Pir]) e antraceno/antraceno + fenantreno dos (Ant/[Ant+Fen]) nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso. Legenda: NC: não calculado; Pet: Petrogênico; Piro: Pirogênico

Estações	Razões				
	BPM/APM	Fluo/Pir	Fen/Ant	Fluo/(Fluo+Pir)	Ant/(Ant+Fen)
A1	Pet	Pet	Piro	Pet	Pet
A2	Piro	Piro	Piro	Pet	Piro
A3	Piro	Pet	Piro	Pet	Piro
A4	Piro	Pet	Piro	Pet	Piro
A5	Piro	Piro	Piro	Pet	Piro
A6	Piro	Piro	Piro	Pet	Piro
RF1	Piro	Piro	Piro	Pet	Piro
RF2	Piro	Pet	Piro	Pet	Piro
RF3	Piro	Piro	Piro	Pet	Piro
RF4	Piro	Pet	Piro	Pet	Piro
RF5	Piro	Piro	Piro	Pet	Piro
RF6	Piro	Piro	Piro	Pet	Piro
RF7	Piro	Piro	Piro	Pet	Piro
RF8	Piro	Piro	Piro	Pet	Piro
RF9	Piro	Pet	Piro	Pet	Piro
RF10	Piro	NC	Piro	NC	Piro

Fonte: autoria própria

4.4 Qualidade do sedimento, do ambiente e avaliação integrada dos dados.

As concentrações individuais dos HPAs do presente estudo também foram comparadas com os conceitos TEL e PEL, os quais são considerados limites de potencial tóxico estabelecidos pela Agencia Ambiental Canadense (CCME, 1999; McDONALDS et al., 1996) e com a resolução do conselho nacional do meio ambiente (CONAMA) 454/2012 (Nível 1 e Nível 2) (CONAMA, 2012) com o objetivo de verificar a qualidade do sedimento do SERF. Nenhum dos HPAs estudados apresentou concentração superior ao TEL, nem do Nível 1 (Tabela 7) indicando que o ambiente não apresenta riscos para a biota nem para o homem, quanto aos HPAs.

Apesar dos resultados da qualidade do sedimento terem sido satisfatórios, não podemos deixar de mencionar possíveis efeitos subletais que os HPAs podem ocasionar aos organismos. Estudos realizados comprovam alterações comportamentais, como a capacidade natatória em peixes da espécie *Poecilia vivipara*, o que pode influenciar a captura e a quantidade de presas, além da capacidade de fuga de possíveis predadores, mesmo em baixas concentrações (TORREIRO-MELO et al., 2015). Em *Tisbe biminiensis*, uma espécie de copépodo, foi observado efeitos na reprodução, afetando diretamente a fecundidade e o número de copepoditos desses organismos, o que pode comprometer gerações futuras da espécie (MACIEL et al., 2015b).

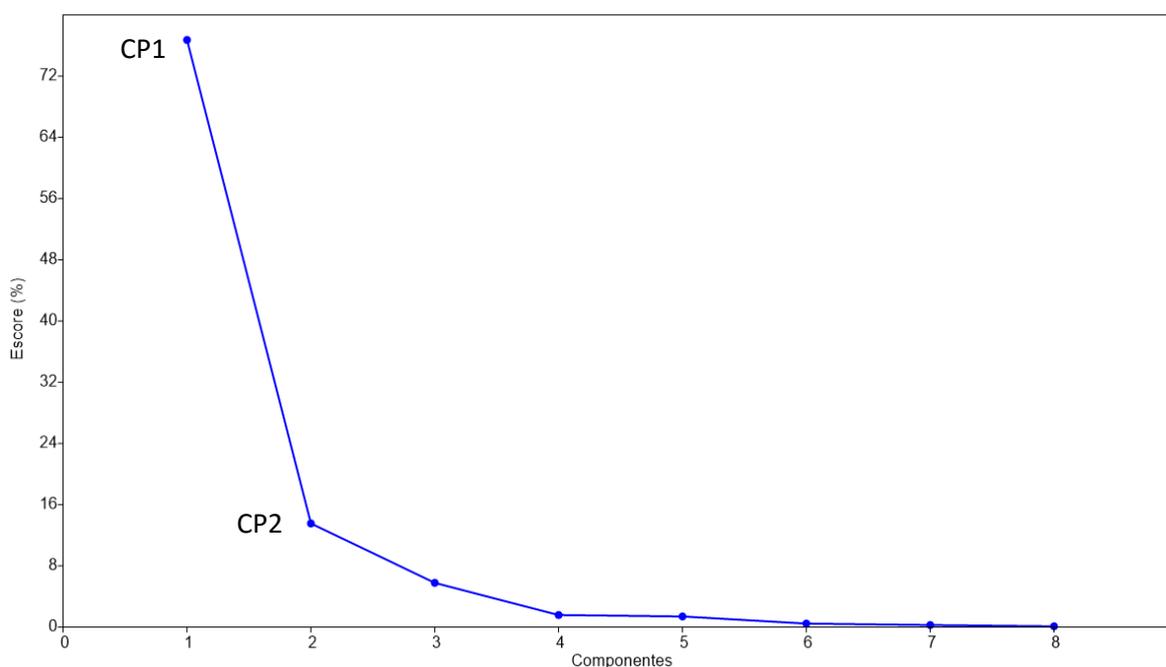
Tabela 7 – Concentração (ng g⁻¹) de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nos sedimentos do estuário do Rio Formoso e valores-guias adotados pela agência ambiental canadense (CCME) e pelo conselho nacional do meio ambiente (CONAMA) para os HPAs. Os valores-guias adotados pela CCME são baseados no estudo de McDonalds et al., 1996.

