



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



AMANDA ALVES VIEIRA-CAMPOS

HISTÓRICO DO APORTE DE HIDROCARBONETOS EM UM PERFIL SEDIMENTAR
DA BACIA DO PINA, RECIFE – PE

RECIFE

2017

AMANDA ALVES VIEIRA-CAMPOS

HISTÓRICO DO APORTE DE HIDROCARBONETOS EM UM PERFIL SEDIMENTAR
DA BACIA DO PINA, RECIFE – PE

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

Área de concentração: Oceanografia Abiótica.
Subárea: Oceanografia Química.

Orientadora:

PROF^a DR^a ELIETE ZANARDI-LAMARDO

RECIFE

2017

Catálogo na fonte

Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

V658h Vieira-Campos, Amanda Alves.

Histórico do aporte de hidrocarbonetos em um perfil sedimentar da
Bacia do Pina, Recife - PE / Amanda Alves Vieira-Campos. – 2017.

107 f., il., gráfs., tabs.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Eliete Zanardi-Lamardo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CTG. Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, 2017.

Inclui Referências e Apêndices.

1. Oceanografia. 2. Sistema Estuarino do Rio Capibaribe. 3.
Hidrocarbonetos Alifáticos. 4. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. 5.
Testemunho sedimentar. 6. GC-MS. I. Zanardi-Lamardo, Eliete
(Orientadora). II. Título.

551.46 CDD (22. Ed.)

UFPE/BCTG/2017- 237

AMANDA ALVES VIEIRA-CAMPOS

HISTÓRICO DO APORTE DE HIDROCARBONETOS EM UM PERFIL SEDIMENTAR
DA BACIA DO PINA, RECIFE – PE

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

Área de concentração: Oceanografia Abiótica.
Subárea: Oceanografia Química.

Julgada e Aprovada em: 25 / 04 / 2017

BANCA EXAMINADORA:

Dra. Eliete Zanardi-Lamardo (Orientadora) - Presidente
Docente da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE (DOCEAN)

Dra. Márcia Caruso Bicego (Titular externo)
Docente da Universidade Estadual de São Paulo – USP

Dra. Josineide Braz de Miranda (Titular externo)
Docente do Instituto Federal de Pernambuco – IFPE (Campus Pesqueira)

Dr. Roberto Lima Barcellos (Suplente interno)
Docente da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE (DOCEAN)

Profa. Dra. Daniele Claudino Maciel (Suplente externo)
Docente do Instituto Federal de Alagoas – IFAL

RECIFE

2017

À minha amada família,

*Minha mãe, Edileuza Vieira, e minha avó, Adelina Alves
por sempre confiar e sonhar junto comigo os meus
sonhos.*

*Ao meu pai, Antônio Vieira, por sempre acreditar no
meu potencial.*

*E em especial ao meu marido, Beto Campos, por toda
paciência e amor a mim ofertado.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por se fazer presente em minha vida, me dando saúde e sabedoria para que eu conseguisse atingir todos os meus objetivos pessoais e profissionais.

À minha amada família de sangue e de coração, a família que Deus me deu junto ao meu marido lindo, Beto Campos, que me aturou neste período em que meu nível de estresse se tornou uma “imensa mistura complexa não resolvida” até o término deste documento escrito com muito amor.

À família OrganoMAR, a qual jamais irei esquecer e que levarei comigo por toda a minha vida. Serei eternamente grata por toda a transformação que adquiri nestes anos de convivência, aprendizado e amadurecimento. Em especial:

À minha queridíssima orientadora Profa. Eliete Zanardi-Lamardo, por ter sido instrumento de Deus na minha vida, por lembrar-se de mim e me oferecer uma bolsa de técnica no OrganoMAR, oportunidade que me fez desenvolver muito e me dar a certeza ainda maior do que eu queria pra minha vida profissional: a carreira acadêmica. Mas, também por ter me aceitado como orientanda e ter me dado esse super presente, meu testemunho, o qual proporcionou este lindo trabalho. Eliete, muito obrigada por confiar no meu trabalho e apostar no meu desempenho profissional. E por me ouvir, aconselhar e consolar nos momentos difíceis da minha vida pessoal. Enfim, obrigada por tudo!

Ao Prof. Gilvan Takeshi Yogui, por ser sempre solícito e compartilhar todos os seus conhecimentos, por todas as perguntas difíceis que me obrigavam a raciocinar e me mostravam que eu podia progredir mais e mais, me tornando ainda mais crítica comigo mesma e madura profissionalmente. Por toda ajuda, críticas e discussões que me fizeram enxergar mais claramente o caminho a seguir.

Ao Prof. José Luiz Mota Menezes, por sempre estar disponível e ser tão atencioso, por dividir todo o seu vasto conhecimento, principalmente na parte da história. Suas memórias e dicas de livros e museus foram fundamentais para a reconstrução da história da cidade do Recife. Obrigada por todo o tempo disponibilizado à mim, mesmo quando a visita era marcada no mesmo dia! Agradeço também por todos os mapas e figuras disponibilizados!

Aos meus amados organomarinheiros:

Em especial às minhas amigas e colegas de mestrado, Carol Cabral e Roxanny Helen, por todo corporativismo nas atividades acadêmicas e laboratoriais. Por toda amizade ofertada dentro e fora da universidade. Sem vocês, os 2 anos de mestrado mais os 2 meses de prorrogação não seriam os mesmos!

À minha linda e amada, “mirantinha”, Daniele Miranda, por todos os ensinamentos e paciência no início da minha vida laboratorial no OrganoMAR. Por ser chata e exigente, tornando-me “um pouco” igual a você, hahaha. Por todo tempo oferecido a me ouvir mesmo quando voltou para sua terrinha que eu amei conhecer (Bahia). Por toda ajuda e balões de comentários na revisão do artigo e da dissertação. Enfim, por ter se tornado uma amiga tão presente mesmo que distante!

Ao Doctor Bruno Varela, por toda ajuda nos programas de estatísticas, por todo conhecimento dividido e todas as nossas discussões sobre meus dados. E principalmente, por sempre me “erguer” com suas palavras sábias nas horas exatas!

À Profa. Daniele Maciel, que acima de tudo se tornou uma amiga a qual me transmite literalmente todas as energias positivas possíveis. Por toda ajuda desde o início deste trabalho, e principalmente por suas risadas nada discretas, porém super energizantes, que tornavam nossos dias mais felizes no OrganoMAR. Sinto muito sua falta, mas saiba que sempre estarei torcendo pelo seu sucesso, você é um ser de luz!

Agradeço também a todos os organomarinheiros, tanto os que ainda estão em atividade no laboratório, quanto os que já se tornaram egressos. Por toda ajuda direta ou indireta e por todos os dias de convivência.

Aos amigos de outros laboratórios, LOQUIM e LACE, em especial a Keyla Travassos e Cíntia Glasner, pelas caronas, companheirismos, conversas, brownies e acima de tudo amizade. Aos amigos do LABOGEO, em especial Diego Xavier, por dividir comigo todo o conhecimento e esclarecer muitas dúvidas.

Aos docentes do Programa de Pós Graduação em Oceanografia (PPGO), com os quais aprendi muito nas disciplinas cursadas. Em especial ao Prof. Carlos Augusto Schettini e Prof. Roberto Barcellos, pela coleta do testemunho e pelos dados de granulometria e datação. E aos demais funcionários, os secretários Myrna, André, Celso e Marília, os porteiros, seguranças e faxineiras, em especial a Dona Edileuza, que alegra os dias do departamento, e nos deixa “acordados” com o seu delicioso cafezinho.

Aos membros da banca, Profa. Márcia Caruso Bicego e Profa. Josineide Braz de Miranda, primeiramente por aceitarem o convite para avaliar o meu trabalho, e por disponibilizarem tempo e conhecimento para melhorar este documento.

À FACEPE pelo financiamento do projeto MUGLOEST (Susceptibilidade e Resiliência de Sistemas Estuarinos Urbanos a Mudanças Globais: balanço hidro-sedimentar; elevação do nível do mar; resposta a eventos extremos), o qual o meu projeto está inserido.

E por fim, ao CNPq pela concessão da bolsa nível mestrado.

***“Você não pode mudar o vento, mas pode ajustar as velas do
barco para chegar onde quer”.***

Confúcio

RESUMO

A Bacia do Pina está inserida no centro da cidade do Recife, Pernambuco, Nordeste do Brasil, e recebe a influência dos resíduos descartados nos seus tributários que percorrem toda a região metropolitana do Recife. Um testemunho sedimentar de 150 cm foi coletado próximo à área portuária da cidade, e subamostrado em segmentos de 2 cm para análises de hidrocarbonetos. O objetivo principal deste trabalho foi investigar a contaminação por hidrocarbonetos ao longo do testemunho sedimentar, associando ao desenvolvimento socioeconômico da região. O testemunho apresentou enriquecimento de matéria orgânica (MO), com teores maiores que 10% em cerca de 80% das subamostras. Houve correlação positiva e significativa entre %MO e hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos alifáticos totais variaram de 127 a 635 $\mu\text{g g}^{-1}$ e os n-alcenos totais (n-C₁₂ a n-C₄₀) variaram de 2,23 a 10,5 $\mu\text{g g}^{-1}$. As razões diagnósticas utilizadas indicaram a predominância do aporte biogênico, terrígeno e alóctone (manguezais). O somatório dos 16 HPAs prioritários variou de 162 a 581 ng g^{-1} . Na base do testemunho, os HPAs eram provenientes principalmente da queima da palha da cana-de-açúcar, principal atividade econômica da época (séculos XVII e XIX). No decorrer do século XX, a distribuição dos HPAs individuais foi alterada em decorrência da introdução do petróleo na economia, que proporcionou um aumento da circulação de veículos automotores movidos à gasolina e diesel. Os marcadores moleculares evidenciaram a chegada do petróleo na cidade do Recife (1847). O aumento populacional desordenado e o desenvolvimento industrial da cidade, também contribuíram com a introdução de HPAs, uma vez que estes efluentes urbanos são lançados sem o tratamento adequado. Programas de controle de emissão veicular diminuíram as concentrações de HPAs, ressaltando a importância das ações governamentais no controle da poluição.

Palavras-chave: Sistema Estuarino do Rio Capibaribe. Hidrocarbonetos Alifáticos. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Testemunho sedimentar. CG-EM.

ABSTRACT

The Pina Sound is located in the center of Recife city, Pernambuco, Northeast of Brazil, and receives several tributaries carrying residues from the Recife metropolitan region. A 150 cm sedimentary core was collected near the port area and subsampled in 2 cm segments for hydrocarbon analysis. The main objective of this work was to investigate the hydrocarbons contamination, associating to the socioeconomic development of the region. The organic matter (OM) was greater than 10 % in about 80 % of the subsamples. There was a positive and significant correlation between % OM and hydrocarbons. Total aliphatic hydrocarbons ranged from 127 to 635 $\mu\text{g g}^{-1}$ and total n-alkanes (n-C₁₂ to n-C₄₀) ranged from 2.23 to 10.5 $\mu\text{g g}^{-1}$. The diagnostic ratios used indicated the predominance of the biogenic, terrigenous and allochthonous contribution (mangroves). The sum of the 16 priority PAHs ranged from 162 to 581 ng g^{-1} . On the bottom, PAHs came mainly from sugarcane straw burning, the most important economic activity of the time (17th and 19th centuries). The distribution of individual PAHs was altered throughout the 20th century as a result of petroleum introduction into the economy. This favored an increase in motor vehicles circulation driven by gasoline and diesel. Molecular markers evidenced the petroleum introduction in Recife city (1847). The disorderly population increase and the industrial development of the city also contributed to the introduction of PAHs, mainly because the inefficient sewage treatment. Vehicle emission control programs have reduced PAHs concentrations, reinforcing the importance of government actions to control pollution.

Keywords: Capibaribe Estuarine System. Aliphatic Hydrocarbons. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Sedimentary core. GC-MS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação da molécula de clorofila A com destaque à estrutura do fitol.	26
Figura 2: Esquema da degradação do fitol e as possíveis rotas de formação do pristano (ambiente oxidante) e fitano (ambiente redutor).....	27
Figura 3: Cromatograma com a presença da Mistura Complexa Não Resolvida (UCM) – unimodal.....	28
Figura 4: Localização da Bacia do Pina, apontando os principais rios formadores do SERC.	37
Figura 5: Geologia da planície da cidade do Recife: a “baía entulhada” (Período Plioceno) (Desenho: J. C. Branner).	38
Figura 6: Representação da estreita faixa de terra seca (o istmo, à esquerda) que ligava o atracadouro à vila de Olinda à direita (1616) (por João Teixeira Albernaz I).	39
Figura 7: Representação da localização das plantações de cana-de-açúcar às margens dos rios (1616).	40
Figura 8: Representação da invasão holandesa, vista da Vila de Olinda (1637) (por Gillis Peeters).	41
Figura 9: Mapas da região do SERC, mostrando a sequência dos aterros para a formação da cidade do Recife (por José Luís Mota Menezes).	42
Figura 10: Fotografia da locomotiva a vapor no Recife, conhecida como maxambomba.	44
Figura 11: Fotografia de um “bonde de burros” que fazia a linha Afogados/Giquiá (Jiquiá)	45
Figura 12: Representação dos mocambos, habitações rústicas feitas com a vegetação e barro.	46
Figura 13: Fotografia da construção do Dique do Nogueira.	51
Figura 14: Planta da Cidade do Recife no final do século XIX (por Douglas Fox, 1906/7). (Créditos: José Luís Mota Menezes).	51
Figura 15: Representação da Coroa dos Passarinhos localizada no centro da Bacia do Pina ainda em formação (por Golijth 1932). (Créditos: José Luís Mota Menezes).	52
Figura 16: Planta do aeroporto terrestre “Encanta Moça” limitado pela área triangular destacada em vermelho (atual bairro Brasília Teimosa). (Créditos: José Luís Mota Menezes).	53
Figura 17: Localização do testemunho sedimentar coletado na Bacia do Pina. Novembro de 2012.	56

Figura 18: Esquema da rampa de aquecimento do forno GC-FID para análise dos hidrocarbonetos alifáticos.	58
Figura 19: Esquema da rampa de aquecimento do forno GC-MS para análise dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.	59
Figura 20: Resultados obtidos para fração de finos (%) (A) e teor de matéria orgânica (%) (B) nas diferentes subamostras do testemunho.	62
Figura 21: Perfis das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos Alifáticos totais (A) e do Somatório dos n-alcanos ($\Sigma\text{n-alcanos}$) (B).	64
Figura 22: Perfis das concentrações da Mistura complexa não resolvida (UCM) ($\mu\text{g g}^{-1}$) (A) e do Somatório dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários ($\Sigma 16\text{HPAs}$) (ng g^{-1}) (B). A linha vertical representa as respectivas medianas.	66
Figura 23: Perfil da normalização dos dados, utilizando a razão entre a concentração do Somatório dos 16 HPAs (ng g^{-1}) e a matéria orgânica.	67
Figura 24: Transformações sucessivas durante a ocupação da cidade do Recife, entre os séculos XVII e XX, na área do porto do Recife e arredores: aterramento de áreas alagadiças e manguezais; construções de pontes e expansão da ocupação urbana. .	69
Figura 25: Perfis das concentrações (ng g^{-1}) individuais dos 16 HPAs prioritários.	73
Figura 26: Distribuição dos valores da razão $\text{IP}/(\text{IP}+\text{BgHiP})$ evidenciando as fontes predominantes entre as diferentes subamostras do testemunho.	75
Figura 27: Distribuição dos valores das razões $\text{FLT}/(\text{FLT}+\text{PYR})$ e BaP/BgHiP diferenciando possíveis fontes veiculares de HPAs no século XX.	76
Figura 28: Perfis de alifáticos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$) e HPAs totais (ng g^{-1}) referentes ao século XX (presente estudo) e XXI (Maciel et al., 2015a; 2016).	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de alguns hidrocarbonetos alifáticos, com o nome oficial da IUPAC, fórmula molecular e sua estrutura química.	23
Tabela 2: Propriedades físico-químicas, estrutura química e principal efeito sobre a biota dos 16 HPAs prioritários (USEPA).	30
Tabela 3: Razões diagnósticas usadas para identificar a origem dos HPAs.....	31
Tabela 4: População da cidade do Recife em 1900 a 2010.	48
Tabela 5: Frota de veículos circulando no Recife.	49
Tabela 6: Evolução da frota de veículos da Região Metropolitana do Recife (RMR) e da capital Recife.....	50
Tabela 7: Análise multivariada, agrupando os 16 HPAs prioritários (USEPA) ao modelo PCA.	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APM – Compostos de alto peso molecular

BaP/BghiP – Razão entre o benzo(a)pireno e o benzo(ghi)perileno

BPM – Compostos de baixo peso molecular

CIC – Modelo de Concentração Inicial Constante (*Constant Initial Concentration*)

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

ETE (STS) – Estação de tratamento de esgoto (*Sewage Treatment Station*)

Fit/n-C₁₈ – Razão entre o fitano e o n-alcano C₁₈

FLT/(FLT+PYR) – Razão entre o fluoranteno e a soma do fluoranteno e pireno

GC-FID – Cromatografia gasosa acoplada com o detector por ionização de chama

GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada com o detector por espectrometria de massas

HAs – Hidrocarbonetos alifáticos

HAs totais – Hidrocarbonetos alifáticos totais

HPAs – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

HPAs totais – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais

IAEA – International Atomic Energy Agency

IPC (CPI) – Índice Preferencial de Carbono (*Carbon Preferencial Index*)

IP/(IP+BghiP) – Razão entre o indeno(1,2,3-cd)pireno e a soma do indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(ghi)perileno

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

K_{ow} – Coeficiente de partição octanol-água

LABOGEO – Laboratório de Oceanografia Geológica

ΣLMW/ΣHMW – Razão entre os compostos de baixo peso molecular e alto peso molecular

< LQ – Menor que o limite de quantificação

%MO – Teor de matéria orgânica

n-alk/n-C₁₆ – Razão entre os n-alcenos totais e o n-alceno n-C₁₆

NC e ND – Não calculado e não detectado

n-C₂₉/n-C₁₇ – Razão entre o n-alceno n-C₂₉ e o n-alceno n-C₁₇

n-C₃₁/n-C₁₉ – Razão entre o n-alceno n-C₃₁ e o n-alceno n-C₁₉

OrganoMAR – Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos

²¹⁰Pb – Radionuclídeo Chumbo 210

PCA – Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis*)

Pris/Fit – Razão entre os isoprenóides pristano e fitano

Pris/n-C₁₇ – Razão entre o pristano e o n-alcano n-C₁₇

PROÁLCOOL – Programa Nacional do Álcool

PROCONVE – Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores

R² - Coeficiente de determinação

RMR (MRR) – Região Metropolitana do Recife (*Metropolitan Region of Recife*)

RTA (TAR) – Razão entre o material terrígeno e aquático

SERC (CES) – Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (*Capibaribe Estuarine System*)

SIM – Modo de monitoramento de íons selecionados (*Selected ion monitoring*)

UCM – Mistura Complexa Não Resolvida (*Unresolved Complex Mixture*)

UCM/Resolvidos – Razão entre a mistura complexa não resolvida e os alifáticos resolvidos

UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

USEPA – *United States Environmental Protection Agency*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.1	ESTUÁRIOS	19
2.2	MARCADORES MOLECULARES.....	20
2.3	HIDROCARBONETOS.....	21
2.3.1	Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs).....	23
2.3.2	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	28
3	OBJETIVOS	34
3.1	OBJETIVO GERAL.....	34
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
4	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	35
4.1	ÁREA DE ESTUDO	35
4.2	EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA CIDADE DO RECIFE	38
4.2.1	Recife em tempos remotos: “Baía Entulhada” (J. C. Branner)	38
4.2.2	Formação e urbanização da cidade do Recife.....	39
5	MATERIAIS E MÉTODOS	55
5.1	AMOSTRAGEM.....	55
5.2	ANÁLISE GEOCRONOLÓGICA DOS SEDIMENTOS	55
5.3	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	56
5.4	DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA	56
5.5	EXTRAÇÃO E FRACIONAMENTO DOS HIDROCARBONETOS	57
5.6	ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	57
5.7	CONTROLE DE QUALIDADE	59
5.8	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	60
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
6.1	DATAÇÃO POR ^{210}Pb	61
6.2	GRANULOMETRIA E MATÉRIA ORGÂNICA	61

6.3	HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS	62
6.4	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	65
6.4.1	Razões diagnósticas	74
6.4.2	Análise dos componentes principais: possíveis fontes de HPAs	77
6.4.3	Contaminação atual do SERC por hidrocarbonetos.....	79
7	CONCLUSÕES.....	81
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	82
	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICE I.....	99
	APÊNDICE II	101

1 INTRODUÇÃO

A região costeira está localizada na interface continente-oceano e, devido a isto, sofrem alterações naturais e antrópicas. As influências naturais vão desde oscilações do nível do mar aos balanços entre os processos meteorológicos, sedimentares e oceanográficos (PERILLO, 1995). Em contrapartida, a acessibilidade e recursos oferecidos por esse ecossistema atraiu a instalação de centros urbanos nas suas imediações. Nas últimas décadas o crescimento populacional aumentou muito e, atualmente, importantes cidades estão localizadas nas zonas costeiras, como é o caso de Nova York, Los Angeles e Rio de Janeiro, entre outras. Além dos aglomerados urbanos, as indústrias e complexos portuários também se instalam no entorno destes ecossistemas. Os estuários são muito atrativos para estas atividades, principalmente devido à localização privilegiada, que possui baixa hidrodinâmica, e alta facilidade para o escoamento de produtos e resíduos (GONZÁLEZ *et al.*, 2006). Várias alterações ambientais são decorrentes destas atividades, principalmente em função do crescimento desordenado sem a infraestrutura necessária.

