

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

NICOLE FAVROD

**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DO PETRÓLEO DISSOLVIDOS
E/OU DISPERSOS NAS ÁGUAS DO COMPLEXO ESTUARINO DA BACIA DO
PINA – BACIA PORTUÁRIA (PORTO DE RECIFE)**

RECIFE, PE

2012

NICOLE FAVROD

**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DO PETRÓLEO DISSOLVIDOS
E/OU DISPERSOS NAS ÁGUAS DO COMPLEXO ESTUARINO DA BACIA DO
PINA – BACIA PORTUÁRIA (PORTO DE RECIFE)**

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

RECIFE, PE

2012

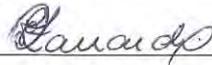
NICOLE FAVROD

**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DO PETRÓLEO DISSOLVIDOS
E/OU DISPERSOS NAS ÁGUAS DO COMPLEXO ESTUARINO DA BACIA DO
PINA – BACIA PORTUÁRIA (PORTO DE RECIFE)**

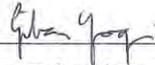
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Bacharelado em Ciências Biológicas
com ênfase em Ciências Ambientais, da Universidade Federal
de Pernambuco, como parte dos requisitos à obtenção do grau de
Bacharel em Ciências Biológicas. Área de concentração:
Oceanografia Química.

Data de Aprovação: 16 / 10 / 2012

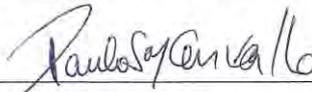
Nota: 8,8



Prof.(a) Dr.(a) Eliete Zanardi Lamardo (Orientadora)
Departamento de Oceanografia – UFPE



Prof. Dr. Gilvan Takeshi Yogui (Titular)
Departamento de Oceanografia – UFPE



Prof. Dr. Paulo S.M. Carvalho (Titular)
Departamento de Zoologia – UFPE

Prof. M.Sc. Anny Gabrielle Torreiro Melo (Suplente)
Departamento de Zoologia – UFPE

Recife, PE

2012

...

Catálogo na Fonte:
Bibliotecário Bruno Márcio Gouveia, CRB-4/1788

F276d Favrod, Nicole

Determinação de hidrocarbonetos do petróleo dissolvidos e / ou dispersos nas águas do complexo estuarino da Baía do Pina – Baía portuária (Porto do Recife) / Nicole Favrod. – Recife: O Autor, 2012.

32 folhas: il., fig., tab.

Orientadora: Eliete Zanardi Lamardo

Monografia (graduação) – Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Ciências Biológicas. Bacharelado em Ciências Biológicas, 2012.

Inclui referências

- 1. Água – Poluição por petróleo 2. Estuários 3. Hidrocarbonetos I. Lamardo, Eliete Zanardi (orientadora) II. Título.**

363.7382

CDD (22.ed.)

UFPE/CCB-2012-262

Ao meu pai, para sempre em minha memória

À minha mãe e irmãs.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a lei que rege o universo, essa energia que nos impulsiona, comumente denominada de Deus, por ter me permitido chegar onde cheguei, por ter me dado ânimo pra continuar mesmo quando eu pensei em desistir e vencer mais essa etapa na minha vida.

À minha orientadora, professora Eliete Zanardi Lamardo, pelos ensinamentos, pela paciência, pelos puxões de orelha, pelos conselhos e todo carinho que dedicou a mim e a esse trabalho, pois além de ótima orientadora é uma grande amiga que fiz pra toda a vida.

Ao professor Paulo Carvalho, por ter disponibilizado seu laboratório, ter ajudado em vários momentos desse trabalho, sempre com paciência e vontade de ensinar e por estar sempre presente nos trabalhos da nossa equipe.

Ao professor Gilvan Takeshi Yogui, por sempre estar disposto a transmitir seu vasto conhecimento, e direta ou indiretamente ter ajudado muito nesse trabalho.

A todos da equipe OrganoMAR, que contribuíram para a formação e consolidação desse trabalho. Em especial ao Rafael Thompson, por ter me ajudado nos trabalhos de campo e no laboratório e por ter me dado “imunidade oceanográfica”, ao Bruno Varela, por toda a bondade e paciência de sentar ao meu lado e me ajudar a compreender os “temidos cálculos”, sendo sempre solícito e prestativo. E a Daniele Miranda, por toda ajuda dentro e fora do laboratório, pela força, pela amizade e principalmente pelos conselhos, sugestões e broncas.

A todos da equipe LabECOTOX pela ajuda, em especial a Juliana Scanoni, por ser sempre tão disposta a ajudar, pela doçura de como vê as coisas e por transmitir a alegria que me contagiou quando eu estava triste por não atingir o melhor de mim.

Agradeço a todos do CCB, em especial a Professora Laura Mesquita Paiva, por sempre ter sido tão prestativa e inclinada a me ajudar nos problemas no decorrer da minha graduação, um muitíssimo obrigada pela paciência que teve comigo.

Aos meus colegas do curso, os que ainda persistem nessa difícil escolha que é a Biologia, e aos que já estão mais distantes, por terem me ajudado direta ou indiretamente a chegar até aqui, em especial aos amigos Ikaró Mendes, Liliane Marques, Manuela Bandeira, Felipe Coelho, Daniel Araújo, Thállyda Leonel, Isis Amália, Natali Castro, Juliana Ferrão, Ravi Rocha, Máira Brito e Lorena Queiroz que passaram em minha vida, tornando-se peças necessárias para meu desenvolvimento moral e intelectual.

Agradecimento mais do que especial a Maria Clara Alvino Silva, simplesmente por tudo, por ser tão grande amiga a tanto tempo, por ter participado dos momentos mais difíceis da minha vida acadêmica e fora dela, por ter me dado força e incentivo a nunca desistir e por tantas trocas que fortaleceram esse trabalho. Obrigada amiga, por todo carinho que você depositou em mim, por ter compartilhado um pouco da sua vida comigo e por tantos momentos maravilhosos que vivi com você e que me fizeram mais felizes.

Agradeço ao apoio da minha família nessa difícil jornada, em especial a minha irmã Aline Favrod por tentar, mesmo de um jeito meio torto, me entender quando eu não estava presente nos problemas de casa, e me deu muito amor e toda força que precisei.

Agradeço a todos do Departamento de Oceanografia, que estavam presentes no meu dia a dia, Camila, Myrna, Dona Edileuza, André e Solange.

Aos meus amigos que compreenderam sempre o “hoje não dá, tenho que fazer minha monografia”.

Agradeço a Stefanie Otterstein, uma nova e grande amiga, que me ajudou muito no início desse trabalho, por ter deixado esse trabalho mais leve e divertido com suas risadas.

Agradeço a Deloar por ter disponibilizado seu tempo pra tentar me ajudar com a parte estatística, mas principalmente, a ajuda do professor Paulo Carvalho que foi fundamental para efetivação dos testes estatísticos.

Agradeço ao CNPq e a UFPE, por ter disponibilizado o auxílio financeiro para a elaboração desse projeto.

Agradeço também a todos que me disseram um não, pois foi daí que tirei forças pra aprender e fazer eu mesma, pois você só sabe a força que tem quando o que te resta é ter coragem para encarar os desafios.

Um muito obrigada a todos não citados aqui que contribuíram para a melhora desse trabalho.

"A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original"

Einstein.

viii

Lista de figuras

- Figura 1.** Introdução anual de petróleo no ambiente marinho entre 1990 e 1999. Fonte: NRC (2003).
- Figura 2.** Rios que contribuem para a formação da Bacia do Pina – Bacia Portuária. Em destaque nota-se a Bacia do Pina, a Bacia Portuária, o Porto do Recife e Oceano Atlântico.
- Figura 3.** Pontos de coleta de água dentro do Complexo Estuarino Bacia do Pina – Bacia Portuária.
- Figura 4.** Curva analítica preparada com o padrão óleo cru Carmópolis.
- Figura 5.** Concentrações médias de Hidrocarbonetos Aromáticos de Petróleo Dissolvido e/ou Dispersos ($\mu\text{g L}^{-1}$) \pm 1 desvio-padrão no Complexo Estuarino Bacia do Pina – Bacia Portuária em dois regimes de marés: sizígia e quadratura, durante a maré baixa.
- Figura 6.** Variação das concentrações médias (com respectivos desvios-padrões) nos diferentes pontos estudados em cada período amostrado.

Lista de tabelas

Tabela 1. Estações de coleta com respectivos locais e sua posição geográfica.

Tabela 2. Valores de fluorescência obtidos para as diferentes concentrações do óleo cru Carmópolis

Tabela 3. Concentrações de Hidrocarbonetos Aromáticos de Petróleo Dissolvido e/ou Dispersos em equivalentes do Óleo Carmópolis em $\mu\text{g L}^{-1}$, em cada coleta realizada: 1ª e 3ª coletas = sizígia; 2ª e 4ª coletas = quadratura.

Tabela 4. Concentrações (média \pm desvio padrão) de Hidrocarbonetos Aromáticos de Petróleo Dissolvido e/ou Dispersos ($\mu\text{g L}^{-1}$) determinadas nas amostras da Bacia do Pina / Bacia Portuária.

Resumo

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são estruturas com dois ou mais anéis aromáticos e se destacam por serem estáveis, persistentes no meio ambiente e, principalmente, apresentando alta toxicidade aos organismos aquáticos e terrestres. Estes compostos perfazem uma pequena, mas importante fração do petróleo. Para a caracterização do complexo estuarino Bacia do Pina – Bacia Portuária, localizado na Região Metropolitana do Recife, em termos da contaminação por hidrocarbonetos aromáticos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos na água (HAPDDs), foram realizadas 4 campanhas de coleta de água sub-superficial nos meses de novembro e dezembro de 2011. As amostras foram coletadas a 1 m de profundidade, em nove pontos, três réplicas por ponto, usando garrafas âmbar de 4 L. A extração dos HAPDDs foi feita com *n*-hexano e o extrato foi concentrado a 10 mL. Posteriormente, as amostras foram analisadas usando a técnica de espectrofluorescência, que consiste em excitar a amostra num comprimento de onda de 310 nm e medir a fluorescência em 360 nm, onde os resultados foram expressos em equivalentes do padrão Óleo cru Carmópolis intemperizado. Os resultados encontrados variaram de 0,27 a 7,86 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo que a menor concentração média e seu respectivo desvio padrão foi $0,33 \pm 0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ foi registrada na saída do Porto do Recife. Isto se deve, provavelmente, devido a diluição do local pelas águas marinhas com baixo teor de óleo. A maior concentração média e seu respectivo desvio padrão, $7,41 \pm 0,03 \mu\text{g L}^{-1}$, foi encontrada na desembocadura do Rio Tejipió na Bacia do Pina. Este rio atravessa o distrito industrial do Curado no município de Jaboatão dos Guararapes e recebe em seu percurso esgotos industriais e domésticos. Embora não se possa negligenciar a contribuição de óleo proveniente do Porto de Recife este estudo indica que o maior aporte de HAPDDs na região Bacia do Pina – Bacia Portuária é proveniente de esgotos domésticos e industriais.

