



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA

LAYS VASCONCELLOS CONDE

**INDICADORES DE ESGOTO DOMÉSTICO NOS SEDIMENTOS DO SISTEMA
ESTUARINO DO RIO CAPIBARIBE**

Recife
2021

LAYS VASCONCELLOS CONDE

**INDICADORES DE ESGOTO DOMÉSTICO NOS SEDIMENTOS DO SISTEMA
ESTUARINO DO RIO CAPIBARIBE**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Oceanografia
da Universidade Federal de Pernambuco,
Centro de Tecnologia e Geociências
como requisito parcial para obtenção do
título de Bacharel em Oceanografia.

Orientadora: Profa. Dra. Eliete Zanardi Lamardo.

Recife

2021

Catálogo na fonte
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

C745i Conde, Lays Vasconcellos.
Indicadores de esgoto doméstico nos sedimentos do sistema estuarino do Rio Capibaribe / Lays Vasconcellos Conde. – 2021.
53 f.: il., fig., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Eliete Zanardi Lamardo.
TCC (Graduação) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Departamento de Oceanografia, Recife, 2021.
Inclui referências.

1. Oceanografia. 2. Alquilbenzeno linear. 3. Espectrometria de massas. 4. Marcadores químicos. 5. Estuários urbanos. I. Lamardo, Eliete Zanardi (Orientadora). II. Título.

UFPE

551.46 CDD (22. ed.)

BCTG/2021-187

LAYS VASCONCELLOS CONDE

**INDICADORES DE ESGOTO DOMÉSTICO NOS SEDIMENTOS DO SISTEMA
ESTUARINO DO RIO CAPIBARIBE**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Oceanografia
da Universidade Federal de Pernambuco,
Centro de Tecnologia e Geociências
como requisito parcial para obtenção do
título de Bacharel em Oceanografia.

Aprovado em: 30/04/2021.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Eliete Zanardi Lamardo (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Manuel de Jesus Flores Montes (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Daniele Claudino Maciel (Examinador Externo)
Instituto Federal de Pernambuco, Campus Pesqueira

*À minha mãe, Jorgeana,
por todo amor e paciência.*

AGRADECIMENTOS

Não poderia deixar de primeiro agradecer aos meus pais, Carlos e Jorgeana, que estiveram sempre dispostos a me proporcionar o melhor que podiam para que eu estivesse sempre nas melhores condições de estudo e pudesse perseguir meus sonhos. Agradeço a(s) chance(s) e voto de confiança que me ofereceram quando decidi tentar me encontrar novamente num terceiro curso, mesmo que para isso eu precisasse sair de casa e ir para outra cidade. Serei para sempre grata e espero que um dia possa recompensá-los. Agradeço também a meus familiares, principalmente meu padrinho e minha irmã, por sempre torcerem por mim e estarem sempre dispostos a me ajudar.

Sou muito grata ao “acaso” que me fez assistir uma aula da Prof^a Eliete Zanardi Lamardo sobre Poluição Marinha. Como ela já sabe, aquele dia mudou minha vida. Eliete tem o dom de ensinar como poucas pessoas no mundo e sinto-me muito honrada por tê-la como orientadora, não apenas deste trabalho como de outros, e também como uma excelente orientadora da vida! Junto com Eliete, veio o convívio no OrganoMAR com o Prof. Gilvan e os outros alunos. Agradeço muito por toda ajuda esses anos e pelas trocas de conhecimentos diárias. Obrigada especial a Rox, Júlia Cintra, Carol, Julianna Lemos e Lia, vocês são excelentes profissionais e só posso desejar-las o melhor futuro.

Obrigada a todos os meus amigos do DOCEAN, vocês me fizeram enxergar o mundo com outros olhos, principalmente a minha grande amiga Júlia Griz que esteve presente comigo nessa jornada desde o primeiro dia de aula. Obrigada por sempre torcer por mim, dividir as dores e estar sempre com um grande sorriso que eu nunca vou esquecer. Agradeço também a minha roommate, Yasmin Matte, que por muitas vezes representou minha família quando precisei, sou só orgulho e gratidão a você. Minhas amigas de Maceió, obrigada por sempre terem sido fontes de boas energias, em especial a Isadora Veiga que muito me ajudou neste trabalho. Obrigada também ao meu namorado, que sempre me apoiou e me incentivou a ser cada dia melhor.

Agradeço ao pessoal do estágio no Porto de Suape (Dani, Thaís, Andressa e Matheus) por terem me ensinado tanto. Agradeço ao CNPq e à UFPE por terem

financiado esse projeto na forma de auxílio e bolsa de estudo. Desejo de verdade que todas pessoas tenham a oportunidade de estudar e que a conquista do ensino público gratuito seja sempre possível no Brasil. A educação sempre será a maior arma e o conhecimento nossa maior riqueza.

Agradeço, por fim, mas não menos importante, a Deus que mais do que nunca se mostrou presente na minha vida.

RESUMO

O Sistema estuarino do Rio Capibaribe (SERC), além de sua importância ecológica, fornece recursos pesqueiros que são fundamentais para a alimentação e sustento das comunidades locais. Apesar disso, recebe diariamente o aporte de esgoto doméstico provenientes da Região Metropolitana de Recife. O presente estudo teve como objetivo investigar a presença de indicadores de esgoto doméstico em sedimentos superficiais do SERC utilizando os alquilbenzenos lineares (LABs) como marcadores específicos destes efluentes. Dez amostras de sedimentos foram coletadas ao longo do SERC. Estes sedimentos foram caracterizados quanto à matéria orgânica (MO) e granulometria. Os LABs foram extraídos através de um sistema soxhlet e analisados por cromatografia gasosa acoplada à um detector de espectrometria de massas. A concentração de LABs totais (Σ LABs) nos sedimentos variou entre 912 e 4053 ng g⁻¹, e são considerados elevados quando comparados com outras áreas já estudadas no Brasil. As maiores concentrações de Σ LABs foram observadas próximas à um clube náutico, pontos de lançamento de estações de tratamento de efluentes e/ou desembocaduras de rios que percorrem regiões densamente povoadas, que são prováveis contribuintes de esgoto sem tratamento e/ou tratado de maneira ineficiente. Não foi observada correlação entre as concentrações de Σ LABs com o teor de matéria orgânica e/ou tamanho do grão, o que corrobora com a hipótese que a proximidade das fontes é mais importante do que os processos de adsorção / transporte para a presença dos LABs nos sedimentos. Os isômeros predominantes correspondem ao padrão da composição da maioria dos detergentes produzidos no Brasil e o índice de degradação destes indicam uma contaminação crônica e contínua. Os resultados confirmam o uso dos LABs como indicadores da contaminação antrópica por esgotos e também destacam a necessidade de uma ampliação da cobertura de tratamento destes efluentes ao longo do Rio Capibaribe e áreas adjacentes.

Palavras-chave: alquilbenzeno linear; espectrometria de massas; marcadores químicos; estuários urbanos.

ABSTRACT

The Capibaribe River estuarine system (SERC) provides local fishery resources that are essential for feeding and sustaining local communities. Despite its importance, domestic sewage from Recife Metropolitan Region is continuously launched into this system. The present study aimed to investigate the presence of domestic sewage in superficial sediments from SERC using linear alkylbenzenes (LABs) as molecular markers. Ten sediments samples were collected throughout the SERC. These sediments were characterized in terms of organic matter (OM) and grain size distribution. LABs were extracted using a soxhlet system, and quantified by gas chromatography coupled to a mass spectrometry detector. Concentrations of total LABs (Σ LABs) in sediments varied between 912 and 4053 ng g⁻¹, which are considered high when compared to other Brazilian areas. The highest concentrations of Σ LABs were observed near a nautical club, an effluent treatment plant discharge, and in the confluence of the rivers that run throughout densely populated regions: all of them are potential contributors of sewage with none or inefficient treatment. There was no significant statistical correlation between Σ LABs concentrations and organic matter, and/or grain size, reinforcing the hypothesis that the proximity of sources is more important than adsorption / transport processes for the presence of LAB in the sediments. The predominant isomers correspond to the composition pattern of most detergents produced in Brazil and their degradation index indicates chronic contamination. The results confirm the use of LABs as indicators of anthropogenic sewage contamination and also highlight the need to expand the effluent treatment coverage along the Capibaribe River and adjacent areas.

Keywords: linear alkylbenzene; mass spectrometry; chemical markers; urban estuaries.

LISTA DE ABREVIações

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APAC	Agencia Pernambucana de Águas e Clima
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
BT	Butilestânicos
CBIE	Centro Brasileiro de Infraestrutura
CG-MS	Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas
COMPESA	Companhia Pernambucana de Saneamento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRH	Agencia Estadual de Meio Ambiente de Pernambuco
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
GPS	<i>Global Positioning System</i>
HCl	Ácido Clorídrico
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LAB	Alquilbenzeno linear
LAS	Alquilbenzeno Sulfonado Linear
MO	Matéria Orgânica
NBR	Norma Brasileira
OECD	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
OrganoMAR	Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Estuarinos
PI	Padrão Interno
PIB	Produto Interno Bruto
PICG	Padrão interno cromatográfico
PNAD	Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios
SERC	Sistema Estuarino do Rio Capibaribe
SNIS	Sistema Nacional de Informações sobre o Saneamento
TBT	Tributilestanho

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Fórmula estrutural do 6-C12-LAB	19
Figura 2 –	Localização da bacia do Rio Capibaribe, totalmente inserida no estado de Pernambuco	26
Figura 3 –	Rios formadores da Bacia do Pina (pino amarelo): A (Rio Capibaribe); B (braço sul do Capibaribe); C (Rio Tejipió); D (Rio Jordão); E (Rio Pina); F (Rio Beberibe); branco (Cabanga late Clube)	28
Figura 4 –	Pontos de coleta de sedimento no SERC, coletados em abril de 2018	30
Figura 5 –	Esquema ilustrativo da rampa de aquecimento do forno do cromatógrafo	34
Figura 6 –	Curva analítica dos padrões, equação da reta e coeficiente de proporcionalidade: A (decilbenzeno), B (undecilbenzeno), C (tridecilbenzeno), D (tetradecilbenzeno).	35
Figura 7 –	Distribuição de LABs (Σ LAB) nos sedimentos do SERC, coletados em 4 de abril de 2018. A linha horizontal representa a mediana	40
Figura 8 –	Índice I/E para os sedimentos do SERC, coletados em 4 de abril de 2018	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Fórmula molecular e estrutural dos Alquilbenzenos Lineares (LABs) com 10 a 14 carbonos na cadeia alquílica	20
Tabela 2 –	Coordenadas geográficas (latitude e longitude) dos sedimentos coletados no SERC em abril de 2018	30
Tabela 3 –	Distribuição granulométrica, matéria orgânica (MO, %), concentração total de LABs (Σ LAB, ng g ⁻¹) e concentração dos isômeros de cada homólogo de LABs (Σ C10-LAB ao Σ C13-LAB, ng g ⁻¹) dos sedimentos do SERC, coletados em 4 de abril de 2018	38
Tabela 4 –	Concentração de diversos contaminantes em sedimentos do SERC	41

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 –	Fórmula da razão entre isômeros internos e externos	22
Equação 2 –	Fórmula do cálculo do teor de matéria orgânica, onde M é a massa da amostra	31
Equação 3 –	Cálculo do teor de cada fração arenosa numa amostra de sedimento, onde M1 é a massa retida em cada peneira e M2 é a massa total da amostra	32
Equação 3 –	Cálculo da recuperação do PI adicionado nas amostras	34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	ALQUILBENZENO LINEAR	19
2	OBJETIVO	23
2.1	OBJETIVO GERAL	23
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3	HIPÓTESE	24
4	METODOLOGIA	25
4.1	ÁREA DE ESTUDO	25
4.2	AMOSTRAGEM	29
4.3	PROCEDIMENTO LABORATORIAL	30
4.3.1	Determinação do teor de Matéria Orgânica	30
4.3.2	Análise granulométrica	31
4.3.3	Extração	32
4.3.4	Purificação das amostras	33
4.3.5	Determinação dos LABs	34
4.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA	37
5	RESULTADO E DISCUSSÃO	38
6	CONCLUSÃO	45
	REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

A zona costeira é definida como a interface entre ambientes terrestres e marinho (THURMAN, 1999). Devido ao seu histórico de ocupação desordenado, esta área sofre uma pressão antrópica maior do que outras regiões do continente. Apesar de representar apenas 15% da área terrestre do globo, essa região concentra mais de 40% da população mundial (SMALL et al., 2003). No Brasil, segundo o último censo demográfico, cerca de 50,7 milhões de pessoas habitam a região costeira (IBGE, 2010). Essa preferência de ocupação está associada aos benefícios oferecidos por esses ambientes, tais como: disponibilidade de recursos, facilidade de importação e exportação de produtos, meio de transporte e recreação (ZANARDI-LAMARDO et al., 2000). Grandes civilizações ao longo da história utilizaram-se dessas vantagens para seu desenvolvimento, como por exemplo, a Civilização Egípcia (Rio Nilo) e o Império Romano (Mar mediterrâneo). Na última década, observa-se que dois terços das principais cidades do mundo estão na região costeira (CAMPELLO, 2006; CINCIN-SAIN et al., 1998). Desde o princípio da colonização do Brasil, ao chegarem em terras brasileiras, os portugueses se instalaram nas regiões litorâneas e começaram a desenvolver as cidades. Hoje em dia, 14, das 26 capitais brasileiras, estão localizadas na costa (BAPTISTA NETO; WALLNER-KERSANACH, 2018). Cabe ressaltar que a globalização vem intensificando a demanda por mercadorias, aumentando os processos de industrialização, urbanização e comércio, o que pressiona ainda mais as zonas costeiras.

