

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

**AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE HIDROCARBONETOS NA ÁGUA E
SEDIMENTOS DO CANAL DE SANTA CRUZ-PE**

Discente: Roxanny Helen de Arruda Santos

Orientadora: Dra. Eliete Zanardi-Lamardo

Co – orientadora: Msc. Daniele Claudino Maciel

RECIFE, PE

2015

ROXANNY HELEN DE ARRUDA SANTOS

**AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE HIDROCARBONETOS NA ÁGUA E SEDIMENTOS
DO CANAL DE SANTA CRUZ-PE**

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

Orientador(a): Dra. Eliete Zanardi-Lamardo

Co-orientador(a): Msc. Daniele Claudino Maciel

RECIFE

2015

Catálogo na Fonte:

Bibliotecário Bruno Márcio Gouveia, CRB-4/1788

Santos, Roxanny Helen de Arruda

Avaliação dos níveis de hidrocarbonetos na água e sedimentos do Canal de Santa Cruz-PE/Roxanny Helen de Arruda Santos. – Recife: O Autor, 2015.

52 f.: il., fig., tab.

**Orientadores: Eliete Zanardi-Lamado, Daniele Claudino Maciel
Monografia (graduação) – Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Ciências Biológicas. Bacharelado em Ciências Biológicas / Ciências Ambientais, 2015.**

Inclui referências

1. Água – Poluição 2. Água – Poluição por petróleo 3. Estuários I. Zanardi-Lamado, Eliete (orient.) II. Maciel, Daniele Claudino (co-orient.). Título.

363.7394 CDD (22.ed.) UFPE/CCB-2015-018

ROXANNY HELEN DE ARRUDA SANTOS


AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE HIDROCARBONETOS NA ÁGUA E
SEDIMENTOS DO CANAL DE SANTA CRUZ-PE

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: 04 / 02 / 2015

Nota: 10,0

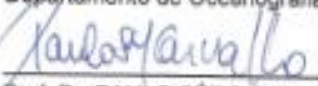
BANCA EXAMINADORA:



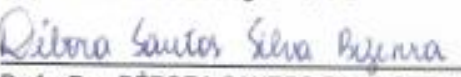
Profa. Dra. ELIETE ZANARDI-LAMARDO (Orientadora)
Departamento de Oceanografia – UFPE



Msc. DANIELE CLAUDINO MACIEL (Co-orientadora)
Departamento de Oceanografia – UFPE



Prof. Dr. PAULO SÉRGIO MARTINS DE CARVALHO (1º Titular)
Departamento de Zoologia – UFPE



Profa. Dra. DÉBORA SANTOS SILVA BEZERRA (2º Titular)
Departamento de Oceanografia – UFPE



Msc. BRUNO VARELA MOTTA DA COSTA (Suplente)
Departamento de Oceanografia – UFPE

RECIFE

2015

À minha avó, Olindina da Silva Arruda.
Ao meu pai, mãe e irmãos.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, por sempre iluminar meus caminhos, pelo fim dessa etapa da minha vida e pelos sonhos que se concretizaram ao longo desses quatro anos.

À minha querida orientadora, professora Eliete Zanardi Lamardo, por todos os ensinamentos, pela paciência, pelos conselhos e por sempre estar disposta a me ajudar. Obrigada de coração por todo o carinho, dedicação e amizade durante esses anos de convivência.

À minha co-orientadora Daniele Claudino Maciel, por compartilhar seus conhecimentos comigo, por me ajudar na parte estatística do trabalho, pelas palavras confortantes ditas nos momentos de angústia, pela força, pelo apoio e dedicação para que hoje fosse possível a concretização deste trabalho. Obrigada pelo seu carinho e amizade.

Ao professor Paulo Carvalho, por ter disponibilizado seu laboratório para a utilização de equipamentos necessários para a realização deste trabalho e por sempre estar disposto a ajudar e compartilhar seus conhecimentos.

A todos os professores que fizeram parte da minha formação e que contribuíram de alguma forma para a profissional que estou me tornando hoje.

A toda equipe do OrganoMAR, por sempre estarem dispostos a me ajudar, pelas palavras de incentivo, pelos momentos de descontração e por serem mais que companheiros de trabalho para mim, são verdadeiros amigos.

Aos amigos que fiz durante o curso, por tudo que pudemos compartilhar nesses quatro anos, novas experiências, descobertas, frustrações e alegrias. Em especial as “minhas amorinhas”: Lays Camila, Ana Paula Carneiro, Ana Patrícia, Renata Magalhães e Camila Belo, que estiveram comigo em todos os momentos, sempre me incentivando e tornando os meus dias na faculdade mais alegres e divertidos.

Aos meus pais, Ana Lúcia da Silva Arruda Santos e Edinaldo José dos Santos, pois vocês são os verdadeiros responsáveis por este momento tão marcante da minha vida. Obrigada pela dedicação, incentivo, conselhos, amor e carinho, sempre acreditando em mim e fazendo entender que sou capaz de ir mais além.

Aos meus familiares, que sempre me apoiaram e vibraram comigo cada vitória conquistada.

À minha avó Olindina da Silva Arruda, que sempre me incentivou e mesmo não estando mais aqui presente, sei que está muito feliz com essa minha conquista.

Aos amigos que fiz ao longo desses 22 anos, e que mesmo com a distância e a correria do dia a dia, se fazem sempre presentes de alguma forma, pois o afeto e a cumplicidade permanecem quando a amizade é verdadeira. Especialmente a Danielle Mayara, Renata Ramos, Karina Senzafine e Vilmara Siqueira, que compartilharam comigo vários momentos de alegria, choros e conquistas. Obrigada por fazerem parte da minha vida.

Ao Emerson Barbosa da Silva, pelo companheirismo e por compreender todos os momentos de estresses, aflição e agonia. Sempre me incentivando a correr atrás dos meus sonhos.

Agradeço a CNPq e a UFPE, por ter disponibilizado o auxílio financeiro para a realização deste projeto.

E agradeço também a todos que não foram citados aqui, mas que torceram por mim e direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

Por mais longa que seja a caminhada,
o mais importante é dar o primeiro passo.

Vinícius de Moraes

Lista de Figuras

- Figura 1:** Estuário do Canal de Santa Cruz e os principais rios que contribuem para a formação do Canal. Fonte: Branco *et al.* (2003) com modificações.....Pág. 21
- Figura 2:** Pontos de coleta de água dentro do Canal de Santa Cruz (Pernambuco, Brasil) em 12 de Julho de 2013. Fonte: Google earth.....Pág. 24
- Figura 3:** Pontos de coleta de sedimento dentro do Canal de Santa Cruz (Pernambuco, Brasil), em 12 de Julho de 2013. Fonte: Google earth.....Pág. 25
- Figura 4:** Curva analítica preparada com o padrão CrisenoPág. 29
- Figura 5:** Curva analítica preparada com o padrão óleo Carmópolis.....Pág. 30
- Figura 6:** Distribuição das frações de areia, silte e argila em cada ponto amostrado no Canal de Santa Cruz (Pernambuco, Brasil), em Julho de 2013.....Pág. 33
- Figura 7:** Porcentagens de matéria orgânica (M.O) nas amostras de sedimento do Canal de Santa Cruz (Pernambuco, Brasil), em Julho de 2013.....Pág. 34
- Figura 8:** Concentração (ng g^{-1} p.s.) dos compostos de baixo peso molecular (BPM) e alto peso molecular (APM) nas amostras de sedimentos do Canal de Santa Cruz (Pernambuco, Brasil), em Julho de 2013.....Pág. 38
- Figura 9:** Razões Fenantreno/Antraceno (Fen/Ant) e Fluoranteno/Pireno (Fl/Pir) calculadas para os sedimentos do estuário do Canal de Santa Cruz (Pernambuco, Brasil), em Julho de 2013.....Pág. 39
- Figura 10:** Razões Antraceno/Antraceno + Fenantreno e Fluoranteno/Fluoranteno + Pireno em sedimentos do estuário do Canal de Santa Cruz (Pernambuco, Brasil), em Julho de 2013.....Pág. 40

Lista de Tabelas

- Tabela 1.** Principais fontes de hidrocarbonetos de petróleo para o ambiente marinho. Fonte: Clarck, 2001.....Pág. 16
- Tabela 2.** Estruturas químicas e efeitos tóxicos dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários pela USEPA. Fonte: FRONZA (2006).....Pág. 18
- Tabela 3.** Concentrações de HAPDDs ($\mu\text{g L}^{-1}$) em eq. de Óleo Carmópolis bem como as médias \pm desvio padrão (DP) das amostras coletadas em 12 de Julho de 2013 no Canal de Santa Cruz.....Pág. 30
- Tabela 4.** : Concentrações de HAPDDs ($\mu\text{g L}^{-1}$) em eq. de Criseno bem como as médias \pm desvio padrão (DP) das amostras coletadas em 12 de Julho de 2013 no Canal de Santa Cruz.....Pág. 31
- Tabela 5.** Concentrações de HPAs (ng g^{-1} p.s.) e razões diagnósticas para os sedimentos coletados no Canal de Santa Cruz (Pernambuco, Brasil).....Pág. 36
- Tabela 6:** Pontos amostrados no Canal de Santa Cruz, em Julho de 2013, e suas respectivas fontes de acordo com as razões de APM/BPM, Fen/Ant, FI/Pir, Ant/(Ant+Fen) e FI/(FI+Pir).....Pág. 41

Resumo

Os hidrocarbonetos do petróleo estão entre os mais importantes contaminantes provenientes das atividades antrópicas. Dentre estes, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) figuram como poluentes prioritários em estudos ambientais, especialmente por apresentarem elevado potencial tóxico. Estes compostos são amplamente usados como marcadores biogeoquímicos da contaminação por petróleo e, por esta razão, foram investigados pela primeira vez, em sedimentos e águas do Canal de Santa Cruz, localizado no litoral norte do estado de Pernambuco. As concentrações de hidrocarbonetos aromáticos do petróleo dissolvidos e/ou dispersos (HAPDDs) na água foram determinadas através do método de fluorescência, enquanto que as concentrações de hidrocarbonetos aromáticos no sedimento foram analisadas através de um sistema de cromatografia gasosa acoplado a um detector de espectrometria de massas (GC/MS). Os resultados de água variaram de $0,23 \pm 0,03$ a $0,37 \pm 0,20$ equivalentes de óleo Carmópolis e de $0,08 \pm 0,01$ a $0,14 \pm 0,08$ equivalentes de Criseno. Essas baixas concentrações provavelmente estão associadas à hidrodinâmica local e a pluvimetria, que contribuem para a dispersão desses contaminantes. Apesar das atividades turísticas e pesqueiras que ocorrem frequentemente na área, o estuário apresenta um baixo nível de contaminação na água. As concentrações de HPAs nos sedimentos variaram de $4,57 \text{ ng g}^{-1}$ a 1.348 ng g^{-1} peso seco (p.s.), sendo relativamente baixas quando comparadas a outros estuários brasileiros caracterizados como cronicamente contaminados. A maior concentração foi registrada na porção centro-sul na estação 8, situada próximo ao Estaleiro Navesul, no município de Itapissuma. Trata-se de uma área urbanizada, onde há também um extenso cais com ancoradouro para embarcações de pesca e recreação. Além disto, é um local de baixa hidrodinâmica, o que favorece a maior deposição dos sedimentos e consequentemente dos contaminantes, oriundos principalmente do lançamento contínuo de efluentes domésticos e industriais e da combustão incompleta dos combustíveis fósseis. Concentrações relativamente elevadas de acenafileno, fluoranteno, pireno, benzo [a] antraceno, benzo [a] pireno e dibenzo [a,h] antraceno foram observadas também na estação 8, podendo representar uma potencial ameaça para a biota local e consequentemente à saúde humana. Diante disso, os resultados indicam de modo geral que o Canal de Santa Cruz está moderadamente contaminado, sendo necessário a elaboração de um plano futuro de medidas mitigadoras ou preventivas, com a finalidade de controlar as vias de entrada e os potenciais danos ao ambiente causados pelos hidrocarbonetos.

Palavras-chave: Canal de Santa Cruz, contaminação, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, fluorescência, GC/MS.

Abstract

The petroleum hydrocarbons figure as one very important group of contaminants introduced in the environment by human activities. Among them, the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are listed as priority pollutants in environmental studies, especially because their high toxic potential. These compounds are widely used as biogeochemical markers of oil contamination and they were investigated, for the first time, in sediments and water of the Santa Cruz Channel, north coast of Pernambuco State. Dissolved/dispersed petroleum aromatic hydrocarbons in water were determined by fluorescence spectroscopy, and the polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments were analyzed in a gas chromatography system coupled to a mass spectrometer detector (GC/MS). The water results ranged from 0.23 ± 0.03 to 0.37 ± 0.20 equivalents of Carmópolis oil and 0.08 ± 0.01 to 0.14 ± 0.08 equivalents of Chrysene. These low concentrations are probably associated with the local hydrodynamics and the rainfall that contribute to contaminants dispersion. In spite of the intense tourism and fishing activities that often occur in the area, the estuary has a low level of contamination in the water. PAHs concentrations in the sediment ranged from 4.57 ng g^{-1} to 1.348 ng g^{-1} of dry weight (dw), and are relatively low when compared to other Brazilian estuaries characterized as chronically impacted. The highest concentration was registered at center/south portion in season 8 of the Channel, near the Navesul Shipyard, in the city of Itapissuma. This is an urbanized area with a continuous domestic and industrial effluents discharge. Also, there is a long pier for fishing and recreation boats, that contribute to direct oil introduction, besides the soot from incomplete combustion of fossil fuels. Moreover, it is a place of low hydrodynamic, which favors greater deposition of sediments and thus contaminants. Relatively high concentrations of acenaphthylene, fluoranthene, pyrene, benzo [a] anthracene, benzo [a] pyrene and dibenzo [a, h] anthracene were also observed at station 8, which may represent a potential threat to the local biota and thus to human health. Thus, the results indicate that the Santa Cruz Channel is moderately contaminated, requiring the development of a future plan of mitigation and preventive measures, in order to control the contaminant sources and the potential damage to the environment caused by hydrocarbons.