	Presente estudo																CCME	CONAMA
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	RF1	RF2	RF3	RF4	RF5	RF6	RF7	RF8	RF9	RF10	TEL	Nível 1
Naftaleno	0,75	2,08	0,76	3,07	0,97	1,29	4,02	0,53	2,75	1,10	3,77	1,87	1,43	0,58	0,59	0,51	34,6	160
Acenaftileno	<LQ	0,66	ND	<LQ	0,84	0,47	2,40	0,59	<LQ	0,61	1,51	0,80	1,08	0,58	<LQ	<LQ	5,87	44
Acenafteno	<LQ	<LQ	ND	<LQ	<LQ	0,86	<LQ	ND	<LQ	ND	6,71	16						
Fluoreno	0,47	0,81	0,36	1,02	<LQ	1,84	2,47	<LQ	1,20	ND	1,11	0,72	0,35	ND	ND	ND	21,2	19
Fenantreno	0,95	7,02	<LQ	2,04	1,86	14,8	10,7	<LQ	6,81	1,26	2,74	2,29	1,04	<LQ	0,64	0,56	86,7	240
Antraceno	ND	2,10	ND	0,64	0,61	3,46	7,52	2,01	2,32	1,31	3,72	1,72	1,50	1,18	0,71	0,67	46,9	85,3
Fluoranteno	0,74	25,3	0,82	2,81	11,0	22,5	97,4	1,31	10,1	1,51	6,26	5,25	4,19	1,04	2,48	0,69	113	600
Pireno	0,89	21,3	0,89	2,99	10,2	16,8	70,1	1,47	10,0	1,86	5,98	5,17	3,96	0,98	2,85	<LQ	153	665
Benzo[a]Antraceno	ND	18,3	ND	39,7	7,08	12,6	66,5	ND	ND	ND	ND	ND	3,56	ND	2,83	ND	74,8	280
Criseno	<LQ	13,2	<LQ	1,33	5,92	10,1	57,0	ND	3,89	<LQ	ND	1,75	2,61	ND	2,64	<LQ	108	300
Benzo[a]Pireno	ND	15,8	0,56	<LQ	6,64	9,16	57,6	1,18	4,56	1,29	4,14	2,90	7,30	1,07	3,59	ND	88,8	230
Dibenzo[a,h]Antraceno	ND	1,77	ND	ND	0,72	1,71	2,81	0,43	1,73	ND	ND	ND	1,04	ND	1,18	ND	6,22	43

Fonte: autoria própria, com base em McDonald (1996) e CONAMA (2012)

A análise dos componentes principais das variáveis Σ Alif, Σ n-Alc, Σ HPAs, %cascalho, %areia, %silte, %argila e %MO mostrou que a primeira componente principal (CP1) explicou quase a totalidade da variância dos dados (76,75% da variância total), enquanto a segunda componente (CP2) explicou apenas 13,60% da variância total (Figura 12). A tabela 8 mostra os valores de carregamento das variáveis na CP1 e CP2. Na CP1 as variáveis Σ Alif, Σ n-Alc, Σ HPAs estão intimamente relacionadas com a matéria orgânica e o silte, estando claro que os contaminantes possuem uma tendência de se associar as partículas mais finas, corroborando com os resultados obtidos das análises de correlação de *Pearson* no presente estudo. Os padrões da CP1 e CP2 são similares, demonstrando uma associação entre contaminantes e partículas finas como matéria orgânica, silte e argila. A CP1 mostra que as estações #A2, #A4, #A5, #A6, #RF1, #RF3, #RF4, #RF5 e #RF6 apresentam o conteúdo orgânico (contaminantes e MO) diretamente relacionado com as partículas finas, e também revela que a distribuição dos contaminantes se dá em todo o sistema estuarino. De forma oposta, as estações #A1, #A3, #RF2, #RF7, #RF8, #RF9 e #RF10, que estão em posição contrária no plano cartesiano, tiveram menor conteúdo orgânico e de partículas finas, porém com maior conteúdo de %cascalho e %areia (Figura 13). A maré, provavelmente, é a principal forçante hidrodinâmica, uma vez que o estuário é dominado por maré, o que pode favorecer a retenção dos contaminantes na parte mais a montante do estuário. Este padrão de circulação também favorece a deposição de partículas finas e matéria orgânica nas estações mais a montante do estuário (#A2, #A4, #A5, #A6, #RF1, #RF3, #RF4, #RF5 e #RF6). As estações #RF7, #RF8, #RF9 e #RF10, que estão mais a jusante e têm uma maior influência oceânica, fatores como alta hidrodinâmica, menor teor de matéria orgânica e menor teor de sedimentos finos não favorecem a retenção de contaminantes.