Os estuários estão entre os diversos ecossistemas que caracterizam a região costeira, e são definidos como corpos d'água suscetíveis à variação de salinidade, devido ao contato parcial com as águas oceânicas (PRITCHARD, 1967). Os estuários possuem águas ricas em nutrientes e são locais naturalmente abrigados e, por estas características, são escolhidos por diversas espécies como parte de seu ciclo de vida, seja como local de alimentação, reprodução e/ou berçário (BARLETTA-BERGAN et al., 2002). A ação conjunta, oceânica e fluvial, torna os ambientes estuarinos altamente produtivos, facilitando a sustentabilidade de todos os níveis tróficos (LIMA et al., 2013; RAMOS et al., 2011), inclusive de espécies com valor comercial rentável no mercado, como a pescada amarela (FERREIRA et al., 2016). Esse fator confere aos estuários uma grande importância ecológica e

econômica fundamentada na conservação das espécies. A condição hidrodinâmica favorável desses locais, mais protegido de ondas e correntes, também desperta o interesse do homem para ocupação e construção de terminais portuários que, por sua vez, estimulam o desenvolvimento de cidades (BLOT, 2003). Esta ocupação urbana muitas vezes transforma os estuários em receptores dos resíduos gerados pelas atividades humanas doméstica, industrial e/ou comercial (MIRANDA, 2002), causando um desequilíbrio ecológico e interferindo nos serviços ecossistêmicos oferecidos pelo local. A constante expansão urbana, quase sempre desordenada, é um dos fatores mais importantes que contribui para o desgaste e degradação destes ecossistemas (GARRISON, 2012; KENNISH, 1997). Assim, devido ao grande potencial econômico e à diversidade biológica destas áreas (BARLETTA; COSTA, 2009), os ambientes estuarinos necessitam de atenção no que diz respeito ao uso, manejo e conservação (LENANTON; POTTER, 1987).

Compostos químicos potencialmente tóxicos são lançados nos estuários juntamente com a matéria orgânica durante o despejo de efluentes urbanos e/ou industriais. Uma boa parte destes possui caráter hidrofóbico, e são rapidamente adsorvidos ao material em suspensão. Muitos estuários, por estarem em locais abrigados, possuem uma baixa energia e propiciam a retenção e deposição destas partículas suspensas, funcionando como sumidouros de poluentes (MACIEL et al., 2015; 2016). Nos sedimentos, estes compostos tornam-se biodisponíveis para os organismos que vivem no leito estuarino. Entretanto, a ação de correntes de fundo ou eventos de chuvas intensas, podem ressuspender os sedimentos e disponibilizar os poluentes para coluna d'água (MALLMANN et al., 2011), fazendo com que além de interagir com o bentos, também interajam com os organismos planctônicos e nectônicos. As obras de dragagem, comumente realizadas em áreas portuárias com o propósito de aprofundar os canais de navegação e tornar a área navegável para navios de maior porte, também provocam a ressuspensão de sedimentos (CBIE, 2020).

A relação do homem com o planeta sempre foi pautada numa economia de consumo linear, com exploração desenfreada de recursos e lançamento de rejeitos à natureza. Parte desses rejeitos chega à natureza na forma de “esgotos”, que são uma maneira comum de chamar os efluentes domésticos. Os esgotos domésticos são considerados águas residuais que, após o uso e descarte indevido de outros

produtos, tornam-se uma mistura complexa de dejetos humanos, água e compostos químicos (KENNISH, 1997). A questão do esgoto é considerada um problema crônico de poluição marinha a nível mundial. Isto ocorre, principalmente, devido ao volume gerado mundialmente e à quantidade de contaminantes associada à grande carga de matéria orgânica despejados nos corpos d'água indevidamente, como também as consequências que esses podem provocar (BARROS et al., 2009; FARRAPEIRA et al., 2010; WEBER, 1992).

Os efluentes urbanos lançados num corpo d'água podem provocar eutrofização devido à elevada carga de nutrientes (principalmente fósforo e nitrogênio) e de matéria orgânica. Estes materiais são mineralizados pelas bactérias aeróbicas e disponibilizados para coluna d'água. Durante este processo, boa parte do oxigênio dissolvido é consumido e um excesso de nutrientes é disponibilizado, propiciando o desenvolvimento acelerado e desordenado de produtores primários (fitoplâncton). Esses, por sua vez, ao morrerem, desencadeiam o processo de decomposição, dando início ao terceiro grande consumo de oxigênio dissolvido disponível no meio. Este ciclo pode levar, em alguns casos, à criação de um ambiente anóxico (BAPTISTA NETO; WALLNER-KERSANACH, 2008), causando a mortandade de outros organismos. Este fenômeno pode impactar toda teia trófica local, atingindo, inclusive, os estoques pesqueiros, gerando prejuízos econômicos.

Além dos patógenos, no esgoto também estão presentes outros contaminantes, como metais, óleos, graxas, pesticidas e compostos emergentes (CLARK, 2001). Estudos envolvendo os aportes de compostos de origem antrópica vêm se intensificando com o intuito de investigar quais e em que concentrações estão sendo inseridos no meio ambiente para entender melhor os impactos e proporcionar ações de recuperação ambiental (BAPTISTA NETO; WALLNER-KERSANACH, 2008). Quando uma substância exótica é inserida no ambiente, pode ser classificada como um contaminante ou poluente. Apesar de ambos se referirem a presença de concentrações não-naturais devido às atividades humanas, é importante diferenciar esses conceitos. Contaminantes são substâncias introduzidas em concentrações que não causam quaisquer efeitos mensuráveis ou problemas aos seres que habitam ou se utilizam dos bens desse ambiente. A partir do momento que esses níveis anormais passam a provocar efeitos negativos à biota e/ou à saúde humana, tais substâncias são classificadas como poluentes

(CAMPELLO, 2006; CLARK, 2001). Estes poluentes podem causar diversos danos aos organismos, tais como doenças à população (desintéria, parasitoses, entre outras), efeitos citotóxicos, mutagênicos, desregulação do sistema endócrino, entre outros. Estes danos fatalmente gerarão mais gastos com a saúde pública que, segundo informação da OMS em 2014, cada dólar investido em saneamento, se economiza 4,3 dólares em saúde.

O Brasil é um país que enfrenta sérios problemas de saneamento básico. Dentre seu conjunto de serviços, definidos pela Lei 11.445/07, o de acesso à rede de esgoto é o mais precário. Segundo dados da Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios (PNAD), 57 milhões de residências, aproximadamente 66%, não possuem acesso à rede de esgoto (IBGE, 2018). Além disso, nem todo material recolhido passa por um tratamento adequado, o que agrava ainda mais os problemas relacionados ao esgoto, inclusive problemas de saúde pública e poluição marinha. Como poluição marinha entende-se desde a redução da qualidade da água, impedindo atividades náuticas, até a contaminação de espécies que podem ocasionar morte e/ou efeitos sub-letais, tais como infertilidade e até mesmo a extinção das mesmas. Dados de 2019 do Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto elaborado pelo Sistema Nacional de Informações sobre o Saneamento (SNIS) mostram que em todo o Brasil 78,5% do esgoto **coletado** era tratado. Porém considerando todo o esgoto gerado no país, apenas 49,1% recebe tratamento. No Nordeste, a situação se agrava ainda mais, pois o índice de tratamento cai para apenas 33,7% do total de esgoto gerado (SNIS, 2019).

A Agencia Estadual de Meio Ambiente de Pernambuco (CPRH) estima, em sua plataforma online, que 150 litros de efluentes domésticos são gerados por pessoa/dia numa casa e esse volume sobe para 200 litros em se tratando de apartamentos (CPRH; NBR 7229 – ABNT, 1993). Infelizmente, cerca de 70% da população pernambucana não tem acesso à coleta de esgoto (SNIS, 2018). Dentre as 100 maiores cidades do Brasil, apenas 24 delas trata mais de 80% do volume de esgoto produzido. Segundo o Ranking do Saneamento de 2020, Recife ocupa a 75ª posição, ficando com nota 4,26. Resultados dessa pesquisa também indicam que na capital pernambucana a taxa de atendimento do total de esgoto produzido é de 43,54% (INSTITUTO TRATA BRASIL, 2020).

Tradicionalmente no Brasil, a presença de esgoto é investigada pela análise de microorganismos termotolerantes, conhecidos como coliformes fecais. Recebem este nome pois tratam-se de bactérias encontradas no intestino humano e de animais homeotérmicos (sangue quente), que através de suas fezes, lançam estes microorganismos no ambiente. A *Escherichia coli* é um indicativo de contaminação por fezes ou esgoto nos corpos d'água, por ser uma bactéria encontrada exclusivamente no intestino humano. Essa metodologia é também utilizada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que, através da Resolução 357, busca resguardar o equilíbrio e regulamentar os usos dos corpos d'água. Entretanto os organismos termotolerantes têm baixa tolerância à água salgada e exposição ao sol, o que confere uma fragilidade aos resultados obtidos, principalmente quanto à balneabilidade de praias. Pesquisadores e agências governamentais responsáveis pela saúde humana e ambiental vêm buscando alternativas que gerem respostas mais precisas sobre a presença destes efluentes no ambiente.

O uso de moléculas mais resistentes à degradação, marcadoras específicas da contaminação por esgoto doméstico, tem se tornado uma opção promissora e sua eficácia tem sido demonstrada em diversos trabalhos científicos (BAKHTIARI et al., 2018; CARREIRA et al., 2001; HERNANDES, 2009; MARTINS et al., 2010; THOMES et al., 2019;). Estas substâncias são denominadas 'marcadores moleculares antrópicos' (HERNANDES, 2009; TAKADA, 1998) e referem-se à compostos orgânicos introduzidos no ambiente através de atividades humanas, apresentam baixa degradabilidade e alta especificidade. Em comparação aos coliformes, os marcadores químicos permanecem mais tempo em ambientes marinhos pois são mais resistentes à degradação por ação da radiação solar e temperatura (HERNANDES, 2009) e, assim, podem fornecer um diagnóstico ambiental mais seguro. Dentre os marcadores específicos de esgoto doméstico, destacam-se esteróis fecais, alquilbenzenos lineares (LABs) e a cafeína. Estes indicadores químicos vêm sendo utilizados ao redor do mundo: no sudoeste da Ásia (THOMES et al., 2019), no Mar Cáspio (BAKHTIARI et al., 2018), na cidade costeira de Melbourne na Austrália (MURRAY et al., 1987), costa da Califórnia (EGANHOUSE et al., 1983) e no estuário de Santos (MARTINS et al., 2010).

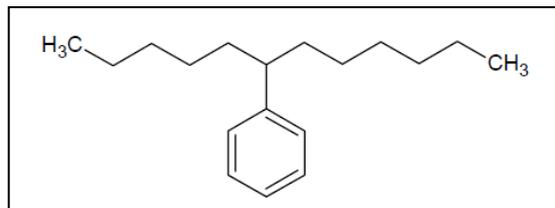
No Brasil não existe normativa que discrimine limitantes de marcadores moleculares específicos de esgoto doméstico, como os LABs. Mesmo assim, o

monitoramento de moléculas específicas é essencial no sentido de entender as fontes, transporte e destino do esgoto doméstico. Trabalhos como este poderão também, no futuro, servir como embasamento para modificações na resolução ambiental brasileira e sugerir limites para os marcadores específicos de esgotos, incluindo os LABs.