Keywords: Santa Cruz Channel, contamination, polycyclic aromatic hydrocarbons, fluorescence, GC/MS.

Sumário

| | |
|---|----|
| 1. Introdução | 14 |
| 1.1. Petróleo: Composição, origem e efeitos | 15 |
| 2. Objetivos | 19 |
| 2.1. Objetivo geral..... | 19 |
| 2.2. Objetivos específicos | 20 |
| 3. Metodologia..... | 20 |
| 3.1. Área de Estudo | 20 |
| 3.2.Coleta de amostras..... | 23 |
| 3.2.1. Amostras de água | 23 |
| 3.2.2. Amostras de Sedimento | 24 |
| 3.3. Análises químicas..... | 26 |
| 3.3.1. Determinação de hidrocarbonetos aromáticos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos (HAPDDs) totais em água..... | 26 |
| 3.3.2. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no sedimento..... | 27 |
| 3.4. Granulometria..... | 28 |
| 3.5. Análise dos dados..... | 28 |
| 4. Resultados e Discussão | 29 |
| 4.1. Hidrocarbonetos aromáticos dissolvidos e/ou dispersos na água | 29 |
| 4.2.Sedimento..... | 33 |
| 4.2.1. Caracterização sedimentológica..... | 33 |
| 4.2.2. Hidrocarbonetos aromáticos no sedimento..... | 34 |
| 5. Conclusão..... | 43 |
| 6. Referências..... | 44 |

1. Introdução

A intensa ocupação das regiões costeiras tem proporcionado um aumento significativo dos níveis de contaminação por compostos xenobióticos no ambiente marinho. Dentre os ambientes costeiros mais impactados, destacam-se os estuários. Esses ecossistemas costumam ser caracterizados como regiões de transição ecológica, que exercem uma importante função de trocas entre os ambientes marinhos e terrestres, sendo um dos ambientes naturais mais produtivos do ponto de vista biológico (IGNÁCIO, 2007). Apresentam características próprias, tais como elevadas concentrações de nutrientes, gradientes térmicos e salinidade variável, além de possuir condições e suporte à reprodução e alimentação de várias espécies, classificando esses ambientes como complexos, diversificados e extremamente relevantes para sustentação da vida marinha (CICIN-SAIN e KNECHT, 1998; MMA/SBF, 2002).

Devido à todas essas características, o ambiente estuarino se torna um lugar que estimula também a ocupação humana, pois pode ser utilizado como fonte de alimento e lazer para grande parte das populações que vivem em seu entorno. Segundo Prósperi e Nascimento (2006), aproximadamente 65% das grandes cidades do mundo estão próximas aos estuários. Além dos centros urbanos, a sua topografia também favorece a instalação de portos, marinas e indústrias, devido à facilidade de escoamento dos produtos e a menor exposição à forte hidrodinâmica, comum em mar aberto (GONZÁLEZ *et al.*, 2006). O estabelecimento destes empreendimentos tem resultado no lançamento de contaminantes nos estuários, seja por aporte fluvial, vazamentos ou deposição atmosférica, o que geralmente coloca em risco os organismos marinhos do local (POLAKIEWICZ, 2008).

A zona costeira de Pernambuco apresenta importantes sistemas estuarinos, dentre os quais se pode destacar o Canal de Santa Cruz, que circunda o lado oeste da Ilha de Itamaracá, abrangendo os municípios de Igarassu, Itapissuma e, mais ao norte, Goiana. Esta região pode ser considerada uma das áreas estuarinas mais ricas do país em recursos naturais e beleza paisagística, o que a torna muito apropriada à pesca (carcinocultura) e ao turismo (LEITÃO *et al.*, 2007). Além disso, nos municípios localizados no entorno do Canal desenvolvem-se atividades econômicas ligadas à produção de cana-de-açúcar, coco da baía e mandioca, assim

como a exploração de calcário, fosfato, argila, gnaiss e areia (MMA/PNMA/PED, 1998). Existe também um considerável parque industrial, localizado no município de Igarassu, formado por empresas dos setores de metalurgia, alimentos, papel e celulose, mecânica, têxtil e química (MMA/PNMA/PED, 1998).

Por estas razões, o Canal de Santa Cruz é um ambiente que está extremamente sujeito à ações antrópicas, e, conseqüentemente, à contaminação por diversos poluentes. Dentre estes, um grupo que possui alto potencial causador da degradação ambiental é o petróleo e seus derivados (BÍCEGO *et al.*, 2008).

1.1 . Petróleo: Composição, origem e efeitos

O petróleo é a principal fonte de energia no mundo e é formado por uma mistura complexa de compostos, devido ao seu processo de formação (SAMIULLAH, 1985; GLUYAS e SWARBRICK, 2003). Dentre os componentes do petróleo, os compostos mais abundantes são os hidrocarbonetos (HCs), formados por carbono e hidrogênio, e podem ser classificados quanto a sua estrutura química, em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (BÍCEGO *et al.*, 2008).

Os HCs perfazem 95% da constituição do petróleo, dos quais 80% são constituídos por hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e os 15% restantes são hidrocarbonetos aromáticos (UNEP, 1992). Desta forma, os hidrocarbonetos são amplamente utilizados como marcadores geoquímicos da poluição por petróleo. Os HAs podem ser saturados, apresentando apenas ligações simples, e são subdivididos em n-alcenos (cadeias lineares), isoprenóides (cadeias ramificadas) e cicloalcenos (com pelo menos uma cadeia carbônica fechada) , ou insaturados, com pelo menos uma ligação dupla entre carbonos. Os hidrocarbonetos aromáticos têm como principal característica a presença de um (mono) ou mais anéis benzênicos condensados (policíclicos), sendo estes últimos denominados hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (NRC, 2003; BÍCEGO *et al.*, 2008).

A entrada de hidrocarbonetos do petróleo no ambiente marinho pode acontecer de diversas formas, podendo ser por meio de acidentes envolvendo plataformas ou petroleiros, que geralmente causam grandes impactos, ou pela entrada de pequenas quantidades de óleo de forma crônica (NRC, 2003; TOKHI *et al.*, 2008; LEMOS *et al.*,

2014). Esta última, ocorre principalmente através de lançamento de efluentes industriais e urbanos, queima de combustíveis e derivados, drenagem fluvial, deposição atmosférica, atividades portuárias e problemas presentes na produção, beneficiamento e transporte do óleo (NRC, 2003; LEMOS, 2014).

Apesar das atividades humanas serem uma grande fonte de hidrocarbonetos ao ambiente marinho, o aporte destes compostos também pode ocorrer de forma natural, através de atividade magmática, síntese por organismos marinhos e terrestres, combustão espontânea de biomassa, diagênese de precursores naturais e erosão de sedimentos continentais (UNEP, 1992; VOLKMAN *et al.*, 1992). Porém, as concentrações de HPAs que são introduzidas por fenômenos naturais são consideradas irrelevantes quando comparadas com aquelas oriundas das fontes antrópicas (WITT, 1995).

A entrada de hidrocarbonetos de petróleo através das atividades antrópicas para os oceanos é de aproximadamente 6,44 milhões de toneladas anuais (Tabela 1) (CLARK, 2001). Este fato põe em risco a preservação dos organismos e a utilização dos ambientes marinhos como fonte de alimentação e lazer para a população (GESAMP, 1993; KENNISH, 1992).

Tabela 1: Principais fontes de hidrocarbonetos de petróleo para o ambiente marinho.

Fonte: Clarck, 2001









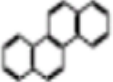
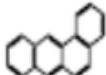
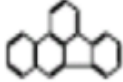
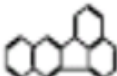
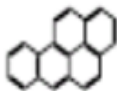
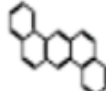
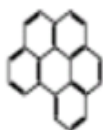
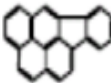
| Fontes | Total (milhões de ton.ano⁻¹) | Total |
|--------------------------------------|--|--------------|
| <i>Transporte</i> | | |
| Operações | 0,163 | |
| Acidentes | 0,162 | |
| Água de lastro e óleo combustível | 0,524 | |
| Doca seca | 0,009 | |
| Sucata de navios | 0,002 | |
| Acidentes com navios não petroleiros | 0,020 | |
| Emissões atmosféricas | 3,750 | 4,63 |
| <i>Instalações fixas</i> | | |
| Refinarias costeiras | 0,10 | |
| Produção offshore | 0,05 | |
| Terminais marinhos | 0,03 | 0,18 |

| Outras fontes | | |
|------------------------------|------|-------------|
| Esgotos municipais | 0,70 | |
| Esgotos industriais | 0,20 | |
| Drenagem urbana | 0,12 | |
| Drenagem de rios | 0,04 | |
| Precipitação atmosférica | 0,30 | |
| Lixo oceânico | 0,02 | 1,38 |
| Introdução natural | | 0,25 |
| Somatório das Fontes: | | 6,44 |

Uma vez introduzidos no ecossistema marinho, os HCs podem trazer sérios impactos aos organismos (SAMIULLAH, 1985). Os hidrocarbonetos alifáticos por exemplo, apesar de estarem presentes em maior quantidade no petróleo apresentam baixa toxicidade. Porém, estes compostos são facilmente adsorvidos provocando o recobrimento dos tecidos dos organismos, resultando na morte por asfixia (SAMIULLAH, 1985; NRC, 2003).

Em contrapartida, pelo fato dos HPAs serem estáveis, persistentes no ambiente, e relativamente hidrofóbicos e lipofílicos, apresentam um alto potencial tóxico para organismos aquáticos e terrestres. Além disto, ainda apresentam a capacidade de bioacumular em organismos que apresentam carapaças, assim como em moluscos e crustáceos, além de outros organismos bentônicos (SAMANTA *et al.*, 2002; HARTMANN *et al.*, 2005). Muitos desses HPAs interferem na síntese do DNA, diretamente ou após sofrerem transformações metabólicas, tornando-se potenciais carcinógenos e eficientes mutágenos (ANNIBAL *et al.*, 2000; KENNISH, 1992). Dentro deste contexto, a USEPA (Agência Americana de Proteção Ambiental), listou os 16 HPAs potencialmente mais tóxicos, como sendo prioritários no monitoramento ambiental de poluentes orgânicos (Tabela 2).

Tabela 2: Estruturas químicas e efeitos tóxicos dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários pela USEPA. Fonte: FRONZA (2006).

| Nomenclatura (IUPAC) | Estrutura | Efeito | Nomenclatura (IUPAC) | Estrutura | Efeito |
|------------------------|---|----------------------------|--------------------------|---|----------------------------|
| Naftaleno |  | tóxico | Acenaftileno |  | mutagênico |
| Acenafteno |  | mutagênico | Fluoreno |  | mutagênico |
| Antraceno |  | mutagênico | Fenatreno |  | tóxico e mutagênico |
| Fluoranteno |  | carcinogênico e mutagênico | Pireno |  | carcinogênico e mutagênico |
| Criseno |  | carcinogênico e mutagênico | Benzo (a) antraceno |  | carcinogênico e mutagênico |
| Benzo (b) fluoranteno |  | carcinogênico e mutagênico | Benzo (k) fluoranteno |  | carcinogênico e mutagênico |
| Benzo (a) pireno |  | carcinogênico e mutagênico | Dibenzo (a,h) antraceno |  | carcinogênico e mutagênico |
| Benzo (g,h,i) perileno |  | carcinogênico | Indeno (1,2,3-cd) pireno |  | carcinogênico |

Devido a sua hidrofobicidade, os HPAs são rapidamente adsorvidos no material particulado, de caráter orgânico e inorgânico, e conseqüentemente depositados no sedimento (CULLEEN *et al.*, 1994), onde podem acontecer transformações químicas e bioquímicas muito lentas (PAEZ-OSUNA *et al.*, 2002; VANDERMEULEN, 1989). Desta forma, a sedimentação constitui-se num importante mecanismo de eliminação da maior parte dos HPAs presentes na coluna de água (CNRC, 1983).

Em razão à grande persistência nos sedimentos, boa parte dos HPAs é considerada estável. Contudo, processos de origem natural como biopertubação,

difusão, tempestades, ação de correntes, ondas e marés são capazes de ressuspender os sedimentos, contribuindo para a liberação e disponibilização de contaminantes para a biota e coluna de água (REIBLE *et al.*, 1996). A ação do homem também pode contribuir para essa liberação, através, por exemplo, do processo de dragagem (REIBLE *et al.*, 1996), ressuspensando o material depositado no fundo do estuário, e, conseqüentemente, espalhando esses compostos para regiões circunvizinhas através da hidrodinâmica local (ARNALOT, 2002; GEFFARD *et al.*, 2003).

A avaliação da distribuição dos HPAs individuais em amostras ambientais é uma importante ferramenta em processos de gerenciamento e propostas de recuperação de áreas impactadas por petróleo, pois possibilita a identificação das fontes de contaminação, além de proporcionar o acompanhamento da degradação ou destino do óleo em situações pós-derrame (YUNKER *et al.*, 2002; NRC, 2003; GARCIA, 2004; ZANARDI-LAMARDO *et al.*, 2013). Através desta análise detalhada é possível identificar se os compostos encontrados são oriundos de fontes pirolíticas, resultantes da combustão incompleta em altas temperaturas, ou de origem petrogênica, quando provenientes do petróleo e seus derivados, formado em condições de baixa temperatura (NRC, 2003).

Dentro deste contexto, o presente estudo buscou avaliar o grau de contaminação por HPAs e identificar as possíveis fontes no estuário do Canal de Santa Cruz.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar pela primeira vez as concentrações, origem e distribuição dos HPAs em amostras de água e sedimento do estuário do Canal de Santa Cruz (Pernambuco, Brasil).