Palavras-chaves: Fluorescência, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Estuário

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons are structures with two or more aromatic rings. They are chemically stable, persistent in the environment and toxic to aquatic and terrestrial organisms. These compounds represent a small but important fraction of petroleum. Four field trips between November and December, 2011 were carried out in order to characterize the estuarine complex, located in the Recife Metropolitan Area, Pina Basin – Harbor Basin, in terms of dissolved and dispersed petroleum aromatic hydrocarbons (DDPAHs). In each field trip, subsurface water samples (1 m depth) were collected at 9 stations (triplicate sampling) with 4-L amber glass bottles. The DDPAHs were extracted from the water samples with n-hexane. The extracts were concentrated to 10 mL, and analyzed by fluorescence spectroscopy recording the intensity of fluorescence at 360 nm (excitation at 310 nm). Calibration curves were made with Brazilian weathered crude oil from the Carmópolis oil field and the results were expressed as Carmópolis oil equivalents. Aromatic petroleum hydrocarbon concentrations ranged from 0.27 to 7.86 $\mu\text{g L}^{-1}$. The lowest average concentration and its standard deviation ($0.33 \pm 0.06 \mu\text{g L}^{-1}$) were observed downstream the Port of Recife. This lower value is probably due to dilution with less contaminated ocean waters. The highest average concentration and its standard deviation ($7.41 \pm 0.03 \mu\text{g.L}^{-1}$) were found at the mouth of Tejipió River, in the Pina Basin. This river flows through the Curado Industrial District, in Jaboatão dos Guararapes City, and receives industrial effluents besides domestic sewage. The present study showed that the highest DDPAH contribution to the Pina Basin – Harbor Basin complex is originated from industrial and domestic sewage although oil contribution from the Port of Recife cannot be neglected as an additional source of pollution.

Key-words: Fluorescence, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Estuary

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1 Petróleo.....	3
2. Objetivos.....	8
2.1. Objetivo Geral	8
2.2. Objetivos Específicos	8
3. Metodologia.....	9
3.1. Área de Estudo	9
3.2. Coleta de amostras.....	11
3.3. Análise de hidrocarbonetos aromáticos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos (HAPDDs) totais em água.....	13
3.4. Tratamento dos Dados.....	14
4. Resultados e discussão	15
4.1 Avaliação da metodologia.....	15
4.2 Análises estatísticas	16
4.3 Amostras do complexo estuarino Bacia do Pina – Bacia Portuária	18
5. Conclusão	25
6. Considerações Finais	26
7. Referências Bibliográficas.....	27

1. Introdução

O petróleo é a principal fonte de energia global e vem sendo cada vez mais utilizado pela sociedade moderna. Após a 2ª Guerra Mundial, o grande desenvolvimento do transporte marítimo e os avanços tecnológicos obtidos na área de construção naval propiciaram as condições necessárias para a fabricação dos superpetroleiros. A partir deste momento, começaram as ocorrências de vazamentos de grande porte, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e armazenamento do petróleo e seus derivados, motivando o estabelecimento de normas e legislações específicas (NEIVA, 1993).

O Brasil possui uma extensa linha de costa com 7500 km, mas a estimativa alcançada quando incluídos os recortes de estuário e deltas chega a somar 9200 km, onde reside cerca de 50% da população (ZANARDI-LAMARDO *et al.*, 2000). Este fato se deve às características propícias ao estabelecimento de portos e instalações industriais, que facilita o acesso de importação e exportação de produtos e bens de serviço, além de oferecer disponibilidade de água para recreação, turismo e fonte de alimento para as populações ali residentes (ZANARDI-LAMARDO *et al.*, 2000). O crescimento industrial acelerado que alguns países em desenvolvimento, como o Brasil, tem experimentado e, mais especificamente, o desenvolvimento do estado de Pernambuco, faz crescer a população nas regiões costeiras, gerando um aumento significativo da poluição por efluentes domésticos e industriais nessas áreas. Ao desenvolvimento industrial também está associado o aumento da exploração e consumo do petróleo, o que induz a um aumento dos aportes desses compostos no ambiente, seja através dos derrames e acidentes com navios, ou pela manipulação e uso final dos subprodutos.

Atualmente, o Brasil consome diariamente cerca de 2 milhões de barris de petróleo bruto e, devido às recentes descobertas na camada pré-sal, há perspectivas de que a produção diária atinja a marca de 4,2 milhões de barris em 2020 (PETROBRÁS, 2012). A poluição por óleo pode ter muitos efeitos e sub-efeitos biológicos, causados pela toxicidade de muitos dos compostos contidos no petróleo ou pela toxicidade dos compostos formados com o contato do petróleo com a água ou com o sedimento, ao longo do tempo. Tais efeitos podem ser de curta duração e de baixo impacto, ou podem persistir por longos períodos e afetar populações ou comunidades de organismos. O tamanho deste prejuízo ecológico vai depender da frequência de eventos, do tipo de organismos que estão sendo expostos, do estágio do ciclo de vida que se encontram e do tempo de exposição ao óleo. Isto significa que um pequeno vazamento, em

uma área ecologicamente sensível, pode resultar em grandes danos a organismos individuais ou até mesmo em populações (MENDOZA, 1998; CARMAN *et al.*, 2000; SOUSA, 2002; LANDRUM *et al.*, 2003).

Não se pode negar que o impacto da poluição por petróleo abala toda a sociedade quando ocorrem grandes derrames, como a catástrofe do Exxon Valdez, em março de 1989. Este episódio abriu os olhos da população norte-americana e mundial para o problema do derramamento de petróleo no mar. O navio Exxon Valdez encalhou no estreito Prince William, no Alasca, e derramou 41,5 bilhões de litros de petróleo cru na água (SCIENCE DAILY, 2007). Como resultado, os norte-americanos acompanharam a morte de incontáveis aves e mamíferos aquáticos, cobertos de óleo. Em 2007, 18 anos depois deste acidente, algumas áreas do estreito Prince William ainda continuavam poluídas por petróleo que não havia sido inteiramente biodegradado (SCIENCE DAILY, 2007). Outro acidente que chocou a população mundial recentemente foi o da plataforma *Deepwater Horizon*, em abril de 2010, no Golfo do México, EUA. Como resultado, o habitat de centenas de espécies de aves foi prejudicado e, devido a complexidade da costa do Golfo, a limpeza de numerosas baías, estuários, marismas e riachos tornou-se extremamente difícil. Os impactos puderam ser observados a curto e a longo prazo, e podem durar por décadas para grande parte do habitat e, alguns grupos de espécies podem sofrer significativo declínio da população (NWF, 2010).

A presença de compostos derivados do petróleo em áreas costeiras e oceânicas tem sido registrada por diversos pesquisadores na costa brasileira (BÍCEGO, 1988; ZANARDI, 1996; ZANARDI *et al.*, 1999a; ZANARDI *et al.*, 1999b; BÍCEGO *et al.*, 2009) e também em nível global (MARCHAND *et al.*, 1988; BIDDLEMAN *et al.*, 1990; ZHANG *et al.*, 1993; RAJKUMAR AND PERSAD, 1994; LAW *et al.*, 1997; WOODHEAD *et al.*, 1999; SOCLO *et al.*, 2000; NOTAR *et al.*, 2001; NAYAR, *et al.*, 2004). Esses estudos mostram que regiões costeiras apresentam maiores concentrações e regiões mais abertas ou oceânicas apresentam menores concentrações provavelmente devido ao espalhamento e as ações das correntes marinhas.

De acordo com Gundlach & Hayes (1978), os ambientes costeiros como manguezais, costões rochosos e recifes de coral diferem significativamente quanto à sua sensibilidade a derrames de óleo, considerando-se tanto o tempo de residência do óleo quanto os impactos sobre a biota. Segundo eles, os manguezais, por apresentarem baixa hidrodinâmica, são considerados os ecossistemas mais sensíveis a derrames acidentais de petroderivados, pois favorecem um maior tempo de residência do óleo, quando comparados aos ambientes mais expostos à ação das ondas.

Os superpetroleiros e acidentes em plataformas não são as únicas fontes de derramamento de petróleo. Oleodutos submarinos, instalações de armazenagem costeira e refinarias têm o potencial de derramar petróleo cru nos corpos hídricos. Esse tipo de introdução é considerada aguda e pontual, causando um grande impacto visual, além do enorme prejuízo ambiental que, muitas vezes, é difícil de calcular.

Entretanto, a principal fonte de petróleo no meio ambiente passa despercebida aos olhos da sociedade e muitas vezes os órgãos ambientais reguladores não tomam as devidas providências. Tal aporte é crônico e difuso e ocorre frequentemente através do lançamento de esgotos domésticos ilegais e/ou clandestinos ou esgotos sem tratamento adequados, consumo de derivados do petróleo, da queima de combustíveis, pequenos acidentes localizados, atividades de navegação, etc.

1.1 Petróleo

A composição dos petróleos oriundos de diferentes regiões produtoras, e ainda dentro de uma mesma região, pode variar muito. Os tipos de petróleo são constituídos por milhares de compostos químicos diferentes, resultantes de processos ocorridos durante a sua formação, gerando uma mistura muito complexa. Os compostos mais abundantes no petróleo são os hidrocarbonetos, formados por carbono (80-87%) e hidrogênio (10-15%) e perfazem até 98% da composição total (NRC, 2003).

Durante o processo de refino do petróleo são utilizados em média 246 a 340 L de água por barril de óleo cru (~160 L), gerando uma quantidade de água residuária em torno de 0,4 a 1,6 vezes o volume de óleo processado (SANTAELLA *et al.*, 2009). Considerando que, em 2007, nas 14 refinarias nacionais foram refinados 323,8 mil m³ de óleo por dia (ANP, 2008), o volume de água residuária gerado por essa atividade foi muito significativo e, por isso, existe a necessidade de estudos relativos ao entendimento do comportamento e impacto dos efluentes líquidos dessa atividade lançados nos corpos d'água.