1.1 ALQUIBENZENO LINEAR

Os alquilbenzenos lineares são substâncias cuja estrutura química consiste numa radical fenil ligado a um dos carbonos de uma cadeia alquílica linear. Uma maneira de representa-los é através da fórmula n-Cm-LAB, onde 'm' indica o número de carbonos que compõe a cadeia principal e 'n' indica a localização do radical fenil nessa cadeia (HERNANDES, 2009; MACIAS-ZAMORA; RAMIREZ-ALVARES, 2004; TAKADA, 1998).

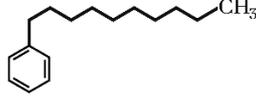
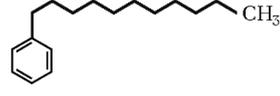
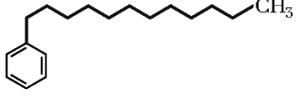
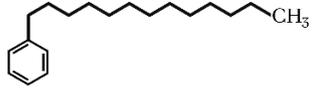
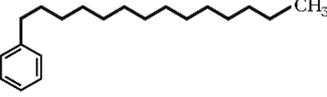
Figura 1- Fórmula estrutural do 6-C12-LAB



Fonte: HERNANDES (2009)

Os compostos LABs com 10 a 14 carbonos na cadeia principal são os mais utilizados nas formulações de detergentes, e por isso também os mais estudados. A nomenclatura destes compostos é baseada na quantidade de carbono e, portanto, são eles: decilbenzeno (C₁₀), undecilbenzeno (C₁₁), dodecilbenzeno (C₁₂), tridecilbenzeno (C₁₃) e tetradecilbenzeno (C₁₄) (Tabela 1).

Tabela 1 - Fórmula molecular e estrutural dos Alquilbenzenos Lineares (LABs) com 10 a 14 carbonos na cadeia alquílica

Nome	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural
Decilbenzeno	1-C ₁₀ -LAB	
Undecilbenzeno	1-C ₁₁ -LAB	
Dodecilbenzeno	1-C ₁₂ -LAB	
Tridecilbenzeno	1-C ₁₃ -LAB	
Tetradecilbenzeno	1-C ₁₄ -LAB	

Fonte: A autora (2020)

Dois ou mais compostos podem apresentar a mesma fórmula molecular com fórmulas estruturais diferentes, o que os caracterizam com isômeros (ATKINS et al., 2018). Este fenômeno também ocorre com os LABs quando o anel fenílico ocupa uma posição diferente numa cadeia com o mesmo número de carbonos, modificando sua estrutura sem alterar sua fórmula molecular (HARTMANN et al., 2000). Homólogos são compostos orgânicos com propriedades químicas similares, cujos membros diferem por uma massa molecular relativa constante (FELTRE, 2005). Pode-se dizer então que os LABs correspondem a uma mistura de isômeros e homólogos.

Os LABs podem ser classificados em isômeros Externos (E) e isômeros Internos (I). Essa classificação se baseia na proximidade do anel benzênico com o átomo terminal da cadeia alquílica: se estiver próximo do átomo terminal é dito isômero externo e se estiver mais distante, ou seja, mais centralizado na cadeia, é dito Interno (HARTMANN et al., 2000; PENTEADO et al., 2006; TAKADA, 1998). Cabe ressaltar que isômeros internos e externos de um mesmo homólogo apresentam propriedades físico-químicas diferentes (PENTEADO et al., 2006).

A empresa DETEN é a única produtora de LAB no Brasil, fornecendo 95% do que é consumido no país (BNDES, 2014). No ano de 2017, a produção de LABs atingiu 176 mil toneladas (DETEN, 2018). De uma perspectiva global, uma pequena proporção dos LABs produzidos é utilizada como solvente nas indústrias de tintas, vernizes e isolantes elétricos (BINETTI et al., 2000; SASAKI, 2012;). A maior parte da produção é destinada à indústria, como matéria prima do Alquilbenzeno Sulfonado Linear (LAS) (ISOBE et al., 2004), componente fundamental na formulação de detergentes de uso doméstico e industrial (PENTEADO et al., 2006). Sua principal função de quebrar a tensão superficial e aumentar a emulsão de sujidades se dá graças a seu carácter tensoativo aniônico, ou seja, trata-se de um composto orgânico com uma região hidrofóbica e outra hidrofílica (PENTEADO et al., 2006). As reações de conversão dos LABs não são completas e o LAS produzido contém resquícios (1 a 3%) de LABs na sua composição (PENTEADO et al., 2006).

O esgoto é a principal fonte de LABs para o ambiente aquático, uma vez que possui traços de detergentes sintéticos utilizado em atividades domésticas (TAKADA, 1998). As características hidrofóbicas deste composto fazem com que o mesmo se associe ao material particulado e depois seja incorporado aos sedimentos do fundo (MAGAM et al., 2012). Além disso, podem persistir nos ambientes por muitos anos em condições anóxicas, já que sua degradação microbiana é aeróbia (HARTMANN et al., 2000). Desta forma, a presença de LAB no sedimento pode ser associada à contaminação por detergentes (ISHIWATARI et al., 1983; PENTEADO et al., 2006) e, conseqüentemente, à presença de esgotos domésticos. Os LABs, embora em proporções muito menores que os LAS, são preferencialmente estudados como marcadores de aporte de esgoto doméstico por serem mais resistentes à degradação ambiental (HERNANDES, 2009; TAKADA, 1998) do que os LAS.

A distribuição dos isômeros também pode ser útil para investigar o grau de degradação do ambiente, uma vez que os isômeros internos se degradam mais lentamente do que os isômeros externos (PENTEADO et al., 2006). O cálculo da razão entre os isômeros internos e externos (Equação 1) permite inferir o avanço do processo de biodegradação. Como a degradação ocorre mais rapidamente nos isômeros externos, as concentrações destes diminuem mais rapidamente, aumentando o valor da razão I/E, e indicando o avanço deste processo.

Equação 1 - Fórmula da razão entre isômeros internos e externos

$$\frac{I}{E} = \frac{(6\text{-Cm-LAB} + 5\text{-Cm-LAB})}{(1\text{-Cm-LAB} + 2\text{-Cm-LAB} + 3\text{-Cm-LAB})}$$

Fonte: TAKADA et al. (1987)

Os valores da razão I/E também permitem inferir se os esgotos foram tratados ou não tratados (LUO et al., 2008): razões menores que 1 sugerem o lançamento de esgotos não tratado. Diante disto, estudos que investiguem a contaminação ambiental por esgotos domésticos são fundamentais, e o uso de ferramentas mais confiáveis, como os marcadores moleculares específicos, são proeminentes.

2 OBJETIVO

Os objetivos gerais e específicos do presente trabalho serão descritos abaixo.

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a contaminação por esgotos domésticos nos sedimentos do Sistema Estuarino do Rio Capibaribe, através dos marcadores alquilbenzeno lineares (LABs).

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as concentrações dos LABs nos sedimentos do SERC;
- Determinar a distribuição granulométrica dos sedimentos;
- Determinar o teor de matéria orgânica (MO) dos sedimentos;
- Correlacionar os níveis de LABs com características granulométricas e MO dos sedimentos;
- Identificar os pontos críticos (mais contaminados) dentro do SERC;

3 HIPÓTESE

O presente trabalho avaliou as duas principais hipóteses:

- Hipótese 1: Os sedimentos do estuário do complexo estuarino do Rio Capibaribe estão contaminados por LABs.
Esta hipótese é justificada por se tratar de um estuário urbano, onde os esgotos domésticos são lançados, sejam eles tratados ou não. Mesmo que tratados, sabe-se que a rede de coleta e tratamento de esgoto não é eficaz.
- Hipótese 2: As concentrações são diferentes entre os locais analisados. Levando em conta que a hipótese 1 é verdadeira e que os sedimentos estão contaminados, acredita-se que locais mais contaminados estão próximos as fontes de lançamento e, com o aumento da distância destas fontes, as concentrações diminuem.

4 METODOLOGIA

O presente estudo foi conduzido no Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC). Este é conhecido por ser pertencente a região metropolitana da cidade do Recife, uma área urbana densamente povoada.

4.1 ÁREA DE ESTUDO

A cidade do Recife, capital do Estado de Pernambuco, está entre as dez maiores capitais do Brasil em número de habitantes, com 1.653.461 habitantes (IBGE, 2020). Além disso, é o centro urbano com maior PIB *per capita* da Região Nordeste. Os rios e canais marcam a paisagem e, por essa característica, a cidade é conhecida popularmente como a “Veneza Brasileira”. Dentre os vários rios destaca-se o Rio Capibaribe que, apesar de visivelmente atingido pela pressão antrópica, ainda apresenta grande importância socioeconômica para a população pernambucana.

A importância histórica do rio está ligada ao povoamento e desenvolvimento econômico local, que começou com o cultivo da cana-de-açúcar em suas margens, ainda no período Colonial (CHACON, 1959 apud MACHADO, 2010; COSTA et al., 2015; MOURA, 2016). O mesmo também foi importante como via de navegação, levando produtos das regiões mais interiores até os pontos de exportação na região portuária (CHACON, 1959 apud MACHADO, 2010; COSTA et al., 2015). O próprio surgimento da cidade se deu em torno da Bacia do Pina – Capibaribe (Porto do Recife, 2011), onde as populações foram se estabelecendo e crescendo nas margens dos rios de forma não planejada. Desse modo, o saneamento básico não conseguiu acompanhar o crescimento populacional.

A bacia hidrográfica do Rio Capibaribe possui aproximadamente 7.500 km² de área (APAC, 2015) e está inteiramente localizada no estado de Pernambuco (BIONE et al., 2009). Sua nascente se dá na Serra do Jacarandá (município de Poção) e sua foz está localizada no centro de Recife, onde deságua no Oceano Atlântico (Figura 2). Apesar dos diversos usos da bacia, tais como abastecimento público (principal), irrigação, transporte, pesca, turismo e lazer, também serve como corpo receptor de efluentes e resíduos gerados pelos municípios que a compõem (ZANARDI-LAMARDO et al., 2016). Apenas 8 dos 42 municípios localizados nesta bacia

possuem sistema de tratamento sanitário (TEIXEIRA et al., 2021), agravando os problemas ambientais. Além disso, o rio recebe muitos resíduos sólidos devido ao desmatamento e ocupação irregular de suas margens, o que leva ao processo de assoreamento (COSTA et al., 2015).

Figura 2 - Localização da bacia do Rio Capibaribe, totalmente inserida no estado de Pernambuco



Fonte: Plano Hidroambiental da Bacia do Rio Capibaribe (2010)