Figura 12 – Variação dos componentes principais da análise dos componentes principais entre o Σ Alif, Σ n-Alc, Σ HPAs, %cascalho, %areia, %silte, %argila e %MO dos sedimentos das 16 estações do sistema estuarino do Rio Formoso.



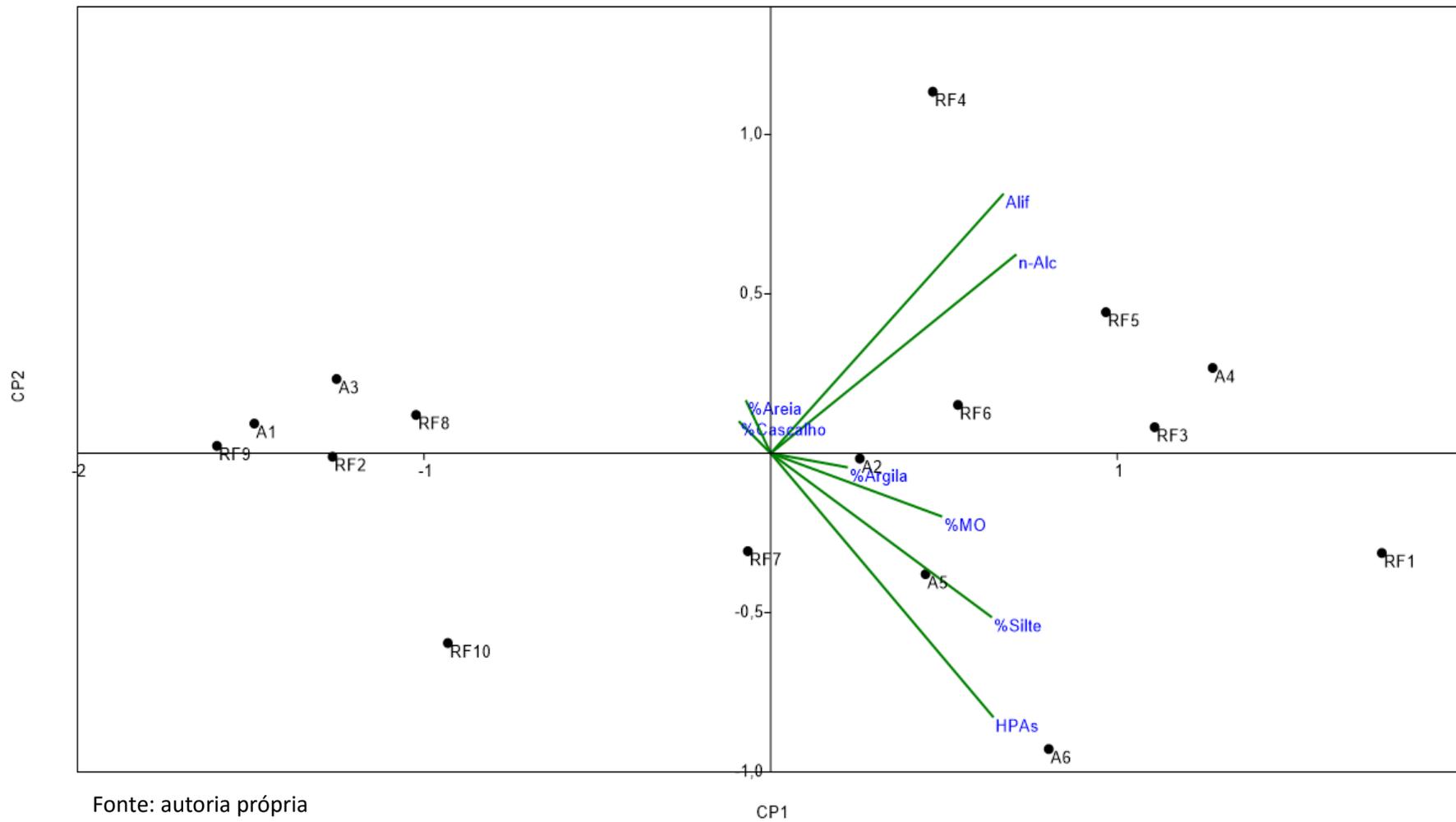
Fonte: autoria própria

Tabela 8 – Valores de significância entre as variáveis Σ Alif, Σ n-alc e Σ HPAs, %MO, %cascalho, %areia, %silte e %argila, para componente principal 1 (CP1) e componente principal 2 (CP2) nas estações do sistema estuarino do Rio Formoso.