Ao longo da história, as atividades humanas vêm alterando profundamente os ciclos biogeoquímicos globais, comprometendo a qualidade ambiental dos ecossistemas e, até mesmo, modificando o clima em escala global (IPCC, 2007). O crescimento populacional desordenado e a busca do desenvolvimento econômico incessante geram resíduos, aumentando o aporte de esgotos urbanos (resíduos domésticos e industriais), onde muitas vezes não são tratados (ZANARDI-LAMARDO *et al.*, 2016). Os esgotos urbanos introduzem no ambiente diversos compostos orgânicos, tais como hidrocarbonetos.

No Brasil, as zonas costeiras comportam cerca da metade da população (ZANARDI *et al.*, 1999) e a cidade do Recife é um exemplo de um aglomerado urbano com déficit de infraestrutura e saneamento básico. Recife foi formada no início do século XVI, em uma grande várzea, onde o solo era propício para agricultura, o que a tornou uma grande produtora de cana-de-açúcar durante muitos séculos da sua história. As vegetações nativas, Mata Atlântica e Manguezais, foram desmatadas e aterradas (BARRETO, 1994; BEZERRA, 2000; ALVES, 2009; MENEZES, 2016). O processo de urbanização ocorreu de maneira desordenada através de inúmeros aterros para a incorporação de terras habitáveis. Os resíduos gerados pela população, engenhos de açúcar e posteriormente indústrias eram lançados sem tratamento nas águas dos rios e

estuário (SETTE, 1981; SILVA, 2008; ALVES, 2009). O primeiro Plano de Saneamento da cidade foi elaborado apenas na primeira década do século XX, porém ainda era incipiente. E atualmente, apenas 33% dos esgotos da cidade recebem algum tipo de tratamento (SILVA, 2008; ZANARDI-LAMARDO *et al.*, 2016).

O objeto de estudo do presente trabalho é o estuário da Bacia do Pina, formado pela confluências de alguns rios e, dentre eles, o mais importante é o Rio Capibaribe. Este conjunto de rios formam o Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC), que vem recebendo efluentes domésticos e industriais, assim como, resíduos de óleo provenientes das atividades portuárias e náuticas presentes na região (ZANARDI-LAMARDO *et al.*, 2016). Nas últimas décadas o SERC vem sendo classificado como um sistema hipereutrófico, com concentrações de clorofila-a superior a 20 mg m^{-3} (KOENING *et al.*, 1995; FEITOSA *et al.*, 1999; OLIVEIRA *et al.*, 2014). Devido à sua participação na formação e importância para a Cidade do Recife, é de extrema relevância o estudo dos impactos causados pelas atividades antrópicas ao longo do tempo. Os sedimentos são capazes de registrar assinaturas geocronológicas, tornando estudos de testemunho sedimentar importantes ferramentas para entender a origem da matéria orgânica e dos processos biogeoquímicos que ocorreram no ambiente estuarino (OLIVEIRA *et al.*, 2014).

Este trabalho investigou a presença de hidrocarbonetos num testemunho sedimentar coletado na Bacia do Pina, objetivando relacionar as diversas fontes, naturais ou antrópicas, com a evolução histórica da cidade.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ESTUÁRIOS

Os estuários são comumente definidos como corpos d'água semifechados com livre conexão com o oceano, onde as águas doces provenientes das drenagens continentais se misturam com as águas do mar (CAMERON; PRITCHARD, 1963; PRITCHARD, 1967; FAIRBRIDGE, 1980). De acordo com a salinidade e maré, o sistema estuarino pode ser dividido em três setores: (1) alto estuário ou estuário fluvial, com variação da salinidade entre 0 e 5 – região influenciada pela maré apenas na preamar; (2) médio estuário, com salinidade entre 5 e 20 – região de mistura das águas fluviais e marinhas; (3) baixo estuário ou estuário marinho com salinidade acima de 20 devido à maior influência do oceano (FAIRBRIDGE, 1980, BARLETTA; COSTA, 2009; SCHETTINI *et al.*, 2016a; BARCELLOS *et al.*, 2016).

Os ambientes estuarinos possuem grande importância ecológica por serem locais onde ocorrem a reprodução e o crescimento de diversos grupos de organismos marinhos, abrangendo diversas espécies de fauna e flora (ASMUS; TAGLIANI, 1998). Devido à sua localização costeira privilegiada, os estuários fornecem diversos recursos do ponto de vista econômico, tais como, a instalação de portos e marinas, facilita a navegação e promove o desenvolvimento do turismo (MORAES, 1999). Como o crescimento urbano está intimamente relacionado ao desenvolvimento econômico, cerca de 60% das grandes cidades brasileiras e mundiais se desenvolveram ao redor e/ou próximas às regiões estuarinas (ZANARDI-LAMARDO *et al.*, 2000; MIRANDA *et al.*, 2002). Diante disto, estes ecossistemas aquáticos encontram-se susceptíveis às influências de origem humana. Este crescimento, quando ocorre de maneira desordenada e sem a infraestrutura necessária, contribui com lançamentos de contaminantes nos corpos d'água, que podem provocar efeitos nocivos à biota, saúde humana, deterioração da água, redução das atividades marinhas, de pesca, e de seus atrativos naturais (MIRANDA *et al.*, 2002).

Os estuários possuem papel fundamental no ciclo sedimentar, pois promovem as trocas entre os oceanos e continentes. Podem atuar como receptores ou fornecedores de material sedimentar, ou ainda, podem atuar como áreas de deposições preferenciais (MIRANDA, 1984). A hidrodinâmica destes ecossistemas é a principal condicionante

da retenção ou transporte dos sedimentos e contaminantes a eles associados (SCHUBEL; CARTER, 1984; SCHETTINI *et al.*, 2016b). A entrada de poluentes no ambiente estuarino, associada ao processo de sedimentação, pode alterar os processos geológicos e a saúde biológica do estuário. Diversos estudos vêm sendo realizados para identificar estes contaminantes, visando avaliar a saúde do ambiente (ZANARDI *et al.*, 1999; BÍCEGO *et al.*, 2009; MARTINS *et al.*, 2011; MACIEL *et al.*, 2015a,b; 2016).

2.2 MARCADORES MOLECULARES

Compostos orgânicos formados por carbono são ubíquos no ambiente, principalmente nos oceanos, lagos e rochas sedimentares, abastecendo de forma direta ou indireta todos os processos biogeoquímicos (SUMMONS, 1993). Alguns compostos possuem natureza específica e são quimicamente estáveis, resistindo aos processos de degradação. Estas propriedades os caracterizam como marcadores moleculares, conhecidos também como marcadores orgânicos geoquímicos (COLOMBO *et al.*, 1989). Embora os marcadores moleculares não sejam refratários aos processos diagenéticos, sofrem pouca ou nenhuma alteração química em uma determinada escala temporal. Sua abundância e distribuição nos sedimentos fornecem informações sobre processos biogeoquímicos ocorrentes no passado, tornando possível a interpretação destes eventos no presente (EGLINGTON *et al.*, 1993).

Estes marcadores orgânicos podem ser introduzidos no ambiente de forma natural e/ou antrópica. A introdução através da produção por organismos ou processos geoquímicos geram os marcadores orgânicos naturais. As atividades humanas podem introduzir compostos, intencionalmente ou não, em diversos compartimentos do ambiente, sendo estes classificados como marcadores orgânicos de origem antrópica (BIANCHI; CANUEL, 2011).

Em regiões costeiras existe uma grande diversidade de fontes de material orgânico, dificultando a distinção das principais origens destes materiais. Alguns compostos entram no ambiente aquático já associado ao material particulado, e outros podem se associar ao material particulado em suspensão na coluna d'água. Quando depositados no fundo dos corpos aquáticos, podem ser preservados por longo período, principalmente devido às suas características, tais como, elevada massa molecular, caráter lipofílico e baixa solubilidade em água (COLOMBO *et al.*, 1997).

Investigar a presença desses marcadores orgânicos em ambientes estuarinos auxilia a identificar as possíveis origens (natural ou antrópica) e os processos que os geraram (por exemplo, combustão ou introdução direta), especifica se o aporte é marinho (autóctone) ou continental (alóctone), além de informar sobre a saúde dos ecossistemas (VOLKMAN *et al.*, 1992; MUDGE; NORRIS, 1997). Nos sedimentos, estes marcadores registram o histórico de poluição de uma determinada região. Dentre os marcadores amplamente utilizados em estudos ambientais podemos citar os hidrocarbonetos.

2.3 HIDROCARBONETOS

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados por átomos de carbono e hidrogênio, com ligações saturadas ou insaturadas, formando estruturas lineares, ramificadas ou cíclicas (VOLLHARDT; SCHORE, 2004). As diferentes classes de hidrocarbonetos se comportam de maneira distinta no ambiente, ou seja, possuem distribuição, mecanismos de transportes, tempo de residência e estabilidade química diversa. Estes compostos estão presentes na constituição da matéria orgânica de origem vegetal e animal, e também perfazem uma fração expressiva na composição do petróleo e derivados. Por esta razão, vêm sendo utilizados como indicadores da matéria orgânica oriundas de fontes naturais ou antrópicas (NETO *et al.*, 2008), e podem ser introduzidos no ambiente através de múltiplas fontes ou originados de diferentes processos de transformação. Alguns estudos classificam os aportes de hidrocarbonetos para o ambiente marinho da seguinte forma (UNEP, 1992; GESAMP, 1993; NRC, 2003):

- **Aporte petrogênico:** introdução direta do óleo bruto ou seus derivados.

Exemplos: Exploração, produção, transporte, estocagem e refino do petróleo; navios petroleiros em operações de carga e descarga; atividades portuárias; vazamentos de óleo de embarcações; acidentes envolvendo navios ou plataformas petroleiras e infiltrações naturais através de fendas oceânicas.

- **Aporte pirolítico:** introdução através da combustão incompleta da matéria orgânica ou do petróleo e seus derivados.

Exemplos: Combustão parcial de combustíveis fósseis, carvão mineral e madeira; incêndios acidentais ou proposital de florestas/gramas e erupções vulcânicas.

- **Biossíntese ou Biogênico:** produção dos hidrocarbonetos através de organismos marinhos e/ou terrestres.

Exemplos: Fitoplâncton, algas, bactérias e plantas terrestres.

- **Diagênese:** conjunto de processos físicos e químicos que atuam sobre o sedimento até sua consolidação, resultando em transformações da matéria orgânica através de processos de descarboxilação e aromatização, principalmente de produtos naturais cíclicos, como os esteroides e terpenóides (BIOSCA, 1997).

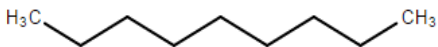
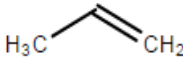
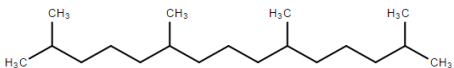
Os hidrocarbonetos destacam-se por serem amplamente distribuídos em diversos compartimentos ambientais (ar, água, solo, sedimento), sendo bastante abundantes no ambiente marinho, principalmente nos ecossistemas costeiros (CLARK, 2001). Cerca de 2,5 a 6,4 milhões de toneladas de hidrocarbonetos são introduzidas no ambiente aquático anualmente. Os hidrocarbonetos, ao atingirem o ambiente aquático, podem sofrer processos de dissolução, evaporação, oxidação química e fotoquímica, além de biodegradação (READMAN *et al.*, 2002). Portanto, em função da diferente disponibilidade destes compostos no ambiente, sua presença pode ser significativa e prejudicial à biota (BOEHM *et al.*, 2001; YUNKER; MACDONALD, 2003). Independente da fonte, nos sistemas aquáticos, os hidrocarbonetos têm como destino final os sedimentos. Estes se comportam como um depósito geológico, registrando a história evolutiva, fornecendo informações sobre a origem, meios de transporte e as características do ambiente deposicional, contribuindo para a compreensão de processos físicos e biogeoquímicos que ocorreram no ambiente (OLIVEIRA *et al.*, 2014, MIRANDA, 2016). Devido ao potencial tóxico observado para diversos hidrocarbonetos, sua análise tem sido incorporada em programas de monitoramento de agências ambientais (USEPA, 1993; USEPA, 1995).

Os hidrocarbonetos são divididos em dois grandes grupos: os hidrocarbonetos alifáticos e os hidrocarbonetos aromáticos.

2.3.1 Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs)

Os hidrocarbonetos alifáticos (HAs) configuram uma classe ampla de compostos orgânicos com baixa polaridade, pouca reatividade, baixa toxicidade, e são passíveis de serem biodegradados (KOLESNIKOVAS *et al.*, 2009). Perfazem, em média, cerca de 80% da composição do petróleo (NEFF, 1979). De acordo com a sua estrutura química podem ser classificados em alifáticos saturados (ligações simples) ou insaturados (ligações duplas ou triplas), e não possuem anel benzênico em sua estrutura molecular. Os HAs são divididos em grupos: (1) alcanos de cadeia linear (n-alcanos); (2) alcenos com ligação dupla covalente entre átomos de carbono; (3) alcinos com ligação tripla; (4) alcanos ramificados ou isoprenóides; (5) alcanos cíclicos ou ciclo-alcanos (Tabela 1).

Tabela 1: Exemplos de alguns hidrocarbonetos alifáticos, com o nome oficial da IUPAC, fórmula molecular e sua estrutura química.

Classificação	Exemplo (Nome IUPAC)	Fórmula molecular	Estrutura química
n-alcano	Nonane	C_9H_{20}	
Alceno	Propene	C_3H_6	
Alcino	Acetylene	C_2H_2	
Isoprenóide	2,6,10,14-tetramethylpentadecane	$C_{19}H_{40}$	
Ciclo-alcano	Cyclopropane	C_3H_6	

Fonte: Autoria Própria.

Abaixo, uma breve descrição dos hidrocarbonetos alifáticos investigados neste estudo:

a) n-Alcanos

Os n-alcanos (ou normal-alcanos) são hidrocarbonetos alifáticos saturados de cadeia aberta não ramificada (isto é, linear) e perfazem a maior fração do petróleo, contribuindo com cerca de 20% em volume (VILAS, 2012). Os n-alcanos mais comumente estudados, compreendem desde os de cadeias mais curtas (n-C₁₂ a n-C₂₀) até os de cadeias mais longas (n-C₂₁ a n-C₃₅). Os n-alcanos podem ser sintetizados por organismos marinhos, como fitoplâncton e zooplâncton, ou por organismos terrestres, como plantas superiores e bactérias (WANG, 2003; NISHIGIMA *et al.*, 2001). Estes organismos sintetizam predominantemente n-alcanos com cadeias carbônicas ímpares (VOLKMAN *et al.*, 1980). Os estágios primitivos da diagênese também podem gerar n-alcanos (VOLKMAN *et al.*, 1980, 1992; WANG, 2003).

Os alcanos homólogos de cadeia curta (menor peso molecular) normalmente são oriundos do fitoplâncton, zooplâncton, microalgas e macroalgas, sendo os mais abundantes os n-alcanos ímpares entre n-C₁₅ e n-C₂₁, com predominância do n-C₁₇ (CLARK; BLUMER, 1967; BLUMER *et al.*, 1971). No entanto, algumas espécies de bactérias podem produzir n-alcanos de cadeia longa entre n-C₁₃ e n-C₃₁, com dominância da faixa entre n-C₁₇ e n-C₂₀ sem qualquer predominância entre pares e ímpares (VOLKMAN *et al.*, 1980; SALIOT, 1981; VOLKMAN *et al.*, 1992). Os n-alcanos homólogos de cadeia longa (alto peso molecular) são, na maioria das vezes, oriundos de plantas superiores terrestres (por exemplo, o mangue) com predominância de cadeias ímpares entre n-C₂₃ e n-C₃₃ (EGLINGTON *et al.*, 1962; EGLINGTON; HAMILTON, 1967; SALIOT, 1981; VOLKMAN *et al.*, 1992).

Para identificar se a origem da matéria orgânica é terrígena ou aquática, alguns estudos propõem o uso da razão entre alguns homólogos de cadeia longa e curta (Razão Terrígeno/Aquático (RTA) - Equação 1), onde altos valores desta razão indicam uma maior contribuição de material terrígeno e, valores mais baixos, indicam períodos de maior produtividade marinha (BOURBONNIERE; MEYERS, 1996; PETERS *et al.*, 2005).

$$RTA = \frac{(nC_{27} + nC_{29} + nC_{31})}{(nC_{15} + nC_{17} + nC_{19})} \quad (\text{Equação 1})$$

Os n-alcanos provenientes de fontes petrogênicas podem estar associados ao petróleo bruto ou a seus derivados (por exemplo, combustíveis, óleos lubrificantes e parafinas) (UNEP, 1991). De maneira geral, o petróleo é composto por n-alcanos de cadeias normais saturadas de 2 até mais de 60 átomos de carbonos, sem predominância de cadeias ímpares ou pares (NRC, 2003; SIMONEIT *et al.*, 1993; HONG *et al.*, 1995). O óleo bruto, quando introduzido no ambiente marinho, sofre intemperismo natural resultando, inicialmente, no desaparecimento dos n-alcanos de cadeia curta, ou seja, aqueles de menor peso molecular (UNEP, 1991). Quando toda a série homóloga é observada, mas com predominância dos n-alcanos de alto peso molecular, sugere-se que o óleo bruto presente no ambiente se encontra em elevado estágio de degradação. A não predominância de n-alcanos indica um derrame recente ou presença de óleo pouco degradado (KENNICUTT II *et al.*, 1991).

Em estudos ambientais é interessante identificar se existe uma predominância entre fontes petrogênicas ou biogênicas (terrígenas). Para isto, normalmente é utilizado o Índice Preferencial de Carbono (IPC), através da razão entre a soma dos n-alcanos ímpares de alto peso molecular (n-C₂₅ e n-C₃₃) e a soma dos pares de alto peso molecular (n-C₂₄ e n-C₃₄) (Equação 2) (BRAY; EVANS, 1961; ABOUL-KASSIM; SIMONEIT, 1996). Valores do IPC em torno de 1 indicam o predomínio de n-alcanos de origem petrogênica (ABOUL-KASSIM; SIMONEIT, 1996), enquanto que valores entre 4 e 7 sugerem origem biogênica e terrígena (HOSTETTLER *et al.*, 1999).

$$IPC = \frac{1}{2} < \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} > \quad (\text{Equação 2})$$

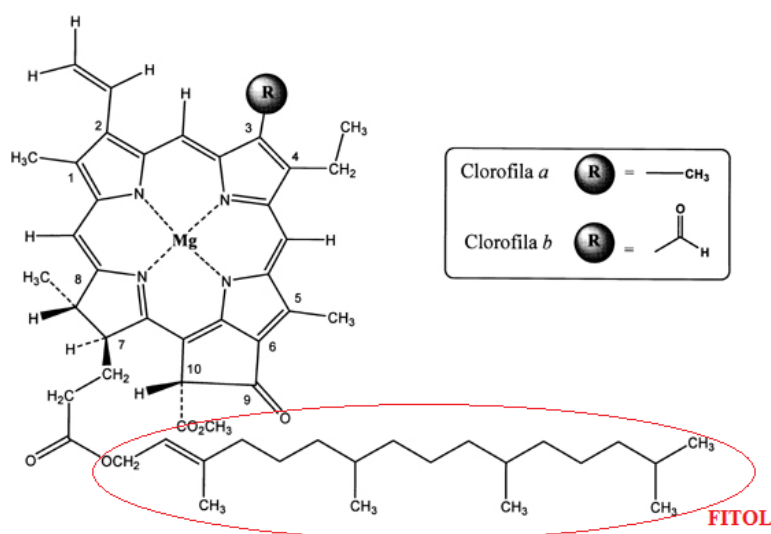
A especificidade dos n-alcanos com suas fontes os classificam como um importante grupo de marcadores moleculares, sendo possível obter indicações prováveis da origem da matéria orgânica nos sedimentos marinhos, se biogênico (continental ou marinho) ou antrópico.

b) Alcanos isoprenóides

Os alcanos isoprenóides são hidrocarbonetos alifáticos de cadeia ramificada, onde as cadeias carbônicas alquiladas são caracterizadas por uma estrutura molecular derivada do isopreno (NETO *et al.*, 2008). Na composição do petróleo, os principais alcanos ramificados são o pristano e o fitano, com 19 e 20 átomos de carbono, respectivamente, e são encontrados na mesma proporção (BOULOUBASSI, 1990; STEINHAUER; BOEHM, 1992; VOLKMAN *et al.*, 1992; BOULOUBASSI; SALIOT, 1993).