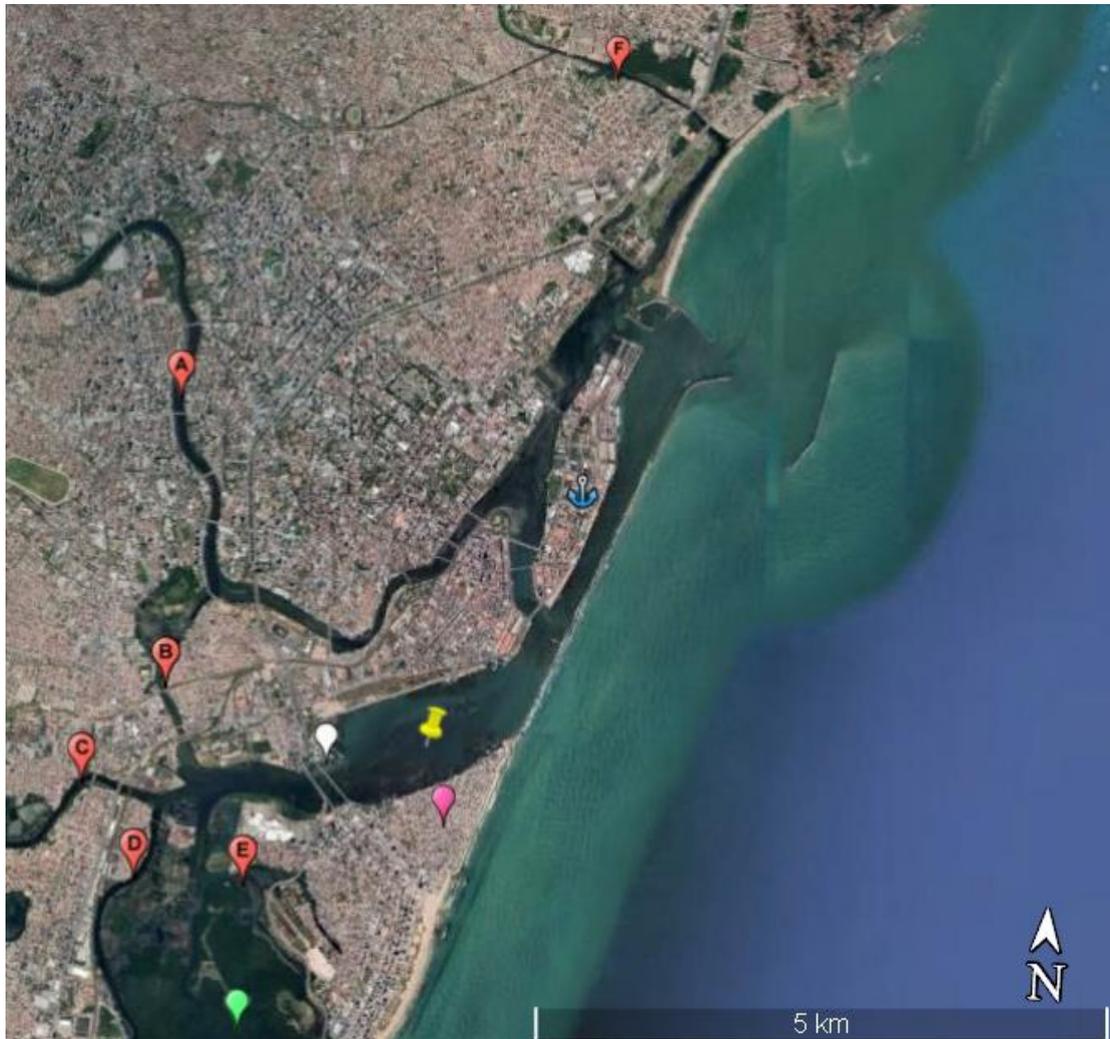
Quando um estuário recebe descargas fluviais de numerosas fontes, como é o caso do estuário do Rio Capibaribe, costuma-se utilizar o termo “sistema (ou complexo) estuarino” (MIRANDA, 2002). O Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC) é formado pela junção dos rios Capibaribe, Pina, Jordão e Tejiptó, que juntos formam a Bacia do Pina. Além destes rios, também recebe a contribuição do Rio Beberibe (COSTA, 2018; SCHETTINI et al., 2016) (Figura 3). A vazão anual média do rio Capibaribe, principal formador desse sistema, é de $11 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ variando entre $2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ no período seco à $30 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ no período chuvoso (SCHETTINI et al., 2016). O regime de marés local é do tipo semidiurnas, podendo alcançar uma amplitude máxima de 2,9 m (MOURA, 2016; TRUCCOLO et al., 2014). O clima local é do tipo quente úmido, com temperaturas médias anuais de 25°C e precipitação anual total de 2464 mm (APAC, 2020).

Estudos realizados no SERC reportam que este importante sistema está contaminado por diversas substâncias, como metais pesados (SILVA et al., 2013), hidrocarbonetos de petróleo (MACIEL et al., 2015; 2016), compostos organoclorados (YOGUI et al., 2018) e organoestânicos (MACIEL et al., 2018). Muitos destes são introduzidos principalmente pelo lançamento de efluentes domésticos e industriais, em sua maior parte, sem tratamento, nos corpos hídricos que formam o SERC. O caráter hidrofóbico dos LABs, associado à capacidade de adsorção à matéria

orgânica, faz com que sejam transportados e, eventualmente depositados no ambiente estuarino/ marinho (KENNISH, 1997).

O índice de atendimento à Região Metropolitana de Recife pela Companhia Pernambucana de Saneamento (COMPESA), em 2019, foi 33% (comunicação pessoal com ouvidoria Compesa; COMPESA, 2020). Segundo esta companhia, o total de esgoto coletado e tratado foi 44%. Considerando apenas a cidade do Recife, os números diferem um pouco, com índice de atendimento urbano de 44% e o total de esgoto coletado e tratado igual a 75% (comunicação pessoal com ouvidora Compesa; COMPESA, 2020). Esses resultados, apesar de semelhantes aos índices das cidades brasileiras, são bastante preocupantes levando em consideração o tamanho populacional da cidade do Recife e a importância socioeconômica e ecológica da região.

Figura 3 - Rios formadores da Bacia do Pina (pino amarelo): A (Rio Capibaribe); B(braço sul do Capibaribe); C(Rio Tejipió); D(Rio Jordão); E(Rio Pina); F(Rio Beberibe); verde (Parque dos Manguezais); rosa (bairro de Brasília Teimosa); azul (Porto de Recife); branco (Cabanga late Clube)



Fonte: Google Earth

A CPRH classifica o estuário do Rio Capibaribe como muito poluído (CPRH, 2013). Apesar disto, os recursos pesqueiros locais (peixes, moluscos e crustáceos) são de fundamental importância para a alimentação e sustento das comunidades locais (OLIVEIRA et al., 2014). À Sudoeste da bacia do Pina, ainda sob influência estuarina, encontra-se o Parque dos Manguezais, zona especial de proteção ambiental, considerado um dos maiores manguezais urbanos do mundo (316 hectares de área total). Apesar de alguns pontos do parque apresentarem despejos de esgotos e ocupações irregulares, esse ecossistema ainda serve como um sistema natural de drenagem para a cidade, absorvendo parte do excesso de água das chuvas, e possui elevada importância ecológica (FAVROD, 2012).

A presença de esgoto doméstico no SERC já foi investigada no passado analisando os esteróis como marcadores (FERNANDES et al., 1999) e, mais recentemente, um estudo preliminar foi realizado utilizando LABs, porém contemplando apenas 4 pontos ao longo do sistema e considerando apenas os homólogos lineares (ZANARDI-LAMARDO; ARRUDA-SANTOS, 2018).

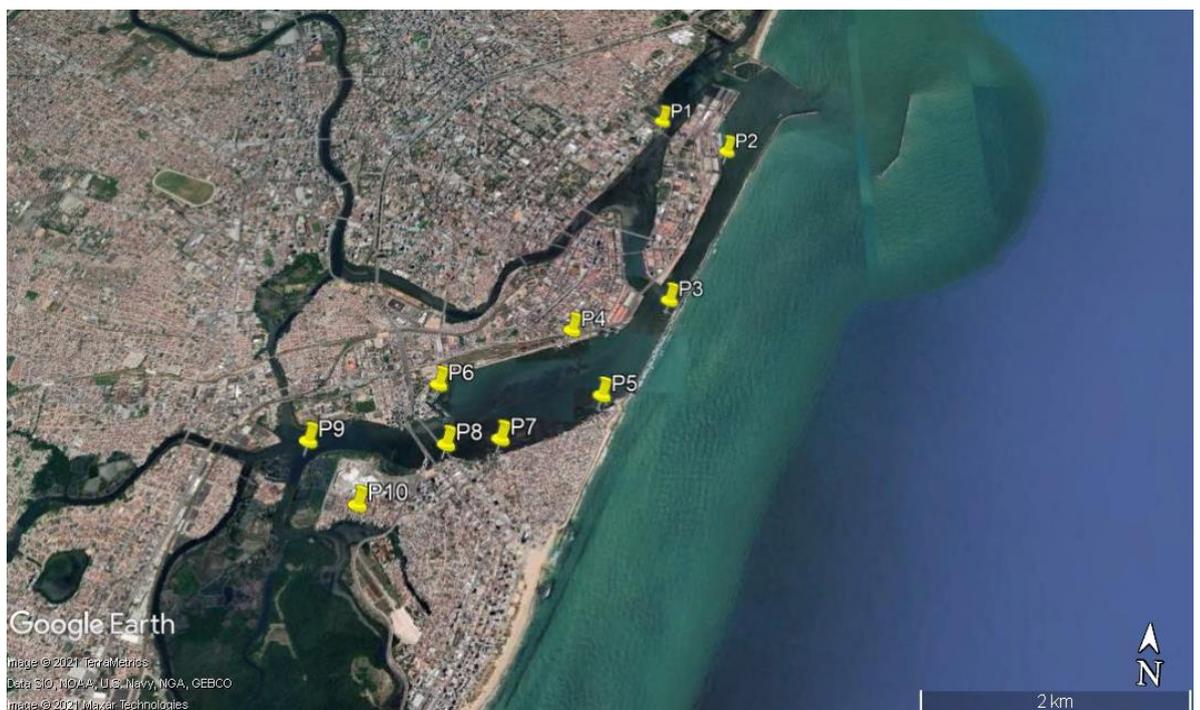
4.2 AMOSTRAGEM

As amostras foram coletadas no dia 4 abril de 2018, pela equipe do Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Estuarinos (OrganoMAR). As mesmas foram coletadas em 10 pontos distribuídos ao longo do SERC (Figura 4), com o auxílio do amostrador de fundo van Veen, retirando-se apenas a camada superficial dos sedimentos (certa de 10 centímetros). Ainda em campo as amostras foram armazenadas em recipientes previamente descontaminados e identificados. Após a coleta, as amostras foram armazenadas em freezers a -20°C no OrganoMAR, até o momento da extração. As coordenadas geográficas em cada estação foram registradas com o auxílio de um GPS (Garmim, modelo eTrex 30) (Tabela 2).

Tabela 2 - Coordenadas geográficas (latitude e longitude) dos sedimentos coletados no SERC em abril de 2018

PONTO	COORDENADAS GEOGRÁFICAS	
	LATITUDE	LONGITUDE
P1	8°3'2.4" S	34°52'25" W
P2	8°3'14" S	34°52'3.7" W
P3	8°4'12.1" S	34°52'20.8" W
P4	8°4'24.1" S	34°52'48.9" W
P5	8°4'44.8" S	34°52'38.9" W
P6	8°4'44.1" S	34°53'25.2" W
P7	8°4'59.8" S	34°53'5.9" W
P8	8°5'2.3" S	34°53'20.6" W
P9	8°5'3.6" S	34°53'58.5" W
P10	8°5'21.1" S	34°53'41.7" W

Figura 4 - Pontos de coleta de sedimento no SERC, coletados em abril de 2018



Fonte: Google Earth

4.3 PROCEDIMENTO LABORATORIAL

4.3.1 Determinação do teor de Matéria Orgânica

As amostras foram secas com o auxílio de um liofilizador (SP Scientific modelo VirTisBentchtop 2K), durante 48 horas. Os grãos secos foram desagregados cuidadosamente com um pistilo e almofariz. Alíquotas de 4 gramas de cada amostra

foram pesadas através de uma balança analítica e, na sequência, foram calcinadas numa mufla por 6 horas a 450°C. Este tempo e temperatura são suficientes para que toda a matéria orgânica seja eliminada (DAVIES, 1974). A determinação do teor de MO foi feita através do cálculo da diferença das massas obtidas antes e depois da queima (Equação 2).

Equação 2 – Fórmula do cálculo do teor de matéria orgânica, onde M é a massa da amostra

$$\% MO = \frac{(M_{inicial} - M_{final}) \times 100}{M_{inicial}}$$

4.3.2 Análise Granulometria

Para a determinação da distribuição granulométrica, alíquotas de 30 gramas de cada amostra foram transferidas para béqueres de 400mL. Sobre essas alíquotas adicionou-se peróxido de hidrogênio 30%, com volume suficiente para cobrir as amostras, durante 24 horas, para remoção da MO. Na sequência, o sedimento foi lavado com água destilada três vezes para remoção do excesso do peróxido e seguiu-se para o peneiramento úmido, utilizando-se peneiras de malha de 63 µm. Essa etapa consiste na separação da fração grosseira (> 63 µm) dos finos (< 63 µm).

A fração dos finos foi transferida para provetas de 1L e separadas para posterior tratamento. A parte retida na peneira (> 63 µm) foi transferida para um funil com papel filtro que, posteriormente, foi seco na estufa e pesado em balança analítica. Esses sedimentos arenosos foram transferidos para um agitador eletromagnético (Bertel, modelo VP-01) composto de peneiras com malhas de diferentes aberturas (2mm; 1mm; 500µm; 250µm; 125µm; 63µm e o fundo), onde foram agitados por 12 minutos. Finalizado o processo de agitação, as massas das frações retidas em cada peneira e o que passou pela peneira de 63 µm foram pesadas em balança analítica. Desta forma, foi calculada a porcentagem de cada fração arenosa nas amostras (Equação 3), exceto para a fração <63 µm.

Equação 3 - Cálculo do teor de cada fração arenosa numa amostra de sedimento, onde M1 é a massa retida em cada peneira e M2 é a massa total da amostra

$$\% \text{ fração } f = \frac{M1}{M2} \times 100$$

A fração <63µm foi adicionada nas provetas, junto com o material selecionado no peneiramento úmido, para a realização da determinação das porcentagens de silte e argila, pelo método da pipetagem (SUGUIO, 1973). Ao material da proveta foi adicionado 1 grama de pirofosfato de sódio como agente defloculante, o volume ajustado para 1 L com água destilada, o conteúdo agitado e deixado em repouso por 4 horas. O processo de pipetagem consiste em coletar alíquotas de 20 mL desta mistura em tempos específicos, característicos de cada tamanho de grão (SUGUIO, 1973).