2.2. Objetivos específicos

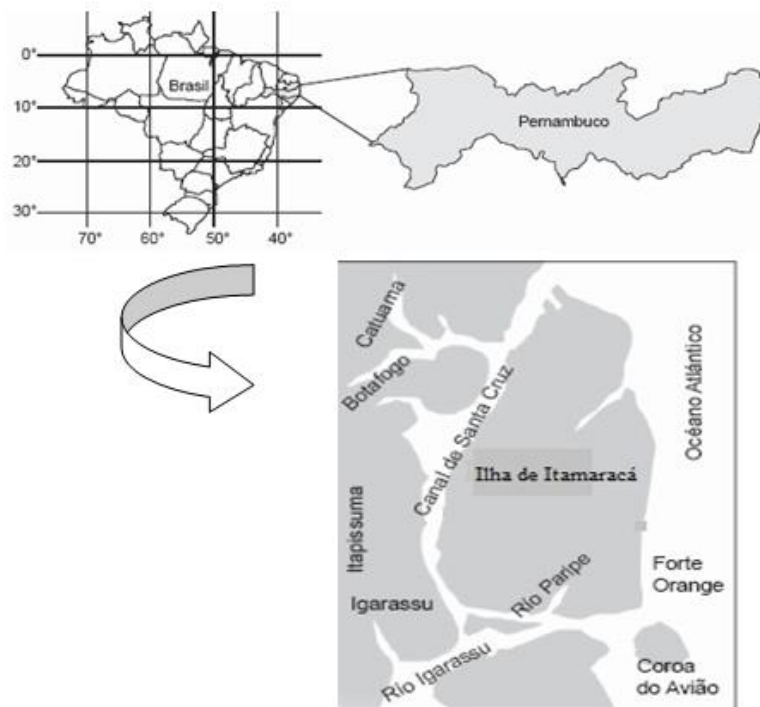
- Determinar as concentrações totais de hidrocarbonetos aromáticos do petróleo dissolvidos e/ou dispersos (HAPDDs) nas águas do Estuário do Canal de Santa Cruz;
- Analisar as concentrações e distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em amostras de sedimento;
- Determinar a caracterização sedimentológica nesse Estuário, para melhor explicar os resultados das concentrações de HPAs no sedimento;
- Identificar as principais fontes de HPAs para o estuário;
- Avaliar o grau de contaminação da região estuarina do Canal de Santa Cruz por hidrocarbonetos.

3. Metodologia

3.1. Área de Estudo

A Ilha de Itamaracá está localizada no litoral norte do estado de Pernambuco, aproximadamente a 50 km da capital Recife (Figura 1). O Canal de Santa Cruz é um braço de mar que contorna a Ilha de Itamaracá, separando-a do continente, com uma área aproximada de 36,3 km² e largura que varia de 0,6 a 1,5 km (CONDEPE e CPRH,1982). O clima dessa área, segundo a classificação de Köppen, é do tipo As', com duas estações bem definidas: uma seca (de setembro a fevereiro) e uma chuvosa (de março a agosto) (SILVA, 2004). A temperatura máxima do ar pode chegar a 34°C, e a mínima a 20°C (MONTES, 1996).

Figura 1. Estuário do Canal de Santa Cruz e os principais rios que contribuem para a formação do Canal. Fonte: Branco *et al.* (2003) com modificações.



No leito desse estuário deságuam uma série de rios e riachos, cujos principais são: Itapessoca, Carrapicho, Itapirema, Arataca, Riacho Jardim, Palmeira, Botafogo, Cumbe, Catuá, Itapicuru, Tabatinga, Congo, Bonança, Utinga e Igarassu (SILVA, 2004). Todos esses rios originam-se do continente, sendo os cursos d' água provenientes da Ilha de Itamaracá muito reduzidos (SILVA, 2001).

De acordo com Macêdo *et al.* (2000), o Canal perfaz uma bacia hidrográfica de aproximadamente 730 km² de área, onde acontece a penetração de água do Oceano Atlântico duas vezes ao dia, ao norte pela Barra de Catuama e, ao sul, pela Barra Sul. Nestes locais a profundidade pode variar de 10 a 17 m. As correntes de marés que penetram por essas barras se encontram próximos da foz do rio Congo, onde a profundidade é mínima, chegando no máximo a 2m, de modo que as embarcações maiores não podem navegar (SILVA, 2001).

No Canal de Santa Cruz a presença de sedimentos arenosos e lamosos, favorecem o desenvolvimento de manguezais, das espécies: *Rhizophora* (mangue vermelho ou verdadeiro), *Conocarpus* (mangue botão), *Laguncularia* (mangue

manso ou siriúba) e *Avicenia* (mangue canoé) (SILVA, 2004). Devido ao canal ser uma área com alta produtividade primária, está amplamente propício a aquicultura, representada por viveiros de produção de peixes e crustáceos, especialmente na Ilha de Itamaracá.

A atividade pesqueira é uma das atividades econômicas mais dominantes da região, sendo uma das principais fontes de renda da população local (MONTES, 1996). O município de Itapissuma, por exemplo, é considerado o principal núcleo pesqueiro do Canal, contribuindo com mais de 22% da produção pesqueira do estado de Pernambuco (CEPENE/IBAMA, 2006). Essa produção, além de atender ao consumo das próprias famílias dos pescadores e das comunidades locais, também destina-se à comercialização e consumo nas praias, feiras livres, restaurantes, bares, hotéis, etc., tanto da Região Metropolitana do Recife como de outras localidades, inclusive fora de Pernambuco. Diante disto, pode-se constatar a sua inestimável importância na alimentação de vastos segmentos populacionais, principalmente os de baixa renda, e também na culinária regional, que é um importante atrativo para o turismo (LIMA e QUINAMO, 2000). Além disso, a atividade pesqueira é uma das grandes geradoras de emprego e é considerada como de grande potencial para o desenvolvimento local do Estado (LIMA e QUINAMO, 2000).

Contudo, devido ao aumento da população, do lançamento de esgotos e da pesca predatória, a produtividade vem sofrendo um contínuo decréscimo, levando os pescadores a exercer outras atividades, como por exemplo: construção civil e turismo no Canal. Os mais jovens costumam trabalhar nas indústrias locais, no setor de serviços ou emigram para o Recife e outras capitais (SILVA, 2004).

Desta forma, o Canal de Santa Cruz é um ambiente extremamente importante, principalmente para as comunidades ribeirinhas, e é considerado como fonte de vida, alimento e trabalho. Porém, o despejo de esgotos domésticos e industriais vem mudando essa realidade, sendo este apontado como uma das principais causas da poluição na região, causando tanto a degradação do meio ambiente como prejudicando a pesca nos municípios ali presentes (LIMA e QUINAMO, 2000).

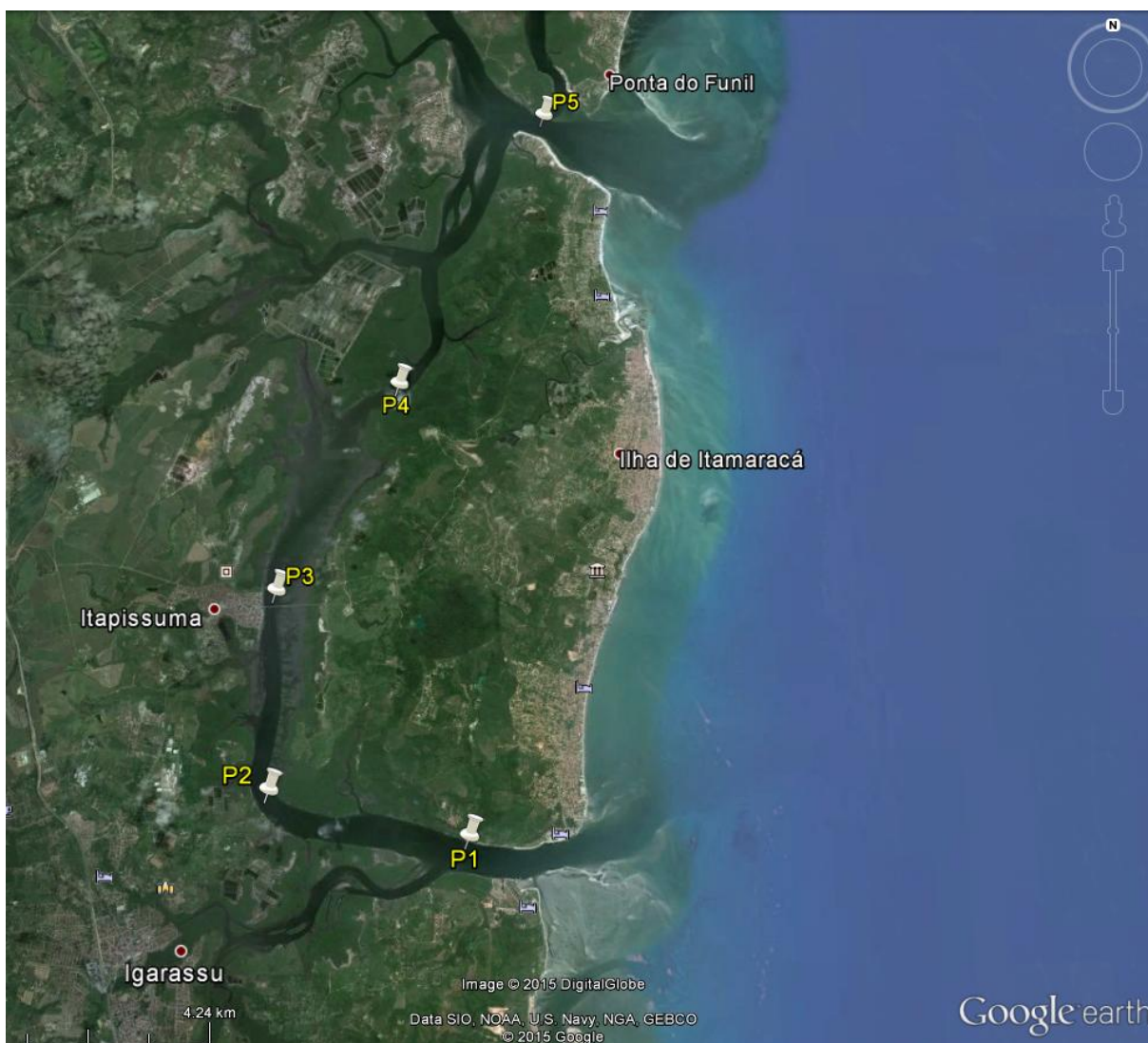
3.2. Coleta de amostras

3.2.1. Amostras de água

As amostras de água foram coletadas em cinco pontos, do sul para o norte do estuário do Canal de Santa Cruz- PE, em 12 de Julho de 2013 (Figura 2). As coletas foram realizadas às 08h07min, 08h25min, 08h40min, 09h00min e 09h24min, respectivamente, durante a vazante, uma vez que a previsão para a preamar, neste dia, era para às 06h09min e a baixa-mar para às 12h24min (DHN, 2013). Segundo este site, na ocasião a maré era de sizígia, com amplitude de 0,4 a 2,2 m. Neste mês foi observado um alto índice pluviométrico de 44,6 mm. Os pontos foram escolhidos próximos às fontes potenciais de hidrocarbonetos de petróleo, ou seja, nas áreas urbanas onde ocorre o maior tráfego de embarcações e nas proximidades das fazendas de camarão, contrastando com locais que apresentam menores contaminações, como a entrada norte e sul do canal, onde há a mistura de águas estuarinas com a água do mar.

As coletas foram realizadas a 1 m de profundidade, usando garrafas âmbar de 4L (previamente limpas com solvente orgânico), presas a um suporte de aço inox. As amostras foram coletadas imediatamente antes do barco parar totalmente, para prevenir a contaminação das mesmas pelo óleo proveniente da própria embarcação. Em campo ainda foi feito o branco em tréplica, que consistiu em, no decorrer da coleta, adicionar 20 mL de n-hexano em frascos de armazenamento vazio, para assim quantificar possíveis contaminações durante a coleta.

Figura 2. Pontos de coleta de água dentro do Canal de Santa Cruz (Pernambuco, Brasil), em 12 de Julho de 2013. Fonte: Google earth.

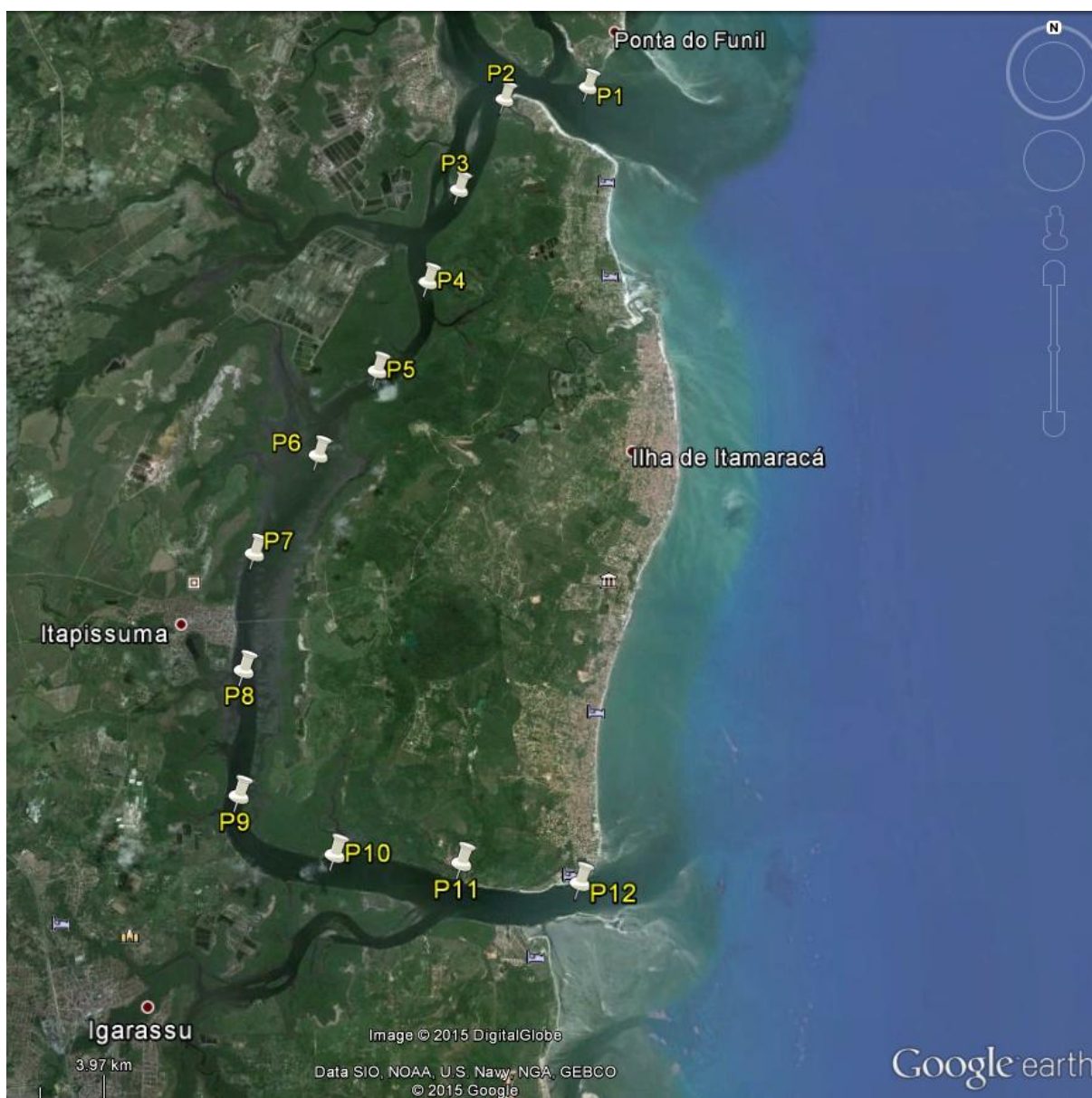


3.2.2. Amostras de Sedimento

As amostras de sedimento foram coletadas em 12 pontos, do norte para o sul do estuário do Canal de Santa Cruz, em 12 de Julho de 2013 (Figura 3). As coletas foram realizadas com um amostrador de fundo do tipo van-Veen de aço inoxidável. Apenas a camada superficial (2-3 centímetros) foi retirada, com uma colher de aço inox, e o material acondicionado em formas de alumínio previamente calcinadas em mufla, a 450°C, por 4 horas. Estas embalagens foram identificadas e dispostas em uma caixa isotérmica com gelo, até a chegada ao laboratório. Posteriormente, foram

armazenadas em freezer (-22 °C) até o momento das análises de granulometria, de determinação da matéria orgânica e de hidrocarbonetos aromáticos.