Dentre os hidrocarbonetos formadores do petróleo, uma pequena fração (em média 7%) é composta por hidrocarbonetos aromáticos, que são formados por pelo menos um anel aromático e podem ser separados em dois grupos: os compostos mono e policíclicos aromáticos (HPAs). Eles se destacam por serem estáveis, persistentes no meio ambiente e,

principalmente, por apresentarem toxicidade aguda e subletal nos organismos aquáticos e terrestres, podendo bioacumular em organismos com carapaças, como moluscos e crustáceos, e outros organismos bentônicos. Além disto, alguns HPAs apresentam efeito carcinogênico em mamíferos (SAMANTA *et al.*, 2002; HARTMANN *et al.*, 2005). Os HPAs possuem dois ou mais anéis aromáticos, havendo mais de 100 HPAs reconhecidos pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Dentre estes, em função das informações físico-químicas, toxicológicas, industriais e ambientais existentes, somente 16 foram incorporados às listas de poluentes prioritários a serem determinados em estudos de monitoramento ambiental pela *US Environmental Protection Agency* (EPA) e a *Environment Canada* (EC). São eles: acenaftaleno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, naftaleno e pireno (Peng *et al.*, 2008).

A degradação dos HPAs no ambiente pode ocorrer através de processos químicos e físicos que são lentos e/ou incompletos. Dentre estes, os mais importantes no período inicial de um derrame de petróleo no mar são: espalhamento, evaporação, dispersão, emulsificação e dissolução. Outros processos tais como fotooxidação, biodegradação e sedimentação são processos de longo prazo e determinam o destino do óleo no ambiente (ITOPF, 1987; MILANELLI, 1994; VOLKMAN *et al.*, 1992). Muitos HPAs são capazes de interferir na síntese do DNA, diretamente ou após sofrerem transformações metabólicas, e por isso se tornam potenciais carcinógenos e eficientes mutágenos (ANNIBAL *et al.*, 2000). Podem ser absorvidos por inalação, ingestão ou serem absorvidos pela pele e são considerados, por estes autores, uma ameaça potencial para a saúde humana. Esta toxicidade é atribuída à presença dos anéis benzênicos presentes em sua composição. Os HPAs também estão entre os mais carcinogênicos, mutagênicos e tóxicos compostos encontrados em ambientes estuarinos (KENNISH, 1992).

Devido a sua presença comum no ambiente associada ao fato de serem relativamente resistentes à degradação, esses micropoluentes são considerados bons indicadores da contaminação por petróleo. Em mangues esses compostos são acumulados no sedimento devido às características peculiares deste ecossistema, como a abundância de detritos e elevado conteúdo de carbono orgânico (BURNS *et al.*, 1994; SOUSA, 2002) e o caráter hidrofóbico dos hidrocarbonetos contribui para a persistência dos mesmos no sedimento (LEVINGS *et al.*, 1994; BURNS *et al.*, 1994).

Comprovadamente, as atividades antrópicas são as fontes mais importantes de introdução de HPAs nos sistemas ambientais (NEFF, 1979; NRC, 1983; CNRC, 1983; BJØRSETH e RAMDHAL, 1985; SLOOFF et al., 1989). Além da introdução aguda através de acidentes, que geralmente causam grandes impactos, estão incluídas as fontes de origem crônica: esgotos domésticos e industriais, drenagem urbana e rios, efluentes de refinarias que estão associados com descargas operacionais e operações de transporte e consumo. Estas fontes perfazem a maior contribuição desses compostos para o ambiente (NRC, 2003).

Além das fontes de origem antrópica, os hidrocarbonetos também podem ser introduzidos no ambiente por fenômenos naturais como os incêndios de florestas e campos, erupções vulcânicas, diagênese, na biosíntese de bactérias, algas e vegetais superiores, além de serem integrantes naturais do petróleo e do carvão (BLUMER e YOUNGBLOOD, 1975; BLUMER *et al.*, 1977; CNRC, 1983). Além destas, as exudações oceânicas perfazem uma importante fração do total da introdução natural de petróleo (NRC, 2003) e estabelecem uma linha de base para estudos de poluição.

A Figura 1 mostra a distribuição, em porcentagem, entre as diversas fontes de hidrocarbonetos para o ambiente marinho em um total de 1309,5 mil toneladas de hidrocarbonetos de petróleo entre 1990 e 1999 (NRC, 2003).

Dentre os ecossistemas mais impactados por óleo estão os estuários. Por serem áreas protegidas ao longo da costa, favorecem o desenvolvimento de áreas industriais e o estabelecimento de portos comerciais. Estas características estimulam as colonizações humanas nestas áreas, favorecendo as atividades comerciais. Tais atividades resultam num aumento do aporte de petróleo, o que tornam os estuários mais susceptíveis a este tipo de contaminação.

Os estuários apresentam características ecológicas únicas essenciais para o desenvolvimento de diversas espécies aquáticas de importância ecológica e econômica, gerando interações sócio-ambientais de grande importância para o desenvolvimento das populações ribeirinhas, como: pesca, atividades turísticas, esportes, atividades náuticas e lazer. Os estuários atuam também como áreas de criação, refúgio temporário ou permanente de várias espécies de peixes, crustáceos e moluscos, que são recursos básicos para a pesca industrial e artesanal. Todavia, atualmente, a maioria dos estuários recebe um aporte crítico dos rejeitos produzidos nos centros urbanos e industriais sem tratamento adequado, modificando as condições ambientais destes locais (BARROS *et al.*, 2009; SANTOS *et al.*, 2009).

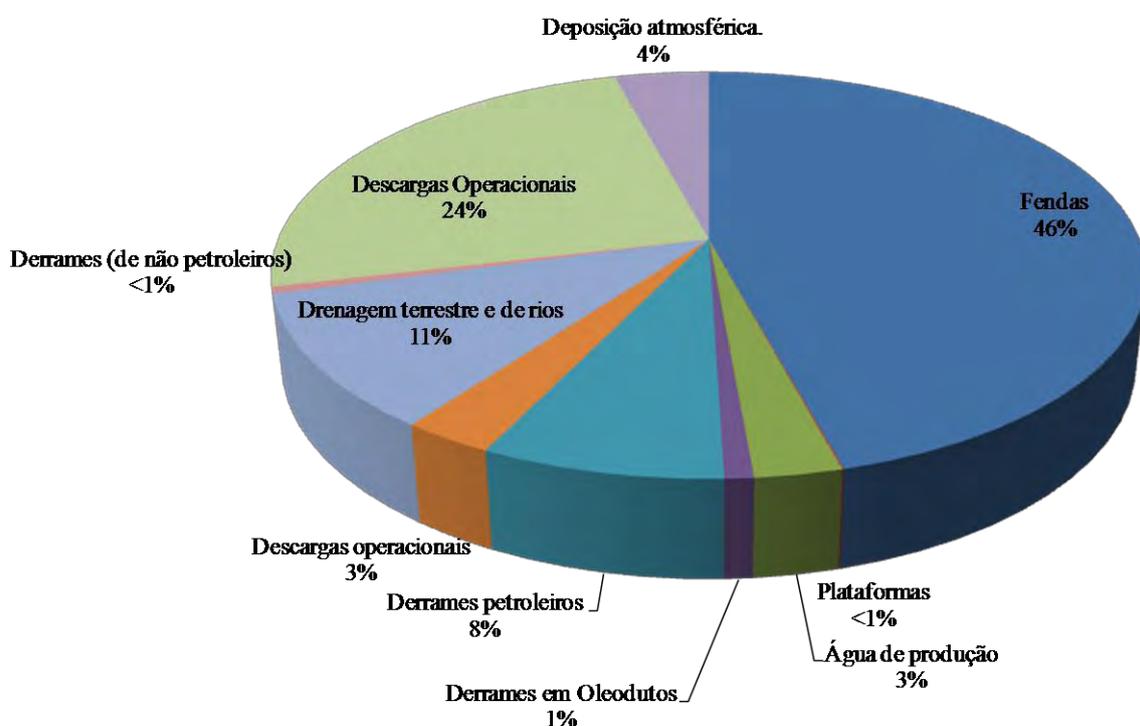


Figura 1: Introdução anual de petróleo no ambiente marinho entre 1990 e 1999. Fonte: NRC (2003).

As agressões ao meio ambiente vão além da diminuição da qualidade e oferta do pescado ou da degradação visual do ambiente. É de grande importância o estudo de HPAs, pois está relacionado principalmente ao potencial danoso que possuem sobre a saúde humana e ambiental, principalmente em estuários de grande importância econômica, social e ambiental. Estes, em particular, vem sendo alvo crescente da atenção de pesquisadores de diversas áreas. O principal impacto é sobre a saúde das populações ali instaladas e da população que consome os produtos dessa região, que acaba gerando também enormes gastos públicos com problemas que poderiam ser evitados com efetivas políticas ambientais e de saneamento.

Apesar dos possíveis impactos, poucos trabalhos têm sido publicados na literatura sobre a contaminação química por petróleo na costa de Pernambuco. Um estudo de monitoramento de compostos orgânicos, incluindo os HPAs, realizado na América Latina e Golfo do México, mostrou que Recife foi uma das regiões mais impactadas por esses

contaminantes (Sericano *et al.*, 1995). Segundo Fernandes *et al.* (1999), o estuário do Rio Capibaribe apresentou sedimento com altas concentrações de carbono orgânico e sob as condições ambientais é possível que o risco para a saúde ao qual a população está exposta é grande pois a contaminação fecal é significativa. Infelizmente, nenhum estudo foi desenvolvido na área com o objetivo de investigar a evolução temporal da contaminação por HPAs na região da Bacia do Pina e da Bacia Portuária.

Baseado na escassez de dados na região, este trabalho visou preencher uma lacuna importante nos estudos realizados na Região Metropolitana do Recife, através da investigação dos níveis de hidrocarbonetos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos nas águas do complexo estuarino Bacia do Pina-Bacia Portuária. Desta forma foi possível avaliar a presença da contribuição antrópica em diferentes pontos dessa região.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo foi avaliar a influência antrópica na região portuária da Região Metropolitana do Recife, a Bacia do Pina – Bacia Portuária, através de análises de hidrocarbonetos aromáticos do petróleo dissolvidos e/ou dispersos nas águas (HAPDDs) desta região.

2.2. Objetivos Específicos

- Implantar a metodologia de análise de HAPDDs em amostras de água no Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos (OrganoMAR) do Departamento de Oceanografia da UFPE;
- Determinar os níveis totais de HAPDDs na água do complexo estuarino da Bacia do Pina – Bacia Portuária;
- Determinar os locais mais críticos em termos de contaminação por HPDDAs dentro do complexo estuarino acima citado.

3. Metodologia

3.1. Área de Estudo

Recife é a sede da região metropolitana com uma população aproximada de 1,5 milhões de habitantes e está localizada no estado de Pernambuco, na Região Nordeste do Brasil (IBGE, 2010). O clima dessa área, de acordo com a classificação de Köppen é caracterizado por um tipo As', com duas estações anuais de regime pluviométrico bem definidas: período chuvoso (março a agosto) e seco ou estiagem (setembro a fevereiro).