Variáveis	Componentes principais	
	CP1	CP2
n-Alc	0,4914	0,4326
Alif	0,4657	0,5643
HPAs	0,4454	-0,5739
%MO	0,3429	-0,1375
%Cascalho	-0,0639	0,0697
%Areia	-0,0500	0,1153
%Silte	0,4422	-0,3565
%Argila	0,1540	-0,0306

Fonte: autoria própria

Figura 13 – Análises dos Componentes Principais (ACP) dos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso entre o Σ Alif, Σ n-alc, Σ 16HPAs, fração granulométrica e matéria orgânica, coletados em dezembro de 2013 e março de 2014.



5 CONCLUSÕES

O estudo reportou pela primeira vez o nível de contaminação de hidrocarbonetos nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Formoso (SERF). No estuário houve uma predominância de n-alcenos de fontes biogênicas, principalmente dos vegetais superiores. Apesar desta evidência de n-alcenos naturais, é importante salientar que os sedimentos estudados no SERF apresentaram concentrações de n-alcenos que variam entre 0 e 48% dos alifáticos totais, sugerindo a presença de outras fontes de hidrocarbonetos alifáticos para o SERF.

Para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) houve uma mistura de fontes, com maior contribuição pirogênica, podendo ser uma consequência da combustão do petróleo e seus derivados, possivelmente ocasionado pelas embarcações de pesca e lazer que trafegam na área, além da queima da palha da cana-de-açúcar nas proximidades do SERF.

A distribuição destes contaminantes no estuário é influenciada principalmente pela granulometria e hidrodinâmica local. As maiores concentrações de hidrocarbonetos foram observadas mais a montante do estuário, onde foram também registrados os maiores teores de sedimentos finos e de matéria orgânica. Além disso, às margens do estuário existe uma densa vegetação de mangue que, associada à uma menor hidrodinâmica, favorece a deposição de partículas mais finas. O estuário, por ser dominado por maré, mantém a matéria orgânica e os sedimentos mais finos na parte mais interna do estuário e, conseqüentemente, os hidrocarbonetos, atuando o SERF como um filtro, impedindo a dispersão dos contaminantes.

As concentrações de HPAs registradas estão abaixo dos limites estabelecidos por órgãos nacionais e internacionais, sendo o ambiente considerado com baixa probabilidade de ocasionar danos aos organismos e ao homem. Apesar disso, a presença de HPAs é um indício de ação antrópica sobre o sistema, sendo importante a implantação e a manutenção de um programa de monitoramento de hidrocarbonetos na área. Esta medida possibilitará avaliar os possíveis impactos que esses compostos possam vir a ocasionar sobre o SERF e garantir a conservação de um estuário de tamanha importância ecológica, econômica e social.

REFERÊNCIAS

- ABOUL-KASSIM, T. A., SIMONEIT, B. R. (1996). Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons - characterization and sources. *Marine Chemistry*, 54(1), 135-158.
- ABREU-MOTA, M. A., DE MOURA BARBOZA, C. A., BÍCEGO, M. C., MARTINS, C. C. (2014). Sedimentary biomarkers along a contamination gradient in a human-impacted sub-estuary in Southern Brazil: a multi-parameter approach based on spatial and seasonal variability. *Chemosphere*, 103, 156-163.
- APAC – Agência Pernambucana de Águas e Clima (2015). Dados obtidos em: <http://www.apac.pe.gov.br/meteorologia/> Acesso em: Novembro de 2015.
- ARAÚJO, M. E.; ALVES, M. D. O; SIMÕES, L.. (Org.) (2014). Histórias de Pescadores: Meio Ambiente, recursos pesqueiros e tradição em Rio Formoso, Pernambuco. 1ed.recife: editora ufpe, v. , p. 14-37.
- BARBOSA, J. C. S., SANTOS, L. G., SANT'ANNA, M. V., SOUZA, M. R., DAMASCENO, F. C., ALEXANDRE, M. R. (2016). Seasonal distribution of aliphatic hydrocarbons in the Vaza Barris Estuarine System, Sergipe, Brazil. *Marine pollution bulletin*, 104(1), 343-346.
- BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P. (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(5), 765-776.
- BÍCEGO, M.C., TANIGUCHI, S., YOGUI, G.T., MONTONE, R.C., SILVA, D.A.M.D., LOURENÇO, R.A., MARTINS, C.D.C., SASAKI, S.T., PELLIZARI, V.H., WEBER, R.R. (2006). Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 52, 1804-1816.
- BÍCEGO, M.C., SEYFFERT, B.H., MARTINS, C.C., FILLMANN, G. (2008). Poluição por petróleo, in: Baptista Neto, J.A., Wallner-Kersanach, M., Patchineelam, S.M. (Eds.), *Poluição Marinha*. Interciência Ltda., Rio de Janeiro.
- BOEHM, P. D. 15 (2005) - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). In: R. D. Morrison; B. L. Murphy (Eds.); *Environmental Forensics*. p.313–337. Burlington: Academic Press.
- BOURBONNIERE, R. A., MEYERS, P. A. (1996). Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnol Oceanogr* 41:352–359
- BRAY, E.E.; EVANS, E.D. (1961). Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 22, p. 2-15.