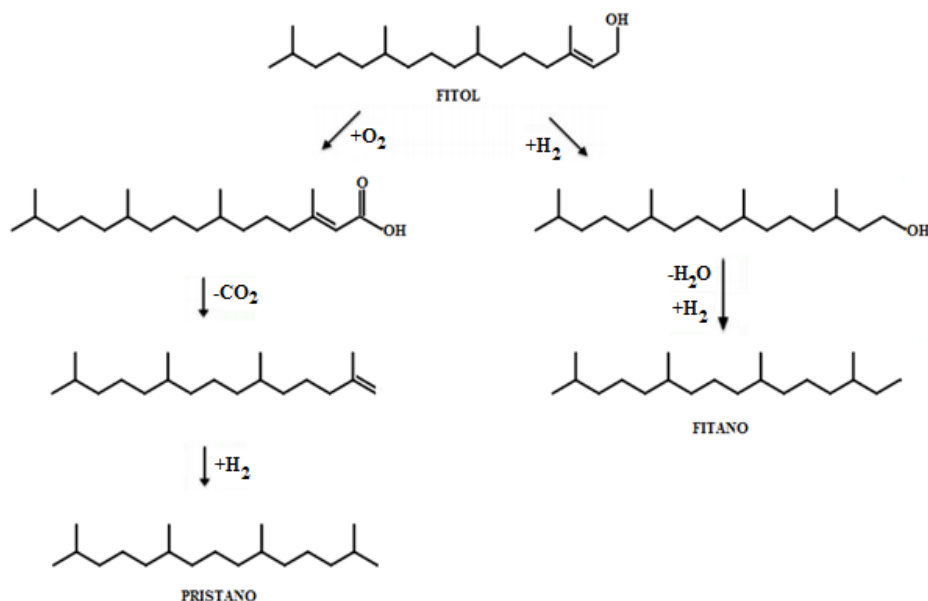
O pristano e fitano também podem ter origem biogênica a partir da síntese por organismos ou da degradação do fitol. O fitol ($C_{20}H_{40}O$) pertence ao grupo dos alcoóis acíclicos insaturados de cadeia longa e ramificada, e é bastante abundante na natureza, pois é parte constituinte da clorofila (Figura 1) (GASSMANN, 1981). A remoção do fitol a partir da degradação da clorofila produz alcanos isoprenóides acíclicos: em condições oxidantes é gerado o pristano (2,6,10,14-tetrametil-pentadecano); em condições redutoras ocorre a formação do fitano (2,6,10,14-tetrametil-hexadecano) (VOLKMAN *et al.*, 1992; KILLOPS; KILLOPS, 2005) (Figura 2). No ambiente marinho, devido às condições oxidantes, o pristano é encontrado em concentrações superiores em relação ao fitano, (CRIPPS, 1989; VOLKMAN *et al.*, 1992).

Figura 1: Representação da molécula de clorofila A com destaque à estrutura do fitol.



Fonte: Adaptada de STREIT *et al.*, 2005.

Figura 2: Esquema da degradação do fitol e as possíveis rotas de formação do pristano (ambiente oxidante) e fitano (ambiente redutor).



Fonte: Autoria Própria.

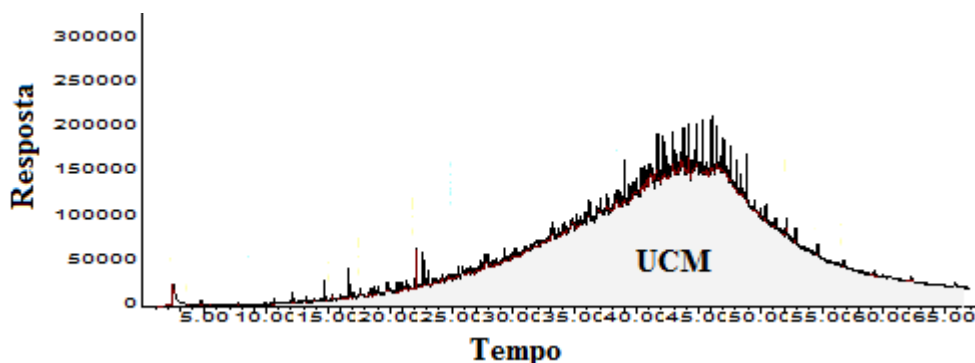
Devido às características descritas acima, a razão pristano/fitano (Prist/Fit) é utilizada para determinar a origem dos hidrocarbonetos no ambiente marinho. Para esta razão, valores próximos a 1 indicam aporte petrogênico, e valores entre 3 e 5 indicam uma maior contribuição biogênica (STEINHAEUER; BOEHM, 1992). As proporções entre os compostos Pristano/ n -C₁₇ (Prist/ n -C₁₇) e Fitano/ n -C₁₈ (Fit/ n -C₁₈) também são utilizadas para avaliar o grau de degradação e intemperismo do óleo no ambiente, uma vez que os alcanos de cadeias normais são preferencialmente degradados por microorganismos marinhos (BLUMER; SASS, 1972). Valores maiores que 2 indicam a presença de resíduos de óleo biodegradado, e valores menores, sugerem a introdução recente do óleo no ambiente (COLOMBO *et al.*, 1989).

c) Mistura Complexa Não Resolvida – UCM

A Mistura Complexa Não Resolvida (UCM – “*Unresolved Complex Mixture*”) compreende um grupo complexo de hidrocarbonetos alifáticos que não podem ser resolvidos por análises cromatográficas (VOLKMAN *et al.*, 1992). A UCM é caracterizada por uma elevação (“morro”) na linha de base do cromatograma, e pode ser

unimodal, quando é verificado apenas um morro, ou bimodal, quando duas elevações são reportadas (BOULOUBASSI; SALIOT, 1993) (Figura 3).

Figura 3: Cromatograma com a presença da Mistura Complexa Não Resolvida (UCM) – unimodal.



Fonte: Autoria Própria

A UCM é empregada em muitos estudos como mais um critério para a determinação da contaminação por petróleo (UNEP, 1991; VOLKMAN *et al.*, 1992; BOULOUBASSI; SALIOT, 1993). Por outro lado, a UCM também pode ser resultado da degradação da matéria orgânica por bactérias (VOLKMAN *et al.*, 1980; VENKATESAN; KAPLAN, 1982; VOLKMAN *et al.*, 1992).

A razão entre as concentrações da UCM e alifáticos resolvidos (todos os compostos alifáticos que foram resolvidos durante a análise cromatográfica) (UCM/Resolvidos) é empregada para estimar a origem da contaminação por hidrocarbonetos (MAZUREK; SIMONEIT, 1984). Esta razão também possibilita entender os processos de intemperismo e degradação dos compostos. Valores < 4 sugerem presença de óleo recém-introduzido no ambiente, enquanto que valores > 4 indicam a presença de resíduos de petróleo, sugerindo que os compostos mais simples (alifáticos resolvidos) estão sendo degradados preferencialmente (SIMONEIT, 1984; SILVA *et al.*, 2013).

2.3.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos que possuem, na sua estrutura química, dois ou mais anéis benzênicos fundidos, podendo apresentar ramificações de cadeias alifáticas (HPAs alquilados). Os HPAs são

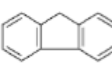
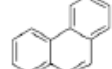
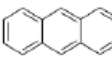
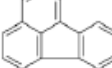
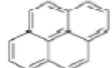
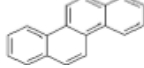
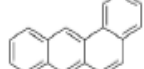
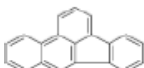
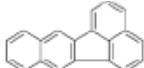
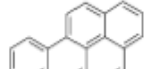
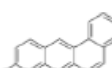
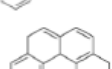
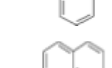
moléculas hidrofóbicas com baixa solubilidade em água, com alto K_{ow} (coeficiente de partição octanol-água), e grande tendência a se depositar e persistir nos sedimentos (BURNS *et al.*, 1994; LEVINGS *et al.*, 1994). A quantidade de anéis benzênicos é diretamente proporcional à afinidade lipofílica e inversamente proporcional à solubilidade (NETTO *et al.*, 2000; MEIRE *et al.*, 2007). O aumento do peso molecular e hidrofobicidade eleva a formação de complexos entre os HPAs e a matéria orgânica dissolvida, porém o aumento da salinidade diminui esta tendência (NEFF, 1985).

Os HPAs possuem maior potencial tóxico à biota quando comparados aos hidrocarbonetos alifáticos, sendo alguns conhecidos devido aos efeitos carcinogênicos e mutagênicos (NRC, 2003). Baseado neste potencial tóxico, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) listou 16 HPAs, que são considerados prioritários em estudos ambientais (Tabela 2).

A principal origem dos HPAs está associada às fontes antrópicas, tais como, derrame de petróleo (petrogênica), combustão parcial de combustíveis fósseis e seus derivados (pirolítica) e descarte de efluentes urbanos e industriais (petrogênica e/ou pirolítica) (COLOMBO *et al.*, 1989; LAW; BISCAYA, 1994). O petróleo contém, em média, 15% de HPAs (NEFF, 1979) e pode ser introduzido no ambiente aquático através de atividades portuárias, cargas e descargas de navios e acidentes em plataformas petrolíferas, por exemplo (NRC, 2003). Os processos de combustão incompleta, tais como queima de carvão, madeira ou incêndios florestais introduzem no ambiente uma maior proporção de HPAs com 4 a 6 anéis aromáticos, que são conhecidamente os mais tóxicos (NETO *et al.*, 2008).

Os efluentes urbanos contribuem principalmente com HPAs de 4 ou mais anéis aromáticos (HUA *et al.*, 2008; KHADHAR *et al.*, 2010), sendo o pireno, benzo[*g,h,i*]perileno, fluoranteno e fenantreno, considerados abundantes nestes efluentes (PÉREZ *et al.*, 2001; BLANCHARD *et al.*, 2004; HUA *et al.*, 2008). Os efluentes industriais contribuem com concentrações mais elevadas de HPAs quando comparado aos domésticos (BERSET *et al.*, 1999). O escoamento urbano através de sistemas de drenagens também contribui para o aporte destes compostos para os efluentes (AMIR *et al.*, 2005). Em contrapartida, os HPAs também podem ser de origem biogênica, sintetizados por bactérias, fungos, plantas superiores e insetos, ou formados durante processos de diagênese, liberados por exsudações nos fundos oceânicos ou, ainda, através da combustão espontânea de biomassa vegetal (NEFF, 1979; NRC, 2003; LAW; BISCAYA, 1994).

Tabela 2: Propriedades físico-químicas, estrutura química e principal efeito sobre a biota dos 16 HPAs prioritários (USEPA).

Nomenclatura (IUPAC)	Massa molecular (g mol ⁻¹)	Solubilidade (mg L ⁻¹)	Estrutura molecular	Efeito
Naftaleno	128,17	31		T
Acenafteno	154,21	3,8		M
Acenaftileno	152,20	16,1		M
Fluoreno	166,22	1,9		M
Fenantreno	178,23	1,1		T e M
Antraceno	178,23	0,045		M
Fluoranteno	202,26	0,26		C e M
Pireno	202,26	0,132		C e M
Criseno	228,29	0,0015		C e M
Benzo[a]antraceno	228,29	0,011		C e M
Benzo[b]fluoranteno	252,32	0,0015		C e M
Benzo[k]fluoranteno	252,32	0,0008		C e M
Benzo[a]pireno	252,32	0,0038		C e M
Dibenzo[a,h]antraceno	278,35	0,0005		C e M
Benzo[g,h,i]perileno	276,34	0,00026		C
Indeno[1,2,3-cd]pireno	276,34	0,062		C

Legenda: T – tóxico; M – mutagênico e C – carcinogênico.

Fonte: Adaptado de FRONZA (2006) e BOJES *et al.*(2007).

Algumas razões diagnósticas são comumente empregadas para estimar as possíveis fontes dos HPAs, as quais investigam as proporções entre os isômeros de HPAs “cineticamente” menos estáveis *versus* seus isômeros “termodinamicamente” estáveis (YUNKER *et al.*, 2002). Algumas razões que têm sido amplamente utilizadas em estudos ambientais (YUNKER *et al.*, 2002; KATSOYIANNIS *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2008; RAVINDRA *et al.*, 2008) estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Razões diagnósticas usadas para identificar a origem dos HPAs.

Fontes	$\Sigma\text{BPM}/\Sigma\text{APM}^1$	$\text{IP}/(\text{IP}+\text{BghiP})^2$	$\text{BaP}/\text{BghiP}^3$	$\text{FLT}/(\text{FLT}+\text{PYR})^{2,4}$
Petróleo	> 1	< 0,2		< 0,4
Combustão de petróleo		0,2 – 0,5		0,4 – 0,5
Combustão	< 1			
Combustão de biomassa		> 0,5		> 0,5
Sem tráfego*			< 0,6	
Com tráfego*			> 0,6	
Gasolina*				> 0,5
Diesel*				< 0,5

Legenda: $\Sigma\text{BPM}/\Sigma\text{APM}$: Razão entre o somatório dos HPAs de baixo peso molecular sobre o somatório dos HPAs de alto peso molecular; $\text{IP}/(\text{IP} + \text{BghiP})$: Razão entre o indeno[1,2,3-c,d]pireno sobre a soma do indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo[g,h,i]perileno; BaP/BghiP : Razão entre o benzo[a]pireno sobre o benzo[g,h,i]perileno; $\text{FLT}/(\text{FLT} + \text{PYR})$: Razão entre o fluoranteno sobre a soma do fluoranteno e o pireno.

* Emissão veicular.

Referências: (1) Zhang *et al.*, 2008; (2) Yunker *et al.*, 2002; (3) Katsoyiannis *et al.*, 2007; (4) Ravindra *et al.*, 2008.

Fonte: Autoria Própria.

De acordo com sua massa molecular, os HPAs podem ser divididos em dois grupos:

a) HPAs de baixo peso molecular (BPM)

Os HPAs mais leves são compostos que apresentam 2 a 3 anéis benzênicos na sua estrutura molecular e são formados através da maturação lenta da matéria orgânica, ou seja, em baixas temperaturas (ABOUL-KASSIM; SIMONEIT, 2001). Perfazem uma fração maior do petróleo e seus derivados e, por esta razão, estão associados à introdução direta de combustíveis fósseis no ambiente (WANG *et al.*, 1999; YUNKER *et al.*, 2002). Em geral, possuem toxicidade aguda para organismos marinhos (NEFF, 1979). O naftaleno (2 anéis) é o principal composto presente no óleo bruto, seguido do fenantreno e antraceno (3 anéis) (UNEP, 1991).

b) HPAs de alto peso molecular (APM)

Os HPAs com maior massa molecular apresentam na sua estrutura química 4 ou mais anéis benzênicos fundidos, sendo formados em reações com temperaturas elevadas. Apresentam menor grau de alquilação quando comparados aos HPAs de baixo peso molecular (NEFF, 1979). A maioria destes compostos possui caráter carcinogênico e mutagênico para organismos (WHO, 1983; KENNISH, 1992; HARTMANN *et al.*, 2005). Os HPAs de alto peso molecular (APM) possuem forte interação com o material particulado consolidado que, por sua vez, protege o composto do ataque microbiano, tornando-os mais resistentes aos processos de biodegradação (BOULOUBASSI; SALIOT, 1993).

A principal origem destes compostos está associada à queima de combustíveis fósseis (querosene, gasolina, diesel) e óleo bruto, assim como, combustão incompleta da biomassa (vegetal e carvão) (NEFF, 1979; YUNKER *et al.*, 2002). O desenvolvimento industrial e urbano aumentou a demanda de tráfego de veículos e consequentemente dos combustíveis fósseis, tornando a emissão veicular uma potencial fonte de HPAs para a atmosfera nas últimas décadas (BOUROTTE *et al.*, 2005).

Os HPAs de alto peso molecular, tais como pireno, fluoranteno, indeno[1,2,3-*cd*]pireno, benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*k*]fluoranteno e benzo[*ghi*]perileno foram considerados traçadores de emissão veicular (MIGUEL; ANDRADE, 1989; AZEVEDO

et al., 1999; KULKARNI e VENKATARAMAN, 2000; BOUROTTE *et al.*, 2005; VASCONCELOS *et al.*, 2003). Esses compostos são introduzidos no ambiente através da deposição atmosférica de partículas (fuligem resultante da combustão de combustíveis fósseis) e escoamento urbano (MORAES *et al.*, 2001; AMIR *et al.*, 2005). Contudo, também podem estar associados à introdução do petróleo bruto, mesmo que em menores concentrações.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Investigar o aporte de hidrocarbonetos em um perfil sedimentar da Bacia do Pina (Recife – PE), associando à evolução histórica da região.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar quali e quantitativamente os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos nos sedimentos do testemunho;
- Identificar as possíveis origens dos hidrocarbonetos, se natural ou antrópica;
- Correlacionar a presença dos hidrocarbonetos com eventos socioeconômicos históricos ocorrentes na região.

4 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

4.1 ÁREA DE ESTUDO

A confluência do braço sul do Rio Capibaribe com os rios Tejipió, Jordão e Pina, formam um corpo d'água conhecido como Bacia do Pina, que flui para o Oceano Atlântico, na sua porção norte (Figura 4). A Bacia do Pina, em sua extensão, é separada do Oceano Atlântico por um dique artificial construído sobre os arrecifes naturais (SILVA, 2008; OLIVEIRA *et al.*, 2014). É uma área rasa e larga, com aproximadamente 3 km de extensão e 500 m de largura, localizada ao sul do Porto do Recife, e parte integrante do Sistema Estuarino do Rio Capibaribe (SERC) (FEITOSA *et al.*, 1999).

O Rio Capibaribe é o principal rio que perfaz o SERC, com uma extensão de 240 km, atravessa vários municípios centrais da Região Metropolitana do Recife (RMR), e é considerado o 7º rio mais poluído do Brasil (OLIVEIRA *et al.*, 2014). Ao longo das margens do SERC ainda existem pequenos fragmentos de mangues remanescentes, e próximo à Bacia do Pina encontra-se um fragmento maior de mangue preservado, conhecido como Parque dos Manguezais. Este parque apresenta uma área de aproximadamente 3 km², e é considerado o maior manguezal urbano do Brasil (SILVA *et al.*, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2014; MACIEL *et al.*, 2016). Outro contribuinte importante do SERC é o Rio Beberibe, também considerado um dos rios mais poluídos do Estado, possivelmente devido ao déficit no saneamento das cidades que atravessa principalmente Olinda e Recife (OLIVEIRA *et al.*, 2014; SECRETARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E ENERGÉTICOS, 2017).

O SERC está inserido na RMR, uma faixa litorânea situada a leste do Nordeste brasileiro. A RMR compreende a capital do Estado, Recife, e mais 14 municípios. É uma área densamente urbanizada e considerada uma das três maiores aglomerações urbanas da região Nordeste. A população da RMR é de aproximadamente 3,7 milhões de habitantes, sendo que Recife abriga quase a metade (1,6 milhão de habitantes) (IBGE, 2016a).