Cada alíquota retirada foi seca em estufa até peso constante, pesada em balança analítica e as massas registradas. Os resultados foram classificados em diferentes porções (silte grosso, silte médio, silte fino, silte muito fino, argila muito grossa, argila grossa, argila média e argila fina) com o auxílio do Software Sysgran 3.0.

4.3.3 Extração

O procedimento analítico para identificação e quantificação dos LABs seguiu a metodologia proposta por Hernandez (2009), Sasaki (2012) e Martins et al. (2014), com algumas adaptações. Resumidamente, alíquotas de 15 gramas de cada amostra foram pesadas em cartuchos, utilizando uma balança analítica. Em paralelo foi preparado o “branco analítico” que consistiu em 15 gramas de sulfato de sódio previamente calcinado em mufla a 450°C, em substituição da amostra. O branco passou pelos mesmos procedimentos das amostras com o objetivo de investigar possíveis contaminações ao longo do processo analítico e até mesmo avaliar a qualidade dos solventes ou limpeza da vidraria utilizada.

Sobre as amostras (e sobre o branco) foram adicionados 100 µL do padrão dodecilbenzeno (concentração de 1000 ngmL⁻¹), chamado de padrão interno (PI), e deixadas em repouso durante uma noite para que ocorressem as interações químicas entre os compostos presentes na amostra (matéria orgânica) e o padrão

adicionado. As amostras foram submetidas à extração líquido-sólido em um sistema Soxhlet, usando como solvente 80 mL da solução de n-hexano/diclorometano (1:1, v/v), durante 8 horas. Antes do início deste processo, foi adicionado cobre granulado ativado em HCl 2% nos balões de extração para a remoção do enxofre, que muitas vezes está presente nas amostras e poderia ser extraído com os compostos de interesse. Na sequência, os extratos foram concentrados a 1mL utilizando um evaporador rotativo a vácuo e banho-maria à 40°C.

4.3.4 Purificação das amostras

Para purificar os extratos foram utilizadas colunas cromatográficas preparadas com 3,2 g de sílica e 1,8 g de óxido de alumínio(alumina), desativadas a 5 %. Os analitos de interesse foram eluídos com 10 mL de n-hexano e recolhidos num balão de 125 mL. O extrato purificado foi concentrado à 2mL no evaporador rotativo e, na sequência, com o auxílio de um sistema de fluxo de nitrogênio, foram concentrados à 1 mL. Sobre estes extratos foram adicionados 100 µL do padrão nonadecilbenzeno, chamado de padrão interno cromatográfico (PICG, concentração de 1000 ngmL⁻¹). Em paralelo, foi preparado um controle analítico (CA) com 100 µL do PI e do PICG e avolumados para 1mL com n-hexano. Todos os extratos foram armazenados em frascos âmbar de 2 mL em freezer à -20 °C, até a etapa de identificação e quantificação dos compostos no sistema cromatográfico.

A escolha do PI é baseada na similaridade entre os analitos de interesse e o próprio padrão. Acredita-se que as perdas dos analitos, que ocorrem durante o processo analítico, também deverão ocorrer com o padrão. Desta forma, o cálculo das concentrações dos analitos, através da metodologia da padronização interna, contabiliza estas possíveis perdas e os resultados calculados já incorporam o fator de correção relativo às perdas. O PICG adicionado ao final do procedimento analítico, permitiu calcular a recuperação do PI (Equação 4), que variou entre 53 à 120%, e estão dentro dos limites aceitáveis aceitos pela comunidade científica (LAUENSTEIN; CANTILLO,1998).

Equação 4 - Cálculo da recuperação do PI adicionado nas amostras

$$\text{Razão das áreas no CA: } \frac{\text{ÁREA PI}}{\text{ÁREA PICG}} \text{ ----- } 100\%$$

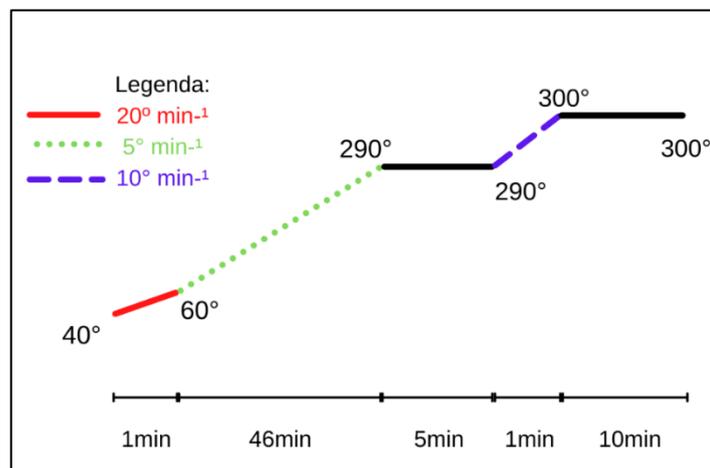
$$\text{Razão das áreas da Amostra: } \frac{\text{ÁREA PI}}{\text{ÁREA PICG}} \text{ ----- } x\%$$

$$X = 100 \cdot \frac{\text{ÁREA PI}}{\text{ÁREA PICG}} \text{ amostra} \frac{\text{ÁREA PICG}}{\text{ÁREA PI}} \text{ CA}$$

4.3.5 Determinação dos LABs

A identificação e quantificação dos compostos foi realizada com a ajuda de um cromatógrafo a gás acoplado à um espectrômetro de massas (CG-MS) da Agilent Technologies, modelo 7820A e 5975C, respectivamente. A coluna utilizada foi de sílica fundida da HP-5ms (30 m x 0,25 mm di x 0,25 µm de espessura de filme). O hélio 5.0 (pureza 99,999%) foi usado como gás de arraste com vazão constante de 1,2 mL min⁻¹ e 1 µL do extrato foi injetado no modo splitless com o auxílio de um amostrador automático. A temperatura do injetor e da interface com o MS foi de 300 °C, a temperatura da fonte de íons 150 °C, e a temperatura do quadrupolo de 230 °C. A temperatura do forno foi programada da seguinte forma: temperatura inicial 40 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ até 60 °C, taxa de 5 °C min⁻¹ até 290 °C, onde permaneceu por 5 min. Em seguida, o forno foi aquecido com taxa de 10 °C min⁻¹ até 300 °C, permanecendo por 10 min (Figura 5). O espectrômetro de massas foi operado a 70 eV.

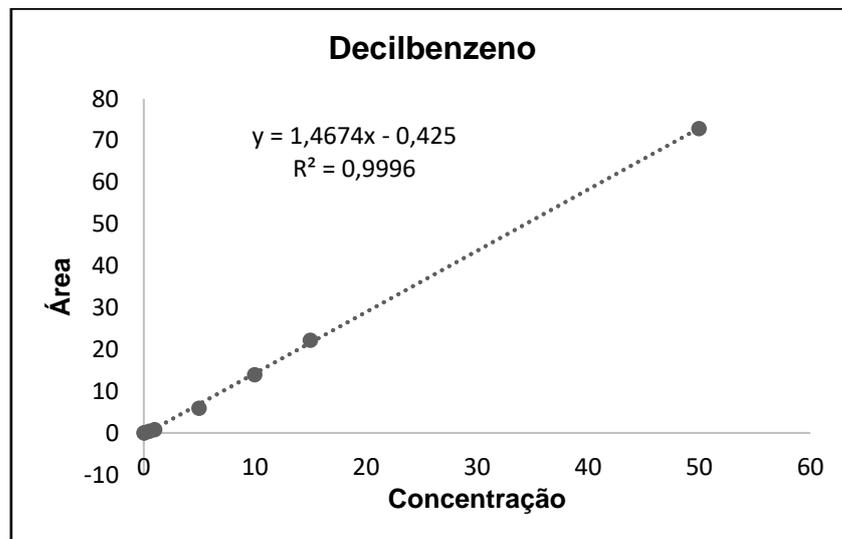
Figura 5 - Esquema ilustrativo da rampa de aquecimento do forno do cromatógrafo

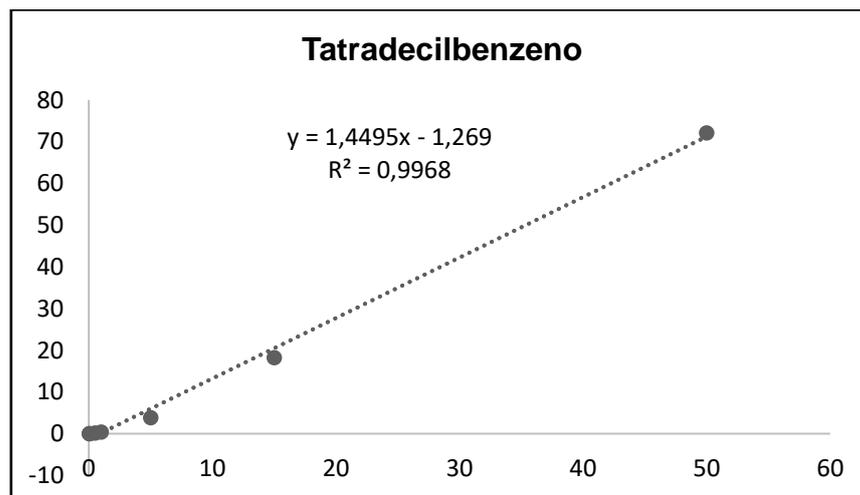
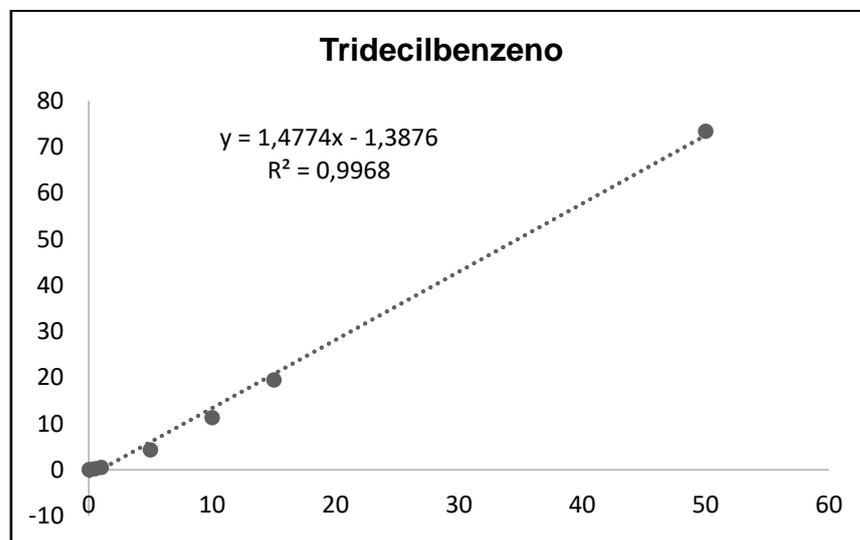
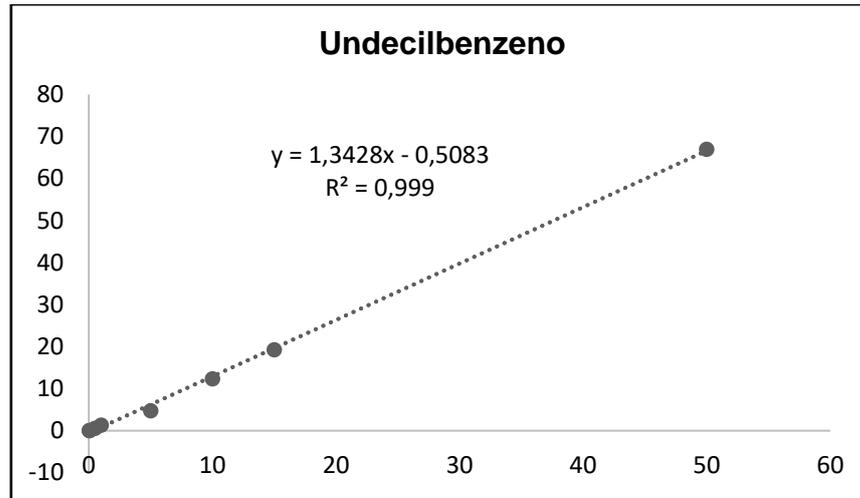


Fonte: A autora (2021)

A identificação dos compostos foi baseada no espectro de massa individual e nos tempos de retenção, e a quantificação dos compostos é baseada na área dos picos gerados, considerando a recuperação do padrão interno. Para se transformar a resposta analítica da área dos picos em concentração, foi construída uma curva analítica utilizando padrões dos analitos decilbenzeno, undecilbenzeno, tridecilbenzeno e tetradecilbenzeno em 9 níveis de concentração: 2,5 ng mL⁻¹, 5 ng mL⁻¹, 50 ng mL⁻¹, 100 ng mL⁻¹, 500 ng mL⁻¹, 1000 ng mL⁻¹, 1500 ng mL⁻¹, 3000 ng mL⁻¹ e 5000 ng mL⁻¹ (Figura 6). A equação da reta mostra a correlação entre concentração e respostas analíticas e o coeficiente de proporcionalidade deve estar dentro do limite de confiabilidade ($r^2 > 0,995$). O limite de quantificação foi calculado dividindo-se o menor ponto da curva (2,5 ng mL⁻¹) pela massa extraída de cada amostra (15 gramas), resultando num valor de 0,17 ng g⁻¹ para todos os analitos.