BUDZINSKI, H., JONES, I., BELLOCQ, J., PIERARD, C., GARRIGUES, P. H. (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine chemistry*, 58(1), 85-97.

CAMARGO, M. G. (2006). Sysgran: um sistema de código aberto para análises granulométricas. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 2, n. 36, p. 371-378.

CARVALHO, P. S., DANIEL DA COSTA, B. K., NOVELLI, G. A., BAINY, A. C., FRAGA, A. P. M. (2008). Effects of naphthalene and phenanthrene on visual and prey capture endpoints during early stages of the dourado *Salminus Brasiliensis*. *Marine environmental research*, 66(1), 205-207.

CARREIRA, R. S., RIBEIRO, P. V., SILVA, C. E. M. (2009). Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. *Quim. Nova*, 32(7), 1805-1811.

CCME (CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT) (1999). Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Canadian Council of Ministers of the Environment, p. 1-16.

COLOMBO, J. C., PELLETIER, E., BROCHU, C., KHALIL, M., CATOGGIO, J. A. (1989). Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina. *Environmental Science Technology*, 23(7), 888-894.

COMMENDATORE, M. G., ESTEVES, J. L., COLOMBO, J. C. (2000). Hydrocarbons in coastal sediments of Patagonia, Argentina: levels and probable sources. *Marine Pollution Bulletin*, 40(11), 989-998.

CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) (2012). Resolução Conama nº 454, de 1 de novembro de 2012. n. 1 de novembro de 2012.

CPRH (Agência estadual de Meio Ambiente) (1999). Companhia pernambucana de controle da poluição ambiental e de administração de recursos hídricos. Diagnóstico sócio-ambiental e ZEEC do litoral sul de Pernambuco. Recife, 91p.

CPRH (Agência estadual de Meio Ambiente) (2008). Diagnóstico Sócio-Ambiental APA de Guadalupe, litoral Sul de Pernambuco, Brasil.

CPRH (Agência estadual de Meio Ambiente) (2011). Área de proteção ambiental de Guadalupe. Análise da unidade de conservação. v. 3, p. 206.

FERREIRA, B. P. MAIDA, M. (2006). Monitoramento dos recifes de coral do Brasil. MMA, Secretaria de Biodiversidade e Florestas.

FLOTRON, V., DELTEIL, C., PADELLEC, Y., CAMEL, V. (2005). Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*, 59(10), 1427-1437.

FROEHNER, S., MACENO, M., DA LUZ, E. C., SOUZA, D. B., MACHADO, K. S. (2010). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments and their potential toxic effects. *Environmental monitoring and assessment*, 168(1-4), 205-213.

GALLOWAY, T. S., SANGER, R. C., SMITH, K. L., FILLMANN, G., READMAN, J. W., FORD, T. E., DEPLEDGE, M. H. (2002). Rapid assessment of marine pollution using multiple biomarkers and chemical immunoassays. *Environmental science technology*, 36(10), 2219-2226.

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

GARNER, T. R., WEINSTEIN, J. E., SANGER, D. M. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in South Carolina salt marsh-tidal creek systems: relationships among sediments, biota, and watershed land use. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 57(1), 103-115.

GEARING P, GEARING J, LYTLE TF, LYTLE J (1976) Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40:1005–1017.

GEFFARD, O., GEFFARD, A., HIS, E., BUDZINSKI, H. (2003). Assessment of the bioavailability and toxicity of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals applied to *Crassostrea gigas* embryos and larvae. *Marine Pollution Bulletin*, 46(4), 481-490.

GLUYAS, J., SWARBRICK, R., 2003. *Petroleum Geoscience*. Wiley, 359 p.

HUANG, Y. J., LEE, C. L., FANG, M. D. (2011). Distribution and source differentiation of PAHs and PCBs among size and density fractions in contaminated harbor sediment particles and their implications in toxicological assessment. *Marine pollution bulletin*, 62(2), 432-439.

IARC (1983). *Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data*. CANCER, I. A. F. R. O.: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. 32: 55 p.

INES, Z., AMINA, B., MAHMOUD, R., DALILA, S. M. (2013). Aliphatic and aromatic biomarkers for petroleum hydrocarbon monitoring in Khniss Tunisian-Coast,(Mediterranean Sea). *Procedia Environmental Sciences*, 18, 211-220.

KENNISH, M. J. (1992). *Ecology of estuaries: anthropogenic effects* (Vol. 1). CRC press.