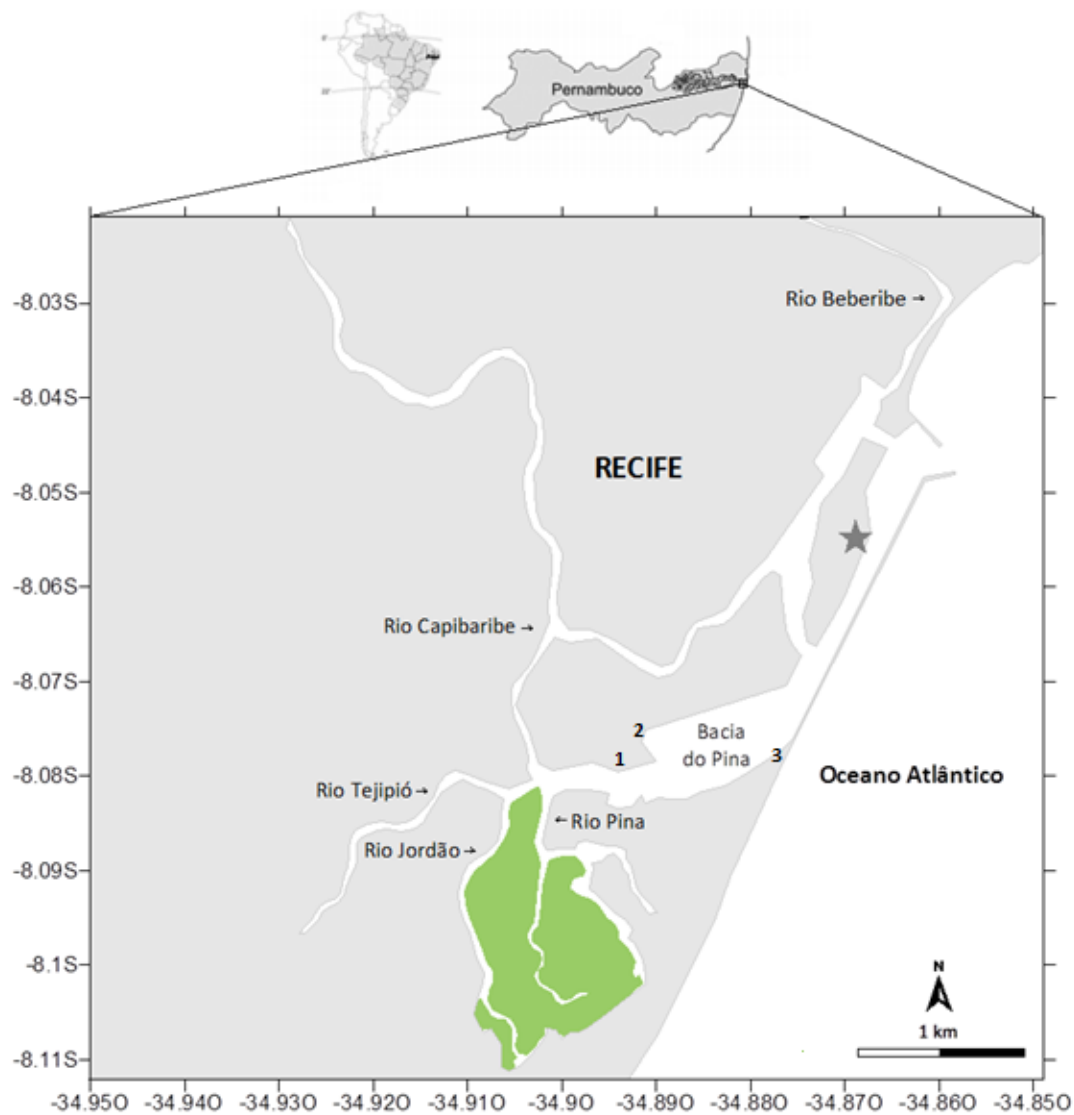
A circulação do SERC é determinada principalmente pelo regime de maré, com o tipo de marés semidiurnas de amplitude média de 2,0 m na sizígia e 0,7 m na quadratura. O clima da região é quente e úmido, do tipo As' de acordo com a escala de Köppen, e possui temperatura média de 25 °C. O regime hidrológico anual contribui

com o aporte de água doce para o SERC, com chuvas concentradas entre os meses de março e agosto e o período seco, ou de estiagem, entre setembro e fevereiro, com precipitação anual em torno de 2.000 mm (MACÊDO; KOENING, 1987; OLIVEIRA *et al.*, 2014).

O SERC possui uma descarga fluvial média de aproximadamente $11 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (SCHETTINI *et al.*, 2016b). Os rios que perfazem a Bacia do Pina também contribuem com águas fluviais, mas consistem basicamente da drenagem urbana da RMR, o que torna este corpo d'água um depósito de resíduos domésticos e industriais. Apenas 30% dos efluentes da cidade do Recife recebem tratamento (ZANARDI-LAMARDO, 2016). Cerca de 57 indústrias localizadas próximas aos SERC possuem médio a alto potencial de poluição (ZANARDI-LAMARDO, 2016). Atualmente, a RMR e, mais especificamente, a cidade do Recife, registra significativos sinais de degradação ambiental, resultantes da ação antrópica desde a sua formação, durante a evolução histórica da cidade, e até os dias atuais (PONTUAL, 2001; BEZERRA; MELO, 2014).

O grande tráfego de embarcações e veículos automotores nas proximidades do SERC, principalmente na Bacia do Pina, também constitui uma importante fonte de contaminação, seja por introdução direta ou indireta (deposição úmida ou seca). Além do porto do Recife, existem algumas marinas (por exemplo, Iate Clube do Recife, Cabanga Iate Clube) e a Estação de Tratamento de Esgoto Cabanga (ETE Cabanga) nas margens da Bacia do Pina (Figura 4). Mesmo diante da visível degradação ambiental este sistema estuarino possui grande importância socioeconômica, principalmente para a população ribeirinha de baixa-renda, que retira recursos para sua própria subsistência (FEITOSA *et al.*, 1999).

Figura 4: Localização da Bacia do Pina, apontando os principais rios formadores do SERC.



Legenda: 1 – Estação de Tratamento de Esgoto (ETE Cabanga); 2 – Cabanga Iate Clube; 3 – Iate Clube do Recife; ★ – Porto do Recife; Cinza – terra firme; Branco – água; Verde – Parque dos Manguezais.

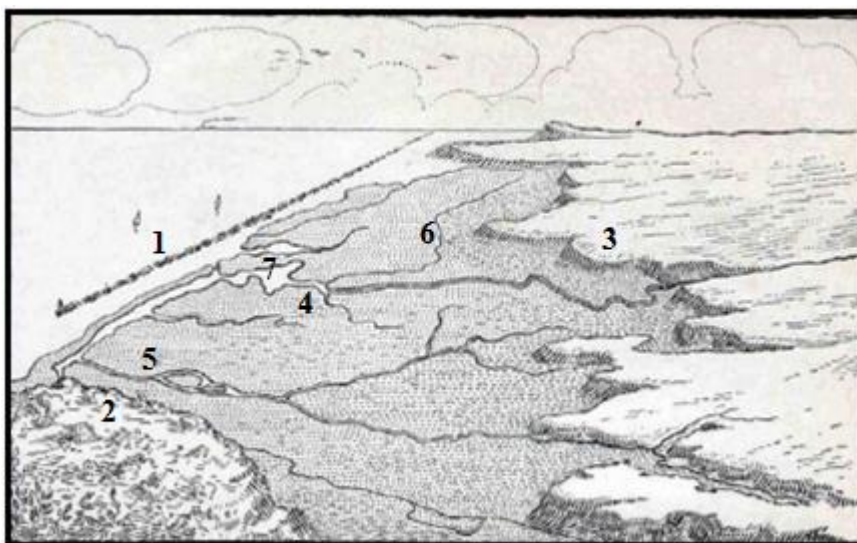
Fonte: Autoria Própria.

4.2 EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA CIDADE DO RECIFE

4.2.1 Recife em tempos remotos: “Baía Entulhada” (J. C. Branner)

No período anterior ao processo de urbanização, Recife era uma “planície quaternária, flúvio-marinha, cercada pelo mar e por colinas terciárias, sedimentares que se sucedem desde a ponta de Olinda, ao norte, até o Cabo de Santo Agostinho, ao sul” (Figura 5) (ROCHA, 1967 *apud* HALLEY, 2005). Os rios Capibaribe e Beberibe desaguavam próximos aos arrecifes situados na região do porto. Durante os eventos de enchentes, os rios carreavam os sedimentos dos seus leitos, que terminavam por se acumular na enseada devido à existência de abundantes manguezais, facilitando a consolidação do solo (BARRETO, 1994). A contribuição marinha também era muito atuante, e as ondas, correntes e os ventos alísios de sudeste e nordeste colaboravam para o ‘entulhamento’ da enseada (CASTRO, 1966 *apud* BEZERRA; MELO, 2014; BARRETO, 1994). Contudo, a ação humana provocou uma drástica transformação na paisagem do Recife, através de diversos aterros para acomodar a população, cujo crescimento foi desordenado ao longo da história (BARRETO, 1994; GOMES, 2007).

Figura 5: Geologia da planície da cidade do Recife: a “baía entulhada” (Período Plioceno) (Desenho: J. C. Branner).



Legenda: (1) Arrecifes; (2) Olinda; (3) Jaboatão; (4) Rio Capibaribe; (5) Rio Beberibe; (6) Rio Tejiú; (7) Baía do Pina.

Fonte: CASTRO, 1964 *apud* CARVALHO, 2004).

4.2.2 Formação e urbanização da cidade do Recife

Portugal colonizou o Brasil no início do século XVI, com o objetivo de ampliar a produção dos produtos comercializados por toda a Europa e atender a demanda crescente decorrente da expansão mercantilista intensificada (BARRETO, 1994). Entre os anos de 1534 e 1536, o então rei de Portugal, D. João III, dividiu o Brasil em Capitanias Hereditárias, e a Capitania de Pernambuco foi doada para o donatário Duarte Coelho. Este iniciou a colonização instalando o povoado em Olinda, devido à localização privilegiada que facilitaria a resistência a possíveis invasores (ALVES, 2009; VASCONCELOS; SÁ, 2011). Entretanto, a comunicação comercial com Portugal era realizada no porto natural formado por arrecifes (antigo istmo, chamado de atracadouro), no qual existia um pequeno povoado de pessoas ligadas às atividades portuárias (Figura 6) (ALVES, 2009). A principal atividade agrícola da Capitania era a plantação da cana-de-açúcar, um produto novo e em plena ascensão no mercado europeu (BARRETO, 1994).

Figura 6: Representação da estreita faixa de terra seca (o istmo, à esquerda) que ligava o atracadouro à vila de Olinda à direita (1616) (por João Teixeira Albernaz I).



Fonte: Biblioteca Pública Municipal do Porto.

O clima e o solo massapé eram propícios para o plantio da cana-de-açúcar. Além disto, a demanda do açúcar pelos europeus, que o chamavam de ouro branco, crescia muito, estimulando a implantação de diversos engenhos por toda a região, principalmente nas margens dos rios (Figura 7) (FREYRE, 2007; VASCONCELOS; SÁ, 2011). Desta forma, a cultura canavieira difundiu-se por toda a região, antes ocupada pela Mata Atlântica (BARRETO, 1994; FREYRE, 2007). Em 1586, já existiam 66 engenhos por toda a Capitania de Pernambuco e, mais tarde, a prática se espalhou por todo o Nordeste (FREYRE, 2007). A transição entre os séculos XVI e XVII foi marcada pelo surgimento de pequenos povoados e novos engenhos. Diante deste cenário, o Rio Capibaribe se destacou, tornando-se uma importante hidrovia para o transporte da população (ainda incipiente) e escoamento dos produtos para o porto, além de servir como abastecimento de água potável (BEZERRA; MELO, 2014).

Figura 7: Representação da localização das plantações de cana-de-açúcar às margens dos rios (1616).



Legenda: (1) Vila de Olinda; (2) atracadouro, Recife; (3) engenhos de cana-de-açúcar.

Fonte: VASCONCELOS; SÁ, 2011.

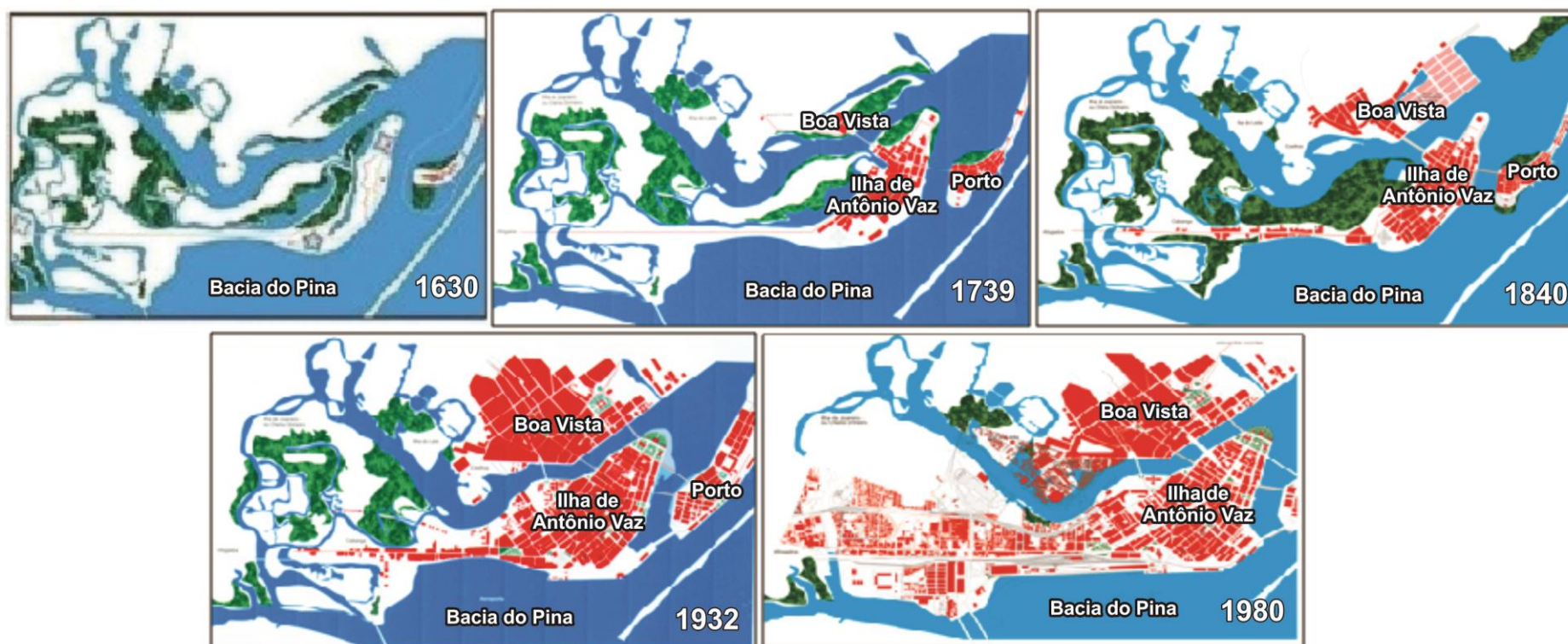
Em 1630, os holandeses invadiram a então capital Olinda e conquistaram Pernambuco com uma esquadra de 56 navios sob o comando de Henry Cornell Lonck (Figura 8) (BORBOREMA *et al.*, 2011). A luta pela conquista de Olinda foi difícil, pois

a cidade estava localizada em uma colina, com uma visão privilegiada para resistência e, logo após a vitória, os holandeses incendiaram a cidade como represália (ALVES, 2009; BORBOREMA *et al.*, 2011). Os holandeses se estabeleceram primeiramente na estreita faixa de terra seca (istmo), onde estava o porto do Recife. Em seguida, povoaram a Ilha de Antonio Vaz, localizada ao sul do porto (ALVES, 2009; BORBOREMA *et al.*, 2011). O conde alemão João Maurício de Nassau governou a Capitania entre 1637 e 1644. Sua administração foi marcada principalmente pela expansão e modernização urbana (BARRETO, 1994; ALVES, 2009). No início da sua gestão ocorreram as primeiras obras de melhoramento do porto e a execução do primeiro plano urbanístico da cidade do Recife (VASCONCELOS; SÁ, 2011). As transformações no espaço físico foram marcadas por diversos aterramentos nas áreas alagadiças para incorporar novos espaços (BARRETO, 1994). O istmo era uma estreita faixa de terra seca que se limitava em aproximadamente 200 metros (cerca de 1/10 da largura atual), mas sofreu drásticas modificações com inúmeros aterros (Figura 9) (MENEZES, 2016). Também foram construídas pontes que o conectava às ilhas, facilitando assim a expansão urbana (PONTUAL, 2001; ALVES, 2009). Em 1645, os holandeses já haviam sido expulsos e cerca de 8 mil pessoas habitavam o Recife (ALVES, 2009; BORBOREMA *et al.*, 2011).

Figura 8: Representação da invasão holandesa, vista da Vila de Olinda (1637) (por Gillis Peeters).



Figura 9: Mapas da região do SERC, mostrando a sequência dos aterros para a formação da cidade do Recife (por José Luís Mota Menezes).

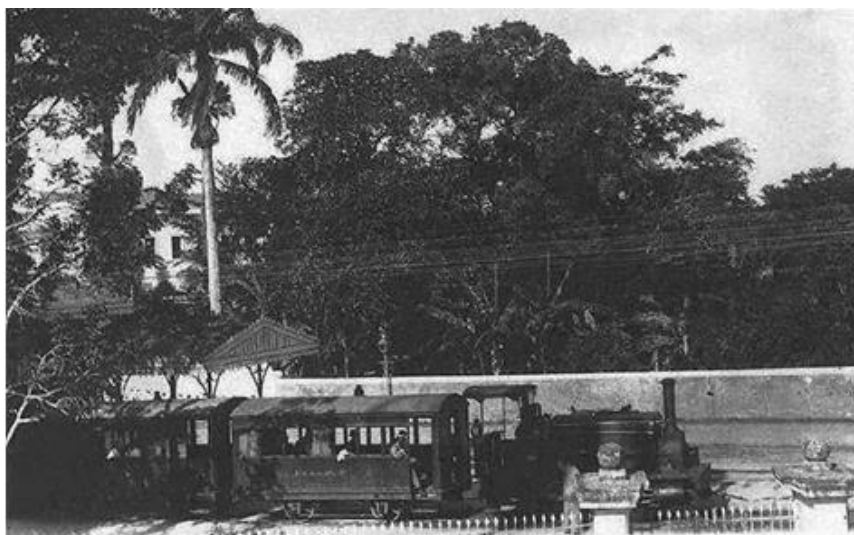


No início do século XVIII, parte da Boa Vista foi ocupada e diversos aterros foram feitos para aumentar ainda mais o espaço físico (Figura 9) (BORBOREMA *et al.*, 2011). Em 1709, Recife é elevado à categoria de vila e o bairro do Recife (área do porto) e a Ilha de Antônio Vaz contabilizavam cerca de 10 mil habitantes (ALVES, 2009; VASCONCELOS; SÁ, 2011). Ainda no século XVIII, Recife sofreu crises no setor econômico com a baixa no valor do açúcar no mercado mundial, o que refletiu na economia e no desenvolvimento urbano. No final deste século, a plantação de algodão surge por todo o Nordeste, recupera a economia brasileira e, devido à intensa movimentação no porto do Recife, a economia de Pernambuco é novamente impulsionada. Diante disso, Recife cresce, incorporando parte da Boa Vista e os atuais bairros Soledade e Afogados (ALVES, 2009).

Em 1808 houve o rompimento do monopólio comercial com Portugal, com consequente integração do Brasil no comércio internacional. Este fato resultou na abertura dos portos às Nações Amigas e marcou o século XIX com um intenso desenvolvimento urbano (BARRETO, 1994; MELO, 2007; VASCONCELOS; SÁ, 2011). Em 1810 os meios de transportes à tração animal substituíram as cadeiras e redes carregadas por escravos, permitindo viagens mais longas (BARRETO, 1994; GOMES, 2007). Diante de todo esse desenvolvimento, em 1823 a vila do Recife foi elevada à categoria de cidade e, em 1827, Recife é promulgada capital da Província de Pernambuco (ALVES, 2009; VASCONCELOS; SÁ, 2011; BORBOREMA *et al.*, 2011). Durante a gestão do governador Francisco do Rêgo Barros (1834-1844), o Conde da Boa Vista, é realizada uma obra viária que proporcionou o desenvolvimento do bairro da Boa Vista e de outros bairros suburbanos, tais como, Santo Amaro, Madalena e Caxangá (ALVES, 2009). Em 1839 a então população era estimada em 80 mil habitantes e já enfrentavam problemas de mobilidade urbana (SINGER, 1977). A hidrovia era a principal via de tráfego, porém nesse mesmo ano foi instalado o serviço de transporte coletivo realizado por carruagens puxadas a cavalos, conhecidas como ônibus. Inicialmente, este serviço atendia a área do centro a Apipucos, pois eram as regiões mais habitadas, depois passou a atender Olinda e a Vila de Santo Amaro de Jaboatão (CAVALCANTI, 1977). A cidade exercia o papel de centro exportador de produtos agrícolas, principalmente cana-de-açúcar e algodão. A capital pernambucana tendia para o crescimento contínuo, mesmo com desenvolvimento lento, e enfrentava carência no saneamento, abastecimento de água potável, iluminação pública e transportes coletivos.