Figura 6 - Figura 6 - Curva analítica dos padrões, equação da reta e coeficiente de proporcionalidade: A (decilbenzeno), B(undecilbenzeno), C (tridecilbenzeno) e D (tetradecilbenzeno)





4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises estatísticas dos dados foram realizadas com o auxílio do software BioEstat 5.0, com nível de significância de 5%. Os parâmetros foram analisados quanto à normalidade através do teste de Shapiro-Wilk e depois foram calculados os coeficientes de correlação para avaliar as relações entre as variáveis e o que elas representam. Também foi utilizado o software Excel (Microsoft Office 2019) para o cálculo das médias e desvios-padrões.

5. RESULTADO E DISCUSSÃO

Os sedimentos analisados apresentaram teor de finos (argila + silte) entre 14,7(P9) e 99,2 % (P1 e P2) (Tabela 3). A porcentagem média de sedimentos finos foi $83,0 \pm 26,2\%$ com mediana 92,4%, caracterizando a região como predominantemente lamosa (silte + argila).

Tabela 3 - Distribuição granulométrica, matéria orgânica (MO, %), concentração total de LABs (Σ LAB, ng g⁻¹) e concentração dos isômeros de cada homólogo de LABs (Σ C10-LAB ao Σ C13-LAB, ng g⁻¹) dos sedimentos do SERC, coletados em 4 de abril de 2018.

Ponto	Areia (%)	Silte+argila (%)	MO (%)	Σ LAB (ngg ⁻¹)	Σ C ₁₀ -LAB (ngg ⁻¹)	Σ C ₁₁ -LAB (ngg ⁻¹)	Σ C ₁₂ -LAB (ngg ⁻¹)	Σ C ₁₃ -LAB (ngg ⁻¹)
P1	0,7	99,2	20,1	3510	118	746	1255	1391
P2	0,7	99,2	23,4	1030	27,5	211	379	413
P3	1,1	98,8	30,7	2004	74	449	749	732
P4	5,9	93,6	25,5	2715	87	571	1003	1054,5
P5	12,7	84,4	20,2	2100	68	429	757	847
P6	33,7	63,7	13,5	2905	87	617	1088	1113
P7	9,5	89,5	22,0	1730	56	368	634	673
P8	6,7	91,1	19,7	3101	78	543	1140	1340
P9	84,3	14,7	4,0	4053	163	920	1498	1473
P10	3,6	96,0	23,1	912	26	184	333	369

Fonte: A autora (2020)

A MO analisada nos sedimentos variou de 4,0% (P9) a 30,7% (P3) (Tabela 3), apresentando média de $20,2 \pm 7,2\%$ e mediana igual a 20,1%. Estes resultados são um pouco acima de valores reportados em estudo anteriores desta região, onde os autores reportaram porcentagens médias de $7,2 \pm 3,8\%$ (MACIEL et al., 2015) e 12,3% (RESENDE et al., 2016). Este aumento pode ser um indicativo de acúmulo de MO ao longo dos anos ou resultado de variações do local amostrado.

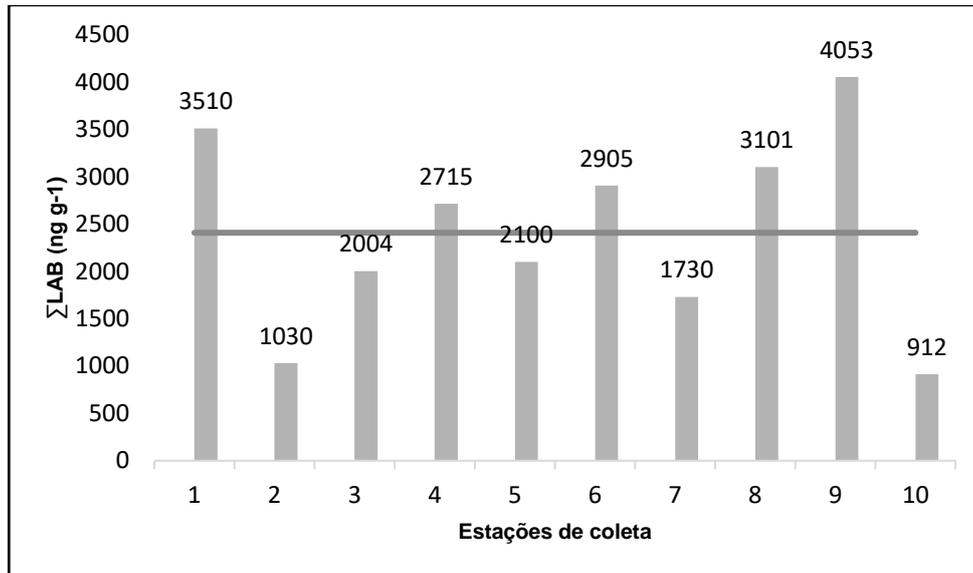
A MO apresenta uma correlação positiva e significativa com o teor de finos (correlação de Pearson, $p < 0,05$; $r = 0,911$). Todos os sedimentos classificados como finos apresentaram teor de MO entre 13,5% (P6) e 30,7% (P3). O único ponto classificado como areia (P9) foi o que apresentou menor teor de MO. Este resultado

corroborar com o anteriormente reportado por Resende et al. (2016), e confirma a maior capacidade de adsorção da MO pelos sedimentos finos. Por outro lado, Maciel et al. (2015) não encontraram correlação positiva entre estes parâmetros para a mesma área de estudo.

A concentração total de LABs variou de 912 ng g⁻¹ (P10) a 4053 ng g⁻¹ (P9) (Tabela 3), com uma concentração média de 2406 ± 1032 ng g⁻¹ e mediana igual a 2408 ng g⁻¹ (Figura 7). Apesar da proximidade entre os pontos, estes apresentam características peculiares que causa esta discrepância observada. O P9 está localizado na zona de confluência dos rios Tejió, Jordão e o braço sul do Capibaribe. Estes rios atravessam a região metropolitana e funcionam como corredores naturais, carregando os efluentes lançados ao longo do seu trajeto, incluindo os resíduos provenientes da ETE Mangueira, descartados no Rio Tejió. Além disto, a ETE Cabanga lança seus efluentes nesta região de confluência dos rios formadores da Bacia do Pina. Apesar da composição arenosa do sedimento deste local, a descarga de contaminantes é alta suficiente para conferir esta elevada concentração. Em contraste, o P10 está localizado num local mais abrigado no rio Pina, logo após este ter passado pelo Parque dos Manguezais. Esta área provavelmente funciona como retentora de contaminantes, e por isso, apresentou concentrações de LABs menores, quando comparadas com os demais pontos amostrados neste estudo.

As concentrações observadas são maiores que as reportadas em outros estuários no Brasil, como a Lagoa de Patos-RS (3,2 – 1602 ng g⁻¹, MEDEIROS et al., 2005), a Baía de Santos-SP (16,9 – 431 ng g⁻¹, MEDEIROS; BÍCEGO, 2004) e a Baía de Babitonga-PR (<LD – 413,3 ng g⁻¹, MARTINS et al., 2014). Isto pode ser um reflexo da condição hidrodinâmica do SERC, que tem como característica reter os contaminantes no seu interior, principalmente na parte superior da Bacia do Pina (MACIEL et al., 2015; 2016). Concentrações máximas similares a estes estudos foram reportadas na zona costeira da Índia (4.450 ng g⁻¹, ISOBE et al., 2004). Entretanto, o SERC apresenta concentrações inferiores à outras áreas urbanizadas do mundo, com a costa da Indonésia (42.600 ng g⁻¹, ISOBE et al., 2004) e Santa Mônica nos EUA (9.342 ng g⁻¹, VENKATESAN et al., 2010), que são áreas mais antigas (acumulam mais) e com maior densidade populacional.

Figura 7 - Distribuição de LABs (Σ LAB) nos sedimentos do SERC, coletados em 4 de abril de 2018. A linha horizontal representa a mediana



Fonte: A autora (2021)

Não foi observado nenhum padrão de distribuição das concentrações ao longo do SERC. As maiores concentrações de Σ LAB foram registradas no P9 (4.053 ng g⁻¹), P1 (3.510 ng g⁻¹), P8 (3.101 ng g⁻¹), P6 (2.905 ng g⁻¹) e P4 (2.715 ng g⁻¹). Como mencionado acima, o P9 recebe carga de esgoto proveniente de diversas fontes. Foi realizada uma compilação de estudos publicados na última década (Tabela 4) e observou-se que as maiores concentrações de butilestânicos (Σ BTs), bifenilas policloradas (Σ PCBs), metais (alumínio, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, níquel, chumbo e zinco), hidrocarbonetos alifáticos (Σ HAs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (MACIEL, 2015; MACIEL et al., 2018; 2015; YOGUI et al., 2018) foram observadas próximo ao P9. Esses resultados apontam esta região como a mais crítica do ponto de vista da qualidade ambiental. De forma geral, as concentrações apresentam um decréscimo em direção ao oceano. Este conjunto de informações reflete a contribuição destes rios formadores e da condição favorável da hidrodinâmica, em propiciar a deposição do material particulado carregado por estes sistemas (SCHETTINI et al., 2016).

Tabela 4 – Concentrações de diversos contaminantes em sedimentos do SERC

	Σ HPAs	Σ BTs	Σ Metais	Σ LABs	Σ PCBs	Σ HA
ref	Maciel et al., 2015	Maciel et al., 2018	Maciel, 2015	Este estudo	Yogui et al., 2018	Maciel, 2015
unidade	ng g ⁻¹	ng Sn g ⁻¹	μg g ⁻¹	ng g ⁻¹	μg g ⁻¹	μg g ⁻¹
Zona de confluência rios (P9)	333,6	542	345	4053	15,00	474,2

Fonte: A autora (2021)

O P1 é um ponto de encontro das águas do Rio Capibaribe e do Beberibe, outro importante rio urbano, visivelmente afetado pela ação antrópica (ARAÚJO FREITAS et al., 2018). O Rio Beberibe recebe efluentes domésticos sem tratamento durante o seu percurso em áreas pobres da região metropolitana, incluindo as cidades de Olinda, Camaragibe e Recife. Além disto, os efluentes da estação de tratamento ETE Peixinhos são lançados no Rio Beberibe, aproximadamente 2 km antes do encontro com o Capibaribe. O P8 está situado embaixo da ponte Governador Paulo Guerra, próximo a muitas residências improvisadas, sobre palafitas, às margens do rio. Nesta região, os esgotos são lançados diretamente das casas para o corpo d'água, sem qualquer saneamento (ZANARDI-LAMARDO et al., 2016). O P6 está localizado em frente ao Cabanga late Clube, tradicional clube náutico da cidade que funciona há mais de 70 anos e recebe, em média, 200 embarcações por dia. Os efluentes gerados pelas embarcações são, possivelmente, uma fonte direta de contaminação nessa área. A menor concentração foi registrada no P10 (912 ng g⁻¹), mas mesmo assim, é maior que as reportadas no estuário da Baía de Santos-SP (MEDEIROS; BÍCEGO, 2004), uma região altamente urbanizada. Cabe ressaltar que este estudo da baixada Santista foi realizado há quase 20 anos atrás. Infelizmente, não se tem registros de novas observações no local.