KENNISH, M. J. (1997). *Practical handbook of estuarine and marine pollution* (Vol. 10). CRC press.

KOPPER, W. (1948) *Climatologia: com um estudio de los climas de la Tierra*. Mexico, Fondo de cultura economica. 478p.

KOWALSKA, M., GÜLER, H., COCKE, D. L. (1994). Interactions of clay minerals with organic pollutants. *Science of the total environment*, 141(1), 223-240.

KRISTENSEN, E., BOUILLON, S., DITTMAR, T., MARCHAND, C. (2008). Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: a review. *Aquatic Botany*, 89(2), 201-219.

LE DRÉAU, Y., JACQUOT, F., DOUMENQ, P., GUILIANO, M., BERTRAND, J. C., MILLE, G. (1997). Hydrocarbon balance of a site which had been highly and chronically contaminated by petroleum wastes of a refinery (from 1956 to 1992). *Marine Pollution Bulletin*, 34(6), 456-468.

LEMOS, R. T. O. (2013). *Origem e distribuição de hidrocarbonetos na região do Porto de Suape - PE*. Dissertação - Universidade Federal de Pernambuco.

LI, S., ZHANG, S., DONG, H., ZHAO, Q., CAO, C. (2015). Presence of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in near-surface sediments of an oil spill area in Bohai Sea. *Marine pollution bulletin*, 100(1), 169-175.

LIPIATOU, E., SALIOT, A. (1991a). Hydrocarbon contamination of the Rhone delta and western Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin*, 22(6), 297-304.

LIPIATOU, E., SALIOT, A. (1991b). Fluxes and transport of anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, 32(1), 51-71.

LIRA, L., ZAPERNA, M.C., FONSECA, V.G. (1979). Aspectos da dinâmica do estuário do Rio Formoso, PE. *Cad. Ômega*, UFRPE, Recife, PE, 3 (1/2): 133-156 p.

LIRA, L., FONSECA, V.G. (1980). Composição e distribuição faciológica do estuário do Rio Formoso- PE. *Anais Univ. Fed. Rural de Pernambuco*. v. 5, 77-104 p.

LIMA, F. S., JÚNIOR, C. C. P., JÚNIOR, V. A. M., PEREIRA, S. V. (2010). Produtividade de cana-de-açúcar na utilização de doases e fontes de gesso em um latossolo no estado de Pernambuco. *Nucleus*, 7(1).

LITTLE, E. E., FINGER, S. E. (1990). Swimming behavior as an indicator of sublethal toxicity in fish. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9(1), 13-19.

LIU, L. Y., WANG, J. Z., GUAN, Y. F., ZENG, E. Y. (2012). Use of aliphatic hydrocarbons to infer terrestrial organic matter in coastal marine sediments off China. *Marine pollution bulletin*, 64(9), 1940-1946.

MACIEL, D. C. (2015). *Avaliação da contaminação do sistema estuarino do rio Capibaribe através da tríade da qualidade do sedimento*. Tese – Universidade Federal de Pernambuco.

MACIEL, D. C., DE SOUZA, J. R. B., TANIGUCHI, S., BÍCEGO, M. C., ZANARDI-LAMARDO, E. (2015a). Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. *Marine pollution bulletin*, 101(1), 429-433.

MACIEL, D. C., COSTA, B. V. M., SOUZA SANTOS, L. P., SOUZA, J. R. B., ZANARDI-LAMARDO, E. (2015b) avaliação da toxicidade dos sedimentos do sistema estuarino do Rio Capibaribe (Pernambuco, Brasil) utilizando o copépodo bentônico *Tisbe biminiensis* Volkmann Rocco (1973). *Tropical Oceanography*, Recife, v. 43, n. 1, p. 26-37.

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

MAIOLI, O. L., RODRIGUES, K. C., KNOPPERS, B. A., AZEVEDO, D. A. (2010). Pollution source evaluation using petroleum and aliphatic hydrocarbons in surface sediments from two Brazilian estuarine systems. *Organic Geochemistry*, 41(9), 966-970.

MAIOLI, O. L., RODRIGUES, K. C., KNOPPERS, B. A., AZEVEDO, D. A. (2011). Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems. *Continental Shelf Research*, 31(10), 1116-1127.

MANOLI, E., SAMARA, C. (1999). Occurrence and mass balance of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Thessaloniki sewage treatment plant. *Journal of Environmental Quality* 28, 176 – 18.7

MARTINS, C. C., BÍCEGO, M. C., FIGUEIRA, R. C., ANGELLI, J. L. F., COMBI, T., GALLICE, W. C., CESCHIM, L. M. (2012). Multi-molecular markers and metals as tracers of organic matter inputs and contamination status from an Environmental Protection Area in the SW Atlantic (Laranjeiras Bay, Brazil). *Science of the Total Environment*, 417, 158-168.