Anos mais tarde, surgiu a maxambomba (1867), o primeiro trem urbano a circular na América Latina (Figura 10). O trem a vapor foi batizado de maxambomba, “corruptela da expressão inglesa *machine pump*”, que utilizava carvão coque e madeira como combustíveis (FRANCA, 1977). A empresa inglesa *Brazilian Street Railway Company Limited* implantou a ferrovia na zona oeste. E o trajeto da maxambomba ligava a capital aos povoados Apipucos, Dois Irmãos, Casa Amarela e Várzea, proporcionando melhor mobilidade entre a capital e seus arredores (DUARTE, 2005). Em 1871 surgem os “bondes de burros” para transportar um número maior de pessoas (Figura 11) (REINAUX, 2003; GOMES, 2007).

Figura 10: Fotografia da locomotiva a vapor no Recife, conhecida como maxambomba.



Fonte: MUSEU DA CIDADE DO RECIFE.

Diante do processo de modernização e industrialização, os engenhos foram sendo substituídos por usinas localizadas principalmente no interior do Estado (zona rural). Os surgimentos das usinas somados às secas constantes, especialmente a de 1817, ocasionaram a migração populacional do campo para a cidade (ALVES, 2009; CARVALHO *et al.*, 2010). O êxodo rural foi mais intenso após a abolição da escravidão, com promulgação da Lei Áurea em 1888 (SILVA, 2008; ALVES, 2009; VASCONCELOS; SÁ, 2011). Todos migravam para a cidade com o objetivo de conquistar um emprego e, com isso, uma vida digna. Como a cidade não estava preparada para atender esta grande demanda de moradia, a população pobre se instalou

em áreas alagadiças de mangues. Estas áreas alagadiças localizavam-se nas margens dos rios, que por vezes eram aterradas com lixo (SILVA, 2008).

Figura 11: Fotografia de um “bonde de burros” que fazia a linha Afogados/Giquiá (Jiquiá)



Fonte: Coleção Allen Morrison.

O manguezal foi retirado das margens dos rios para a construção e instalação dos mocambos, que eram as habitações artesanais, construídas com a vegetação e “barro” do mangue, e por vezes com a palha da cana-de-açúcar e de coqueiros. Logo, os mocambos (Figura 12) espalharam-se pelas zonas mais desprezadas da cidade (FREYRE, 1951; CASTRO, 1966 *apud* BEZERRA; MELO, 2014; LIRA, 1994 *apud* PONTUAL, 2001). Devido à inexistência de sistemas de esgotamento sanitário, os rios tornaram-se receptores dos dejetos, principalmente o Rio Capibaribe, pois se tratava da principal hidrovia da cidade (SETTE, 1981 *apud* MELO, 2007; BEZERRA, 2000; BEZERRA; MELO, 2014). A deterioração gradual do Rio Capibaribe passou a ser notória desde 1847, sendo alvo de denúncias constantes por parte da população (BEZERRA; MELO, 2014). Em 1859, a estimativa da população já era de aproximadamente 100 mil habitantes (MELO, 2007).

Figura 12: Representação dos mocambos, habitações rústicas feitas com a vegetação e barro.



Fonte: FREYRE, 1951 *apud* ALVES, 2009.

Ainda neste século, devido ao surgimento da cultura do café, a economia açucareira sofreu novamente uma recaída. Além disso, a partir de 1874 começaram a serem implantadas as fábricas do ramo têxtil, que ocuparam áreas de antigos engenhos (PONTUAL, 2001; ALVES, 2009). Essas fábricas lançavam seus resíduos industriais nos rios, devido à falta de planejamento para o tratamento dos efluentes gerados (BEZERRA; MELO, 2014). Em paralelo, no final do século XIX ocorreu o início da substituição da iluminação pública com lâmpadas a base de querosene (conhecidos como lâmpadas de gás carbônico) por luz elétrica. Porém, esta substituição foi mais proeminente no século XX (REINAUX, 2003; GOMES, 2007).

Na primeira década do século XX, foi elaborado o Plano de Saneamento do Recife, onde os dejetos da cidade eram lançados *in natura* por um emissário na praia do Pina. A população comumente queimava o lixo gerado e, em 1910, foi instalado um incinerador do tipo Fryer na cidade de Pombal (PB) com capacidade de queimar cerca de 70 toneladas de lixo em 24 horas. Este tinha como objetivo também queimar parte do lixo gerado pela população da cidade do Recife (CARVALHO *et al.*, 2010). O sistema de emissário funcionou até 1940 quando foi substituído pela Estação de Tratamento de Esgoto no bairro do Cabanga (ETE Cabanga) (SILVA, 2008; ALVES, 2009; BRITO, 1917 *apud* CARVALHO *et al.*, 2010), cujo funcionamento teve início em 1959 (COMPESA, 2016). Nos dias atuais, apenas 33% da cidade do Recife é saneada (BARRETO, 1994; BEZERRA; MELO, 2014; ZANARDI-LAMARDO *et al.*, 2016).

A área de Boa Viagem, antes ocupada por uma pequena colônia de pescadores, começa a ser urbanizada em 1915. Esta ocupação foi facilitada após a construção da ponte que unia o Cabanga (bairro na Ilha de Antônio Vaz) e a Ilha do Nogueira (bairro do Pina) (ALVES, 2009). O objetivo do governo era construir uma avenida à beira-mar e instalar apenas residências para a população de classe mais elevada (ARAÚJO, 2007 *apud* SILVA, 2008; ALVES, 2009). A Avenida de Boa Viagem tornou-se uma importante rota para o tráfego, sendo uma das primeiras a ser pavimentada.

A circulação das maxambombas no Recife durou até 1916, quando foi substituída por bondes elétricos (DUARTE, 2005). O projeto de pavimentação tinha como objetivo proporcionar a passagem dos bondes elétricos e, mais tarde, dos automóveis que chegaram ao Recife por volta da década de 1920/1930 (ROCHA, 1983 *apud* ALVES, 2009; MUSEU DA CIDADE DO RECIFE, 2016). Em 1937, o governador Carlos de Lima Cavalcanti é deposto do cargo e, o então presidente Getúlio Vargas, nomeia Agamenon Magalhães como interventor do Estado de Pernambuco. Com a crescente oferta de trabalho, principalmente na área portuária, a população mais pobre ocupou a região do bairro do Pina, mais precisamente a Ilha do Nogueira. Esta área era desvalorizada por não possuir terra firme, antes formada por áreas alagadiças e vegetação de mangue.

Em 1940 o governador Agamenon Magalhães visou à erradicação dos mocambos e a relocação dessa população para lugares mais afastados, como por exemplo, os morros, mas alguns moradores resistiram e permaneceram na Ilha do Nogueira, atual bairro de Brasília Teimosa (PONTUAL, 2001; SILVA, 2008). O crescimento demográfico tornou-se expressivo devido ao processo acelerado de industrialização na cidade do Recife (Tabela 4), principalmente entre 1940 (348.424 habitantes) e 1950 (524.682 habitantes), com variação porcentual de 51% (Tabela 4) (IBGE, 2016a).

Em meados do século XX surgem os ônibus elétricos, que logo são substituídos por ônibus a diesel (1965); de 80 veículos que atendiam a população, na década de 70 passam a 343 circulando por toda a cidade (GOMES, 2007). Com a modernização cada vez mais presente no Recife, a densidade demográfica cresceu muito e iniciou-se o processo de verticalização da cidade (PARAHYIM, 1978 *apud* GOMES, 2007; ALVES, 2009; MENEZES, 2016). E, em 1961, a cidade foi dividida em três zonas: (1) Urbana; (2) Suburbana e (3) Rural (CONDEPE/FIDEM, 2016). Em 1975 haviam doze municípios reconhecidos legalmente na Região Metropolitana do Recife (RMR): Abreu

e Lima, Camaragibe, Cabo, Itapissuma, Itamaracá, Igarassu, Jaboatão dos Guararapes, Moreno, Olinda, Paulista, Recife e São Lourenço da Mata (VASCONCELOS; SÁ, 2011). Atualmente, as cidades Ipojuca, Igarassu e Araçoiaba também perfazem a Região Metropolitana do Recife, totalizando quatorze municípios. Esta região é considerada a maior metrópole do Nordeste e a quinta maior do Brasil (VASCONCELOS; SÁ, 2011).

Tabela 4: População da cidade do Recife em 1900 a 2010.

Ano	População	Variação Percentual	
		Anos	%
1900 ¹	113.106	–	–
1920 ¹	238.843	1900 – 1920	111
1940 ¹	348.424	1920 – 1940	46
1950 ¹	524.682	1940 – 1950	51
1960 ²	797.234	1950 – 1960	52
1970 ²	1.084.459	1960 – 1970	36
1980 ²	1.240.937	1970 – 1980	14
1991 ³	1.296.995	1980 – 1991	5
2000 ³	1.421.993	1991 – 2000	10
2010 ³	1.537.704	2000 – 2010	8

Legenda: (1) População presente; (2) População recenseada; (3) População residente.

Fonte: IBGE, 2016a.

Ainda na década de 70 o país sofre novamente no setor econômico com o aumento expressivo (428%) do valor do petróleo internacional (BARROS, 2007). Para superar esta crise do Petróleo, em 1975 foi criado o Programa Nacional do Alcool (PROÁLCOOL, decreto nº 76.596), visando à utilização do etanol como combustível ou, até mesmo sua adição à gasolina. No Brasil, a produção do etanol estava intimamente relacionada à produção canavieira, que cresceu significativamente no período de 1977 a 1979 (ANDRADE *et al.*, 2009). Em 1978, começam a circular os primeiros veículos automotores movidos totalmente a etanol e, sete anos mais tarde,

aproximadamente 96% dos carros fabricados no país eram movidos a álcool etílico (BARROS, 2007; ANDRADE *et al.*, 2009). Contudo, na década seguinte o preço do petróleo é reduzido (1986 a 1996), ocasionando o enfraquecimento e a extinção do PROÁLCOOL (ANDRADE *et al.*, 2009).

O número de veículos circulando nas ruas aumentou muito e a poluição do ar tornou-se significativa, o que levou a criação do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE, resolução CONAMA nº18/1986), em 1986 (MMA, 2016). Atualmente circulam no Recife cerca de 520 mil veículos automotores movidos à gasolina (automóveis e motocicletas) e 24.393 à diesel (ônibus e caminhões) (Tabela 5 e 6) (IBGE, 2016b; DETRAN/PE, 2016).

O PROCONVE surgiu com o objetivo de reduzir os níveis de emissões de poluentes por fontes móveis no Brasil, vigente até o presente em algumas cidades (MMA, 2016). No final do século XX, com a extinção do Instituto do Açúcar e do Alcool (IAA) e do PROÁLCOOL, a produção açucareira (principalmente de Pernambuco) enfrentou uma nova crise econômica, com o fechamento de várias usinas e destilarias (MIRANDA, 2016). A cidade do Recife abrigava mais de 1,5 milhão de habitantes neste final de século (IBGE, 2016a).

Tabela 5: Frota de veículos circulando no Recife.

Tipo de veículo	Quantidade
Automóveis	385.620
Caminhões	20.220
Caminhões-trator	2.985
Caminhonetes	38.689
Caminhonetas	33.851
Micro-ônibus	2.607
Motocicletas	133.897
Motonetas	5.496
Ônibus	4.173
Tratores	223
Utilitários	9.175

Fonte: IBGE, 2016b.

Tabela 6: Evolução da frota de veículos da Região Metropolitana do Recife (RMR) e da capital Recife.

Anos	RMR ¹	Recife
1961	—	12.265
1970	49.587	43.782
1980	145.799	115.838
1990	251.423	203.608
2000	527.107	335.256
2010	934.881	527.840

Legenda: (1) Inclui a capital Recife.

Fonte: DETRAN/PE, 2016.

4.2.2.1 Modificações na Bacia do Pina e seus arredores

Originalmente, a Bacia do Pina era formada por ilhas e terras alagáveis, na confluência dos rios Capibaribe, Jordão, Tejipió e riacho Pina com o Oceano Atlântico, e situava-se ao sul do porto do Recife (SILVA, 2008). No século XIX a área do Pina era habitada apenas por um pequeno povoado de pescadores e ex-escravos (ARAÚJO, 2007 *apud* SILVA, 2008). As ilhas que formavam a região do Pina eram circundadas por densa vegetação de mangue que, ao longo dos anos, foram sendo aterradas para aumentar o espaço físico habitável. A população que se instalou no Pina era pobre, e moravam em casas de palha (mocambos e palafitas) em áreas ainda alagadiças. Tiravam pescados do estuário (Bacia do Pina), que na época eram abundantes, para própria subsistência (SILVA, 2008; ALVES, 2009).

Em 1845 foi realizada a construção do Dique do Nogueira (Figura 13), um molhe de pedras com extensão desde a Ilha do Nogueira (atual bairro Pina) até a Barreta das Jangadas, sendo esta a primeira grande modificação na área da Bacia do Pina e Porto do Recife (Figura 14). O objetivo desta obra era diminuir a entrada de areia para o porto, aumentando assim, a capacidade de comportar embarcações de maior porte. Com esta intervenção os moradores do bairro Cabanga foram privados do livre acesso para a

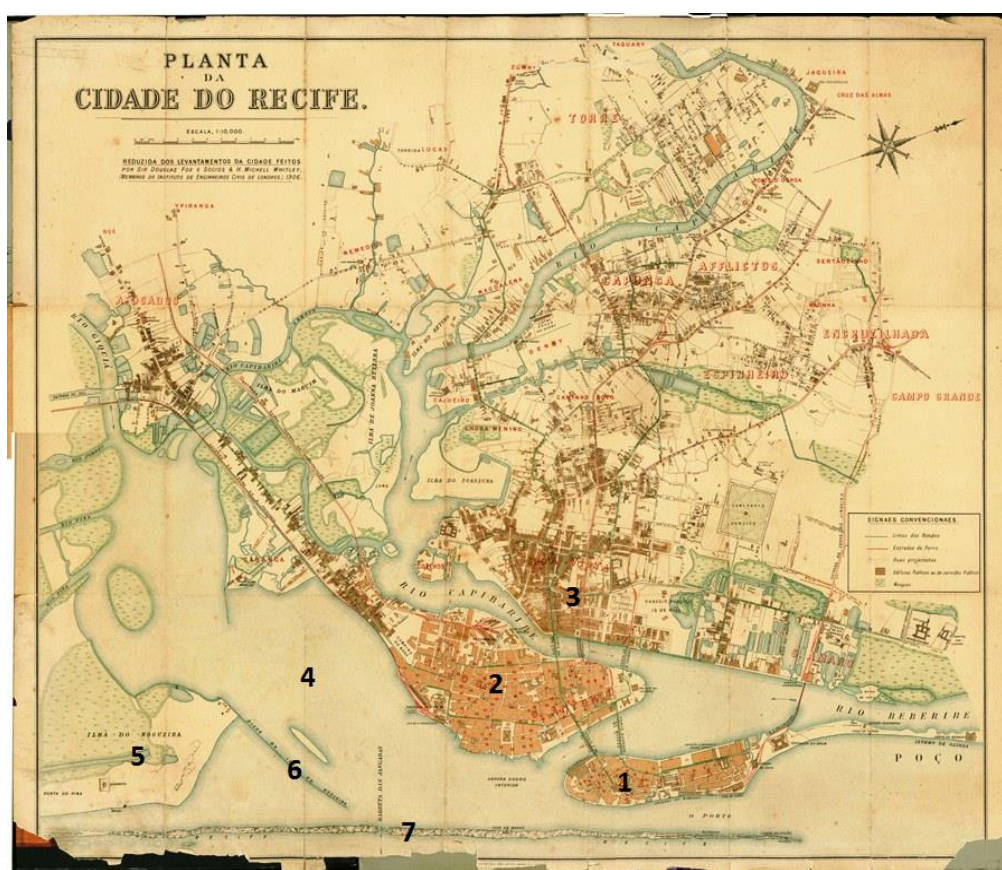
zona costeira e mudaram-se para o Pina, porém a ocupação desordenada do Pina, iniciou-se, de fato, no final do século XIX (SILVA, 2008).

Figura 13: Fotografia da construção do Dique do Nogueira.



Fonte: Fundação Joaquim Nabuco (<http://villadigital.fundaj.gov.br>).

Figura 14: Planta da Cidade do Recife no final do século XIX (por Douglas Fox, 1906/7).
(Créditos: José Luís Mota Menezes).



Legenda: (1) Porto do Recife; (2) Ilha de Antônio Vaz (atuais bairros de Santo Antônio e São José); (3) Bairro Conde Boa Vista; (4) Bacia do Pina; (5) Ilha do Nogueira (atual bairro do Pina); (6) Dique do Nogueira; (7) Barreta das Jangadas.

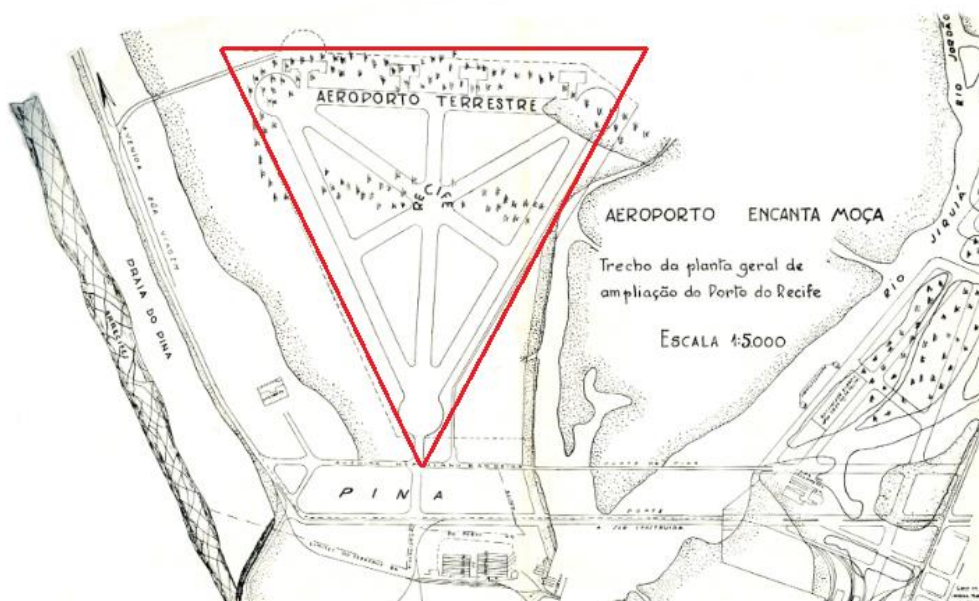
No início do século XX as paisagens das ilhas também sofreram modificações, com instalações comerciais: na Ilha da Barreta foi instalado o Armazém Estância para o comércio do açúcar com o mercado europeu; na Ilha do Felipe foi instalada a destilaria do Bacardi, atualmente Shopping RioMar. Na década de 30 foi realizada uma drenagem na Ilha do Nogueira localizada no Pina, para a instalação de um aeroporto triangular de pequeno porte. A areia dragada para o aterro foi retirada da Coroa dos Passarinhos, um monte de areia branca com vegetação rasteira situada no centro da Bacia do Pina, visível na maré baixa (Figura 15) (SILVA, 2008). Para a construção do aeroporto foram demolidos cerca de 900 mocambos e, após a conclusão da obra, o local foi abandonado, pois as pistas de pouso não tinham as dimensões estabelecidas pelo Departamento da Aeronáutica Civil (CAVALCANTI, 1939; MENEZES, 2016). Então, o Porto do Recife utilizou esta área para a estocagem de combustíveis, denominando o projeto de Parque dos Inflamáveis, que nunca foi executado. Na década de 50, próximo a este local foi instalado o aeroclube Encanta Moça (Figura 16). Contudo, o atual aeroporto foi construído ao sul da cidade, situado em um grande vazio limitado pelos bairros de Boa Viagem, Ibura e Ipsep (CAVALCANTI, 1939).

Figura 15: Representação da Coroa dos Passarinhos localizada no centro da Bacia do Pina ainda em formação (por Golijth 1932). (Créditos: José Luís Mota Menezes).



Legenda: (1) Porto do Recife (atual Recife Antigo); (2) Ilha de Antônio Vaz (atuais bairros de Santo Antônio e São José); (3) Coroa dos Passarinhos; (4) Futuro bairro Brasília Teimosa.

Figura 16: Planta do aeroporto terrestre “Encanta Moça” limitado pela área triangular destacada em vermelho (atual bairro Brasília Teimosa). (Créditos: José Luís Mota Menezes).