No centro do Recife encontra-se o complexo estuarino da Bacia do Pina (CEBP), que é formado pela confluência dos Rios Capibaribe, Tejipió, Jordão e Pina (Figura 2). O Rio Capibaribe drena a maior bacia hidrográfica do agreste de Pernambuco, ele Nasce na serra do Jacarará, no município do Brejo da Madre de Deus, na divisa de Pernambuco com a Paraíba. Seu curso possui cerca de 250 quilômetros e uma bacia de aproximadamente 5.880 quilômetros quadrados. Possui em torno de 74 afluentes e banha 42 municípios, sendo os principais: Toritama, Santa Cruz do Capibaribe, Salgadinho, Limoeiro, Paudalho, São Lourenço da Mata e o Recife (MACHADO, 2009). A vazão média do rio é baixa, cerca de 20 m³/s, mas pode chegar a 3.600 m³/s durante as inundações (FERNANDES *et al.*, 1999). Ainda segundo estes autores, a bacia é dominada por plantações de cana de açúcar e atividades relacionadas com a indústria (açúcar, etanol). Em sua porção inferior corta a zona norte de Recife e divide-se em duas ramificações, onde o braço sul desemboca diretamente no complexo da Bacia do Pina e o braço norte deságua próximo ao Porto do Recife. O Rio Tejipió recebe em seu percurso o esgoto doméstico e industrial do distrito do Curado, que se localiza no município de Jaboatão dos Guararapes, na zona oeste de Recife. O Rio Jordão, em sua porção inferior, divide-se em duas partes: o braço leste, que recebe a denominação de Rio Pina; e o braço oeste, que atravessa a área sul de Recife, recebe o aporte de esgotos domésticos ao longo de todo seu curso, e deságua na Bacia do Pina. Antes de se juntarem na Bacia do Pina, os rios Pina e Jordão atravessam o Parque dos Manguezais.

O Parque dos Manguezais é uma área de preservação permanente, através da Lei Federal nº 4771/65, e pertence à Marinha do Brasil. Sua área total é 316 hectares, sendo que 225,82 ha (71,26%) é de cobertura vegetal (mangue). Este parque é considerado um dos

maiores manguezais urbanos do mundo e é o maior e o mais importante ecossistema aquático do Recife, servindo como controlador do sistema natural de drenagem da cidade. A área possui em seu entorno restaurantes, mini estaleiro, indústrias galvânicas, postos de gasolina, gráficas, hospitais e outros estabelecimentos (SILVA, 2010). Além disto, nesta região também ocorrem muitas ocupações irregulares, contribuindo para o aumento da poluição e contaminação. Apesar dos despejos destes esgotos e resíduos sólidos em alguns pontos do parque, a área ainda apresenta grande parte dos manguezais preservados.

O canal de confluência dos rios Capibaribe (braço sul), Tejipló, Jordão e Pina se expande para formar a área propriamente conhecida como Bacia do Pina. As águas desta bacia fluem em direção ao Oceano Atlântico, através de um canal separado do mar por um molhe, construído para proteger o Porto do Recife. Ao passar em frente ao porto, recebe o nome de Bacia Portuária. Esta região, chamada de complexo estuarino Bacia do Pina – Bacia Portuária, compreende a área de estudo do presente estudo (Figura 2).

Toda esta área estuarina está, visivelmente, sob pressão antrópica. O intenso tráfego de embarcações e a degradação ambiental, principalmente pelo aporte de efluentes domésticos e industriais, já é patente aos olhos da sociedade. Entretanto, apesar de todo o impacto, o complexo estuarino Bacia do Pina – Bacia Portuária ainda desempenha um papel sócio-econômico fundamental para a população ribeirinha, de baixa renda, que retira o seu sustento do estuário, e pescadores artesanais coletam moluscos, crustáceos e peixes de valor comercial (FEITOSA, 1988; FEITOSA *et al.*, 1999).



Figura 2. Rios que contribuem para a formação da Baía do Pina – Baía Portuária. Em destaque nota-se a Baía do Pina, a Baía Portuária, o Porto do Recife e Oceano Atlântico.

3.2. Coleta de amostras

As amostras de água foram coletadas em nove pontos no complexo estuarino da Baía do Pina – Baía Portuária (Porto de Recife). Por se tratar de um compartimento dinâmico, foram realizadas 4 campanhas de coleta entre os meses de novembro e dezembro de 2011 durante a baixa mar, onde verificou-se a amplitude de maré para a primeira campanha de 0.0 a 2.5m (maré de sizígia), na segunda campanha de 0.7 a 1.8m (maré de quadratura), na terceira campanha de 0.3 a 2.3m (maré de sizígia) e na quarta campanha de 0.5 a 2.0m (maré de quadratura), a fim de caracterizar a área em termos das concentrações totais de hidrocarbonetos aromáticos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos na água (HAPDDs) no

período seco (setembro a fevereiro) e entre os tipos de marés. Os pontos foram escolhidos próximos às fontes potenciais de hidrocarbonetos de petróleo, tais como terminais, estaleiros, marinas e rios que, aparentemente, contêm grande carga de esgotos domésticos. A localização exata dos pontos de coleta de água encontra-se na Tabela 1. A Figura 3 apresenta uma mapa indicando os locais amostrados, onde pode ser visualizado a influência da urbanização e sua proximidade com o Porto do Recife e do Oceano Atlântico.

Tabela 1. Estações de coleta com respectivos locais e sua posição geográfica.

Estação	Local	Latitude	Longitude
1	Capibaribe Sul	08°04'53,0"S	34°54'05,8"W
2	Rio Tejipló	08°05'03,0"S	34°54'17,9"W
3	Rio Jordão	08°05'07,6"S	34°54'12,9"W
4	Rio Pina	08°05'07,8"S	34°53'59,5"W
5	Cabanga	08°04'58,2"S	34°53'40,2"W
6	ECOMARINE	08°04'57,3"S	34°53'04,3"W
7	Capibaribe Norte	08°04'04,4"S	34°52'24,5"W
8	Porto	08°03'16,8"S	34°52'03,5"W
9	Saída do Porto	08°02'51,6"S	34°51'49,5"W

As amostras de água subsuperficial foram coletadas a 1 m de profundidade, usando garrafas âmbar de 4L (previamente limpas com solvente orgânico), presas a um suporte de aço inoxidável. A coleta foi feita imediatamente antes do barco parar totalmente, com a proa voltada no sentido contrário à correnteza, para evitar contaminação por óleo proveniente da própria embarcação. Os frascos foram mantidos em temperatura ambiente (evitando exposição à luz solar) até chegada no laboratório. Foram realizadas análises de brancos de campo em trélicas para cada campanha de coleta. Esses brancos consistiram em, durante a coleta, adicionar 20 mL de n-hexano em frascos de armazenamento vazios, para se quantificar possíveis contaminações durante o processo da coleta.

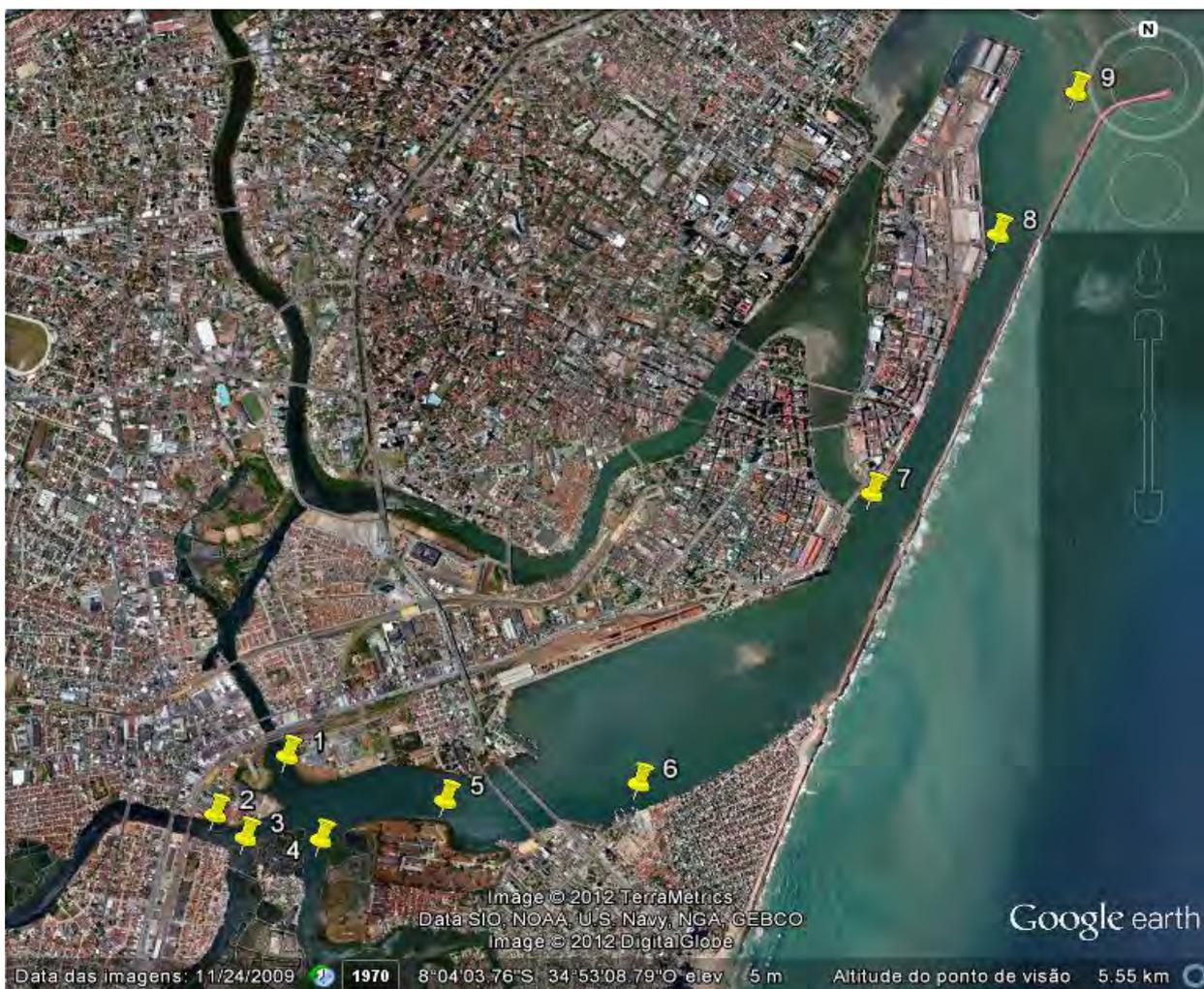


Figura 3. Pontos de coleta de água dentro do Complexo Estuarino Bacia do Pina – Bacia Portuária.