MEDEIROS, P. M., BÍCEGO, M. C., CASTELAO, R. M., DEL ROSSO, C., FILLMANN, G., ZAMBONI, A. J. (2005). Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environment International*, 31(1), 77-87.

MONTUORI, P., TRIASSI, M. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons loads into the Mediterranean Sea: estimate of Sarno River inputs. *Marine pollution bulletin*, 64(3), 512-520.

MOTELAY-MASSEI, A., OLLIVON, D., GARBAN, B., TIPHAGNE-LARCHER, K., ZIMMERLIN, I., CHEVREUIL, M. (2007). PAHs in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin: source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy. *Chemosphere*, 67(2), 312-321.

NISHIGIMA, F. N., WEBER, R. R., BÍCEGO, M. C. (2001). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 42(11), 1064-1072.

NRC (2003). *Oil in the Sea - inputs, fates and effects*, second ed. National Academy Press, Washington.

OLIVEIRA, A. B., RIZZO, A. E., DA CONCEICAO, E., COUTO, G. (2012). Benthic macrofauna associated with decomposition of leaves in a mangrove forest in Ilhéus, State of Bahia, Brazil. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 92(07), 1479-1487.

OLIVEIRA, T. D. S., BARCELLOS, R. L. (2014a). Caracterização sedimentológica e geoquímica do apicum do sistema estuarino do rio itapessoca, goiana, Pernambuco, brasil. *Tropical Oceanography, Recife*, v. 42, n. especial, p. 94-111, 2014.

OLIVEIRA, T. D. S., BARCELLOS, R. L., SCHETTINI, C. A. F., CAMARGO, P. B. D. (2014b). Processo sedimentar atual e distribuição da matéria orgânica em um complexo estuarino tropical, Recife, PE, Brasil. *Revista de Gestão Costeira Integrada*, 14(3), 399-412.

OROS, D. R., ROSS, J. R. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Estuary sediments. *Marine Chemistry*, 86(3), 169-184.

PAIVA, A. C., LIMA, M. F., DE SOUZA, J. R., ARAÚJO, M. E. D. (2009). Spatial distribution of the estuarine ichthyofauna of the Rio Formoso (Pernambuco, Brazil), with emphasis on reef fish. *Zoologia (Curitiba)*, 26(2), 266-278.

PIETZSCH, R., PATCHINEELAM, S. R., TORRES, J. P. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments from a subtropical estuary in Brazil. *Marine Chemistry*, 118(1), 56-66.

POZO, K., PERRA, G., MENCHI, V., URRUTIA, R., PARRA, O., RUDOLPH, A., FOCARDI, S. (2011). Levels and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Lenga Estuary, central Chile. *Marine pollution bulletin*, 62(7), 1572-1576.

READMAN, J. W., FILLMANN, G., TOLOSA, I., BARTOCCI, J., VILLENEUVE, J. P., CATINNI, C., MEE, L. D. (2002). Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44(1), 48-62.

SCHETTINI, C. A. F. (2002). Near bed sediment transport in the itajaí-açu river estuary, southern brazil. In C. W. Johan & K. Cees (Eds.), *Proceedings in Marine Science* (Vol. Volume 5, pp. 499–512).

SCOTT, G. R., SLOMAN, K. A. (2004). The effects of environmental pollutants on complex fish behaviour: integrating behavioural and physiological indicators of toxicity. *Aquatic toxicology*, 68(4), 369-392.

SHEPARD, F. P. (1954). Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Research*, 24(3).

SCHUMACHER, B.A. (2002). Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-02/069 (NTIS PB2003-100822) p. 25.

SICRE, M. A., MARTY, J. C., SALIOT, A., APARICIO, X., GRIMALT, J., ALBAIGES, J. (1987). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment* (1967), 21(10), 2247-2259.

SILLIMAN, J. E., MEYERS, P. A., BOURBONNIERE, R. A. (1996). Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario. *Organic Geochemistry*, 24(4), 463-472.

SILVA, J. (2008). Estudos sedimentológicos, hidrodinâmicos, batimétricos e da qualidade da água visando a evolução e os aspectos ambientais associados do Estuário do Rio Formoso-PE. Tese - Universidade federal de Pernambuco.

SILVA, D. A., BÍCEGO, M. C. (2010). Polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum biomarkers in São Sebastião Channel, Brazil: Assessment of petroleum contamination. *Marine environmental research*, 69(5), 277-286.

SILVA, C. A., MADUREIRA, L. A. (2012). Source correlation of biomarkers in a mangrove ecosystem on Santa Catarina Island in southern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 84(3), 589-604.

SILVA, M. H. D., SILVA-CUNHA, M. D. G. G., PASSAVANTE, J. Z. D. O., GREGO, C. K. D. S., MUNIZ, K. (2009a). Estrutura sazonal e espacial do microfitoplâncton no estuário tropical do rio Formoso, PE, Brasil. *Acta botanica brasílica*, 23(2), 355-368.