Figura 3. Pontos de coleta de sedimento dentro do Canal de Santa Cruz (Pernambuco, Brasil), em 12 de Julho de 2013. Fonte: Google earth.



3.3. Análises químicas

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

Logo após a coleta, para a extração de hidrocarbonetos aromáticos de petróleo dissolvidos e/ ou dispersos (HAPDDs) foram adicionados 20 mL de n-hexano em cada amostra, seguidas de uma vigorosa agitação por 2 minutos. Aos extratos foram adicionados quantidades suficientes de sulfato de sódio para remoção de traços de água e os mesmos foram concentrados a 10 mL, utilizando-se um rotaevaporador, e armazenados em freezer a -22°C até o momento da análise. A capacidade de fluorescência das amostras foi medida em um espectrofluorímetro, usando um comprimento de onda de 310 nm para excitação e 360nm para a medida de emissão (LEMOS *et al.*, 2014). A concentração de HAPDDs foi determinada através de duas curvas analíticas, sendo a primeira uma série de diluição (0 a 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$) de criseno (99% de pureza, Sigma-Aldrich), e, a segunda, preparada com óleo Carmópolis intemperizado (0 a 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$). O criseno é utilizado, como padrão em estudos de HAPDDs, e permite a comparação dos resultados entre estudos realizados no mundo todo (IOC, 1984). Entretanto, o uso do padrão de Criseno tem suas desvantagens, pois não propicia um resultado muito realista, uma vez que o petróleo é formado por uma mistura de vários compostos no ambiente. Por esta razão, o óleo Carmópolis intemperizado, também foi utilizado. Este óleo se trata de uma das maiores reservas da costa do nordeste brasileiro, e tem sido utilizado como um padrão em estudos de águas costeiras e abertas brasileiras (ZANARDI *et al*, 1999a; ZANARDI *et al*, 1999b.; BÍCEGO *et al*, 2002.; BÍCEGO *et al*, 2003.; BÍCEGO *et al*, 2009.;FAVROD, 2012.; LEMOS *et al.*, 2014).

A média dos valores de fluorescência dos brancos de campo foi subtraída de cada amostra. O limite de detecção do método (LD) foi determinado como sendo três vezes o desvio padrão das concentrações do branco, resultando em 0,001 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,003 $\mu\text{g L}^{-1}$ equivalentes em Criseno e equivalentes de óleo Carmópolis, respectivamente.

3.3.2. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no sedimento

As amostras de sedimento foram secas através do processo de liofilização e homogeneizadas em almofariz e pistilo de porcelana. Em seguida uma alíquota de 15g foi retirada de cada amostra, e posteriormente submetida à extração em sistema Soxhlet, usando 70 mL de uma mistura de n-hexano e diclorometano (1:1/ v:v), por cerca de 8h, de acordo com UNEP (1991). Antes da extração foram adicionados os padrões *surrogate* 1,4-diclorobenzeno-d4, naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, perileno-d12 e criseno-d12, em todas as amostras, inclusive nos brancos e materiais de referência certificados. Estes padrões são utilizados para quantificação das perdas ou possíveis contaminações durante o processo de análise.

Os extratos orgânicos foram concentrados a 1 mL em um evaporador rotativo e, posteriormente, purificados e fracionados por cromatografia em coluna de alumina e sílica gel (5% desativada), sendo a fração de HPAs eluídas com 15 mL de diclorometano/*n*-hexano (3:7/ v:v). Logo após esse procedimento, a fração eluída foi concentrada novamente no rotaevaporador, e, em seguida, foi adicionado 100 µL do padrão interno cromatográfico contendo os seguintes compostos: fluoreno-d10, benzo(a)antraceno-d12 e o benzo(a)pireno-d12. O extrato foi avolumado para 1mL e, 1µL do mesmo, injetado em um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de espectrometria de massas (GC/MS).

A coluna cromatográfica utilizada foi de 25m – SE-54 da Agilent J & W GC Columns . A rampa de aquecimento seguiu a seguinte programação: temperatura inicial de 40°C, com taxa de aumento de 20 °C min⁻¹ até 60 °C, e taxa de 5 °C min⁻¹ até 290 °C, onde permaneceu por 5 minutos e, finalmente, uma taxa de aumento de 10 °C min⁻¹ até 300 °C, onde permaneceu constante durante 10 minutos. O gás de arraste utilizado foi o hélio.

Os 16 HPAs prioritários, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), foram identificados e quantificados. A identificação dos HPAs foi baseada no espectro de massas individuais e nos tempos de retenção de cada analito em padrões certificados. A quantificação foi feita por razões entre os padrões *surrogate* e os compostos de interesse, baseada nas curvas analíticas com pelo menos cinco concentrações diferentes de cada analito.

O controle de qualidade foi baseado na análise dos brancos processuais, amostras em duplicatas de sedimento, matrizes fortificadas e nas análises bem sucedidas do material de referência (IAEA-417, da Agência de Energia Atômica Internacional). A recuperação dos padrões *surrogate* variou entre 40% e 105%. O limite de quantificação (LQ) foi considerado como sendo o primeiro ponto da curva analítica, ou seja, $0,06 \text{ ng g}^{-1}$. A recuperação do material de referência variou entre 51% e 108%. Mais detalhes sobre os procedimentos analíticos são descritos pela UNEP (1992) e Martins *et al.* (2004).

3.4. Granulometria

A determinação da granulometria dos sedimentos foi realizada com base na metodologia adotada por Suguiu (1973), na qual os sedimentos maiores que $62 \mu\text{m}$ foram separados em diferentes frações com auxílio de um agitador de peneiras, e os sedimentos finos ($< 62 \mu\text{m}$) foram separados através do método da pipetagem. Os sedimentos foram classificados em diferentes categorias, baseado na porcentagem de areia, silte e argila (SHEPARD, 1954). A porcentagem de matéria orgânica (MO) foi determinada por gravimetria, através da diferença de peso seco antes e depois da oxidação de uma alíquota de 30 g de sedimento com peróxido de hidrogênio a 10% (SCHUMACHER, 2002).

3.5. Análise dos dados

Para o cálculo de médias e desvios-padrão das análises de água, foi utilizado o programa Excel. A curva analítica, bem como todos os gráficos que contém os dados deste estudo, foram obtidos através dos programas Origin versão 6.0 e Sigmaplot 11.0. Para os testes estatísticos foram utilizados testes T-Student e Análise de Variância (Tukey, $\alpha=0,05$). Os dados foram analisados quanto à normalidade através do teste Kolmogorov-Smirnov.

Análises de correlação de Pearson foram realizadas entre o tamanho dos grãos, Matéria orgânica, e HPAs em sedimentos para cada ponto estudado. As análises foram realizadas através do software BioEstat 5.0.

4. Resultados e Discussão

4.1. Hidrocarbonetos aromáticos dissolvidos e/ou dispersos na água

Uma curva analítica foi preparada usando o padrão criseno em uma faixa de concentração de 0 a 2,50 $\mu\text{g L}^{-1}$ e a outra preparada com o óleo Carmópolis intemperizado em uma faixa de concentração de 0 a 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$. As curvas analíticas geraram uma equação de reta $y = ax + b$, sendo para o Criseno $a = 46,032$, $b = 0,8733$, $r^2 = 0,9984$ (Figura 4) e para o óleo Carmópolis $a = 18,673$, $b = 0,4564$, $r^2 = 0,9994$ (Figura 5). O x representa a concentração e o y representa a fluorescência relativa do composto analisado.

Figura 4: Curva analítica preparada com padrão Criseno

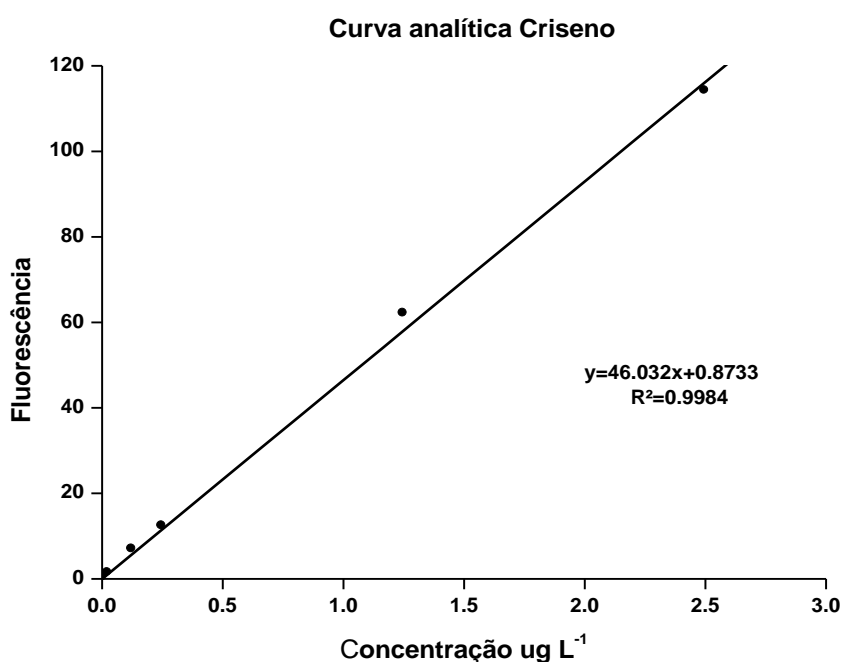
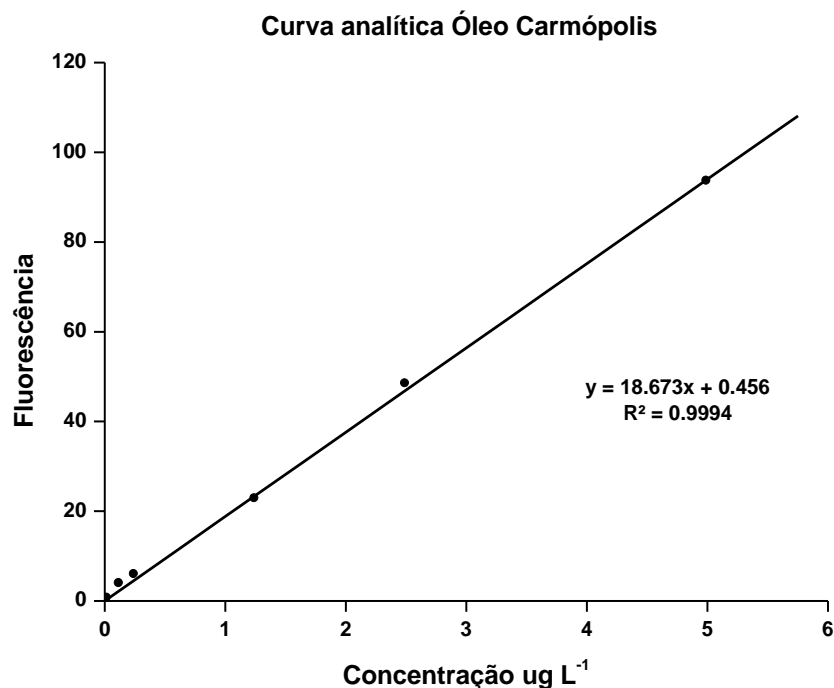


Figura 5: Curva analítica preparada com o padrão óleo Carmópolis



As concentrações de hidrocarbonetos aromáticos de petróleo dissolvidos e/ou dispersos nas águas (HAPDDs) da região estuarina do Canal de Santa Cruz foram determinadas segundo as curvas analíticas apresentadas acima e estão expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$ eq. de Criseno e eq. de óleo Carmópolis. As concentrações de cada réplica, em cada ponto, assim como as concentrações médias e os respectivos desvios-padrão foram calculados e estão expressos na Tabela 3 e 4.