3.3. Análise de hidrocarbonetos aromáticos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos (HAPDDs) totais em água

A extração dos HAPDDs na água foi feita com 20 mL de *n*-hexano, o extrato concentrado a 10 mL e armazenados em freezer a -22°C até o momento da análise. A capacidade de fluorescência das amostras foi medida em um espectrofluorímetro SpectraMax M3 (Molecular Devices) usando comprimento de onda de 310 nm para excitação e 360 nm para medida da emissão. A quantificação foi realizada através de uma curva analítica preparada com um óleo cru intemperizado (óleo Carmópolis), numa faixa de concentração de 0,01 a $7,50 \mu\text{g L}^{-1}$. O óleo Carmópolis foi destilado para simular um dos processos de

intemperização, onde os constituintes de baixo ponto de ebulição são removidos, resultando em perdas similares aos de um óleo derramado (EHRHARDT E PETRICK, 1989). Os resultados da concentração total dos HAPDDs na água foram expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$ de equivalentes do óleo Carmópolis. A média dos valores de fluorescência dos brancos de campo de cada coleta foi subtraída de cada amostra da respectiva coleta. O limite de detecção do método (LDM) foi determinado como sendo 3 vezes o desvio padrão das concentrações do Branco (Quevauviller et al., 1992).

O método de fluorescência oferece algumas desvantagens como, por exemplo, não diferenciar fontes de hidrocarbonetos de origens distintas, uma vez que é insensível às diferenças estruturais dos compostos por esse método (Ehrhardt e Petrick, 1989). Outra desvantagem é que, uma vez derramado, o óleo começa a ser intemperizado através da evaporação, dissolução, fotooxidação e degradação bacteriana, produzindo novos produtos que nem sempre fluorescem sob as condições analíticas empregadas (EHRHARDT *et al.*, 1992). Entretanto, esta técnica tem sido útil em regiões sujeitas a ações antrópicas e tem gerado resultados expressivos mesmo em baixas concentrações (ZANARDI *et al.*, 1999a; ZANARDI *et al.*, 1999b; BÍCEGO *et al.*, 2009). Além disto, apresenta custos relativamente baixos quando comparado às demais técnicas analíticas para determinação de hidrocarbonetos em amostras ambientais. Este método, apesar de suas restrições, tem se mostrado eficaz em programas de monitoramento e as informações servem de subsídio para o desenvolvimento de trabalhos futuros mais detalhados.

3.4. Tratamento dos Dados

Para o cálculo de médias e desvios-padrões foi utilizado o programa Excel. A curva analítica, bem como todos os gráficos que contém os dados deste estudo, foi obtida através dos programas Origin versão 7.0 e Sigmaplot. As análises estatísticas foram realizadas através do software Sigmaplot, com alfa de 0,05. Os parâmetros foram analisados quanto à normalidade através do teste Kolmogorov-Smirnov e quanto à homogeneidade de variâncias ou heterocedasticidade pelo teste de Levene.

4. Resultados e discussão

4.1 Avaliação da metodologia.

A curva analítica foi preparada usando o óleo cru Carmópolis intemperizado em uma faixa de concentração de 0,01 a 7,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Cada concentração da curva foi analisada 3 vezes no espectrofluorímetro e calculou-se a média das três leituras (Tabela 2).

Tabela 2. Valores de fluorescência obtidos para as diferentes concentrações do óleo cru Carmópolis

Concentração	Fluorescência		
Branco	0,62	0,70	0,70
0,01	1,03	0,97	1,06
0,03	1,22	1,22	1,11
0,13	4,51	4,55	4,66
0,25	6,29	6,42	6,32
1,25	23,34	23,18	23,26
2,50	48,73	48,69	49,20
5,00	98,02	98,23	98,82
7,50	145,87	146,61	144,62

A curva analítica foi representada através da equação de reta $y = ax + b$, sendo $a = 19,385$, $b = 0,1627$, $r^2 = 0,9993$ (Figura 4). O x representa a concentração e o y representa a fluorescência.

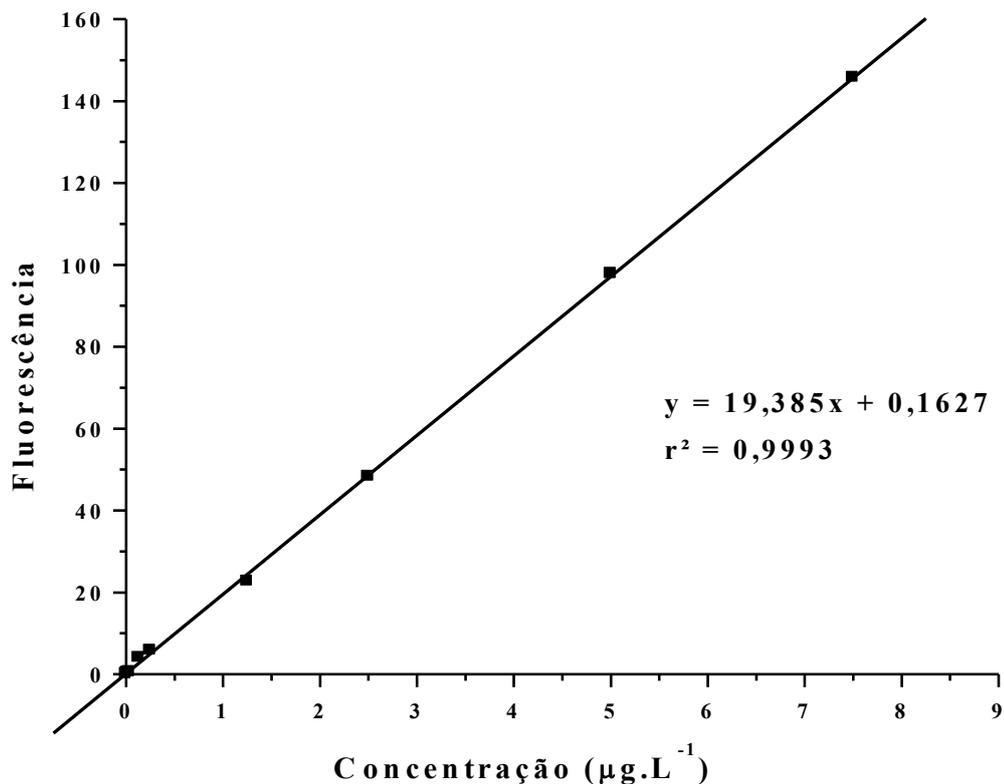


Figura 4. Curva analítica preparada com o padrão óleo cru Carmópolis.

A concentração média obtida entre os brancos de campo foi $0,036 \pm 0,013 \mu\text{g L}^{-1}$ equivalentes do óleo Carmópolis e o limite de detecção do método foi determinado como sendo 3 vezes o desvio padrão da média da concentração do Branco. Desta forma, o LDM calculado foi $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ equivalentes do óleo Carmópolis.

4.2 Análises estatísticas

Os dados de concentração não apresentaram distribuição normal ou homogeneidade de variância para todos os parâmetros analisados e, portanto, foi utilizado o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis. O ponto 9 foi considerado como ponto controle, pois este apresenta as menores concentrações de HAPDDs. Para cada ponto, reuniu-se todos os valores encontrados durante as quatro campanhas, perfazendo um total de 12 concentrações para cada um, salvo aqueles que tiveram alguma amostra perdida ou não coletada. A análise dos dados, considerando os diferentes pontos de amostragem, indicou que há diferenças significativas

nas concentrações de HAPDDs entre os pontos ($H_8 = 58,7$; $p < 0,001$). Como houve diferença significativa entre os tratamentos, foi aplicado o teste de comparação múltipla de Dunn para avaliar as diferenças entre os pontos. O teste indicou que as concentrações de HAPDDs nos pontos 1, 2, 3, 5 e 6 são significativamente maiores que o ponto 9 (Dunn, $p < 0,05$) (Figura 5).

Também foi aplicada uma análise de variância de 2 fatores (estação de amostragem e tipo de maré), para avaliar diferenças entre os pontos de amostragem e os tipos de maré (quadratura e sizígia). Neste caso todas as concentrações obtidas durante as primeira e terceira coletas (maré de sizígia) foram agrupadas num único bloco de dados. As concentrações encontradas durante as segunda e quarta coletas (maré de quadratura) foram agrupadas num segundo bloco. Este conjunto de dados foram comparados entre si. A análise dos dados indicou que as concentrações de HAPDDs são maiores nas marés de sizígia ($F_{1,101} = 39,2$; $p < 0,001$) como mostra a Figura 5.