SILVA, NATÁLIA. SOUZA NETO, JOÃO. SILVA, WANILSON. VALENÇA, L. (2009b). Geoquímica de Sedimentos de Fundo de Drenagem em Estuários Tropical, Nordeste do Brasil. *Estudos Geológicos*, v. 19, n. 1, p. 139-159.

SIMONEIT, B. R. (1984). Organic matter of the troposphere—III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. *Atmospheric Environment* (1967), 18(1), 51-67.

SOCLO, H. H., GARRIGUES, P. H., EWALD, M. (2000). Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine pollution bulletin*, 40(5), 387-396.

SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. *Química Orgânica*, 7ª edição, LTC - Livros técnicos e científicos Editora S.A. Rio de Janeiro, 2001.

SOUZA, M. F. L. (2005). Nutrient biogeochemistry and mass balance of a tropical estuary: estuary of Cachoeira River, Northern Brazil. *International Journal of Ecology and Environmental Sciences*, 31, 177-188.

- SUGUIO, K. (1973) *Introdução a sedimentologia*. São Paulo, Blucher/EDUSP, 312p.
- TAROZO, R., FRENA, M., MADUREIRA, L. A. S. (2010). Geochemical markers as a tool to assess sedimentary organic matter sources of the Laguna Estuarine System, south Brazil: aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21(12), 2308-2318.
- TOLOSA, I., DE MORA, S., SHEIKHOESLAMI, M. R., VILLENEUVE, J. P., BARTOCCI, J., CATTINI, C. (2004). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 48(1), 44-60.
- TORREIRO-MELO, A. G. A., SILVA, J. S., BIANCHINI, A., ZANARDI-LAMARDO, E., DE CARVALHO, P. S. M. (2015). Bioconcentration of phenanthrene and metabolites in bile and behavioral alterations in the tropical estuarine guppy *Poecilia vivipara*. *Chemosphere*, 132, 17-23.
- TYSON, R.V. (1995) – *Sedimentary Organic Matter: Organic facies and palynofacies*. 615p., Chapman & Hall, London, U.K. ISBN: 978-94-010-4318-2.
- UNEP, 1992. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. *Reference Methods for Marine Pollution Studies*, p. 75.
- USEPA, 1993. Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons. EPA 600/R-93/089. US Environmental Protection Agency, Washington DC.
- USEPA, 1995. Sediment contamination. p. 41–52.
- VOLKMAN, J. K., HOLDSWORTH, D. G., NEILL, G. P., BAVOR, H. J. (1992). Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Science of the Total Environment*, 112(2), 203-219.
- WAGENER, A.L.R., MARIA DE FÁTIMA, G. M., HAMACHER, C., FARIAS, C. O., DA SILVA, G. C., GABARDO, I. T., SCOFIELD, A. D. L. (2012). Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: The challenge of source assignment. *Marine pollution bulletin*, 64(2), 284-294.
- WANDERLEI, E. B. (2015). *Avaliação da macrofauna bêntica em áreas com influência de efluentes domésticos tratados no estuário do rio Ariquindá (Tamandaré – Pernambuco)*. Dissertação – Universidade Federal Rural de Pernambuco.
- WANG, X. C., ZHANG, Y. X., CHEN, R. F. (2001). Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. *Marine Pollution Bulletin*, 42(11), 1139-1149.
- WANG, X. C., SUN, S., MA, H. Q., LIU, Y. (2006). Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Marine Pollution Bulletin*, 52(2), 129-138.

WANG, M., WANG, C., HU, X., ZHANG, H., HE, S., LV, S. (2015). Distributions and sources of petroleum, aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Bohai Bay and its adjacent river, China. *Marine pollution bulletin*, 90(1), 88-94.

WOO, S., KIM, S., YUM, S., YIM, U. H., LEE, T. K. (2006). Comet assay for the detection of genotoxicity in blood cells of flounder (*Paralichthys olivaceus*) exposed to sediments and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Marine pollution bulletin*, 52(12), 1768-1775.

YUNKER, M. B., MACDONALD, R. W., VINGARZAN, R., MITCHELL, R. H., GOYETTE, D., SYLVESTRE, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic geochemistry*, 33(4), 489-515.

ZAMPERLINI, G. C., SANTIAGO-SILVA, M., VILEGAS, W. (2000). Solid-phase extraction of sugar cane soot extract for analysis by gas chromatography with flame ionisation and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 889(1), 281-286.

ZANARDI, E., BÍCEGO, M. C., DE MIRANDA, L. B., WEBER, R. R. (1999a). Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediment in São Sebastião, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 38(4), 261-267.

ZANARDI, E., BÍCEGO, M. C., WEBER, R. R. (1999b). Dissolved/dispersed petroleum aromatic hydrocarbons in the São Sebastião Channel, São Paulo, Brazil. *Marine pollution bulletin*, 38(5), 410-413.