Tabela 3: Concentrações de HAPDDs ($\mu\text{g L}^{-1}$) em eq. de Óleo Carmópolis bem como as médias \pm desvio padrão (DP) das amostras coletadas em 12 / Julho / 2013 no Canal de Santa Cruz.

| Pontos | Réplicas | | | Média | DP |
|--------|----------|------|------|-------|------------|
| P1 | 0,25 | 0,23 | 0,27 | 0,25 | $\pm 0,02$ |
| P2 | 0,19 | 0,29 | 0,26 | 0,25 | $\pm 0,05$ |
| P3 | 0,20 | 0,22 | 0,26 | 0,23 | $\pm 0,03$ |
| P4 | 0,19 | 0,37 | - | 0,28 | $\pm 0,13$ |
| P5 | 0,21 | 0,32 | 0,59 | 0,37 | $\pm 0,20$ |

- = amostra perdida no momento da análise

Tabela 4: Concentrações de HAPDDs ($\mu\text{g L}^{-1}$) em eq. de Criseno bem como as médias \pm desvio padrão (DP) das amostras coletadas em 12 / Julho / 2013 no Canal de Santa Cruz.

| Pontos | Réplicas | | | Média | DP |
|--------|----------|------|------|-------|------------|
| P1 | 0,09 | 0,08 | 0,10 | 0,09 | $\pm 0,01$ |
| P2 | 0,07 | 0,11 | 0,10 | 0,09 | $\pm 0,02$ |
| P3 | 0,07 | 0,08 | 0,10 | 0,08 | $\pm 0,01$ |
| P4 | 0,07 | 0,14 | - | 0,11 | $\pm 0,05$ |
| P5 | 0,07 | 0,12 | 0,23 | 0,14 | $\pm 0,08$ |

- = amostra perdida no momento da análise

As concentrações de HAPDDs ao longo do Canal de Santa Cruz, variaram de $0,23 \pm 0,03$ a $0,37 \pm 0,20$ eq. óleo Carmópolis e de $0,08 \pm 0,01$ a $0,14 \pm 0,08$ eq. Criseno. Os valores absolutos em equivalentes de Criseno foram aproximadamente 37% dos valores absolutos em equivalentes de óleo Carmópolis e, por causa do mesmo padrão de variação, todo o tratamento estatístico e discussão serão apresentados utilizando os resultados expressos como equivalentes de Carmópolis. Esta escolha pelo Óleo Carmópolis se deve, pois o mesmo, assim como as amostras ambientais, é formado por uma mistura de compostos, fazendo com que os resultados sejam mais realistas.

Em agosto de 2011, o nosso grupo de pesquisa (OrganoMAR) realizou um estudo preliminar na mesma área, em 4 dos 5 pontos estudados (P1, P2, P3 e P4), mas os dados não foram publicados. Na ocasião, as concentrações foram $0,33 \mu\text{g L}^{-1}$ (P1), $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ (P2), $0,29 \mu\text{g L}^{-1}$ (P3) e $0,40 \mu\text{g L}^{-1}$ (P4) eq. óleo Carmópolis. Na campanha de 2011, a maior concentração foi encontrada nas proximidades das fazendas de camarão, refletindo o resultado de suas atividades e o lançamento de seus resíduos sem nenhum tratamento neste estuário. Entretanto, neste ano, não foi realizada a coleta no ponto 5, localizado na desembocadura Norte do Canal. No estudo realizado em 2013, a maior concentração foi neste ponto 5, próximo a Praia Pontal da Ilha, uma área de veraneio onde há ocorrência de atividades náuticas, o que poderia estar contribuindo para tal resultado. A segunda maior concentração foi registrada no ponto 4, corroborando com a hipótese da contribuição das atividades das fazendas de camarões para a introdução de HAPDDs neste ecossistema.

Numa comparação com o presente estudo, também foi possível observar que o ponto 2, localizado próximo ao município de Igarassu, apresentou uma concentração cerca de 10 vezes maior ($0,25 \mu\text{g L}^{-1}$) daquela encontrada em 2011 ($0,02 \mu\text{g L}^{-1}$).

Isto possivelmente está relacionado ao crescimento populacional nessa área nos últimos 3 anos (IBGE, 2010; IBGE, 2014), promovendo o aumento dos resíduos que, certamente, são lançados para dentro do Canal através de alguns rios, como o Igarassu e o Botafogo, que percorrem todo o município (CPRH, 2003). Para os demais pontos, foram registradas concentrações semelhantes ao estudo anterior. Análises estatísticas entre os dois estudos, revelaram não haver diferença significativa entre os pontos (ANOVA, $F= 0,7834$; $p=0,5649$) e entre os períodos estudados (T-Student, $t=0,0936$; $p=0,9313$).

A linha de base proposta para as águas do Atlântico Sul é $0,31 \mu\text{g L}^{-1}$ equiv. óleo Carmópolis, ou seja, concentrações acima deste valor indicam que a área está potencialmente contaminada por HPAs (BÍCEGO *et al.*, 2002). Neste estudo, 79% das amostras apresentaram concentrações de HAPDDs inferiores a $0,31 \mu\text{g L}^{-1}$, evidenciando um baixo nível de contaminação da área. Apenas 3 amostras coletadas em 2013 (21%) apresentaram concentrações superiores a este valor, caracterizando a região como de baixa contaminação.

A variação sazonal nos rios e estuários é influenciada pelo aumento do fluxo de água doce durante o período chuvoso que favorece a diluição dos contaminantes (MONTUORI e TRIASSI, 2012). Os altos índices pluviométricos registrados durante a coleta no Canal de Santa Cruz podem ter causado um efeito de diluição dos contaminantes. Isto também foi observado no Estuário de Suape, onde as maiores concentrações médias foram estatisticamente diferentes e superiores na estação seca ($0,26 \mu\text{g L}^{-1}$ eq. óleo Carmópolis) do que na estação chuvosa ($0,19 \mu\text{g L}^{-1}$ eq. óleo Carmópolis) (LEMOS *et al.*, 2014).

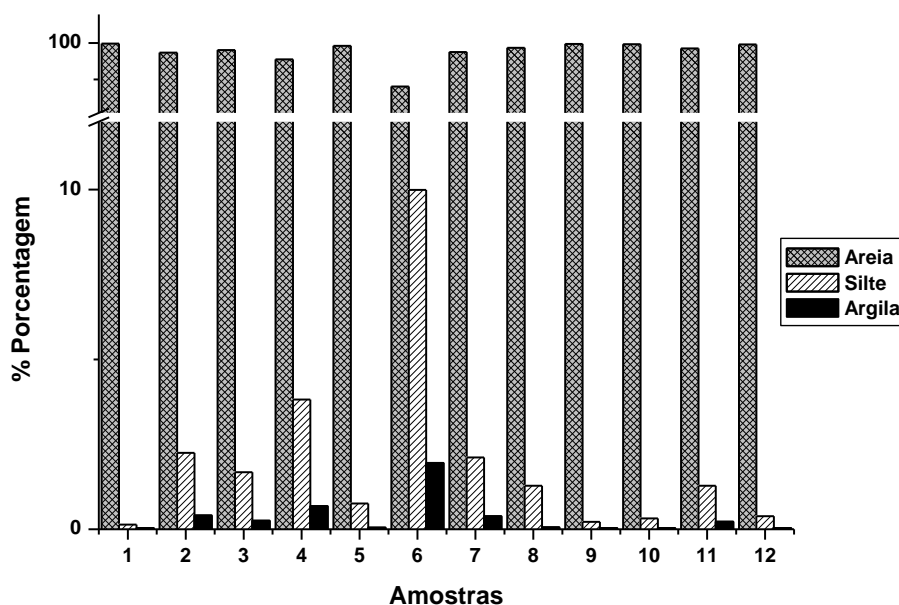
Além disto, a hidrodinâmica do Canal de Santa Cruz é bastante influenciada pela ação das marés, o que pode beneficiar a diluição/dispersão desses compostos, tal como observado na Bacia do Pina (PE), principalmente na área portuária, próxima do oceano (FAVROD, 2012; CABRAL, 2014).

4.2.Sedimento

4.2.1. Caracterização sedimentológica

Nas amostras coletadas houve uma predominância da fração de areia (>62 μm) sobre a fração mais fina (Figura 6). De acordo com a classificação adotada por Shepard (1954) as amostras #1 e #12 foram caracterizadas como areia grossa, e a #10 como areia média. As #3, #4, #7, #9 e #11 foram caracterizadas como areia fina e as #2, #5, #6 e #8 como areia muito fina, tendo estas uma maior propensão para a adsorção de contaminantes em relação às demais.

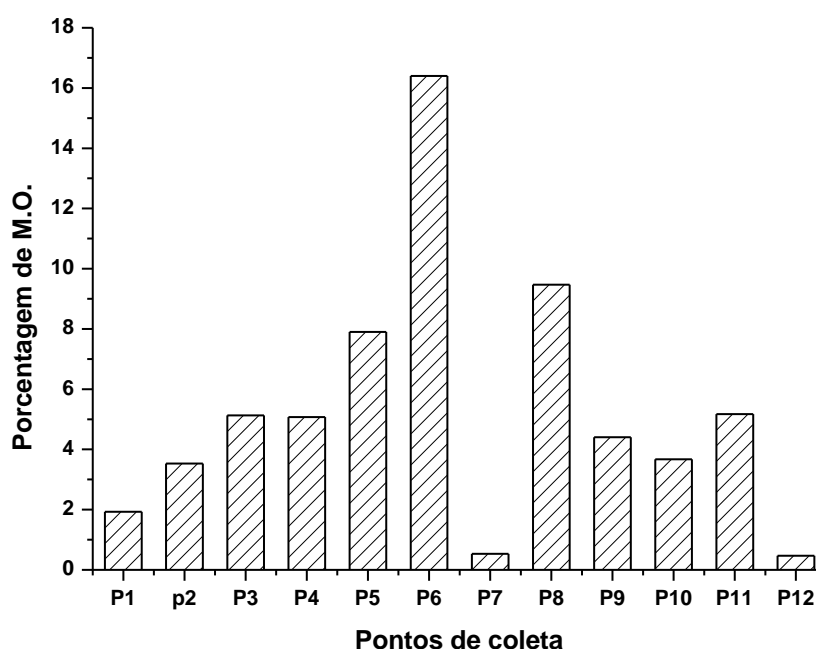
Figura 6: Distribuição das frações de areia, silte e argila em cada ponto amostrado no Canal de Santa Cruz (Pernambuco, Brasil), Julho de 2013.



A porcentagem de matéria orgânica (M.O.) nos sedimentos variou de 0,47% (#12) a 16,40% (#6), sendo os maiores teores registrados nos pontos 5, 6, e 8, situados na parte mais central do Canal. Estes locais apresentam uma menor hidrodinâmica, favorecendo a deposição de partículas finas e conseqüentemente maior retenção de M.O, com exceção do ponto 7, que apesar de sua caracterização

sedimentológica (areia fina) apresentou uma das menores porcentagens de matéria orgânica (Figura 7). Foram observadas correlações significativas entre as porcentagens de M.O. e as porcentagens de silte ($r=0,7566$; $p=0,0044$), entre a M.O. e a argila ($r=0,7154$; $p=0,0089$), como também entre a M.O. e toda a fração fina (silte+argila) ($r=0,7502$; $p=0,0049$).

Figura 7: Porcentagens de matéria orgânica (M.O) nas amostras de sedimento do Canal de Santa Cruz (Pernambuco, Brasil), Julho de 2013.



4.2.2. Hidrocarbonetos aromáticos no sedimento

A concentração total de HPAs foi considerada como sendo a soma dos 16 HPAs prioritários de acordo com a USEPA (2005) e variou de $4,57 \text{ ng g}^{-1}$ a $1.348,44 \text{ ng g}^{-1}$ (Tabela 5). A maior concentração foi observada na estação 8, localizada próxima ao Estaleiro Navesul, em Itapissuma, região central do Canal. Este estaleiro guarda e realiza reparos em embarcações, além da fabricação de tanques, reservatórios e recipientes metálicos, contribuindo provavelmente para a contaminação por óleo neste local. Além disto, esta região é urbanizada e, devido à sua localização na parte mais central do Canal, tem uma baixa hidrodinâmica

comparada com as estações localizadas nas entradas norte/sul deste estuário, favorecendo a deposição dos HPAs.

A menor concentração foi encontrada na estação 1 (4,57 ng g⁻¹), situada na entrada norte do Canal. Isto provavelmente está associado a sua localização, sendo uma área de veraneio, porém mais afastada dos centros urbanos, e diretamente influenciada pela forte hidrodinâmica, que contribui para o transporte/dispersão dos contaminantes. Neste ponto, os sedimentos apresentaram resultados contraditórios aos da água. Isto pode ser explicado pelo fato de que esta é uma das entradas da maré, cuja intensidade e frequência podem ser responsabilizadas por levar os contaminantes ali introduzidos para áreas mais centrais do Canal, supostamente tidos como zonas de deposição.

Neste estudo, não foi observado uma correlação positiva entre as diversas frações granulométricas (areia, silte, argila e silte+argila) e a $\Sigma 16$ HPAs ($p > 0,05$), possivelmente pelo fato das amostras apresentarem teores muito baixos de sedimentos finos. Contrapondo a idéia de que os sedimentos que possuem uma maior fração de finos (silte + argila) são os mais ricos em HPAs, por apresentarem maior capacidade de retenção de matéria orgânica e, conseqüentemente, dos contaminantes (KOWALSKA *et al.*, 1994). No entanto, foi observada correlação significativa entre as concentrações de $\Sigma 16$ HPAs e matéria orgânica ($r = 0,5985$; $p = 0,0397$), corroborando com a ideia de que, quanto maior o teor de M.O., maior será a concentração de contaminantes encontrada (KOWALSKA *et al.*, 1994).

Baumard *et al.* (1998) propôs uma classificação com quatro níveis diferentes de contaminação por HPAs: (1) baixa, 0-100 ng g⁻¹; (2) moderada, 100-1000 ng g⁻¹; (3) alta, 1000-5000 ng g⁻¹; e (4) muito elevada, > 5000 ng g⁻¹. De acordo com essa classificação as estações #1, # 3, # 9, # 10 e # 12 apresentaram uma baixa contaminação, enquanto que as # 2, # 4, # 5, # 6, # 7 e # 11 foram caracterizadas como moderadamente contaminadas. Apenas a # 8 (próximo ao Parque Industrial Navesul) foi classificada como altamente contaminada.