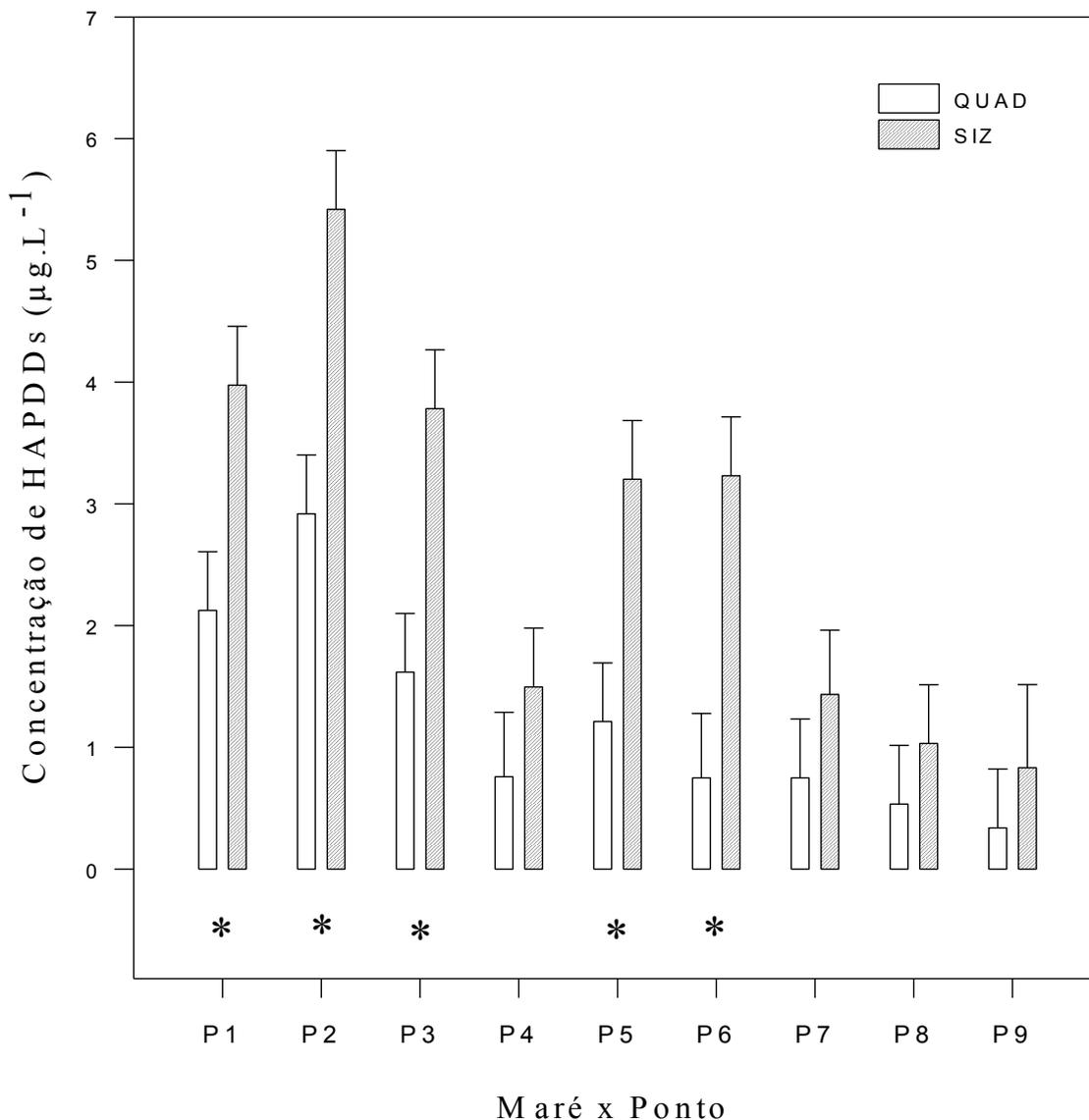


Figura 5: Concentrações médias de HAPDDs ($\mu\text{g L}^{-1}$) ± 1 desvio-padrão no Complexo Estuarino Bacia do Pina – Bacia Portuária em dois regimes de marés: sizígia e quadratura, durante a maré baixa. Os asteriscos indicam as amostras que são significativamente diferentes do ponto controle P9.

4.3 Amostras do complexo estuarino Bacia do Pina – Bacia Portuária

As concentrações de hidrocarbonetos aromáticos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos nas águas (HAPDDs) da região do Porto do Recife e região da Bacia do Pina foram determinadas segundo a curva analítica apresentada acima e estão expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$ de

equivalentes ao óleo Carmópolis. As datas de coleta e as concentrações de cada réplica estão expressas na Tabela 3.

Tabela 3. Concentrações de HAPDDs em equivalentes do Óleo Carmópolis ($\mu\text{g L}^{-1}$), em cada coleta realizada:
1ª e 3ª coletas = sizígia; 2ª e 4ª coletas = quadratura.

Pontos	1ª Coleta			2ª Coleta			3ª Coleta			4ª Coleta		
	25/11/11			02/12/11			12/12/11			16/12/11		
P1	5,17	3,91	4,57	1,65	1,43	2,18	2,85	2,80	4,55	2,77	1,91	2,80
P2	7,39	7,39	7,44	1,90	2,24	2,59	4,42	3,29	2,58	3,63	3,46	3,70
P3	4,72	7,87	7,20	1,56	1,50	1,54	0,88	1,07	0,97	1,98	1,94	1,19
P4	1,66	1,45	1,64	0,57	0,46	0,87	1,54	1,35	1,33	0,87	1,02	NA
P5	3,92	4,21	3,53	0,85	0,85	1,40	2,80	3,03	1,73	1,41	1,46	1,30
P6	4,45	5,10	5,81	0,89	NA	0,89	1,38	1,28	1,36	0,52	0,56	0,88
P7	1,71	1,03	0,99	0,67	0,35	0,74	1,86	1,58	NA	0,98	0,94	0,82
P8	0,83	0,68	0,87	0,42	0,43	0,33	1,27	1,76	0,77	0,37	0,66	0,98
P9	NC	NC	NC	0,38	0,27	0,35	0,81	0,92	0,77	0,40	0,36	0,27

Legendas: NA: Não analisado; NC: Não coletado

As concentrações médias entre as réplicas, bem como os respectivos desvios-padrões, para cada ponto amostrado, foram calculados e estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4:Concentrações (média \pm desvio padrão) de HAPDDs ($\mu\text{g L}^{-1}$) nas amostras da Bacia do Pina / Bacia Portuária.

Pontos	1 ^a		2 ^a		3 ^a		4 ^a	
	Coleta	DesvPad	Coleta	DesvPad	Coleta	DesvPad	Coleta	DesvPad
P1	4,55	$\pm 0,63$	1,75	$\pm 1,00$	3,40	$\pm 1,00$	2,49	$\pm 0,50$
P2	7,41	$\pm 0,03$	2,24	$\pm 0,93$	3,43	$\pm 0,93$	3,60	$\pm 0,12$
P3	6,60	$\pm 1,66$	1,53	$\pm 0,10$	0,97	$\pm 0,10$	1,70	$\pm 0,45$
P4	1,58	$\pm 0,12$	0,63	$\pm 0,12$	1,41	$\pm 0,12$	0,95	$\pm 0,11$
P5	3,89	$\pm 0,35$	1,03	$\pm 0,69$	2,52	$\pm 0,69$	1,39	$\pm 0,08$
P6	5,12	$\pm 0,68$	0,89	$\pm 0,05$	1,34	$\pm 0,05$	0,66	$\pm 0,20$
P7	1,25	$\pm 0,41$	0,59	$\pm 0,99$	1,15	$\pm 0,99$	0,91	$\pm 0,09$
P8	0,79	$\pm 0,10$	0,39	$\pm 0,49$	1,27	$\pm 0,49$	0,82	$\pm 0,30$
P9	-	-	0,33	$\pm 0,08$	0,83	$\pm 0,08$	0,34	$\pm 0,07$

As concentrações em todo o complexo estuarino Bacia do Pina – Bacia Portuária, ao longo do período estudado, variaram de $0,33 \pm 0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ a $7,41 \pm 0,03 \mu\text{g L}^{-1}$. Apenas 38% das amostras apresentaram concentrações abaixo de $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$ e, segundo Knap *et al.* (1986) e Marchand (1980), concentrações acima deste valor são típicas de regiões marinhas afetadas pela introdução de hidrocarbonetos de petróleo ou derivados. A maioria das amostras coletadas (54%) estava entre uma faixa de $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$ e $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$, e apenas 8% apresentaram concentrações maiores que $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$ equivalentes do óleo Carmópolis, que é uma concentração normalmente encontrada em áreas costeiras (Law, 1981).

Dentre os pontos que apresentaram maiores concentrações de HAPDDs, destacam-se os pontos 1, 2 e 3 (Rios Capibaribe, Tejipió e Jordão, respectivamente). Estes rios atravessam a cidade do Recife e recebem esgotos domésticos sem tratamento, além de uma carga de efluentes industriais (NÓBREGA, 2011). O Rio Tejipió, ponto de coleta que apresentou a maior concentração de HAPDDs, atravessa o município de Jaboatão dos Guararapes onde está localizado o distrito industrial do Curado, que é um amplo complexo industrial. Em visita ao local, pôde-se notar que este rio recebe, em seu percurso, grande quantidade destes esgotos industriais além dos efluentes domésticos da população que está instalada no bairro do Curado. Segundo Law (1981), esse tipo de esgoto pode ter hidrocarbonetos associados, contribuindo de maneira significativa com o aumento das concentrações desses compostos no meio ambiente.

Os pontos localizados na região central do complexo Bacia do Pina-Bacia Portuária apresentaram concentrações relativamente altas. Provavelmente o Ponto 5 recebe influência

da Estação de Tratamento de Esgoto do Cabanga que atende cerca de 176.670 habitantes. Esse sistema de Tratamento é o principal responsável pela coleta, transporte, tratamento e disposição final dos esgotos sanitários gerados na cidade de Recife e, mesmo sem um tratamento eficiente, todo efluente tratado nesta ETE é lançado para a Bacia do Pina (NÓBREGA, 2011). O Ponto 6 está localizado em frente a marina ECOMARINE e próximo ao Cabanga Iate Clube, que oferecem serviços de consertos, manutenção, pintura, lavagem, venda de combustíveis e outros. Nesta região trafegam, em média, 200 barcos e veleiros por dia (NÓBREGA, 2011). Essa intensa movimentação de lanchas pode ter contribuído para o aumento de HAPDDs. Além disto, também verificou-se próximo a esses locais a construção de lanchas (Ponto 6) e da construção do shopping Rio Mar (Ponto 5), que podem contribuir para a introdução destes contaminantes para o sistema estuarino.

Estes dados sugerem que a área recebe um aporte de hidrocarbonetos de petróleo, principalmente na área estuarina, provavelmente relacionados ao lançamento inadequado de esgotos domésticos e industriais, diariamente, nos rios que compõe a Bacia do Pina (NÓBREGA, 2011). Entretanto, esta contribuição não foi tão perceptível na área portuária, provavelmente pelo fato de ser uma área mais dinâmica, sujeita a maiores influências das marés. Estes resultados sugerem que, à medida que as águas fluem em direção ao oceano e ocorre a mistura com as águas marinhas, que possuem menores concentrações de óleo, a diluição destes compostos é favorecida. Esta hipótese é corroborada por resultados encontrados em um outro estudo ainda em andamento, conduzido pelo nosso grupo de pesquisa (OrganoMAR), na região do Porto do Recife e área costeira adjacente. As concentrações encontradas por Alves (2012), na região portuária foram semelhantes às reportadas no presente trabalho (0,44 a 0,70 $\mu\text{g L}^{-1}$) e, na área costeira marinha, livre da influência do porto, as concentrações foram menores (0,13 a 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$), evidenciando que as águas oceânicas realmente são mais limpas do que as estuarinas, em termos de HAPDDs. Estes dados confirmam que a mistura com a água oceânica é imprescindível para a diluição das concentrações encontradas na área do presente estudo.

Os dados da tabela 4 (concentrações médias e desvios-padrões) foram plotados em forma de gráfico (Figura 6) de forma a facilitar a visualização das variações durante o período estudado bem como as diferenças entre os pontos amostrados.