Diante do acentuado período de seca, a população do interior do estado migrou para a capital pernambucana, intensificando o processo de ocupação urbana desordenada do Recife. A partir de 1958, a área onde seria construído o parque dos combustíveis inflamáveis foi ocupada pelos emigrantes, atualmente situado o bairro de Brasília Teimosa, às margens da Bacia do Pina (SILVA, 2008). Essa população lança no estuário seus esgotos sem tratamento até os dias atuais. Com o desenvolvimento da cidade foi necessário a instalação de um emissário de esgoto. Este era composto por dois tubos com extensão de aproximadamente 715 metros, atravessava o Rio Pina, sob uma ponte de ferro que facilitava o tráfego dos transportes públicos e particulares (SILVA, 2008). Os dejetos da cidade eram lançados nas águas da praia do Pina, prejudicando a população local e comprometendo a saúde do estuário.

Até a década de 60, a maioria das famílias de baixa renda situadas às margens da Bacia do Pina, cozinhavam em fogão a carvão e lenha, e passavam roupas das famílias principalmente de Boa Viagem, com ferro à brasa (SILVA, 2008). A especulação imobiliária atuou fortemente para a instalação de moradias e expansão urbana, contribuindo para o desmatamento da vegetação primitiva da cidade do Recife (MENEZES, 2016). Com o transporte automobilístico tornando-se imperativo, foi construída a ponte Agamenon Magalhães para suportar o fluxo intenso de veículos automotores, ligando a zona sul ao centro da cidade (SILVA, 2008). Em 1970/80 os bairros de Boa Viagem e Pina se desenvolviam de modo mais acentuado, para acomodar

principalmente famílias de classe média a alta. Foram construídos prédios modernos na avenida à beira-mar de Boa Viagem, e o adensamento populacional exigiu a construção de novas ruas e de outra ponte no Pina. (SILVA, 2008; ALVES, 2009).

A população da atual Brasília Teimosa sofreu inúmeras tentativas de expulsão, tiveram suas casas incendiadas, mas permaneceram no local e resistiram construindo novas moradias no dia seguinte (SILVA, 2008; ALVES, 2009). Em 1977, o então governo decidiu investir na área, e instalou o Iate Clube do Recife como mais uma tentativa de expulsar aquela população desfavorecida. No final da década de 1980, a maioria das palafitas/mocambos foi retirada e grande parte da população inicial foi relocada para um conjunto habitacional no bairro do Cordeiro (SILVA, 2008). No entanto, as que permaneceram resistiram e, atualmente, quase 20 mil habitantes perfazem Brasília Teimosa (PREFEITURA DA CIDADE DO RECIFE, 2016).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

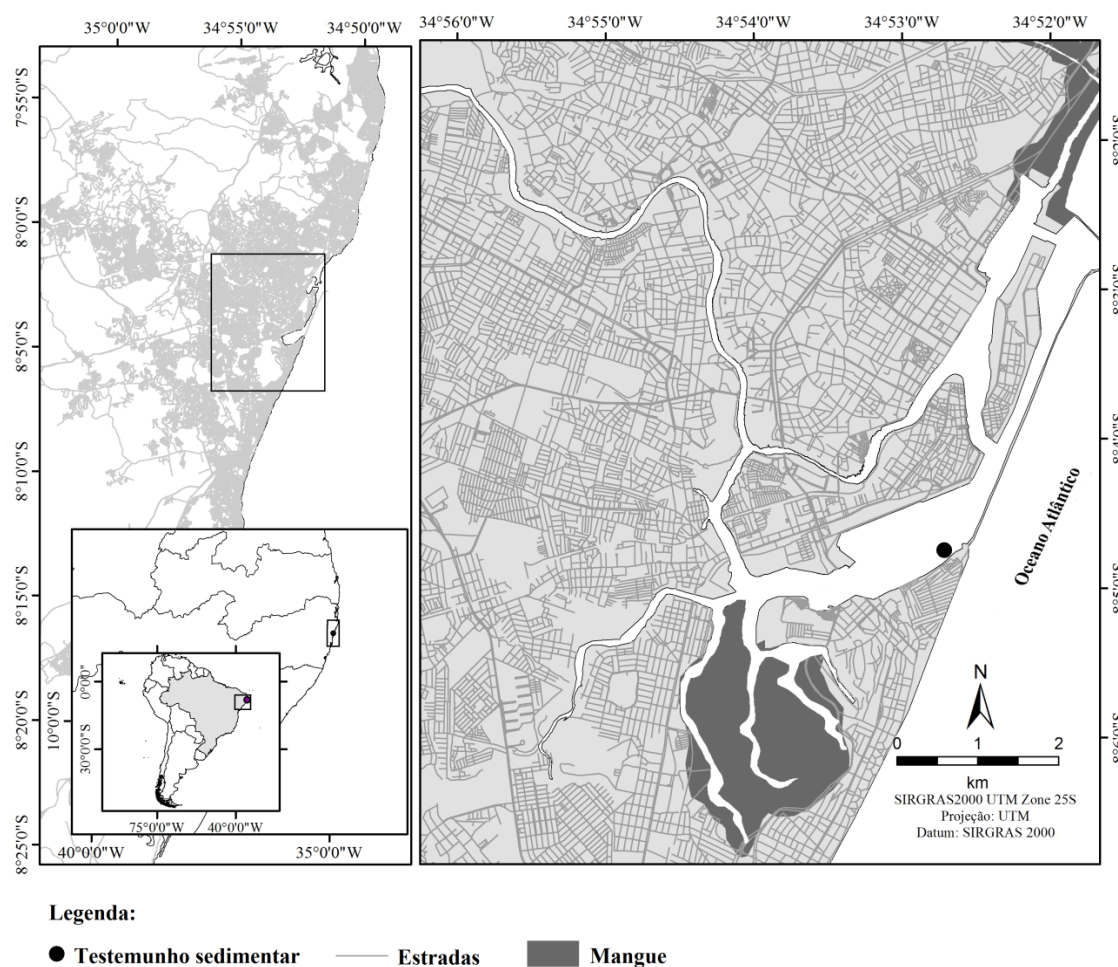
5.1 AMOSTRAGEM

O testemunho sedimentar, de aproximadamente 1,5 metro de comprimento e 7 cm de diâmetro, foi coletado no período seco (27 de novembro de 2012), na maré de quadratura, em uma zona de deposição sedimentar na Bacia do Pina (08°04'44.40"S e 34°52'43.68"W) através do método *pushcore* (Figura 17). No laboratório, o testemunho foi seccionado longitudinalmente, subamostrado em segmentos de 2 em 2 cm contínuos e acondicionados individualmente em potes de vidros calcinados. Os primeiros 7 cm do testemunho foram descartados pois, visivelmente continham fragmentos de plástico além da má compactação do sedimento. Os sedimentos foram liofilizados, homogeneizados e armazenados em freezer à temperatura de -20 °C até o momento das análises. Por questões financeiras foram analisadas apenas as seguintes subamostras: topo do testemunho: 10 subamostras contínuas; parte intermediária: 10 subamostras alternadas, uma sim e uma não; base do testemunho: 13 subamostras: uma sim e duas não.

5.2 ANÁLISE GEOCRONOLÓGICA DOS SEDIMENTOS

A geocronologia dos sedimentos foi realizada pelo Laboratório de Química Inorgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (LaQIMar IO-USP), utilizando a técnica de datação por taxa de sedimentação ^{210}Pb . Esta técnica consiste na detecção da emissão radioativa do ^{210}Pb presente na amostra (SAITO *et al.*, 2001). O ^{210}Pb possui uma meia-vida relativamente baixa ($t_{1/2} = 22,3$ anos) e o intervalo de confiança é restrito a um período aproximado de 150 a 200 anos (FIGUEIRA *et al.*, 1998; FERREIRA *et al.*, 2015). A taxa de sedimentação (cm ano^{-1}) foi obtida através do modelo *Constant Initial Concentration* (CIC) (ROBBINS; EDGINGTON, 1975 *apud* FERREIRA *et al.*, 2015).

Figura 17: Localização do testemunho sedimentar coletado na Bacia do Pina. Novembro de 2012.



5.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

As análises granulométricas foram realizadas no Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO/USP) por meio da técnica de difração a laser (Malvern Mastersizer 2000). Os resultados foram publicados na revista *online* Tropical Oceanography (XAVIER *et al.*, 2016).

5.4 DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

O teor de matéria orgânica (%MO) foi determinado por gravimetria, utilizando o método de calcinação (*“Loss of Ignition”*) (adaptado de DAVIES, 1974). Este método consistiu na pesagem de uma alíquota de 1 g do sedimento liofilizado (peso inicial) e

posterior calcinação na mufla a 450 °C por 6 horas (peso final). A %MO foi determinado através da diferença entre o peso inicial e o peso final, dividido pelo peso inicial (Equação 3).

$$\%MO = \frac{(\text{Peso inicial} - \text{Peso final})}{(\text{Peso inicial})} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

5.5 EXTRAÇÃO E FRACIONAMENTO DOS HIDROCARBONETOS

Uma alíquota de 10 g foi extraída com uma mistura de n-hexano/diclorometano (1:1, v/v) em aparato soxhlet por 8 horas (UNEP, 1992; BÍCEGO *et al.*, 2009). No dia anterior à extração, foram adicionados 100 µL de padrões internos: solução de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) deuterados (Cerilliant) contendo naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10 e criseno-d12 (1000 ng mL⁻¹) e solução de hidrocarbonetos alifáticos (HAs) deuterados (AccuStandard) contendo 1-hexadeceno (800 ng mL⁻¹) e 1-eicoseno (700 ng mL⁻¹), em todos os sedimentos e nos controles de qualidade.

Os extratos foram purificados e fracionados em coluna de vidro, utilizando sílica gel e alumina desativadas a 5 %, e sulfato de sódio calcinado para a remoção de traços de água. Os HAs foram eluídos com 10 mL de n-hexano (F1) e os HPAs foram eluídos com 15 mL da solução de diclorometano/n-hexano (3:7, v/v) (F2). Os extratos foram concentrados a 1 mL em evaporador rotativo e o padrão 1-tetradeceno (700 ng mL⁻¹) foi adicionado na F1, e os padrões fluoreno-d10, benzo[a]antraceno-d12 e benzo[a]pireno-d12 (1000 ng mL⁻¹) foram adicionados na F2, para investigar a recuperação dos padrões internos considerando a variação da sensibilidade da corrida cromatográfica.

5.6 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

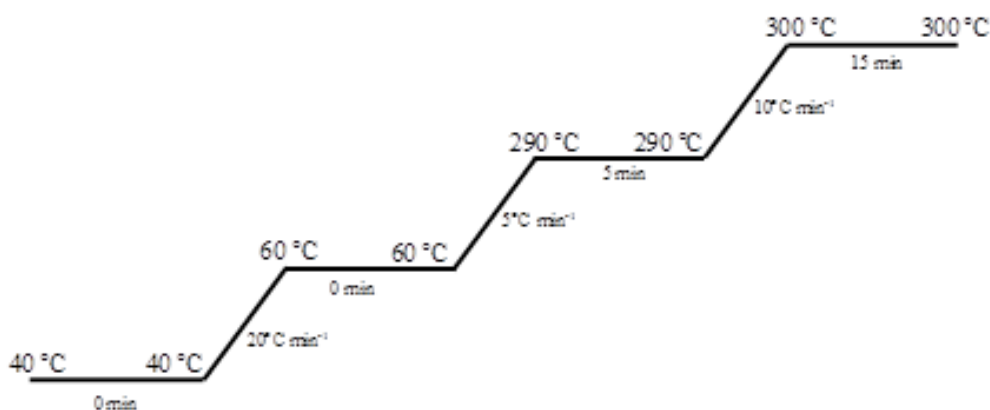
Os hidrocarbonetos foram analisados em um cromatógrafo a gás (Agilent Technologies 7820), utilizando o hélio (5.0 analítico) como gás de arraste.

Os HAs foram injetados (1 µL do extrato) em modo *Split* e separados em coluna cromatográfica DB-5ms (25 m de comprimento, 0,250 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura do filme) e identificados e quantificados através de detector de ionização de

chamas (GC-FID). O nitrogênio, hidrogênio e ar sintético, todos com grau de pureza 5.0 analítico, foram utilizados como gás auxiliar, combustível e comburente, respectivamente. A programação da temperatura do forno para análise dos HAs foi: 40 °C, 20 °C min⁻¹ até 60 °C, 5 °C min⁻¹ até 290 °C, permanecendo nesta temperatura por 5 min, e 10 °C min⁻¹ até 300 °C, onde permaneceu por 15 min (Figura 18). As temperaturas do injetor e detector do sistema GC-FID foram 280 °C e 300 °C, respectivamente.

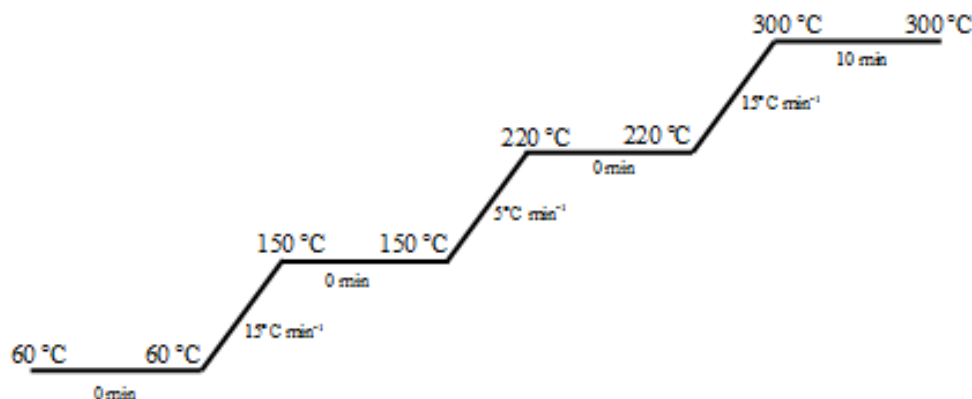
Os HPAs foram injetados (1 µL do extrato) em modo *Splitless* e medidos utilizando uma coluna cromatográfica HP-5ms (30 m de comprimento, 0,250 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura do filme) acoplada a um detector de espectrometria de massas (Agilent Technologies 5975 – GC-MS) em modo SIM (*selected ion monitoring*). A temperatura na interface (injetor/detector) do GC-MS foi 300 °C, enquanto as temperaturas da fonte de íons e do quadrupolo foram 150 °C e 230 °C, respectivamente. A programação da temperatura do forno para análise dos HPAs foi: 60 °C, 15 °C min⁻¹ até 150 °C, 5 °C min⁻¹ até 220 °C, 15 °C min⁻¹ até 300 °C (por 10 min) (Figura 19).

Figura 18: Esquema da rampa de aquecimento do forno GC-FID para análise dos hidrocarbonetos alifáticos.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 19: Esquema da rampa de aquecimento do forno GC-MS para análise dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.



Fonte: Autoria Própria.

5.7 CONTROLE DE QUALIDADE

Todas as vidrarias utilizadas foram lavadas com sabão extran alcalino a 5%, calcinadas a 450 °C por 4 h em forno mufla e/ou lavadas com os solventes: metanol, diclorometano e n-hexano (MOURA e YOGUI, 2012). Todo o manuseio dos materiais foi feito utilizando luvas nitrílicas para evitar qualquer tipo de contaminação.

Como procedimentos de controle de qualidade foram realizados: Controle analítico, branco (sulfato de sódio calcinado), material de referência (sedimento IAEA-417, da Agência de Energia Atômica Internacional), duplicata do material de referência (HPAs) e matriz fortificada (HAs). Todos os controles de qualidades foram baseados em dois conceitos para garantir a confiabilidade das análises: (1) precisão e (2) exatidão. A precisão está relacionada com a repetibilidade do resultado de uma análise. E a exatidão descreve a proximidade de um valor determinado em relação ao valor verdadeiro.

A recuperação dos padrões internos (*surrogate*) variou de 42 a 109 % para os HPAs e de 59 a 106 % para os HAs. O coeficiente de determinação (R^2) da curva analítica dos HPAs e HAs, foram entre 0,997 e 1. As concentrações dos analitos encontrados nos brancos foram subtraídas das amostras dos respectivos lotes. O coeficiente de variação dos analitos investigados no material de referência foi $85 \pm 7,1$ % e $84,9 \pm 4,7$ % dos analitos apresentaram concentrações dentro do esperado. A matriz

fortificada foi realizada apenas para a análise de HAs, sendo que 99 ± 2 % dos analitos estiveram dentro da faixa aceitável de recuperação. O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração do analito que pode ser quantificado com confiança no GC-MS/FID. O LQ foi determinado como sendo o resultado da razão entre a solução mais diluída da curva analítica (1 ng mL^{-1} para os HPAs e $0,1 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ para os HAs) e a massa do sedimento (10g), resultando $0,1 \text{ ng g}^{-1}$ para HPAs e $0,01 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ para HAs.

5.8 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os dados não apresentaram padrão normal de distribuição. Por esta razão foi realizado o teste não-paramétrico, correlação de Spearman, entre as variáveis %MO, %Fração de finos, Alifáticos totais (HAs totais) e HPAs totais ($\Sigma 16\text{HPAs}$), para detectar a existência de correlação entre as mesmas. O programa utilizado foi o BioEstat 5.0. A análise de componentes principais (PCA) foi realizada apenas para os HPAs, utilizando o programa STATISTICA 6.0, com o intuito de identificar agrupamentos de possíveis fontes distintas destes compostos. A PCA é uma técnica estatística multivariada usada para reduzir o dimensionamento dos dados, formando conjuntos menores com as variáveis de características semelhantes (fatores ortogonais) para facilitar a interpretação dos resultados (FANG *et al.*, 2004).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 DATAÇÃO POR ^{210}Pb

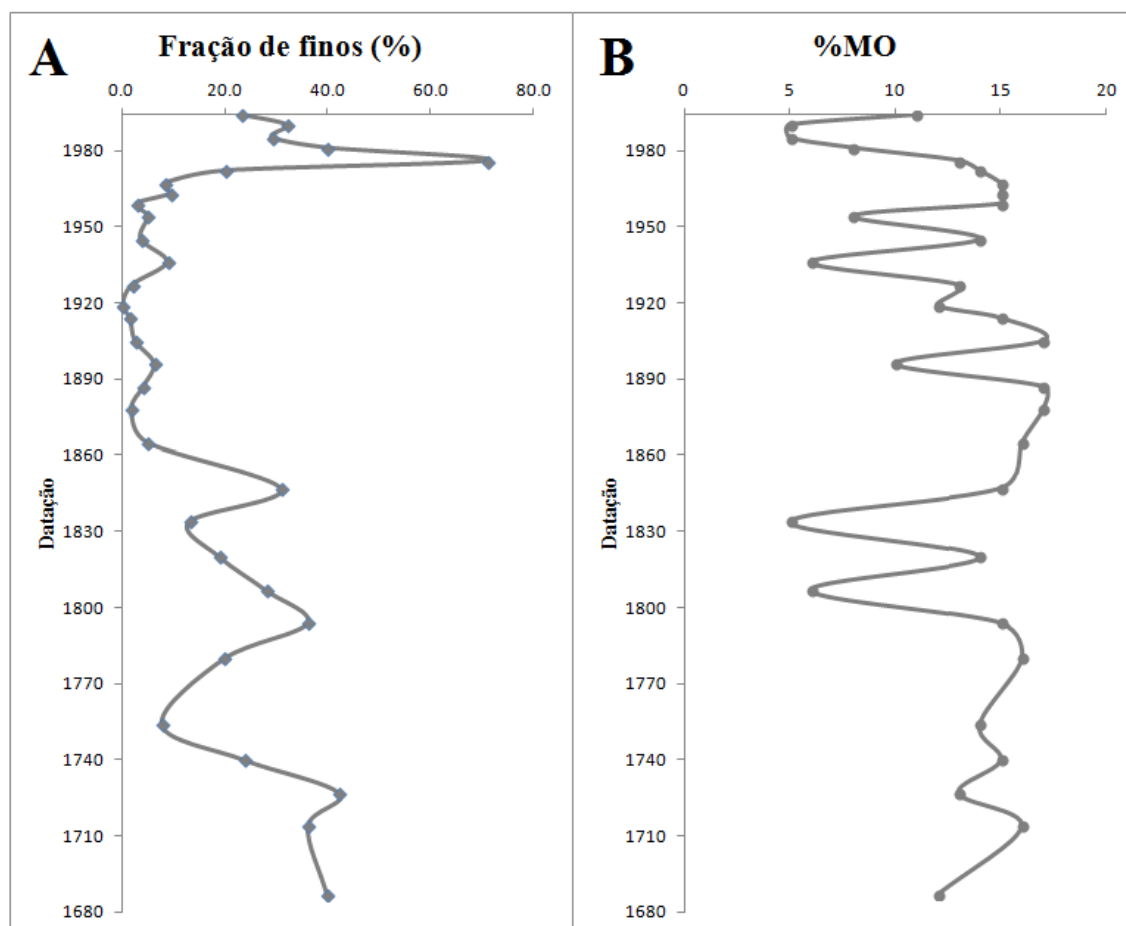
A taxa média de sedimentação foi de $0,45 \text{ cm ano}^{-1}$ (XAVIER *et al.*, 2016) através do método de datação por ^{210}Pb , o que caracteriza o testemunho estudado como sendo referente ao intervalo de tempo entre 1687 e 2012. Como o topo (7 cm) foi desprezado, a discussão neste estudo inicia-se no ano de 1994. O intervalo de confiança desta técnica é de 150 - 200 anos (FIGUEIRA *et al.*, 1998), gerando dados confiáveis de datação até os 90 cm de profundidade, referente ao ano de 1812. Os resultados obtidos abaixo deste limite de confiabilidade foram discutidos por inferências.