Tabela 5: Concentrações de HPAs (p.s. ng g⁻¹) e razões diagnósticas para os sedimentos coletados no Canal de Santa Cruz.

| HPAs | LQ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | TEL | PEL |
|-------------------------|------|------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|---------|-------|-------|--------|-------|------|------|
| naftaleno | 0,06 | 0,53 | 1,82 | 4,02 | 4,47 | 7,72 | 8,72 | 2,06 | 11,31 | 1,09 | 1,39 | 2,93 | 1,15 | 34,6 | 391 |
| acenaftileno | 0,06 | 0,07 | 1,52 | 1,67 | 2,01 | 1,69 | 6,26 | 0,44 | 12,98 | 1,15 | 1,80 | 2,59 | 2,53 | 5,87 | 128 |
| acenafteno | 0,06 | ND | 0,09 | <LQ | 0,31 | ND | 0,38 | 0,10 | 0,99 | <LQ | ND | 1,29 | ND | 6,71 | 88,9 |
| fluoreno | 0,06 | ND | 0,61 | 0,54 | 1,25 | 1,71 | 1,90 | 0,34 | 3,03 | 0,22 | 0,14 | 1,33 | 0,53 | 21,2 | 144 |
| fenantreno | 0,06 | 0,33 | 5,41 | 3,06 | 10,45 | 9,90 | 12,37 | 3,08 | 33,80 | 4,44 | 5,25 | 19,28 | 9,11 | 86,7 | 544 |
| antraceno | 0,06 | 0,06 | 1,66 | 0,51 | 2,55 | 1,93 | 2,88 | 0,89 | 11,25 | ND | 6,61 | 5,33 | ND | 46,9 | 245 |
| fluoranteno | 0,06 | 0,30 | 25,50 | 5,82 | 33,65 | 28,21 | 52,84 | 15,04 | 169,68 | 1,57 | 1,73 | 84,54 | 0,94 | 113 | 1494 |
| pireno | 0,06 | 0,33 | 21,81 | 5,85 | 27,96 | 25,87 | 63,75 | 14,78 | 159,30 | 2,99 | 3,49 | 96,98 | 5,69 | 153 | 1398 |
| benzo(a)antraceno | 0,06 | 0,22 | 14,30 | 6,06 | 20,45 | 21,82 | 59,32 | 8,57 | 145,25 | 0,35 | 0,34 | 48,57 | 0,16 | 74,8 | 693 |
| criseno | 0,06 | 0,15 | 10,61 | 2,93 | 11,44 | 10,09 | 38,84 | 6,25 | 92,46 | 0,40 | 0,47 | 33,53 | 0,27 | 108 | 846 |
| benzo[b]fluoranteno | 0,06 | 0,43 | 13,25 | 4,81 | 12,69 | 15,11 | 79,76 | 9,22 | 145,93 | 0,70 | 0,68 | 27,34 | 0,25 | NE | NE |
| benzo[k]fluoranteno | 0,06 | 0,38 | 12,20 | 2,70 | 11,90 | 9,80 | 50,22 | 9,41 | 109,52 | 0,41 | 0,45 | 41,55 | 0,16 | NE | NE |
| benzo[a]pireno | 0,06 | 0,52 | 19,66 | 4,25 | 17,17 | 16,51 | 82,58 | 13,95 | 190,79 | 0,60 | 0,62 | 76,49 | 0,24 | 88,8 | 763 |
| indeno[1,2,3-c,d]pireno | 0,06 | 0,23 | 3,38 | 3,44 | 12,56 | 11,33 | 63,06 | 13,57 | 156,85 | 0,41 | 0,50 | 59,39 | ND | NE | NE |
| dibenzo[a,h]antraceno | 0,06 | 0,15 | 2,83 | 0,30 | 1,23 | 0,85 | 7,67 | 2,70 | 17,59 | ND | ND | 5,22 | ND | 6,22 | 135 |
| benzo[g,h,i]perileno | 0,06 | 0,87 | 10,73 | 2,80 | 9,95 | 7,65 | 39,71 | 7,49 | 87,70 | 0,41 | 0,42 | 29,37 | ND | | |
| Σ16HPAs | | 4,57 | 145,38 | 48,76 | 180,04 | 170,17 | 570,27 | 107,88 | 1348,44 | 14,74 | 23,90 | 535,73 | 21,04 | | |
| Fen/Ant | | 5,49 | 3,26 | 6,08 | 4,10 | 5,14 | 4,30 | 3,45 | 3,00 | NC | 0,79 | 3,62 | NC | | |
| FI/Pir | | 0,89 | 1,17 | 0,99 | 1,20 | 1,09 | 0,83 | 1,02 | 1,07 | 0,52 | 0,50 | 0,87 | 0,16 | | |
| Ant/(Ant+Fen) | | 0,15 | 0,23 | 0,14 | 0,20 | 0,16 | 0,19 | 0,22 | 0,25 | NC | 0,56 | 0,22 | NC | | |
| FI/(FI+Pir) | | 0,47 | 0,54 | 0,50 | 0,55 | 0,52 | 0,45 | 0,50 | 0,52 | 0,34 | 0,33 | 0,47 | 0,14 | | |
| ΣHPAs BPM | | 1,28 | 36,61 | 15,61 | 54,69 | 51,15 | 85,35 | 21,95 | 243,04 | 8,47 | 16,93 | 117,30 | 14,26 | | |
| ΣHPAs APM | | 3,28 | 108,78 | 33,14 | 125,36 | 119,02 | 484,92 | 85,93 | 1105,40 | 6,27 | 6,97 | 418,43 | 6,78 | | |
| APM/BPM | | 2,55 | 2,97 | 2,12 | 2,29 | 2,33 | 5,68 | 3,91 | 4,55 | 0,74 | 0,41 | 3,57 | 0,48 | | |

Fen (Fenantreno); Ant (Antraceno); FI (Fluoranteno); Pir (Pireno); BPM (Baixo peso molecular); APM (Alto peso molecular); LQ (Limite de quantificação); NC (Não calculado); ND (Não detectado); NE (Não estabelecido); TEL (Threshold Effect Level); PEL (Probable Effect Level).

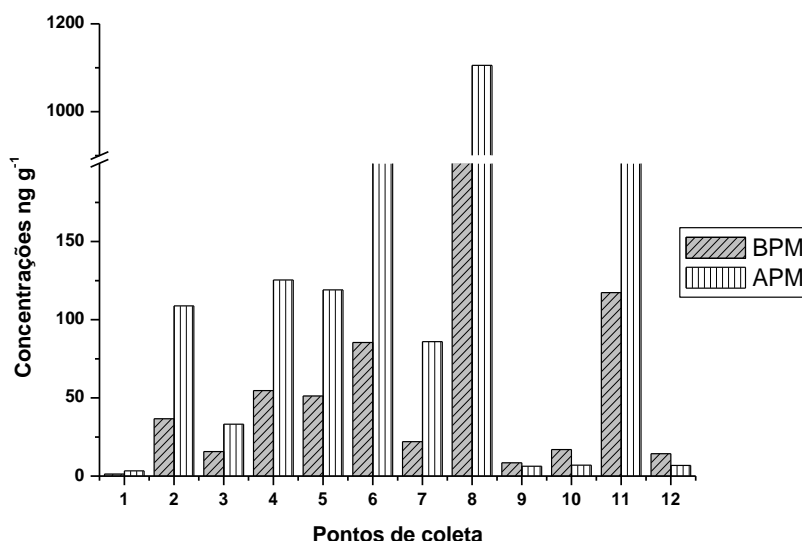
Comparando a concentração máxima do $\Sigma 16\text{HPAs}$ do estuário do Canal de Santa Cruz, com as concentrações máximas encontradas em outros estuários do estado de Pernambuco, pode-se observar que as concentrações identificadas no estuário em estudo foram superiores as registradas no estuário de Suape (888,42 ng g⁻¹; Lemos, 2013), onde há uma intensa atividade portuária, e ao Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC) (497,6 ng g⁻¹, MACIEL *et al.*, 2014), formado pela confluência dos rios, que recebem elevada carga de efluentes domésticos e industriais, na maior parte sem tratamento (SANTOS *et al.* 2009), semelhante ao que acontece no estuário do Canal de Santa Cruz. Para outros estuários do Brasil, observou-se que as concentrações obtidas no Canal foram superiores às registradas no estuário da Baía de Laranjeiras, Paraná (89,2 ng g⁻¹; MARTINS *et al.*, 2012) e a Baía de Paranaguá, Paraná (406,76 ng g⁻¹; FROEHNER *et al.*, 2010). Porém, as concentrações foram relativamente baixas quando comparadas a locais caracterizados como cronicamente contaminados, como o Estuário de Santos, São Paulo (68.130 ng g⁻¹; BÍCEGO *et al.*, 2006) e a Baía de Guanabara, Rio de Janeiro (78.520 ng g⁻¹; WAGENER *et al.*, 2012).

Na maioria dos sedimentos, os HPAs mais abundantes foram o fluoranteno, pireno, benzo [a] pireno e o benzo [a] antraceno (Tabela 5) que, somados, perfazem 25% (P10) a 56% (P2) da $\Sigma 16\text{HPAs}$. Muitos destes compostos são produzidos no processamento de carvão e óleo cru, combustão de gás natural e de lixo, aquecimento residencial (queima de carvão e lenha em fogões e lareiras) e exaustão veicular (USEPA, 1993). Os menos abundantes foram o acenafteno e fluoreno, representando menos de 1% da composição total dos HPAs.

Segundo Boehm (2005), os processos pirolíticos geram HPAs de alto peso molecular (APM), com quatro ou mais anéis aromáticos, enquanto que as fontes petrogênicas produzem compostos com baixo peso molecular (BPM), com dois ou três anéis aromáticos. Para identificar as fontes dos HPAs presentes nos sedimentos do Canal, os compostos foram separados em BPM (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno e fluoranteno) e APM (pireno, benzo [a] antraceno, chrysene, benzo [b] fluoranteno, benzo [k] fluoranteno, benzo [a] pireno, indeno [1,2,3-cd] pireno, dibenzo [a, h] antraceno, benzo [ghi] perileno), e a razão entre eles foi calculada, onde valores maiores que 1 indicam contribuição pirolítica, e

valores menores que 1 são atribuídos a fontes petrogênicas (Tabela 5). No Canal de Santa Cruz, os HPAs de alto peso molecular foram mais abundantes, sugerindo a predominância de HPAs derivados de fontes pirolíticas, exceto nas amostras 9, 10 e 12 que apresentaram maior concentração de compostos com baixo peso molecular, certamente provenientes de fontes petrogênicas (Tabela 5, Figura 8). Os pontos 9 e 10 estão localizados próximo a desembocadura do rio Igarassu, que circunda as áreas urbanas de Igarassu e Cruz de Rebouças, recebendo frequentemente resíduos de origem doméstica e industrial dessas áreas (CPRH, 2003). Mais ao sul do Canal, também há a presença de marinas, cujos efluentes provavelmente estão sendo carregados pelas marés para esses locais. O ponto 12 é localizado em frente ao Forte Orange, uma área predominantemente turística, constituídas por bares, pousadas e hotéis, que são muito freqüentados nos finais de semana, e onde percebe-se a movimentação de pequenas embarcações e o acúmulo de lixo em algumas áreas, provenientes da atividade turística.

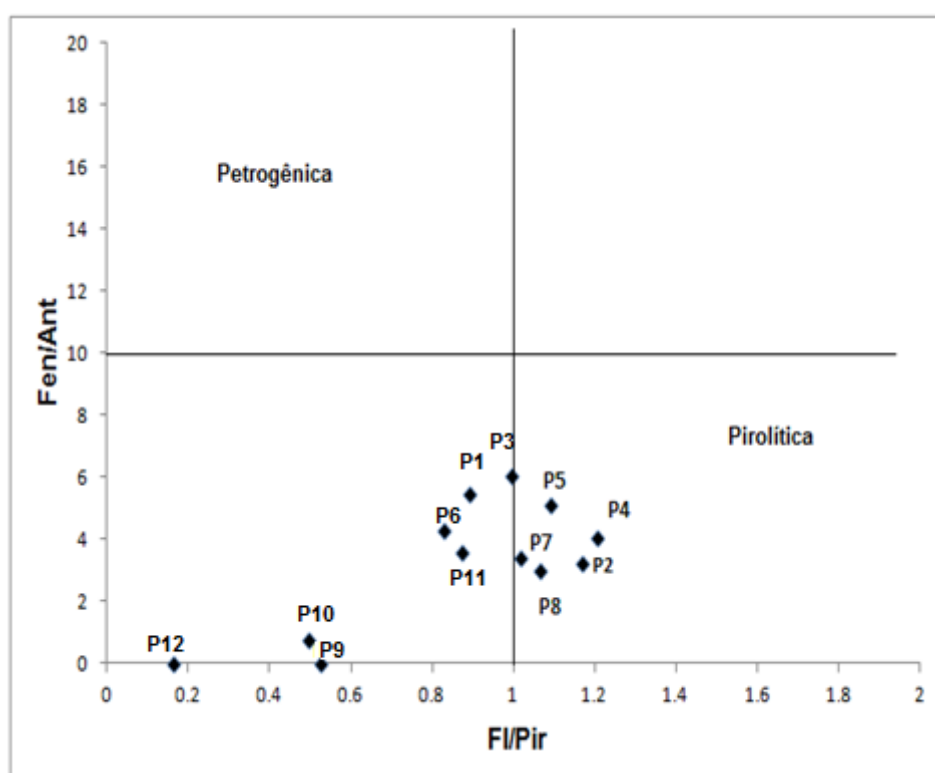
Figura 8: Concentração dos compostos de baixo peso molecular (BPM) e alto peso molecular (APM) nas amostras de sedimentos do Canal de Santa Cruz (Pernambuco, Brasil), em Julho de 2013.