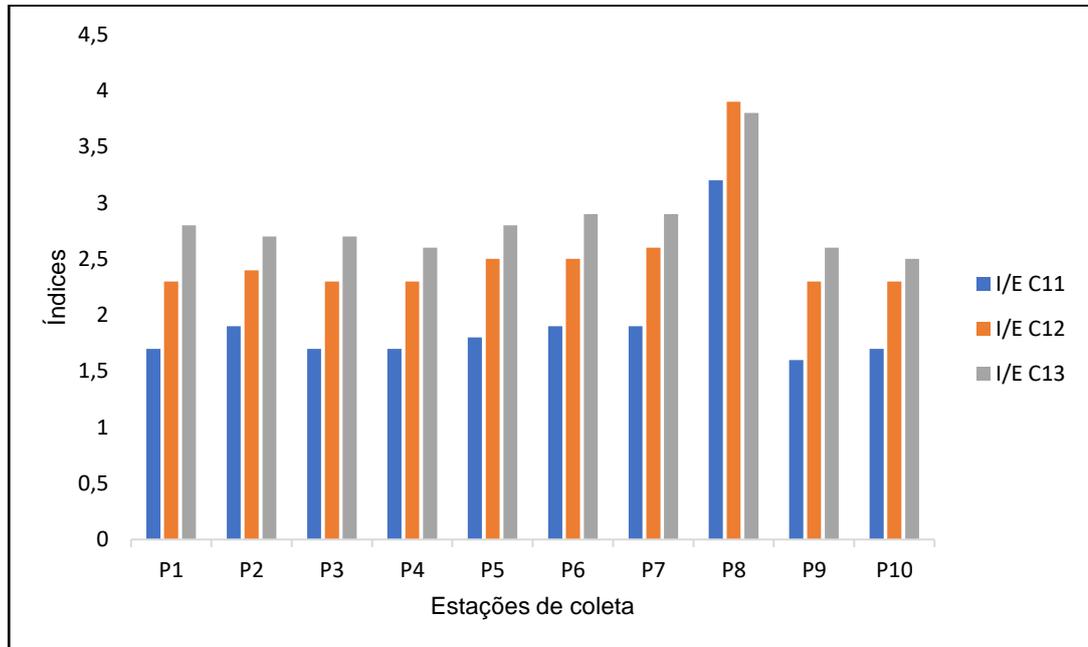
Os LABs apresentaram correlação negativa com o teor de finos ($p=0,06$; $r = -0,607$), sugerindo que o tamanho do grão não é um fator determinante para o acúmulo desses compostos orgânicos. Sedimentos com tamanhos de grão menores apresentam maior área superficial e, portanto, uma maior propensão de acumular compostos orgânicos. Entretanto, as maiores concentrações de LABs ocorreram em locais específicos da área de estudo, sugerindo que estas estão mais relacionadas à proximidade das fontes antrópicas do que com o tamanho do grão. Resultados similares foram reportados para a Baía de Babitonga (MARTINS et al., 2014). Em estudos realizados no SERC, foram encontradas correlações positivas entre finos e os HPAs ($p = 0,002$; $r = 0,73$; MACIEL et al., 2015), porém entre finos e TBTs ($p = 0,9989$; $r = -0,0005$; MACIEL et al., 2018) e finos e PCBs ($p = 0,9989$; $r = -0,0005$; YOGUI et al., 2018) não foram observadas correlação significativas. Os LABs também apresentaram correlação negativa com o teor de MO ($p = 0,0453$; $r = -0,642$). Apesar de existir uma tendência de afinidade entre os compostos orgânicos e a MO e os finos, as reações de formação de complexos e a qualidade da matéria orgânica envolvida nestas reações ainda precisam ser melhor investigadas.

As concentrações totais dos isômeros de cada homólogo estão apresentadas na Figura 8. Os homólogos predominantes foram o C₁₃-LAB (predominante em 8 pontos: P1, P2, P4, P5, P6, P7, P8 e P10) e o C₁₂-LAB (predominante nos outros 2 pontos: P3 e P9). Esse padrão é consistente com as composições da maioria dos detergentes produzidos no Brasil, que apresentam dominância de C₁₃-LAB, seguido de C₁₂-LAB. Esta tendência também foi reportada em estudos realizados no estuário de Santos (MARTINS et al., 2010) e na Baía de Babitonga (MARTINS et al., 2014).

O cálculo do índice I/E foi realizado com os isômeros de C₁₃-LAB, C₁₂-LAB, C₁₁-LAB, pois foram, respectivamente, os mais abundantes nas amostras analisadas. A razão I/E_{C₁₃} variou de 2,5 a 3,8, I/E_{C₁₂} de 2,3 a 3,9 e a razão I/E_{C₁₁} variou de 1,6 a 3,2 (Figura 8). Valores próximos ou acima de 2 sugerem que estes compostos foram parcialmente degradados durante o tratamento de esgoto e/ou estão no ambiente tempo suficiente para sofrerem degradação natural. Acredita-se que o tratamento de esgoto realizado nas ETEs da região não é suficiente para a remoção total dos LABs e, portanto o processo de biodegradação natural é o provável responsável pela degradação observada. Os altos valores do índice I/E em associação com as altas concentrações de Σ LABs encontrado na região, é um forte

indicativo que a MO degradada é resultante da entrada de esgoto de forma crônica e a longo prazo (MARTINS et al., 2014).

Figura 8 - Índice I/E ára os sedimentos do SERC, coletados em 4 de abril de 2018



Fonte: A autora (2021)

A toxicidade de compostos pode ser determinada a partir de ensaios ecotoxicológicos, que consistem na avaliação dos danos causados a organismos-testes expostos à determinação de vários poluentes. Vários ensaios, utilizando diferentes organismos foram realizados com os isômeros de LABs, e os resultados não mostraram efeitos toxicológicos significativos nos organismos estudados (OECD, 2002). Porém, a presença de LABs nos sedimentos indica a presença do LAS, ainda que em concentrações menores, mas que são comprovadamente mais tóxicos. Testes com o microcrustáceo *Daphnia magna* realizados por Santos et al. (2017) comprovaram que os indivíduos apresentaram sensibilidade ao LAS com concentrações nos efluentes bem inferiores à legislação vigente (CONAMA n 357/2005).

Estudos com peixes mostraram que o contato com os surfactantes ocorre principalmente nas brânquias, diminuindo as taxas respiratórias dos animais, além de espasmos musculares (MUNGRAY; KUMAR, 2008). Outros testes biológicos

comprovaram o elevado potencial de toxicidade apresentado pelo LAS (PENTEADO et al., 2006). A capacidade acumulativa dos LABs já foi evidenciada em matrizes sedimentares, moluscos bivalves (ostras) e peixes (SASAKI, 2013). Além disso, o esgoto também carrega consigo outros compostos químicos e/ou biológicos que colocam em risco todo o ecossistema exposto a esses contaminantes.

6 CONCLUSÃO

Os resultados do estudo revelam que os sedimentos estão contaminados por LABs, sugerindo que elevadas quantidades de esgoto são lançadas no SERC. A região, apesar de sua importância ecológica e socioambiental, está mais contaminada por esgotos do que outras áreas mais urbanizadas no Brasil. Apesar da baixa toxicidade dos LABs, a contaminação por esgoto alerta o possível risco sobre o equilíbrio ecológico da região, e provavelmente para a população local que consome e depende dos recursos pesqueiros.

Os índices de degradação revelam que os efluentes urbanos estão sendo introduzidos de forma crônica e contínua. Sendo assim, destaca-se a necessidade de uma ampliação da capacidade e cobertura de tratamento de esgoto, de forma mais eficiente, na Região Metropolitana do Recife, ao longo do Rio Capibaribe e da Bacia do Pina.

Este trabalho fornece informações que são fundamentais para uma melhor compreensão da qualidade ambiental desse importante sistema e poderão futuramente como referência de monitoramento e gerenciamento de contaminação por esgotos. A compilação de estudos permitiu uma visão mais ampla dos diversos contaminantes dentro do SERC e suas zonas mais afetadas. Estes resultados podem auxiliar na tomada de decisões para a recuperação e mitigação do potencial tóxico local.

REFERÊNCIAS

- APAC. Boletim pluviométrico, 2020. Disponível em: <https://www.apac.pe.gov.br/boletins>. Acesso em: 28 set. 2020.
- APAC. Bacias hidrográficas: Rio Capibaribe. Recife, 2015. Disponível em: www.apac.pe.gov.br/pagina.php?page_id=5&subpage_id=14. Acesso em: 28 set 2019.
- ARAÚJO FREITAS, Jonathas Barbosa de et al. QUALIDADE DE ÁGUA DE UM TRECHO URBANO DO RIO BEBERIBE NA REGIÃO METROPOLITANA DE RECIFE.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7229: projeto, construção e operação de sistemas de tanques sépticos: procedimento**. ABNT, 1993.
- ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVERMAN, Leroy. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Bookman Editora, 2018.
- BAKHTIARI, Alireza Riyahi et al. Distribution of linear alkylbenzenes as a domestic sewage molecular marker in surface sediments of International Anzali Wetland in the southwest of the Caspian Sea, Iran. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 21, p. 20920-20929, 2018.
- BAPTISTA NETO, J. Á.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S. M. **Poluição Marinha**. Rio de Janeiro: Interciência, 2008.
- BARLETTA, M.; COSTA, M. F. Living and non-living resources exploitation in a tropical semi-arid estuary. **Journal of Coastal Research**, p. 371-375, 2009.
- BARLETTA-BERGAN, A.; BARLETTA, M.; SAINT-PAUL, U. Structure and seasonal dynamics of larval fish in the Caeté River Estuary in North Brazil. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 54, n. 2, p. 193-206, 2002.
- BARROS, C. N. et al. Coliformes na água e no molusco bivalve *Anomalocardia brasiliana* (Gmelin, 1791) da Baía do Pina, Recife–PE. **Pernambuco: Centro de Tecnologias e Geociências**, 2009.
- BINETTI, R. et al. Environmental risk assessment of linear alkyl benzene, an intermediate for the detergency industry. **International Journal of Environmental Health Research**, v. 10, n. 2, p. 153-172, 2000.
- BIONE, Maria Augusta A. et al. Poluição do Rio Capibaribe por esgoto doméstico. **IN: IX Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão**, 2009.

BLOT, Maria Luísa Pinheiro. **Os portos na origem dos centros urbanos**. Instituto português de arqueologia, 2003.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONOMICO E SOCIAL, BNDES. Potencial de diversificação da indústria química brasileira. Relatório 4 – Tensoativos. Rio de Janeiro, novembro de 2014. Disponível em: www.bndes.gov.br. Acesso em 27mar. 2020.

BRASIL. Presidência da república. **Lei 11.445, 5 de jan. de 2007**. Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico. Brasília, DF, 2007. Disponível em:http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2007/lei/l11445.htm Acesso em: 27 mar. 2020.

CAMPELLO, Fernando Dantas. A Problemática da poluição por esgotos domésticos no sistema estuarino-lagunar Tramandaí-Armazén (RS, Brasil): física e química da água e a resposta dos macroinvertebrados bentônicos. 2006.

CARREIRA, Renato et al. Distribuição de coprostanol (5beta (H)-colestano-3beta-ol) em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara: indicador da poluição recente por esgotos domésticos. **Química nova**, v. 24, n. 1, p. 37-42, 2001.

CENTRO BRASILEIRO DE INFRAESTRUTURA. CBIE, 2020. Disponível em: <https://cbie.com.br/artigos/como-se-faz-a-dragagem/>Acesso em: 27 mar. 2020.

CHACON, Vamireh. O Capibaribe e o Recife: história social e sentimental de um rio. Recife: Secretaria de Educação e Cultura de Pernambuco, 1959.

CICIN-SAIN, Biliiana et al. **Integrated coastal and ocean management: concepts and practices**. Islandpress, Washinfton DC, 1998. 517p.

CLARK, R. B. **Marine Pollution**. New York: Oxford University Press Inc., 2001. 237p.

COMPANHIA PERNAMBUCANA DE ÁGUA E SANEAMENTO, COMPESA. Mensagem pessoal recebida de <ouvidoriacompesa@compesa.com.br> em 21 out. 2020.

CONAMA. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resolução n. 357 de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União, Brasília, 2005.

CONAMA. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Resolução n. 454 de 1 de novembro de 2012. Diário da União, Brasília, 2012.

COSTA, Bruno Varella Motta da. Origem e degradação da matéria orgânica em um estuário tropical eutrofizado. 2018.

COSTA, M. F.; ARAÚJO, M. C. B.; SILVA-CAVALCANTI, J. S. **Guia de Campo: estuário do Rio Capibaribe**. Recife: 2015, 35 p.

CPRH. **Relatório de monitoramento da qualidade da água de bacias hidrográficas do estado de Pernambuco em 2019**. Agência Estadual de Meio Ambiente. Recife, p.50-58, 2019.