6.2 GRANULOMETRIA E MATÉRIA ORGÂNICA

A fração de finos (Silte + Argila) variou de 0,1 a 71,1 %, referentes aos anos entre 1919 e 1976, respectivamente (Figura 20A). O teor de matéria orgânica (%MO) variou de 5 a 17 %, e a maioria das subamostras (77 %) apresentaram níveis acima de 10 % de matéria orgânica (Figura 20B). Estes níveis de matéria orgânica são, provavelmente, devido à presença do mangue e, mais recentemente, aos processos de eutrofização no ambiente (KILMINSTER, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2014). O SERC recebe descarga de efluentes domésticos e industriais, a maioria sem tratamento, contribuindo com material orgânico e nutrientes, o que afeta principalmente o ambiente estuarino, no caso, a Bacia do Pina (OLIVEIRA *et al.*, 2014; ZANARDI-LAMARDO *et al.*, 2016).

Foi observada uma correlação positiva e significativa ($p < 0,05$) entre % MO e os HAs totais ($p < 0,0001$) e os HPAs totais ($p = 0,0018$). Não houve correlação significativa entre a fração de finos com a % MO e nem com os hidrocarbonetos ($p > 0,1$).

Figura 20: Resultados obtidos para fração de finos (%) (A) e teor de matéria orgânica (%) (B) nas diferentes subamostras do testemunho.



6.3 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

As concentrações dos alifáticos totais (HAs totais) nos sedimentos variaram de 127 a 635 $\mu\text{g g}^{-1}$ (mediana de 281 $\mu\text{g g}^{-1}$) (Figura 21A). As concentrações de n-alcenos totais ($\Sigma\text{n-alk} = \Sigma\text{n-C}_{12}$ ao n-C_{40}) foram determinadas e variaram entre 2,23 e 10,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Figura 21B), com predominância de n-alcenos com cadeias carbônicas ímpares. Os n-alcenos que predominaram foram os n-C_{17} , n-C_{27} , n-C_{29} , n-C_{31} e n-C_{33} . O n-C_{17} é proveniente principalmente de fitoplâncton, zooplâncton, micro e macroalgas (CLARK; BLUMER, 1967; BLUMER *et al.*, 1971; VOLKMAN *et al.*, 1992), e compostos com número ímpar de carbono, entre 25 e 35, são característicos das ceras de plantas superiores, tais como mangue (EGLINGTON *et al.*, 1962; EGLINGTON; HAMILTON, 1967; SALIOT, 1981; VOLKMAN *et al.*, 1992; KRITENSEN *et al.*, 2008). No início da colonização, a vegetação de manguezal era abundante no Recife, mas foram

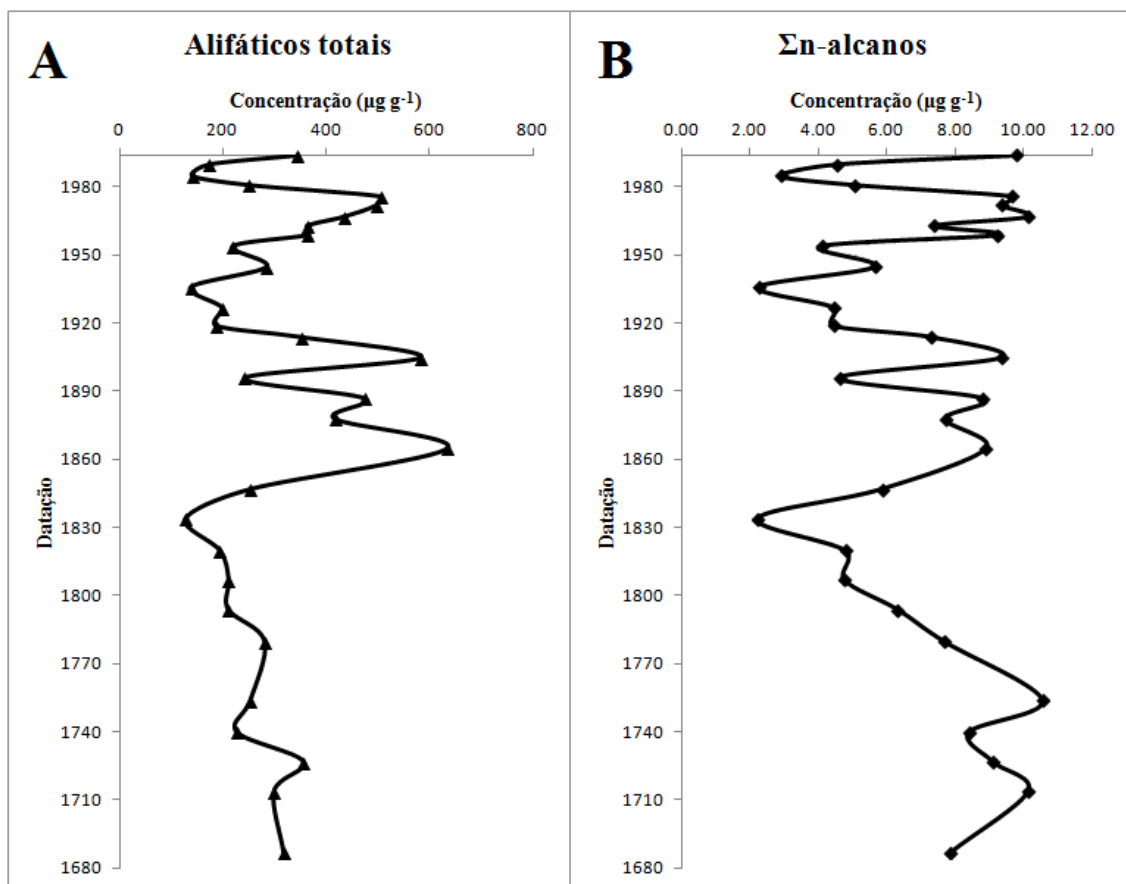
gradativamente deterioradas com o desenvolvimento socioeconômico da cidade (BARRETO, 1994; ALVES, 2009; BEZERRA, 2000). Atualmente, ainda existem alguns fragmentos de mangue ao longo do estuário e uma reserva de 3 km² no sentido sul do mesmo, conhecida como Parque dos Manguezais (SILVA *et al.*, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2014; MACIEL *et al.*, 2016). A presença dos manguezais pode estar relacionada à predominância destes compostos com número ímpar de carbono na cadeia.

A razão entre os n-alcanos de cadeia curta (n-C₁₂ a n-C₂₀; Σ LMW) e cadeia longa (n-C₂₁ a n-C₄₀; Σ HMW) (Σ LMW/ Σ HMW; do inglês, low molecular weight to high molecular weight) indica se as fontes predominantes dos hidrocarbonetos são petrogênicas (> 1) ou biogênicas (< 1) (GAO; CHEN, 2008). Outros autores ainda sugerem que valores maiores que 2 são indicativos de óleo fresco em sedimentos (OLIVEIRA; MADUREIRA, 2010). Os valores variaram de 0,05 a 0,18, sugerindo que todas as subamostras apresentaram predominância de fontes naturais (biogênicas).

O Índice Preferencial de Carbono (IPC, $(1/2)[(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})/(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}) + (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})/(C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})]$) auxilia avaliar a origem dos n-alcanos, se aporte biogênico e terrestre (> 1) ou fontes antrópicas (< 1) (ABOUL-KASSIM; SIMONEIT, 1996). Os valores do IPC foram > 1, indicando que a predominância dos n-alcanos em todo o testemunho é de origem natural e terrestre. Entretanto, a presença massiva de n-alcanos de cadeia longa provenientes de plantas pode dificultar a detecção dos n-alcanos derivados do petróleo (VOLKMAN *et al.*, 1992). Confirmando este resultado, a relação entre n-alcanos de origem terrígena e aquática ($RTA = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$) (BOURBONNIERE; MEYERS, 1996; PETERS *et al.*, 2005) também mostrou predominância de aporte terrígeno ($RTA > 1$).

Razões entre pares de n-alcanos são realizadas para identificar a predominância da contribuição natural, provenientes de fontes alóctone (terrestre) ou autóctone (plâncton marinho). Para a razão n-C₂₉/n-C₁₇, valores < 1 é indicativo de fonte marinha planctônica e > 1, terrestre (Le DRÉAU *et al.*, 1997). E para a razão n-C₃₁/n-C₁₉, valores < 0,4 é indicativo de fonte autóctone (plâncton marinho) e > 0,4 alóctone (origem terrestre) (YUSOFF *et al.*, 2012). Os resultados obtidos para ambas as razões em todo o testemunho sugerem que a matéria orgânica presente é proveniente do aporte terrestre (alóctone), confirmando a influência dos manguezais.

Figura 21: Perfis das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos Alifáticos totais (A) e do Somatório dos n-alcanos ($\Sigma\text{n-alcanos}$) (B).



Os isoprenóides pristano (C_{19}) e fitano (C_{20}) também são considerados bons indicadores associados à contaminação por petróleo, sem predominância de um composto sobre o outro (STEINHAUER; BOEHM, 1992; VOLKMAN; MAXWELL, 1986). As concentrações de pristano variaram de ND (não detectado) a $0,37 \mu\text{g g}^{-1}$ e o fitano entre $0,05$ e $1,07 \mu\text{g g}^{-1}$, com a predominância do fitano sobre o pristano em todo o testemunho. O fitol ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$) está presente na clorofila e em alguns organismos marinhos (fitoplâncton, zooplâncton e bactérias), e sua degradação produz pristano (ambiente oxidante) e fitano (ambiente redutor) (GASSMANN, 1981; VOLKMAN *et al.*, 1992). Em ambientes aeróbicos, a presença isolada do pristano pode estar associada a fontes biogênicas, provenientes principalmente dos lipídios de alguns zooplânctons e, em ambientes anóxicos, a predominância do fitano pode ocorrer devido à degradação dos lipídios das arqueobactérias, tais como as metanogênicas (VOLKMAN *et al.*, 1986). A ausência de oxigênio é uma característica preponderante em amostras de testemunho

e possivelmente pode ter favorecido a degradação dos lipídios e do fitol, gerando preferencialmente o isoprenóide fitano.

A presença da UCM, perfil característico de sedimentos contaminados por petróleo, foi detectada em todas as subamostras, variando entre 118 e 587 $\mu\text{g g}^{-1}$ (mediana de 253 $\mu\text{g g}^{-1}$), e foi mais evidenciado nas subamostras datadas após a chegada do petróleo na cidade do Recife (1847) (Figura 22A). Muitos autores atribuem a presença da UCM à contaminação por óleo ou combustíveis fósseis (VOLKMAN *et al.*, 1992; READMAN *et al.*, 2002; KILLOPS; KILLOPS, 2005; WANG *et al.*, 2015; MACIEL *et al.*, 2016), ou à degradação bacteriana da matéria orgânica (VENKATESAN; KAPLAN, 1982; BOULOUBASSI *et al.*, 2001; OLIVEIRA; MADUREIRA, 2010; FARRINGTON; QUINN, 2015). A presença da UCM nas subamostras mais recentes, datadas a partir da metade do século XIX, provavelmente está relacionada à fonte petrogênica. As subamostras mais basais provavelmente refletem o resultado da degradação bacteriana, uma vez o petróleo ainda não havia chegado na região.

A razão UCM/alifáticos resolvidos é utilizada como critério diagnóstico de aportes antrópicos, onde valores > 4 indicam a presença de resíduos de petróleo e valores < 4 podem ser indicativos de contaminação recente de petróleo (SIMONEIT, 1984; SILVA *et al.*, 2013). Esta razão foi calculada para as subamostras datadas após 1847, e indicaram a presença de resíduos de petróleo (6,62 a 14,4).

6.4 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

As concentrações do Somatório dos 16 HPAs ($\Sigma 16\text{HPAs}$) foram calculadas e variaram entre 162 e 581 ng g^{-1} , com mediana de 299 ng g^{-1} (Apêndice II), e sugeriu uma divisão do período estudado em duas partes: parte 1, que compreende os anos 1687 (base do testemunho) a 1847, onde a maioria (91%) das subamostras apresentou valores menores que a mediana; e parte 2, incluindo os anos entre 1865 e 1994 (topo do testemunho), com 75% das amostras com concentrações acima da mediana (Figura 22B). Esta divisão também foi considerada baseada em dados de matéria orgânica e granulometria (XAVIER *et al.*, 2016). As concentrações dos HPAs foram normalizadas em relação aos teores de MO (Figura 23) e a distribuição é similar à apresentada na figura 22B.

Figura 22: Perfis das concentrações da Mistura complexa não resolvida (UCM) ($\mu\text{g g}^{-1}$) (A) e do Somatório dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários ($\Sigma 16\text{HPAs}$) (ng g^{-1}) (B). A linha vertical representa as respectivas medianas.

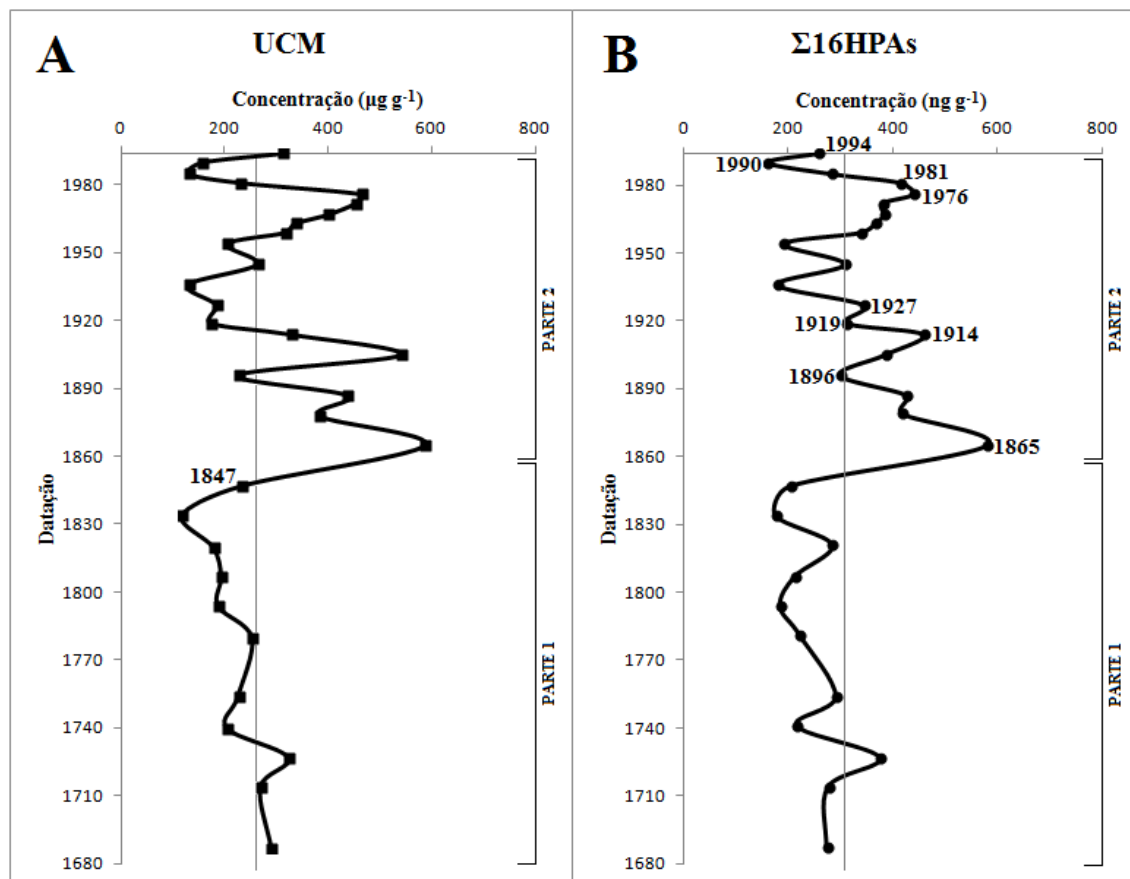
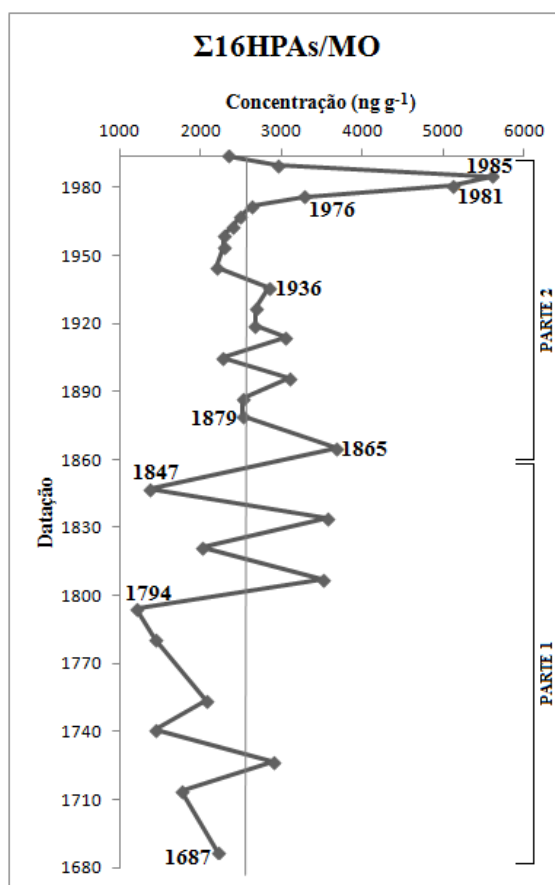


Figura 23: Perfil da normalização dos dados, utilizando a razão entre a concentração do Somatório dos 16 HPAs (ng g^{-1}) e a matéria orgânica.



A distribuição dos HPAs no testemunho pode estar associada à intervenção humana bem como aos eventos naturais, como secas e enchentes. Poucas modificações ocorreram na Cidade do Recife no período que se refere à parte 1 do testemunho. Com a economia essencialmente baseada no cultivo da cana-de-açúcar, a prática da queima da palha na pré-colheita era intensa (MAGALHÃES *et al.*, 2007), contribuindo com o *input* de HPAs para a atmosfera e, conseqüentemente, atingindo os corpos d'água, como os estuários, através da deposição atmosférica (ANDRADE *et al.*, 2010; CRISTALE *et al.*, 2012). O pireno e o fluoranteno são compostos usados como marcadores geoquímicos associados às queimadas da cana-de-açúcar (MAGALHÃES *et al.*, 2007; ANDRADE *et al.*, 2010), e foram predominantes em todo o testemunho, evidenciando a influência da cultura canavieira sobre os sedimentos.