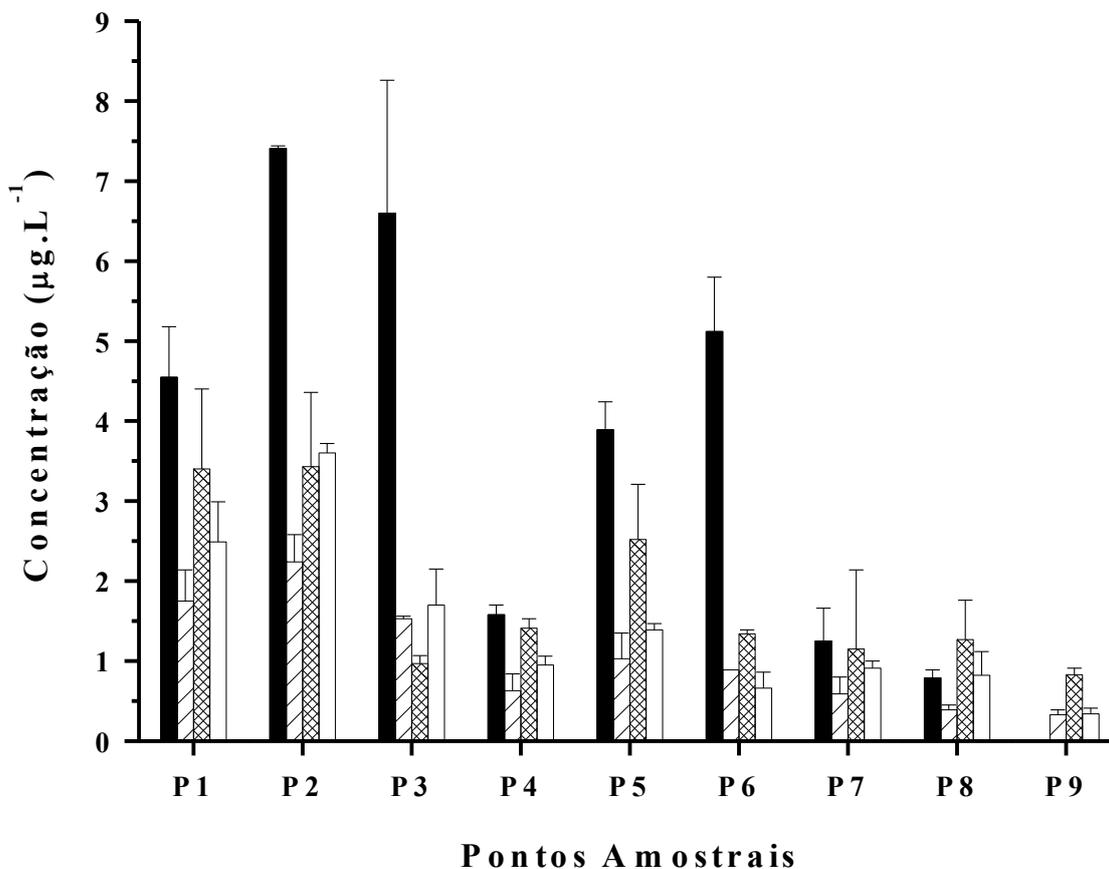


Figura 6: Variação das concentrações médias (com respectivos desvios-padrões) nos diferentes pontos estudados em cada período amostrado, onde:

■ = 1ª coleta; ▨ = 2ª coleta; ▩ = 3ª coleta; □ = 4ª coleta

A diferença na concentração entre os pontos estudados (Figura 6) provavelmente se deve a introdução diária de efluentes domésticos e industriais nas áreas fluviais, ocasionando concentrações maiores na região estuarina. À medida que as águas fluem em direção ao oceano, a mistura com a água marinha, com menores concentrações de óleo, favorece a diluição destes compostos (Figuras 5 e 6).

Além disto, observou-se uma tendência de maiores concentrações nas amostras da primeira coleta em relação à segunda, com exceção do ponto 8 que fica no Porto do Recife. Em geral as concentrações encontradas nas amostras da terceira coleta também foram maiores do que na coleta subsequente, exceto no ponto 2 e 3 (4ª coleta). Esses valores podem estar associados ao baixo índice pluviométrico no dia da 1ª e 3ª coletas e nos dias que as

antecederam (0 mm). Valores de pluviometria muito baixos refletem numa menor diluição das águas, acarretando maiores concentrações de HAPDDs. Adicionalmente, foi verificado que as maiores concentrações estão associadas com a ação das marés. As 1ª e 3ª campanhas foram realizadas na baixa mar da maré de sizígia (maior amplitude de maré), o que sugere que as águas dos rios estão predominando e sua influência foi refletida nas maiores concentrações de HAPDDs. Esta hipótese foi confirmada pelos testes estatísticos que indicaram que as concentrações nas amostras coletadas nas marés de sizígia foram significativamente maiores que aquelas coletadas nas marés de quadratura (Figura 5). Cabe ressaltar que, por problemas logísticos, as coletas dos pontos 6, 7 e 8, na 1ª campanha, foram realizadas na maré enchente. A embarcação usada nesta coleta quebrou e até que fosse providenciada uma solução, passou o horário da baixa-mar e a maré começou a encher. Mesmo com a diluição da água do mar, encontramos concentrações maiores ou próximas às demais coletas, realizadas na baixa-mar.

Dois dias antes da 2ª coleta obtivemos pluviometria de 0,5 mm e, no dia da coleta, índice de 0,2 mm. No dia da 4ª coleta observou-se pluviometria de 0,8 mm. Numa área onde a vazão dos rios é baixa, como o caso dos rios Tejipió, Jordão e Pina, a pluviometria é um fator importante na diluição desses compostos. Estas campanhas também foram realizadas na baixa mar, porém em maré de quadratura, que possui uma amplitude menor.

Zanardi *et al.* (1999a; 1999b), em um estudo realizado em São Sebastião, litoral norte de São Paulo, encontrou concentrações numa faixa de $< 0,15$ a $2,64 \mu\text{g L}^{-1}$ equivalentes em Óleo Carmópolis. As maiores concentrações foram registradas próximas à costa e os autores atribuíram aos esgostos e atividades portuárias. Após o vazamento de um oleoduto nesta região, estes autores observaram que, no período de três meses, as concentrações voltaram à linha de base, evidenciando o importante papel da ação das correntes marinhas sobre a diluição de contaminantes. Rápidas diluições também foram encontradas por Ehrhardt *et al.* (1992) em um experimento de fotooxidação de óleo Nigeriano em áreas marinhas. Segundo o autor, esse decréscimo das concentrações não significa necessariamente um decréscimo real, pois esses hidrocarbonetos podem ser convertidos em produtos de oxidação não fluorescentes. Estes autores também verificaram que pontos próximos à costa apresentaram concentrações maiores, indicando a influência do aporte de esgostos domésticos.

O grupo do OrganoMAR também está usando o padrão crisenol para determinação de HAPDDs em águas estuarinas e costeiras e, comparativamente, os resultados expressos em equivalente de crisenol são, em termos de valores absolutos, 70% menores dos que os valores expressos em equivalentes do óleo Carmópolis. Considerando-se esta informação, foram comparados os resultados encontrados neste estudo com alguns trabalhos utilizando Crisenol

como padrão. As concentrações no complexo estuarino Bacia do Pina – Bacia Portuária foram similares às reportadas em áreas com poluição crônica (WATTAYAKORN *et al.* 1998), mas maiores do que as concentrações reportadas para o mar de Creta (KORNILIOS, 1998).

Devido ao aporte de hidrocarbonetos ser difuso e diário, acredita-se que novas amostragens, incluindo o período de chuvoso devam ser realizadas para que se confirmem as tendências observadas neste estudo.

5. Conclusão

A metodologia de análise de hidrocarbonetos aromáticos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos em água (HAPDDs) por espectrofluorescência foi implantada no Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos (OrganoMAR), localizado no Departamento de Oceanografia da UFPE. Esta metodologia provou ser de fácil uso e custo relativamente baixo, porém uma ferramenta útil na identificação dos pontos mais críticos de uma região em termos de hidrocarbonetos aromáticos.

As águas dos rios Capibaribe, Tejipió e Jordão, na desembocadura na Bacia do Pina, apresentaram as maiores concentrações de HAPDDs, evidenciando que a contribuição de óleo proveniente dos efluentes domésticos e industriais é significativa para o sistema estuarino Bacia do Pina – Bacia Portuária. Entretanto, o regime de chuvas e ação das marés se mostraram relevantes para a diluição destes compostos na região estudada.

A dinâmica de marés, que ocasiona uma mistura das águas fluviais e marinhas, proporciona à região portuária uma condição de menor contaminação, apesar da grande movimentação de barcos e presença de consideráveis quantidades de esgotos.

Estes resultados servem de subsídios para estudos posteriores mais detalhados, como a identificação individual desses compostos e seus produtos de degradação.

6. Considerações Finais

O diagnóstico apresentado no presente estudo sugere que sistemas de tratamento de esgotos, domésticos e industriais, devem ser implantados de forma a reduzir a quantidade de compostos aromáticos introduzidos neste importante sistema estuarino. Acredita-se que, a médio e longo prazo, esse investimento traria economia para os cofres públicos e melhoria das condições do ambiente e da saúde da população, geraria melhorias na economia pesqueira da região, bem como a melhoria da balneabilidade favorecendo o turismo, outra importante fonte de renda na cidade do Recife.

Não se pode ignorar o potencial danoso que esta introdução crônica pode ocasionar a curto e a longo prazo. Por isto, é necessário que o monitoramento dessa área por órgãos reguladores, hoje realizado pelo CPRH, seja ampliado, englobando parâmetros tais como: hidrocarbonetos, compostos organoclorados e compostos desreguladores de sistemas endócrinos. Além disto, é importante a implantação de testes ecotoxicológicos para que se possa medir os efeitos sobre os organismos que sobrevivem nestas condições adversas, para que haja a manutenção da vida nesses rios.

7. Referências Bibliográficas

ANNIBAL, D.P.N. *et al.*, 2000. **Avaliação da Contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e seus Derivados Nitratados (NHPAs): uma Revisão Metodológica.** Química Nova, 23(6) 765-773.

ANP (Agência Nacional do Petróleo). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2008, Seção 2.** Disponível em: http://www.anp.gov.br/conheca/anuario_2008.asp. (2008). Acesso em: 27 mai. 2008.

BARROS, C.N. *et al.*, **Coliformes na água e no molusco bivalve *Anomalocardia brasiliana* (GMELIN, 1791) da Bacia do Pina, Recife, PE.** JORNADA DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO, IX, Anais... Recife. 2009

BLUMER, M. E.; YOUNGBLOOD, N. W. 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments. **Science**, N.Y., 188:53-55.

BLUMER, M.; DORSEY, T. E SASS, J. 1977. Azaarenes in recent marine sediments. **Science**, N.Y., 195:283-285.

BÍCEGO, M.C. 1988. **Contribuição ao estudo de hidrocarbonetos biogênicos e do petróleo no ambiente marinho.** Editora Resenha Tributária. USP/IO, São Paulo. 156p Dissertação de Mestrado.

BÍCEGO, M.C. *et al.*, 2009. Results from a 15-year study on hydrocarbon concentrations in water and sediment from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Antarctic Science**, 21: 209-220.

BIDLEMAN, T.F. *et al.*, 1990. Petroleum hydrocarbons in the surface water of two estuaries in the South-Eastern United States. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, 30, 91–109.