CPRH. Estimativa de efluentes domésticos por fonte/pessoa/dia. Disponível em: <http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/tabela1.pdf> . Acesso em: 27 mar 2020.

DAVIES, Brian E. Loss-on-ignition as an estimate of soil organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, v. 38, n. 1, p. 150-151, 1974.

DETEN. Balanço Patrimonial. Salvador, 7 de abril de 2018. Disponível em: www.deten.com.br. Acesso em: 5 abr. 2019.

EGANHOUSE, Robert P.; BLUMFIELD, Dara L.; KAPLAN, Isaac R. Long-chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in the marine environment. **Environmental Science & Technology**, v. 17, n. 9, p. 523-530, 1983.

FARRAPEIRA, C. M. R. et al. Coliform accumulation in *Amphibalanus amphitrite* (Darwin, 1854) (Cirripedia) and its use as an organic pollution bioindicator in the estuarine area of Recife, Pernambuco, Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 70, n. 2, p. 301-309, 2010.

FAVROD, N. Determinação de hidrocarbonetos do petróleo dissolvidos e/ou dispersos nas águas do complexo estuarino da Baía do Pina–Baía portuária (Porto do Recife) – Recife. 2012. 32 f. **Monografia (Ciências Biológicas) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife**, 2012.

FELTRE, Ricardo. Química: volume 3. 2005.

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

FERREIRA, Guilherme VB et al. Plastic debris contamination in the life cycle of *Acoupa weakfish* (*Cynoscionacoupa*) in a tropical estuary. **ICES Journal of Marine Science**, v. 73, n. 10, p. 2695-2707, 2016.

FLEMMING, B. W. A revised textural classification of gravel-free muddy sediments on the basis of ternary diagrams. **Continental Shelf Research**, v. 20, n. 10-11, p. 1125-1137, 2000.

GARRISON, Tom S. **Oceanography: an invitation to marine science**. Cengage Learning, 2012.

HARTMANN, Paul C. et al. Intercalibration of LABs in marine sediment SRM1941a and their application as a molecular marker in Narragansett Bay sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 5, p. 900-906, 2000.

HERNANDES, Juliana Carriconde. **Determinação de marcadores orgânicos no perfil sedimentar do complexo estuarino de Paranaguá (PR) por CG-EM**. 2009. Dissertação de Mestrado.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, IBGE. **Cidades 2020**. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/> Acesso em: 27 mar. 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, IBGE. **Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílio (PNAD)**, 2018 Disponível em: www.ibge.gov.br. Acesso em 28 nov. 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, IBGE. **Censo demográfico**, 2010. Disponível em: <https://censo2010.ibge.gov.br/resultados.html> Acesso em: 27 mar. 2020.

INSTITUTO TRATA BRASIL. "Ranking do Saneamento 2020". Disponível em: <http://tratabrasil.org/estudos/estudos-itb/itb/ranking-do-saneamento-2020> Acesso em: 15 mar. 2021.

ISHIWATARI, Ryoshi et al. Alkylbenzene pollution of Tokyo Bay sediments. **Nature**, v. 301, n. 5901, p. 599-600, 1983.

ISOBE, Kei O. et al. Distribution of linear alkylbenzenes (LABs) in riverine and coastal environments in South and Southeast Asia. **Water Research**, v. 38, n. 9, p. 2449-2459, 2004.

KENNISH, Michael J. **Practical handbook of estuarine and marine pollution**. CRC press, 1997.

LAUENSTEIN, GG; CANTILLO, AY. Sampling and analytical methods of the National Status and Trends Program Mussel Watch Project. 1993-1996 Update. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 130. 233 p. 1998.

LENANTON, Rodney CJ; POTTER, Ian C. Contribution of estuaries to commercial fisheries in temperate Western Australia and the concept of estuarine dependence. **Estuaries**, v. 10, n. 1, p. 28-35, 1987.

LIMA, A. R. A. et al. Early development of marine catfishes (Ariidae): from mouth brooding to the release of juveniles in nursery habitats. **Journal of fish biology**, v. 82, n. 6, p. 1990-2014, 2013.

- LUO, Xiao-Jun et al. Tracing sewage pollution in the Pearl River Delta and its adjacent coastal area of South China Sea using linear alkylbenzenes (LABs). **Marine Pollution Bulletin**, v. 56, n. 1, p. 158-162, 2008.
- MACHADO, Regina Coeli Vieira. Rio Capibaribe, Recife, PE. Pesquisa Escolar Online, Fundação Joaquim Nabuco, Recife. Disponível em: <http://basilio.fundaj.gov.br/pesquisaescolar> Acesso em: 09 abr. 2021.
- MACIAS-ZAMORA, J. V.; RAMIREZ-ALVAREZ, N. Tracing sewage pollution using linear alkylbenzenes (LABs) in surface sediments at the south end of the Southern California Bight. **Environmental Pollution**, v. 130, n. 2, p. 229-238, 2004.
- MACIEL, Daniele Claudino et al. Assessment of organotins and imposex in two estuaries of the northeastern Brazilian coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 126, p. 473-478, 2018.
- MACIEL, Daniele Claudino et al. Hydrocarbons in sediments along a tropical estuary-shelf transition area: Sources and spatial distribution. **Marine Pollution Bulletin**, v. 113, n. 1-2, p. 566-571, 2016.
- MACIEL, Daniele Claudino et al. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 101, n. 1, p. 429-433, 2015.
- MAGAM, Sami Muhsen et al. Distribution of Linear Alkylbenzenes (LABs) in Sediments of Sarawak and Sembulan Rivers, Malaysia. **EnvironmentAsia**, v. 5, n. 1, 2012.
- MALLMANN, D. L. B. et al. Atlas de sensibilidade ambiental ao óleo do litoral de Pernambuco. **Recife, Linceu**, 208p, 2011.
- MARTINS, César C. et al. An integrated evaluation of molecular marker indices and linear alkylbenzenes (LABs) to measure sewage input in a subtropical estuary (Babitonga Bay, Brazil). **Environmental Pollution**, v. 188, p. 71-80, 2014.
- MARTINS, César C. et al. Depositional history of sedimentary linear alkylbenzenes (LABs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil). **Environmental Pollution**, v. 158, n. 11, p. 3355-3364, 2010.
- MEDEIROS, Patrícia Matheus et al. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environment International**, v. 31, n. 1, p. 77-87, 2005.
- MEDEIROS, Patricia Matheus; BÍCEGO, Márcia Caruso. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP—Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, n. 9-10, p. 761-769, 2004.

MIRANDA, Luiz Bruner de. **Princípios de Oceanografia Física de Estuários Vol. 42**. Edusp, 2002.

MOURA, J.A.S. Poluentes orgânicos persistentes no sedimento do estuário do Capibaribe, Recife, Pernambuco. Monografia de graduação, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 79p. 2016.

MUNGRAY, Arvind Kumar; KUMAR, Pradeep. Degradation of anionic surfactants during drying of UASBR sludges on sand drying beds. **Journal of Environmental Management**, v. 88, n. 4, p. 995-1002, 2008.

MURRAY, A. P.; GIBBS, C. F.; KAVANAGH, P. E. Linear alkyl benzenes (LABs) in sediments of Port Phillip Bay (Australia). **Marine Environmental Research**, v. 23, n. 1, p. 65-76, 1987.

OECD (The Organization for Economic Co-operation and Development Screening Information Dataset. Dodecylbenzene and undecylbenzena (isomers Benzenes, C10-C16 alkyl derivative). Geneva: UNEP, 2002. 79p.

OLIVEIRA, D. D. et al. Toxicity of sediments from a mangrove forest patch in an urban area in Pernambuco (Brazil). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 104, p. 373-378, 2014.

PENTEADO, José Carlos P.; EL SEOUD, Omar A.; CARVALHO, Lilian RF. Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1038-1046, 2006.

PORTO DO RECIFE. Infra Estrutura. Disponível em: www.portodorecife.pe.gov.br/infra Acesso em 26 abril, 2011.

PRITCHARD, Donald W. What is an estuary: physical viewpoint. American Association for the Advancement of Science. 1967.

PROJETEC-BRLI. **Plano hidroambiental da bacia hidrográfica do rio Capibaribe: Tomo I - diagnóstico hidroambiental volume 02/03 / Projetos Técnicos**.

PERNAMBUCO, G. D. Recife: 197 p., 2010.

RAMOS, J. A. A. et al. Influence of moon phase on fish assemblages in estuarine mangrove tidal creeks. **Journal of Fish Biology**, v. 78, n. 1, p. 344-354, 2011.

SILVA RESENDE, Jéssica Sonaly da; DE ALBUQUERQUE CRAVEIRO, Nykon Jefferson; PEREIRA, Ricardo. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E DO TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO CAPIBARIBE-PE.

SANTOS, Priscila da Silva dos et al. IV-225-TESTE DE ECOTOXICIDADE DO ALQUIL BENZENO SULFONATO LINEAR (LAS) UTILIZANDO O MICROCRUSTÁCEO DAPHNIA MAGNA.

SASAKI, Silvio Tarou. **Marcadores orgânicos moleculares como ferramentas no monitoramento ambiental: Avaliação da distribuição de Alquilbenzeno**

Lineares (LABs) em organismos e sedimentos, como indicativo de exposição ao esgoto em áreas costeiras. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SCHETTINI, Carlos Augusto França et al. The circulation of the lower Capibaribe Estuary (Brazil) and its implications for the transport of scalars. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 64, n. 3, p. 263-276, 2016.

SILVA, Rafael Augusto A. Ribeiro da et al. Bioacumulação de cádmio, chumbo, cromo e níquel no molusco *Mytella falcata* (ORBIGNY, 1846) do estuário urbano da Bacia do Pina, Nordeste do Brasil. **Natural Resources**, v. 3, n. 2, p. 32-32, 2013.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE O SANEAMENTO. Snis. 2018. Disponível em: <http://tratabrasil.org.br/saneamento/principais-estatisticas/no-brasil/dados-regionais> Acesso em: 10 abr. 2021

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE O SANEAMENTO. Snis. 2019. Disponível em: <http://tratabrasil.org.br/saneamento/principais-estatisticas/no-brasil/esgoto> Acesso em: 10 abr. 2021

SMALL, Christopher; NICHOLLS, Robert J. A global analysis of human settlement in coastal zones. **Journal of Coastal Research**, p. 584-599, 2003.

SUGUIO, K. **Introdução a sedimentologia.** 1973

TAKADA, H. Molecular markers of anthropogenic waste. **Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation**, 1998.

TAKADA, H.; ISHIWATARI, R. Linear alkylbenzenes in urban riverine environments in Tokyo: distribution, source, and behavior. **Environmental Science & Technology**, v. 21, n. 9, p. 875-883, 1987.

TEXEIRA, S. F. et al. Coleta e tratamento de esgoto dos municípios de grande porte da Região Metropolitana do Recife: ameaça à saúde pública. **Brazilian Journal of Health Review**, v. 4, n. 2, p. 4391-4400, 2021.

THOMES, M. W. et al. Use of sterols and linear alkylbenzenes as molecular markers of sewage pollution in Southeast Asia. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 31, p. 31555-31580, 2019.

THURMAN, Harold V. **Essentials of Oceanography.** Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1999.

TRUCCOLO, E. C. et al. Variabilidade hidrodinâmica do complexo estuarino do rio Capibaribe (PE), durante a estação seca. XII Simpósio de recursos hídricos do Nordeste. Natal – RN: 10 p. 2014.

VENKATESAN, M. I. et al. Trace organic contaminants and their sources in surface sediments of Santa Monica Bay, California, USA. **Marine Environmental Research**, v. 69, n. 5, p. 350-362, 2010.

WEBER, R. R. Sistemas costeiros e oceânicos. **Química Nova**, v. 15, n. 2, p. 137-143, 1992.

YOGUI, G. T. et al. The legacy of man-made organic compounds in surface sediments of Pina Sound and Suape Estuary, northeastern Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 66, n. 1, p. 58-72, 2018.

ZANARDI-LAMARDO, E.; ARRUDA-SANTOS, R. H. ALQUILBENZENO LINEARES (LABS) COMO INDICADORES DE ESGOTO EM DOIS SISTEMAS ESTUARINOS DO NORDESTE DO BRASIL. **1ª. EDIÇÃO**, p. 486.

ZANARDI-LAMARDO, E. et al. Fontes e níveis de contaminação do sistema estuarino do rio Capibaribe (Pernambuco/Brasil). **Trop. Oceanogr.**, v. 44, p. 1-15, 2016.

ZANARDI-LAMARDO, E. et al. **Southern Brazil**. In: Sheppard, C. (Org.). *Seas at Millennium: An environmental Evaluation*. Norwich.