Algumas razões entre as concentrações de certos pares de isômeros também são comumente aplicadas para diferenciar as fontes de HPAs (BUDZINSKI

et al., 1997; YUNKER *et al.*, 2002). Valores acima de 10 da razão Fenantreno/Antraceno (Fen/Ant) sugerem a ocorrência de HPAs derivados de fontes petrogênicas, enquanto que valores abaixo de 10 propõem uma contribuição pirolítica (BUDZINSKI *et al.*, 1997). A razão Fluoranteno/Pireno (Fl/Pir) também tem sido muito utilizada e valores menores que 1 são atribuídos a fontes petrogênicas, enquanto que valores maiores que 1 são atribuídos a fontes pirolíticas (TAM *et al.*, 2011). Os resultados obtidos para Fen/Ant sugerem que todas as amostras apresentaram HPAs derivados de fontes pirolíticas, exceto para as estações 9 e 12 em que não foi possível calcular. Confirmando esta indicação, nos pontos 2, 4, 5, 7 e 8, a razão Fl/Pir foi >1 (Tabela 5, Figura 9). Em contrapartida, esta razão foi <1 para os demais pontos (origem petrogênica), sugerindo uma mistura de fontes nestes locais.

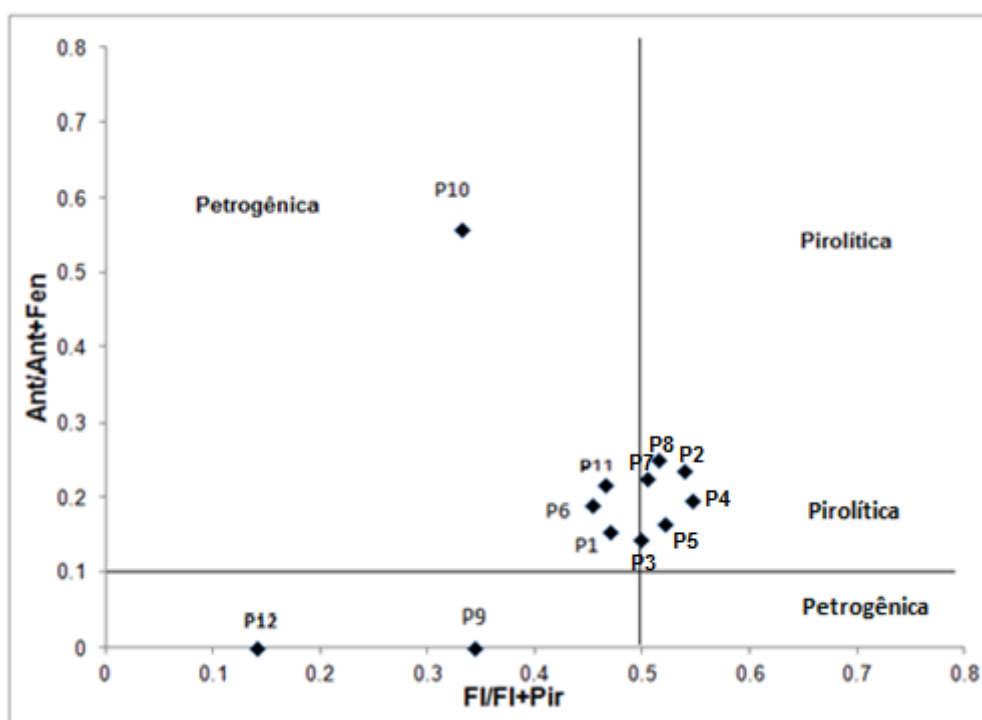
Figura 9: Razões Fenantreno/Antraceno (Fen/Ant) e Fluoranteno/Pireno (Fl/Pir) calculadas para os sedimentos do estuário do Canal de Santa Cruz (Pernambuco, Brasil), em Julho de 2013.



Uma outra abordagem usando razões entre estes mesmos compostos também é comumente aplicada (BUDZINSKI *et al.*, 1997; YUNKER *et al.* 2002) e foram

utilizadas neste estudo. Valores da razão $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Fen})$ maiores que 0,1 são indicativos de fontes pirolíticas e valores inferiores a 0,1 são indicativos de fontes petrogênicas (BUDZINSKI *et al.*, 1997; YUNKER *et al.*, 2002). Os resultados da razão $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Fen})$ indicaram contribuição pirolítica, exceto para os pontos 9 e 12 em que não foi possível calcular (Tabela 5, Figura 10). Para razão $\text{Fl}/\text{Fl}+\text{Pir}$, valores maiores que 0,5 indicam contribuição pirolítica e valores menores que 0,5 apontam contribuição petrogênica (YUNKER *et al.*, 2002). Os resultados para a razão $\text{Fl}/\text{Fl}+\text{Pir}$ sugerem contribuição de ambas as fontes ao longo do Canal, com metade dos pontos indicando contribuição pirolítica (#2, #3, #4, #5, #7 e #8) e a outra metade indicando contribuição petrogênica (#1, #6, #9, #10, #11 e #12) (Tabela 6, Figura 10).

Figura 10: Razões Antraceno/Antraceno + Fenantreno ($\text{Ant}/\text{Ant}+\text{Fen}$) e Fluoranteno/Fluoranteno + Pireno ($\text{Fl}/\text{Fl}+\text{Pir}$) em sedimentos do estuário do Canal de Santa Cruz (Pernambuco, Brasil), Julho de 2013.



A Tabela 6, que é um resumo dos resultados destas razões diagnósticas, revela que há uma mistura de fontes de HPAs em toda a extensão do Canal. Entretanto, observa-se que nos pontos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 11 (região norte e

central, e região sul do Canal, com o P11) há uma predominância dos compostos de origem pirolítica e nos pontos 9, 10, e 12 (região sul do Canal) existe a prevalência dos HPAs de origem petrogênica.

Tabela 6: Pontos amostrados no Canal de Santa Cruz, em Julho de 2013, e suas respectivas fontes de acordo com as razões de APM/BPM, Fen/Ant, FI/Pir, Ant/(Ant+Fen) e FI/(FI+Pir).

| Pontos | Razões | | | | |
|--------|---------|---------|--------|---------------|-------------|
| | APM/BPM | Fen/Ant | FI/Pir | Ant/(Ant+Fen) | FI/(FI+Pir) |
| 1 | PIR | PIR | PIR | PIR | PET |
| 2 | PIR | PIR | PET | PIR | PIR |
| 3 | PIR | PIR | PET | PIR | PIR |
| 4 | PIR | PIR | PIR | PIR | PIR |
| 5 | PIR | PIR | PIR | PIR | PIR |
| 6 | PIR | PIR | PET | PIR | PET |
| 7 | PIR | PIR | PIR | PIR | PIR |
| 8 | PIR | PIR | PIR | PIR | PIR |
| 9 | PET | NC | PET | NC | PET |
| 10 | PET | PIR | PET | PIR | PET |
| 11 | PIR | PIR | PET | PIR | PET |
| 12 | PET | NC | PET | NC | PET |

PIR= Pirolítico; PET= Petrogênico; NC= Não calculado.

Os HPAs são conhecidos principalmente devido a sua alta toxicidade, sendo estes precursores de efeitos carcinogênicos e mutagênicos em sistemas biológicos (SAMIULLAH, 1985; SAMANTA et al., 2002; HARTMANN et al., 2005). Além destes efeitos, alguns estudos têm revelado outros tipos de alterações nos organismos marinhos expostos aos HPAs. Estudos com peixes, por exemplo, relataram mudanças comportamentais e físicas, tais como resistência natatória, diminuição da velocidade de natação e diminuição da acuidade visual em juvenis da espécie *Poecilia vivipara*, quando expostos a diferentes concentrações de fenantreno (MELO, 2011). Um outro estudo utilizando essa mesma espécie e mesmo composto, também mostrou além desses efeitos comportamentais já citados, que a exposição aos HPAs, pode causar alterações na trajetória de natação, promovendo movimentos circulares repetitivos (TORREIRO-MELO et al., 2015). Além destes, outro experimento realizado com a espécie de copépoda *Tisbe biminiensis* (Copepoda, Harpacticoida) exposta a sedimento contaminado com HPAs resultou num decréscimo da fecundidade total desses organismos (TORREIRO-MELO, 2010).

Para avaliar o potencial efeito tóxico de determinados HPAs, as concentrações individuais dos mesmos foram comparadas com parâmetros estabelecidos pela Agência Ambiental do Canadá, conhecidos com TEL (*threshold effect level*) e PEL (*probable effect level*). Acredita-se que, em concentrações abaixo do TEL, raramente seja observado algum efeito tóxico nos organismos aquáticos, enquanto que as concentrações acima do PEL são associadas a efeitos nocivos aos mesmos (CCME, 2008). Nenhuma concentração de HPA foi superior ao PEL correspondente. Na estação 8, os compostos acenaftileno, fluoranteno, pireno, benzo [a] antraceno, benzo [a] pireno e dibenzo [a,h] antraceno apresentaram concentrações mais altas que o TEL, indicando que os organismos expostos a estes sedimentos provavelmente está sofrendo algum efeito tóxico. Na estação 6 o dibenzo [a,h] antraceno também exibiu uma concentração superior ao TEL (Tabela 5). É importante ressaltar que os HPAs de baixo peso molecular, como o acenaftileno, apresentam toxicidade aguda significativa para os organismos aquáticos. O fluoranteno, o pireno, o benzo [a] antraceno, o benzo [a] pireno e o dibenzo [a,h] antraceno, por se tratar de compostos com alto peso molecular, podem ser carcinogênicos e por serem mais hidrofóbicos tendem a se associar ao material particulado, persistindo mais no ambiente (NEWMAN; UNGER, 2003).

O benzo [a] pireno (BaP), por exemplo, é um composto que pode causar sérios danos a saúde humana. A exposição a altas concentrações de BaP por curtos períodos pode provocar danos às células vermelhas levando a anemia e supressão do sistema imunológico (CETESB, 2012). Quanto aos danos à biota durante o período gestacional, esse composto tende a resultar no aumento da incidência de tumores no pulmão, fígado, ovário e outros órgãos dos filhotes, além de morte fetal e anormalidades na prole (CETESB, 2012).

Diante disso, é importante que seja feito um eficiente monitoramento no estuário do Canal de Santa Cruz, com a finalidade de verificar os possíveis efeitos provocados por esses compostos encontrados em concentrações muito elevadas. Estes HPAs podem se tornar um problema de saúde pública e são capazes de causar efeitos adversos nos organismos que dependam deste substrato para o seu desenvolvimento ou sua sobrevivência.

5. Conclusão

O presente estudo fornece pela primeira vez informações importantes sobre o nível de contaminação das águas e sedimentos do Estuário do Canal de Santa Cruz-PE. As águas do Canal apresentaram baixas concentrações de hidrocarbonetos de petróleo, provavelmente em decorrência da hidrodinâmica do local e a pluviometria que contribuem para a dispersão destes contaminantes.

Os sedimentos apontaram baixa e moderada contaminação na maioria das amostras, com exceção de um ponto classificado como altamente contaminado, localizado na região central do canal e próximo a um estaleiro.

Existe uma mistura de fontes de HPAs para os sedimentos do Canal de Santa Cruz, com predominância de fontes pirolíticas na parte central e norte e prevalência de fontes petrogênicas na parte sul do canal. Os resultados apontam as atividades turísticas (óleo e combustão incompleta dos combustíveis fósseis) e a descarga dos efluentes domésticos e industriais como os principais responsáveis por esta contaminação.

Esta avaliação da qualidade ambiental do estuário do Canal de Santa Cruz revela que a região merece uma atenção especial por parte de agências de pesquisa e órgãos ambientais, uma vez que apresentou concentrações de alguns compostos acima de limites seguros para a saúde da biota e humana. Além disto, os resultados podem ser utilizados na elaboração eficiente de planos de gestão, que busquem minimizar os efeitos presentes e evitar uma maior poluição futura.

6. Referências

- 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, 2000.
- ARNALOT, E.C., 2002. **Avaliação das concentrações de hidrocarbonetos do petróleo no Canal de São Sebastião, SP: Influência do lançamento de um efluente petroquímico**. 100p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica), Universidade de São Paulo (USP), 2002.
- BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. **Environmental Toxicology and Chemistry** 17, 765-776, 1998.
- BÍCEGO, M.C., ZANARDI, E., TANIGUCHI, S., WEBER, R.R., 2002. Natural levels of dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in the South West Atlantic. **Marine Pollution Bulletin** 44, 1166-1169, 2002.
- BÍCEGO, M.C.; ZANARDI, E.; WEBER, R.R., 2003. Four years survey of dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons on surface waters of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Revista Brasileira de Oceanografia – Brasil**. 51 (N. Unico): 33–38, 2003.
- 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. **Marine Pollution Bulletin** 52, 1804-1816, 2006.
- 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, 2008.
- 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. **Antarct. Sci.** 21, 209-220, 2009.
- BOEHM, P.D., 2005. 15 - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), in: Morrison, R.D., Murphy, B.L. (Eds.), **Environmental Forensics**. Academic Press, Burlington, pp. 313-337, 2005.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Biodiversidade e Florestas. **Biodiversidade brasileira: avaliação e identificação de áreas prioritárias para a conservação, utilização sustentável e repartição dos benefícios da biodiversidade nos biomas brasileiros**. Brasília: MMA/SBF 2002. 404 p.

- BUDZINSKI, H., JONES, I., BELLOCQ, J., PIÉRARDi, C., GARRIGUES, P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. **Marine Chemistry** 58, 85-97, 1997.
- CABRAL, C.B., 2014. **Variabilidade longitudinal e mareal das concentrações de hidrocarbonetos de petróleo no estuário do Rio Capibaribe**. 2014. 50p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciências Biológicas/Ambientais)- Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2014.
- CAVALCANTI, L. B. **Caracterização do Canal de Santa Cruz (Pernambuco) em Função dos Parâmetros físico-químicos e Pigmentos Fotossintéticos**. Recife, 1976. 115 f. Tese (Livre Docente), Departamento de Oceanografia CTG, UFPE, 1976.
- CEPENE/IBAMA, 2006. **Boletim estatístico da pesca marítima estuarina do nordeste do Brasil – 2006**. Tamandaré: IBAMA/CEPENE
- CETESB, 2012. **Ficha de informação toxicológica- Benzo[a]pireno**, São Paulo, 2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/Benzo-a-pireno.pdf>. Acesso em: 16/01/2015
- CICIN-SAIN, B. and KNECHT, R.W., 1998. **Integrated coastal and ocean management: Concepts and practices**. Island Press, Washington, DC. 543 p.
- CLARK, R.B., 2001. **Marine Pollution**. Oxford University Press, USA. 248 p.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment)., 2008. Canadian Soil Quality Guidelines for Carcinogenic and Other Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Environmental and Human Health Effects), in: **Scientific Supporting Document** (Ed.), p. 218.
- CNRC, 1983. **Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le milieu aquatique: Formation, source, devenir et effet sur le biote**. Ottawa.
- CONDEPE; CPRH, 1982. **Estudo para controle de áreas estuarinas de Pernambuco canal de Santa Cruz**. Recife, CONDEPE, 118p.
- CPRH, 2003. **Diagnóstico Socioambiental do Litoral Norte de Pernambuco**. Recife, 214p., 2003.
- CULLEN, W.R., Li, X.F., and REIMER, K.J., 1994. Degradation of phenanthrene and pyrene by microorganisms isolated from marine sediment and seawater. **Science of The Total Environment**. 156, 27-37, 1994.