BJØRSETH, A. &; RAMDHAL, T. 1985. **Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon.** vol. 2, Marcel Dekker (Publ.), New York, NY, 416 p.

BURNS, K.A. *et al.*, 1994. The Galeta Oil Spill II. Unexpected persistence of oil trapped in mangrove sediments. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, 38: 349-364.

CARMAN, K.R.; FLEEGER, J.W.; POMARICO, S.M. 2000. Does historical exposure to hydrocarbon contamination alter the response of benthic communities to diesel contamination? **Marine Environmental Research**, 49: 255-278.

CNRC, 1983. Conseil national de recherches Canada. **Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le milieu aquatique : formation, source, devenir et effets sur le biote.** Comité associé du Conseil national de recherches sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement. CNRC 18981, Ottawa, Ont., 209 p.

EHRHARDT, M.; PETRICK, G. 1989. Relative concentrations of dissolved/dispersed fossil fuel residues in Mediterranean surface waters as measured by UV fluorescence. **Marine Pollution Bulletin**, 20: 560-565.

EHRHARDT, M. G.; BURNS, K. A. & BÍCEGO, M. C. 1992. Sunlight induced compositional alterations in the seawater soluble fraction of crude oil . **Marine Chemistry**, 37:53-64.

FEITOSA, F.A.N. 1988. **Produção Primária do Fitoplâncton Correlacionada com Parâmetros Bióticos e Abióticos na Bacia do Pina (Recife - Pernambuco - Brasil).** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Pernambuco, 270p.

FEITOSA, F.A.N.; NASCIMENTO, F.C.R.; COSTA, K.M.P. 1999. **Distribuição espacial e temporal da biomassa fitoplanctônica relacionada com parâmetros hidrológicos na Bacia do Pina (Recife - PE).** Trabalhos Oceanográficos da Universidade Federal de Pernambuco, 27: 1-13.

FERNANDES, M.B. *et al.*, 1999. Sedimentary 4-desmethyl sterols and n-alkanols in an eutrophic urban estuary, Capibaribe River, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v.231, p. 1-16

GUNDLACH, E.R.; HAYES, M.O. 1978. Vulnerability of coastal environments to oil spill impacts. **Journal of Marine Technology Society**, 12 (4): 18-27.

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

IBGE 2010. Estimativas da população para Estados e Municípios, Censo 2010. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.** Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1766
Acessado em 22 de outubro de 2012.

ITOPF (INTERNATIONAL TAKER OWNER POLLUTION FEDERATION). 1987. **Response to marine spills**, 112p.

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

KNAP, A. H. *et al.*, 1986. Dissolved/ dispersed hydrocarbons tarballs and surface microlayer: experiences from an IOC/UNEP workshop in Bermuda, december, 1984. **Marine Pollution Bulletin**, 17: 313-319.

KORNILIOS, S.; DRAKOPOULOS, P.G.; DOUNAS, C. 1998. Pelagic tar, dissolved/ dispersed petroleum hydrocarbons and plastic distribution in the Cretan Sea, Greece. **Marine Pollution Bulletin**, Vol. 36, No. 12, pp. 989-993.

LANDRUM, P.F. *et al.*, 2003. Bioaccumulation and critical body residue of PAHs in the amphipod, *Diporeia* spp.: additional evidence to support toxicity additivity for PAH mixtures. **Chemosphere**, 51: 481-489.

LAW, R.J., Dawes, V.J., Woodhead, R.J. and Matthiessen, P. 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in seawater around England and Wales. **Marine Pollution Bulletin**, 34, 306–22.

LAW, R.J. 1981. Hydrocarbons concentrations in water and sediments from UK marine waters determined by fluorescence spectroscopy. **Marine Pollution Bulletin**, 12 (1981), pp. 153–157

LEVINGS, S.; GARRITY, S.; BURNS, K.A. 1994. The Galeta Oil Spill III. Chronic reoiling and long term toxicity of hydrocarbon residues in the mangrove fringe community. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, 38: 365-395.

MACHADO, R.C.V. 2009. Rio Capibaribe, Recife, PE. **Pesquisa Escolar Online**, Fundação Joaquim Nabuco, Recife. Disponível em: <<http://basilio.fundaj.gov.br/pesquisaescolar>>. Acesso em: 13 de setembro de 2012.

MARCHAND, M. H., 1980. The Amoco Cadiz oil spill. **Distribution and evolution of hydrocarbon concentrations in seawater and Marine sediments**. *Environment international*, 4: 421-429.

MARCHAND, J. C., CAPRAIS, J.C. AND PIGNET, P. 1988. Hydrocarbons and halogenated hydrocarbons in the coastal waters of the western Mediterranean (France) **Mar. Environ. Res.** 25, 131–59.

MENDOZA, R.E. 1998. Hydrocarbon leaching, microbial population, and plant growth in soil amended with petroleum. **Bioremediation Journal**, 1 (3): 223-231.

MILANELLI, J.C.C., 1994. **Efeitos do petróleo e da limpeza por jateamento em um costão rochoso da praia de Baraqueçaba, São Sebastião, S.P.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico.

NAYAR, S., GOH, B.P.L., CHOU, L.M., 2004. The impact of petroleum hydrocarbons diesel on periphyton in an impacted tropical estuary based on in situ microcosms. **J. Exp. Mar. Biol. Ecol.** 302, 213–232.

NEFF, J.M. 1979. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment.. Sources, fates and biological effects.** London, Applied Science Publishers. England. 262 p.

NEIVA, J. 1993. **Conheça o Petróleo.** Ed. Expressão e Cultura. 6ª edição – 187 p.

NÓBREGA, A.S.C. 2011. Fontes de contaminação no estuário do Rio Capibaribe, Pernambuco. **Monografia de Graduação**, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 48p.

NOTAR, M., LESKOVSEK, H., FAGANELI, J., 2001. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, 42, 36 – 44.

NRC, 1983. National Research Council. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Evaluation and Effects.** Committee on Pyrene and Selected Analogues, Board on Toxicology and Environmental Health Hazards, Commission on Life Sciences, National Academy Press, Washington, DC. 78 p.

NRC, 2003. National Research Council. **Oil in the sea III: Inputs fates and effects.** Washington, National Academy of Sciences, 265 p.

NWF, 2010. **National Wildlife Federation.** Disponível em: http://www.nwf.org/News-and-Magazines/National_Wildlife/Birds/Archives/2010/Oil-Spill-Birds.aspx . Acessado dia 22 maio de 2012.

PENG, R. H. *et al.*, 2008. Microbial biodegradation of polyaromatic hydrocarbons. **FEMS Microbiol Rev**, v.32, n.6, Nov, p.927-55.

PETROBRÁS, 2012. Disponível em: <http://fatosedados.blogspotrobras.com.br/> Acessado dia 04 de outubro de 2012.

QUEVAUVILLER, Ph. *et al.*, 1992. Quality assurance in marine monitoring. **Proceedings of the workshop held in Noordwijkerhout**. 21–23 May 1990, p. 43.

RAJKUMAR, W., PERSAD, D. 1994. Heavy metals and petroleum hydrocarbons in near shore areas of Tobago, West Indies. **Marine Pollution Bulletin**, 28, 701–3.

SANTAELLA, S. T. *et al.*, 2009. Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com *Aspergillus niger*. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 139-148.

SANTOS T.G. *et al.*, 2009. Dinâmica da biomassa fitoplanctonica e variáveis ambientais em um estuário tropical (Bacia do Pina, Recife, PE). **Rev. Bras. Enga. Pesca**, v.4, n.1, p. 95-109, jan.

SAMANTA, S. K.; SINGH, O. V.; JAIN, R. K. Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. **Trends in Biotechnology**, v. 20, n. 6, p. 243-248, 2002.

SCIENCE DAILY (Mar. 21, 2007) Acessado dia 28 de fevereiro de 2012 em: <http://www.hsw.uol.com.br/framed.htm?parent=limpar-manchas-de-oleo.htm&url=http://www.sciencedaily.com/releases/2007/03/070321093410.htm>

SERICANO, J.L. *et al.*, 1995. Trace organic contamination in the Americas: an overview of the US National Status & Trends and the International 'Mussel Watch' programmes. **Marine Pollution Bulletin**, 31: 214-225.

SILVA, H. K. P.; MACEDO, S. J.; BRAYNER, F. M. M. 2010. Avaliação das concentrações de metais traço nos sedimentos do Parque dos manguezais, região metropolitana do Recife (RMR), Pernambuco, Brasil. **Tropical Oceanography**, Recife, v. 38, n. 2, p. 188-194, 2010.

SLOOFF, W. *et al.*, 1989. ROS (EDS.). **Integrated Criteria Document PAHs**. NATIONAL INSTITUTE OF PUBLIC HEALTH AND ENVIRONMENTAL PROTECTION (RIVM), Buthoven, Netherlands, Report 758474011, 199 p.

SOCLO, H.H., GARRIGUES, P.H., EWALD, M. 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments : Case studies in Contonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. **Marine Pollution Bulletin**, 40, 387–96.

SOUSA, E.C.P.M. 2002. Toxicologia Marinha: Histórico. In: NASCIMENTO, I.A.; SOUSA, E.C.P.M.; NIPPER, M. **Métodos em Ecotoxicologia Marinha: Aplicações no Brasil**. São Paulo: Editora Artes Gráficas e Indústria Ltda. p. 9-14.

VOLKMAN, J.K. *et al.*, 1992. Identification of natural, antropogene and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Sci Total Environment**, 112: 203-219.

WATTAYAKORN, G.;*et al.*, 1998. **Continental Shelf Research** 18. P. 641-659.

WOODHEAD, R.J., LAW, R.J., MATTHIESSEN, P. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments around England and Wales, and their possible biological significance. **Marine Pollution Bulletin**, 38, 773–90.

ZANARDI, E. (1996) **Hidrocarbonetos no Canal de São Sebastião e na Plataforma Interna adjacente-Infuência da derrame de maio de 1994**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico.

ZANARDI, E. *et al.*, 1999a. Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediment in São Sebastião, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 38: 261-267.

ZANARDI, E.; BICEGO, M.C.; WEBER, R.R. 1999b. Dissolved/dispersed petroleum aromatic hydrocarbons in the São Sebastião Channel, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 38: 410-413.

ZANARDI-LAMARDO, E. *et al.*, 2000. **Southern Brazil. In: The Seas at Millennium: An environmental Evaluation**. Sheppard, C. (Ed.). Volume 1. capítulo 47: 731-747.

ZHANG, X., CHRISTENSEN, E.R., GIN, M.F. (1993). Polycyclic aromatic hydrocarbons in dated sediments from Green Bay and Lake Michigan. **Estuaries** 16, 638–52.