- DNH, 2013. **Tábuas de Marés**. Disponível em: <http://www.mar.mil.br/dhn/chm/box-previsao-mare/tabuas/30645Jul2013.htm>. Acesso em: 12/07/2013
- ESKINAZI-LEÇA, E.; PASSAVANTE, J. Z. O.; BARROS-FRANCA, L. Composição do Microfitoplâncton do Estuário do Rio Igarassu (Pernambuco). **Boletim do Instituto Oceanográfico**, São Paulo, 29 (2): 163-7, 1980.
- FAVROD, N., 2012. **Determinação de hidrocarbonetos do petróleo dissolvidos e/ou dispersos nas águas do complexo estuarino da Bacia do Pina-Bacia Portuária (Porto de Recife)**. 32p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciências Biológicas/Ambientais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.
- FLEMMING, B.W., 2000 – A Revised Textural Classification of Gravel-free Muddy Sediments on the Basis of Ternary Diagrams. **Continental Shelf Research**, 20:1125-1137, 2000.
- FROEHNER, S., MACENO, M., DA LUZ, E., SOUZA, D., MACHADO, K., 2010. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments and their potential toxic effects. **Environmental Monitoring and Assessment** 168, 205-213, 2010.
- FRONZA, L. **Capacidade de liberação de hidrocarbonetos dos sedimentos de áreas contaminadas do Estuário da Lagoa dos Patos - RS. 2006**. Dissertação (Mestrado) – Fundação Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande, 2006.
- FUNDAÇÃO INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE.** Censo 2000. Disponível na internet via: <http://www.ibge.gov.br/ibge/estatistica/populacao/censo2000/consulta.php>. Acesso em: 06/03/2014.
- GARCIA, M.R.D., 2004. **Contribuição de efluentes urbano-industriais na contaminação por HPAs dos sedimentos estuarinos da Lagoa dos Patos (Rio Grande, RS)**. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica), Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG), 2004.
- GAO, X., CHEN, S., 2008. Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons. **Estuar. Coast. Shelf Sci.** 80, 95-102, 2008.
- GEFFARD, O., GEFFARD, A., HIS, E., and 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, 481-490, 2003.
- GESAMP (1993). Impact of Oil and Related Chemicals and Wastes on the Marine Environment. IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP **Joint Group**

of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. Reports and Studies No. 50, GESAMP, London, 180p.

GONZÁLEZ, J.J. *et al.*, 2006. Spatial and temporal distribution of dissolved/dispersed aromatic hydrocarbons in seawater in the area affected by the Prestige oil spill. **Marine Pollution Bulletin** 53, 250-259, 2006.

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

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

IBGE, 2010. Censo Demográfico 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/>. Acesso em: 10 de janeiro de 2015.

IBGE, 2014. Estimativa populacional 2014. Disponível em: ftp://ftp.ibge.gov.br/Estimativas_de_Populacao/Estimativas_2014/estimativas_2014_TCU.pdf. Acesso em: 10 de janeiro de 2015.

IGNÁCIO, G.M. **Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos em água, sedimento e ostras do complexo estuarino da Baía de Paranaguá (Paraná- Brasil).** Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química, Física e Geológica). Programa de Pós- Graduação em Oceanografia Química, Física e Geológica, Universidade Federal do Rio Grande, 2007.

IOC, 1984. Manual for Monitoring Oil and Dissolved/dispersed Petroleum Hydrocarbons in Marine Waters and on Beaches. **Intergovernmental Oceanographic Commission, Manual and Guides** 13.35 pp.

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

KOWALSHA, M., GULLER, H., and COCKE, D.L., 1994. Interactions of clay minerals withorganic pollutants. **The Science of the Total Environment**141, 223-240, 1994.

LAUENSTEIN, G.G., CANTILLO, A.Y., and O'CONNOR, T.P., 2002. The status and trends of trace element and organic contaminants in oysters, *Crassostrea virginica*, in the waters of the Carolinas, USA. **The Science of the Total Environment** 285, 79-87, 2002.

LIMA, T.; QUINAMO, T., 2000.**Gerenciamento Participativo de Estuários e Manguezais.** UFPE, Recife. 252p.

- LEITÃO, S. S.; BARBOSA, J. M.; CARRARO, F. G. P., 2007. Caracterização dos impactos ambientais na Ilha de Itamaracá, PE. **Revista Brasileira Engenharia de Pesca** 2. p. 101-111. Maio/2007.
- LEMOS, R.T.O., 2013. **Origem e distribuição de hidrocarbonetos no estuário de Suape - PE**. Recife. 72p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) - Programa de Pós-Graduação em Oceanografia - PPGO, Universidade Federal de Pernambuco, 2013.
- LEMOS, R.T.O. *et al.*, 2014. Petroleum hydrocarbons in water from a Brazilian tropical estuary facing industrial and port development. **Marine Pollution Bulletin**, 82, 183-188, 2014.
- MACÊDO, S.J.; M.J. FLORES-MONTES & I.C. LINS., 2000. Características Abióticas da Área, p. 7-25. *In*: BARROS, H.M.; E. ESKINAZI-LEÇA; S.J. MACÊDO & T. LIMA (Eds.). **Gerenciamento Participativo de Estuários e Manguezais**. Recife, Ed. Universitária da UFPE, 252p.
- MACIEL, D. C., CASTRO, Í., FILLMANN, G., YOGUI, G. T., LAMARDO, E. Z. CONTAMINAÇÃO POR ORGANOESTÂNICOS EM SEDIMENTOS DO SISTEMA ESTUARINO DO RIO CAPIBARIBE, PERNAMBUCO. *In*: **XIII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia**, 2014, Guarapari – ES, (Anais), Guarapari – ES, Agência Brasileira do ICBN, Setembro de 2014, 414-415.
- MAIOLI, O.L.G., 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, 1116-1127, 2011.
- MARTINS, C.C., BÍCEGO, M.C., TANIGUCHI, S., MONTONE, R.C., 2004. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Antarctic Science** 16, 117-122, 2004.
- MARTINS, C.C., BÍCEGO, M.C., FIGUEIRA, R.C.L., ANGELLI, J.L.F., COMBI, T., GALLICE, W.C., MANSUR, A.V., NARDES, E., ROCHA, M.L., WISNIESKI, E., CESCHIM, L.M.M., RIBEIRO, A.P., 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** 417–418, 158-168, 2012.
- MELO, F. R., 2011. **Avaliação dos efeitos do hidrocarboneto aromático fenantreno e do metal cobre em juvenis do peixe Poecilia vivípara**. Dissertação (Mestrado em Biologia Animal) – Universidade Federal de Pernambuco, 2011.

- MMA/PNMA/PED, 1998. **Área piloto da RBMA: Complexo de Igarassu, Itapissuma e Itamaracá - PE- diagnóstico sócio-ambiental e mapeamento das potencialidades e restrição de uso.** Recife, 1998.
- MMA/SBF, 2002. **Avaliação e Ações Prioritárias para a Conservação da Biodiversidade das Zonas Costeira e Marinha.** Secretaria de Biodiversidade e Florestas (SBF), Ministério do Meio Ambiente (MMA), Brasília. 72 p.
- MONTES, M.J.F., 1996. **Variação nictemeral do fitoplâncton e parâmetros hidrológicos no Canal de Santa Cruz, Ilha de Itamaracá, PE.** 174p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Biológica), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1996.
- MONTUORI, P., TRIASSI, M., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons loads into the Mediterranean Sea: Estimate of Sarno River inputs. **Marine Pollution Bulletin** 64, 512-520, 2012.
- NEWMAN, M.C.; UNGER, M.A., 2003. Environmental contaminants. In: Newman MC, Unger MA (eds) **Fundamentals of ecotoxicology.** CRC Press, Boca Raton, p 21-50, 2003.
- NRC, 2003. National Research Council. **Oil in the sea III: Inputs fates and effects.** Washington, National Academy of Sciences, 265 p.
- PAEZ-OSUNA, F. et al., 2002. Concentrations of selected trace metals (Cu, Pb, Zn), organochlorines (PCBs, HCB) and total PAHs in mangrove oysters from the Pacific Coast of Mexico: An overview. **Marine Pollution Bulletin** 44, 1303-1308, 2002.
- PRÓSPERI, V.A.; NASCIMENTO, I.A., 2006. Avaliação ecotoxicológica de ambientes marinhos e estuarinos. In: ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. (Ed.). **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações.** São Carlos, SP.: RIMA Editora, p. 269-346, 2006.
- POLAKIEWICZ, L., 2008. **Estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos estuários de Santos e São Vicente – SP utilizando diatomito como material adsorvente.** 86p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear- Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, São Paulo, 2008.
- REIBLE, D.D., POPOV, V., VALSARAJ, K.T., THIBODEAUX, L.J., LIN, F., DIKSHIT, M., TODARO, M.A., and FLEEGER, J.W., 1996. Contaminant fluxes from sediment due to tubificid oligochaete bioturbation. **Water Research** 30, 704-714, 1996.
- SAMANTA, S. K.; SINGH, O. V.; JAIN, R. K., 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. **Trends in Biotechnology.** v. 20, n. 6, p. 243-248, 2002.

- SAMIULLAH, Y., 1985. Biological effects of marine oil pollution. **Oil and Petrochemical Pollution**, 2; 235-264, 1985.
- SANTOS, T.G., BEZERRA-JUNIOR, J.L., COSTA, K.M.P., FEITOSA, F.A.N., 2009. Dinâmica da biomassa fitoplanctônica e variáveis ambientais em um Estuário tropical (Bacia do Pina, Recife, Pe). **Rev. Bras. Eng. Pesca** 4, 95-109, 2009.
- SCHUMACHER, B.A., 2002. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. **National ESD**, ed.: EPA.
- SHEPARD F.P., 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. **Journal Sedimentary Petrology**, 24:151-158.
- 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, 2247-2259.
- SILVA, A.J., 2001. **Estudo socioambiental na margem urbana do Canal de Santa Cruz- Itapissuma-Pernambuco -Brasil**. 170p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente). Programa de Pós- Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente- PRODEMA, Universidade Federal da Paraíba, 2001.
- SILVA,L.A., 2004. **Sedimentologia do Canal de Santa Cruz-Ilha de Itamaracá - PE**. 98p.Dissertação (Mestrado em Geociências), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.
- STEINHAUER, M.S., BOEHM, P.D., 1992. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in near shore sediments, river sediments, and coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. **Marine Environmental. Res.** 33, 223-253, 1992.
- SUGUIU, K., 1973. **Introdução à sedimentologia**. Editora E. Blücher, São Paulo.
- TAM, N.F.Y., KE, L., WANG, X.H., WONG, Y.S., 2011. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. **Environmental Pollution** 114, 255-263, 2011.
- TORREIRO-MELO, A.G.A.G; SILVA, J. S; BIANCHINI, A.; ZANARDI-LAMARDO, E ; CARVALHO, P. S. M., 2015. Bioconcentration of phenanthrene metabolites in bile and behavioral alterations in the tropical estuarine guppy *Poecilia vivipara*. **Chemosphere - No prelo**.
- TOKHI, M.E. *et al.*, 2008. Impact of Heavy Metals and Petroleum Hydrocarbons Contamination of the East Port Said Port area, Egypt. **Journal of Applied Sciences**. Res. 4, 1788-1798, 2008.

- TOMMASI, L.R., 1979. **Considerações ecológicas sobre o sistema estuarino de Santos (SP)**. Tese de Livre Docência. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1979.
- TORREIRO-MELO, A.G.A.G. **Biorremediação de sedimento lamoso contaminado por petróleo e derivados sobre o cópodeo harpactíide *Tisbe bimininiensis***. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Universidade Federal de Pernambuco, 2010.
- UNEP, 1991. Rep. UN Inter-agency Plan of Action for the ROPME Region. Phase 1: Initial surveys and preliminary assessment. **Oceans and Coastal Areas Programme Activity Centre**, UNEP, Nairobi, Kenya.
- UNEP, 1992. **Determination of Petroleum Hydrocarbons in Sediments**. Reference Methods for Marine Pollution Studies 20, 75 pp.
- USEPA, 1993. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **EPA-600/R-93-089**. U.S. Environmental Protection Agency: Office of Research and Development., Washington, D.C.
- USEPA, 2005. Mountaintop Mining/Valleys Fills in Appalachia Final Programmatic Environmental Impact Statement. **EPA 9-03-R-05002**. Philadelphia, PA. 507 p.
- VANDERMEULEN, J.H., 1989. PAH and heavy metal pollution of the Sydney Estuary: Summary and review of studies to 1987. **Canadian Technical Report of Hydrography and Ocean Sciences** No. 108, Dartmouth, Nova Scotia, Canadá, 48p.
- VOLKMAN, J.K. *et al.*, 1992. Identification of natural, antropogene and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Sci Total Environment**, 112: 203-219, 1992.
- WAGENER, A.d.L.R., MENICONI, M.d.F.G., 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, 284-294, 2012.
- WITT, G., 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, 31; 237-248, 1995.
- 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, 489-515, 2002.
- ZANARDI, E.; BICEGO, M.C.; WEBER, R.R. 1999a. Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediment in São Sebastião, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 38: 261-267, 1999a.

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, 1999b.

ZANARDI, E.; BICEGO, M.C.; WEBER, R.R., 2013. The fate of an oil spill in São Sebastião channel: a case study. **Brazilian Journal of Oceanography**, 61: 93-104, 2013.