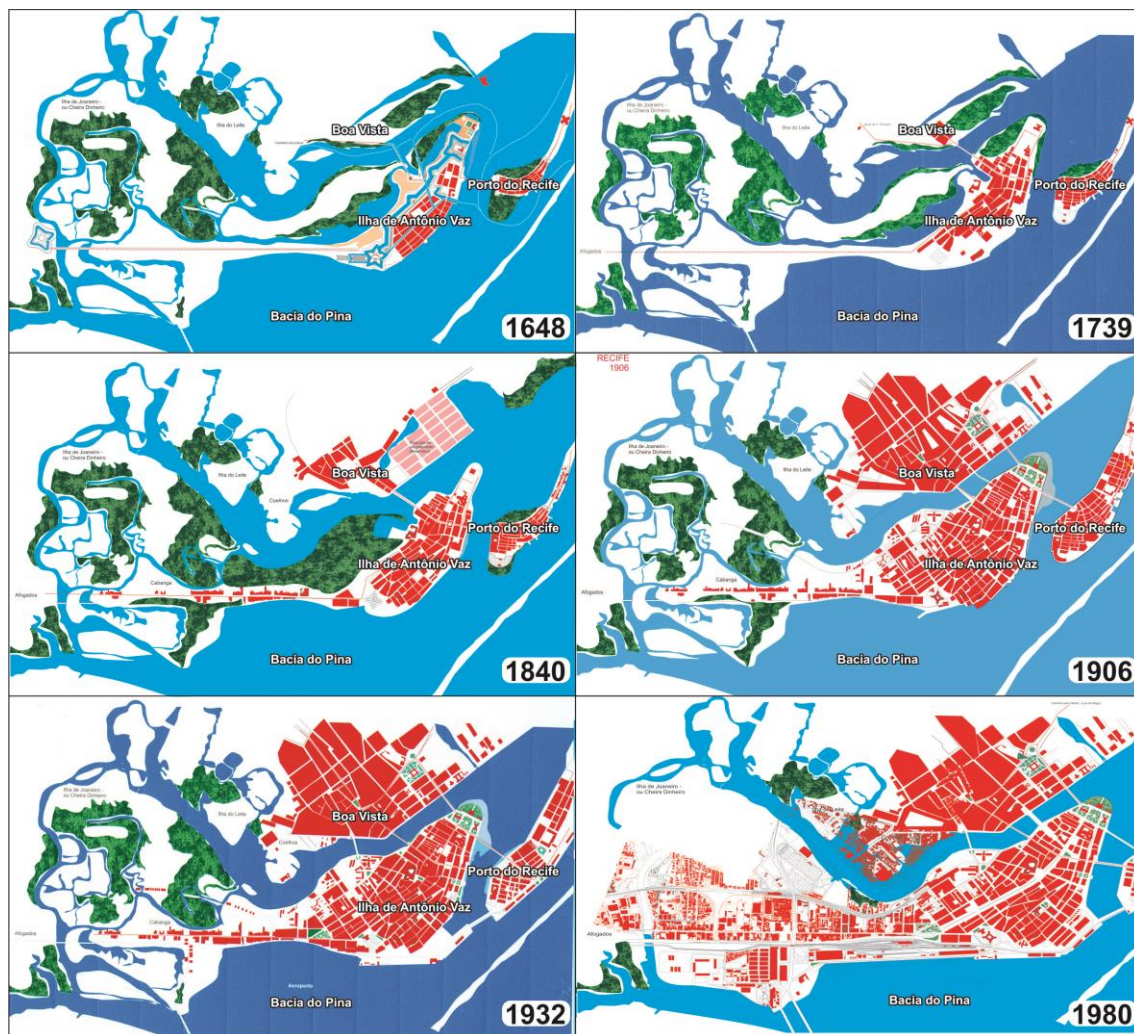
No século XVII, a ocupação das terras se restringia à área do Porto do Recife e a Ilha de Antônio Vaz (Figura 24). Durante o domínio holandês (1630-1654) a cidade

passou pelas primeiras transformações físicas (BARRETO, 1994; ALVES, 2009), com o objetivo de ampliar a área urbana e melhorar a comunicação entre os bairros. No século XVIII parte da Boa Vista foi ocupada (BORBOREMA *et al.*, 2011) e o século XIX foi marcado pela expansão urbana, com a incorporação de novos bairros à cidade (ALVES, 2009).

Estas transformações gradativas (Figura 24) incluíram desmatamento das vegetações nativas (incêndios florestais), aterramentos dos mangues e construções de pontes incorporando novos espaços físicos para suportar a expansão populacional da cidade. Estas atividades expansionistas provavelmente contribuíram para o aumento dos HPAs, uma vez que a combustão da biomassa é uma importante fonte destes compostos (NEFF, 1979; YUNKER *et al.*, 2002). As concentrações relativamente altas do fluoranteno e pireno nos sedimentos podem estar associadas também à queima da madeira (KHALILI *et al.*, 1995; KULKARNI; VENKATARAMAN, 2000; MAGALHÃES, 2005). Estes compostos se adsorvem às partículas e são transportados por longas distâncias, alcançando os corpos d'água, e se ligam fortemente ao sedimento (IRWIN *et al.*, 1997). Vários eventos de secas e enchentes foram registrados neste período. Em 1777 ocorreram grandes inundações e, no período entre 1791 a 1793, houve uma extrema seca em todo o Nordeste brasileiro, afetando principalmente a Capitania de Pernambuco (DÉ CARLI, 1984). Estes eventos podem ter contribuído para o aumento da MO, trazida pelas águas das chuvas, e da % de finos que, durante a seca (baixa hidrodinâmica), são depositados nos sedimentos (período entre a década de 70 e 90 do século XVIII). No ano de 1842 ocorreu uma drástica enchente, considerada a primeira de grandes proporções do Rio Capibaribe, destruindo canaviais e outras lavouras dos engenhos, deixando várias pessoas desabrigadas no Recife (DÉ CARLI, 1984). Todos estes eventos podem ter contribuído para o aumento da matéria orgânica e, conseqüentemente, de hidrocarbonetos para a região estuarina.

A partir da 2ª metade do século XIX (Parte 2) ocorreram intensas e frequentes transformações da cidade, principalmente na Bacia do Pina e no Porto do Recife. Em 1839, o querosene substituiu os candeeiros de azeite de peixe e/ou carrapato e permaneceu em uso como iluminação pública até o final do século XIX, com a chegada da luz elétrica na cidade (REINAUX, 2003). Aliado à combustão do querosene, em 1866 surgiram as Maxambombas (locomotivas à vapor), que usavam o carvão e a madeira como combustíveis (REINAUX, 2003; MORRISON, 2016), e permaneceram em circulação na capital pernambucana até 1916.

Figura 24: Transformações sucessivas durante a ocupação da cidade do Recife, entre os séculos XVII e XX, na área do porto do Recife e arredores: aterramento de áreas alagadiças e manguezais; construções de pontes e expansão da ocupação urbana.



Legenda: Verde – vegetação; Vermelho – expansão urbana; Branco – terra firme.

Foto: Adaptado de José Luís da Mota Menezes.

Na subamostra datada de 1865 observou-se a maior concentração de HPAs na Parte 2 do testemunho (581 ng g^{-1}). Além da prática comum da queima da palha da cana-de-açúcar e prováveis incêndios florestais para incorporação de novos espaços, a combustão do querosene e carvão passaram a ser significativas fontes de HPAs. Elevadas concentrações do benzo[ghi]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno nessa subamostra comprovam a presença da combustão do querosene, carvão e madeira (IRWIN *et al.*, 1997; KULKARNI; VENKATARAMAN, 2000). No século XIX várias enchentes (1854, 1855, 1869, 1875) atingiram a Cidade do Recife, sendo a de 1854 a

maior do século, isolando a capital pernambucana do interior (DIÁRIO DE PERNAMBUCO, 2016). O aumento observado nas concentrações de HPAs bem como da %MO (subamostra de 1865) é, provavelmente, uma resposta à estes eventos.

A substituição dos lampiões de querosene por energia elétrica no final do século XIX, provavelmente colaborou com a redução da concentração dos HPAs totais (1865 - 1896, Figura 22B). Entretanto, a partir desta data nota-se um novo aumento nas concentrações dos HPAs totais até o ano de 1914, ressaltando que em 1910 foi instalado um incinerador com o intuito de queimar o lixo gerado pela população (aumento de HPAs lançados na atmosfera) (CARVALHO *et al.*, 2010). Os compostos predominantes na subamostra datada de 1914 foram o fluoranteno, pireno, indeno[1,2,3-*cd*]pireno e benzo[*ghi*]perileno, que estão associados à fontes de incineração (IRWIN *et al.*, 1997; KULKARNI; VENKATARAMAN, 2000; FANG *et al.*, 2004), que atuou em conjunto com a constante prática da queima da biomassa (cana-de-açúcar, madeira e carvão).

A produção canavieira é reduzida e gradativamente substituída por diversas indústrias, promovendo o desenvolvimento socioeconômico da cidade. Em paralelo, entre as décadas de 20 e 30 do século XX surgem os automóveis movidos pela queima de combustíveis fósseis, que são potenciais fontes de HPAs. Nas subamostras datadas a partir da chegada dos automóveis na cidade do Recife, foi observado a predominância dos compostos pireno, fluoranteno, benzo[*ghi*]perileno, indeno[1,2,3-*cd*]pireno, típicos da queima da gasolina (IRWIN *et al.*, 1997; MIGUEL *et al.*, 1998; KULKARNI; VENKATARAMAN, 2000; BOUROTTE *et al.*, 2005). Nesta ocasião, mais precisamente em 1932, outra extrema seca atingiu violentamente a Zona da Mata de Pernambuco, reduzindo a produção de açúcar de mais de 3 mil para 1,3 toneladas (DÉ CARLI, 1984).

Quatro anos mais tarde ainda sentia-se o reflexo dessa seca em algumas áreas, aumentando o êxodo para o litoral, acarretando, após 1940, uma expansão exponencial da população (IBGE, 2016a), com concomitante aumento significativo do lançamento de esgotos domésticos e industriais (LAZZARI *et al.*, 2000; GOMEZ-RICO *et al.*, 2007). A maioria dos compostos apresentou uma tendência de aumento das concentrações a partir deste período. Os HPAs predominantes foram o pireno, benzo[*g,h,i*]perileno, fluoranteno e fenantreno, considerados abundantes em efluentes (PÉREZ *et al.*, 2001; BLANCHARD *et al.*, 2004; HUA *et al.*, 2008), principalmente em efluentes industriais (IRWIN *et al.*, 1997; THANH-THAO; SUZIE, 1997; RULE *et al.*, 2006). Os HPAs predominantes em lama de esgotos são os compostos com 4 ou mais

anéis (HUA *et al.*, 2008; KHADHAR *et al.*, 2010). As concentrações de HPAs em lamas de esgotos domésticos são menores quando comparados aos industriais (BERSET *et al.*, 1999). Além dos efluentes residuais gerados pelo crescimento urbano e industrial, outra importante fonte de HPAs é a combustão incompleta de combustíveis fósseis (MORETTO *et al.*, 2005).

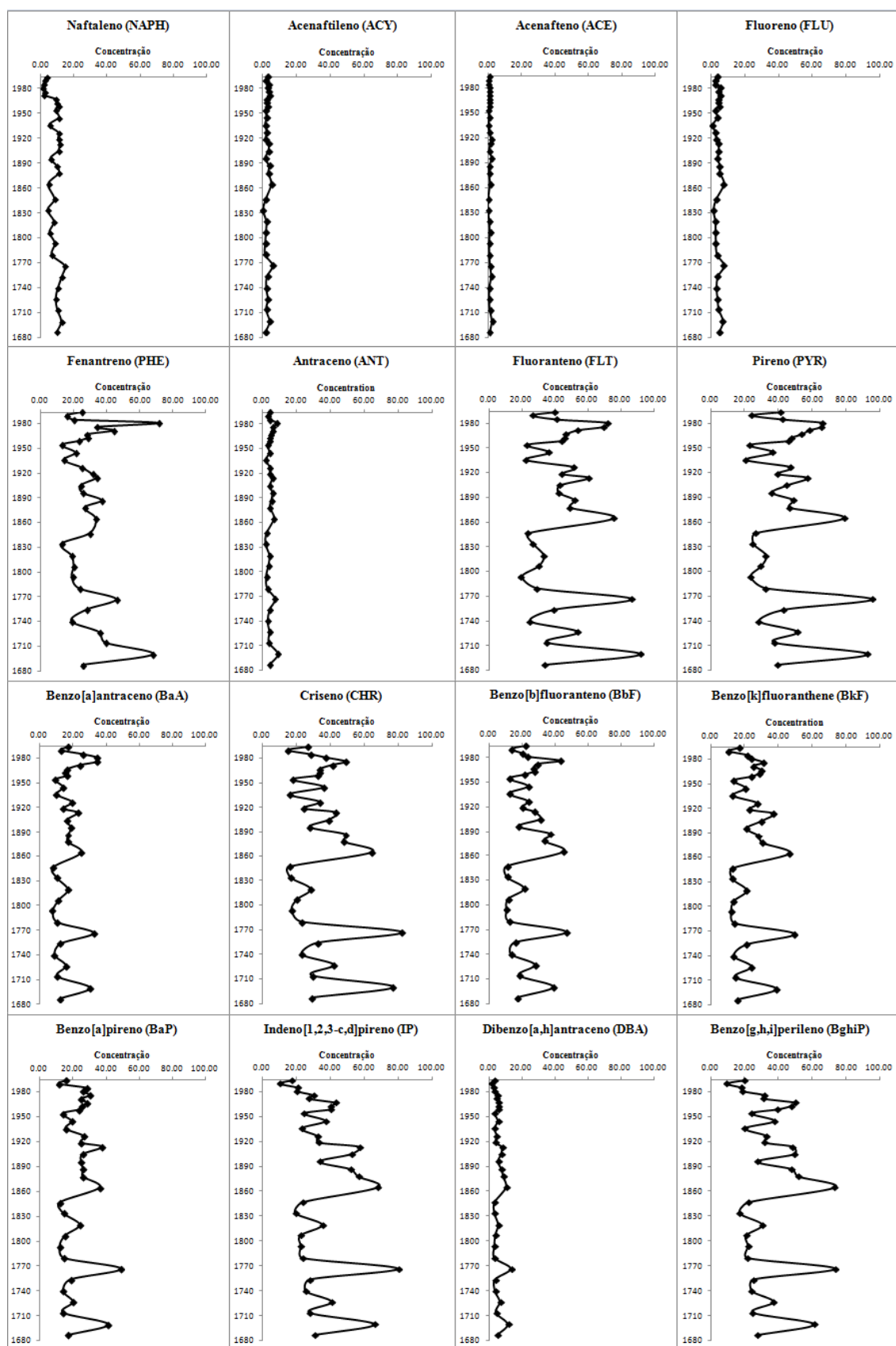
Nas subamostras a partir da segunda metade do século XX, os HPAs mais predominantes além do fluoranteno e pireno, foram o criseno, benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*k*]fluoranteno e fenantreno. Estes compostos podem estar associados ao uso do diesel como combustível (RAVI SHANKAR, 1990; KHALILI *et al.*, 1995; KULKARNI; VENKATARAMAN, 2000; VASCONCELLOS *et al.*, 2003; ABRANTES *et al.*, 2004). Em 1965 surgem os ônibus movidos a diesel no Recife, com 80 ônibus circulando por toda a cidade e, na década de 70, esta frota aumentou quase 4,5 vezes (GOMES, 2007). Em 1977 foi instalado o Iate Clube do Recife localizado na Bacia do Pina (ALVES, 2009), promovendo a circulação de embarcações as quais também utilizam o diesel como combustível, tornando-se outra possível fonte dos HPAs.

A maior enchente registrada em Recife ocorreu em 1975, onde cerca de 80% da cidade ficou sob as águas, e foi considerada a maior calamidade do século (JORNAL DO COMÉRCIO, 2015). Os eventos de cheias contribuem com um maior aporte de sedimentos finos e matéria orgânica proveniente do escoamento urbano, contribuindo com o aumento das concentrações de compostos orgânicos, incluindo HPAs. Quatro anos depois, entre os anos de 1979 e 1982, foi registrada a maior seca do século XX (DÉ CARLI, 1984). Estes eventos de extrema seca podem causar grandes incêndios florestais que, por sua vez, contribuem com o *input* de HPAs através da deposição atmosférica. Em novembro de 1975, o governo brasileiro criou o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL, decreto nº 76.596), que incentivou o uso do etanol como novo combustível para os automóveis. A adição do etanol à gasolina e/ou o uso deste como combustível veicular pode reduzir até 92% a emissão de HPAs para a atmosfera (ABRANTES *et al.*, 2009). Em paralelo a este programa, em 1986 o governo criou o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE, resolução CONAMA nº18/1986), com o objetivo de melhorar a qualidade do ar, reduzindo a emissão de poluentes para a atmosfera, através da manutenção dos motores dos automóveis, por exemplo (MMA, 2016). O efeito destes dois programas ficou registrado nos sedimentos, onde se observou uma redução nas concentrações dos HPAs

totais a partir de 1976 até 1990 (Figura 22B). Em contraste, observa-se um aumento considerável da razão HPAs/MO neste período, entre 1972 à 1985, resultado da concomitante redução da %MO. Com o fim do incentivo à substituição da gasolina por etanol, os níveis de HPAs nos sedimentos começaram a crescer novamente e, inclusive, se observou compostos típicos da emissão veicular à gasolina ou diesel, nas subamostras referente a 1990 e 1994.

A subamostra referente a 1981 acumulou uma grande concentração relativa do fenantreno (Figura 25), provavelmente relacionado à instalação do Iate Clube do Recife em 1977, que atraiu e estimulou a circulação de embarcações movidas a diesel na Baía do Pina (ALVES, 2009). O aporte deste composto também pode estar relacionado a uma grande queima de biomassa registrada neste período quando houve a destruição dos mocambos (casa de madeira e palha, conhecidas também como palafitas) por incêndios (SHANE *et al.*, 1990; KHALILI *et al.*, 1995; ROGGE *et al.*, 1998; SIMONEIT, 2002; ALVES, 2009). Em 1986 também houve uma grande enchente, a maior desde o início dos registros dos volumes de chuvas na cidade do Recife (DIÁRIO DE PERNAMBUCO, 2016), que podem ter carregado matéria orgânica (incluindo HPAs) para o sistema estuarino, ocasionando uma elevação das concentrações na subamostra de 1994.

Figura 25: Perfis das concentrações (ng g^{-1}) individuais dos 16 HPAs prioritários.



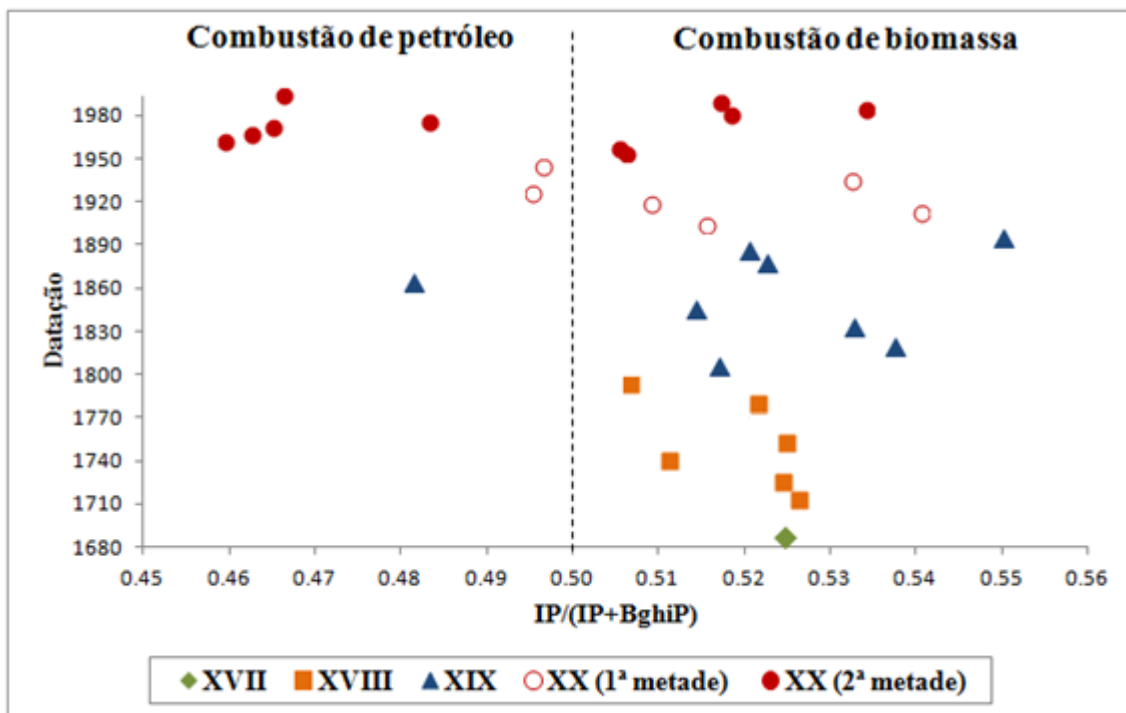
6.4.1 Razões diagnósticas

Os HPAs de baixo peso molecular (2 – 3 anéis) apresentaram concentrações abaixo de 15 ng g^{-1} , com exceção do fenantreno (todas as amostras $> 15 \text{ ng g}^{-1}$), que foi o mais abundante. Os compostos mais abundantes entre os HPAs de alto peso molecular (4 – 6 anéis) foram o pireno e fluoranteno, em mais de 50 % das subamostras. A somatória dos HPAs de baixo peso molecular (ΣBPM) variou de 20 a 89 ng g^{-1} (mediana 45 ng g^{-1}), e de alto peso molecular (ΣAPM) variou entre 137 e 550 ng g^{-1} (mediana 257 ng g^{-1}).

Os compostos de baixo peso molecular são derivados principalmente da introdução direta de óleo (fonte petrogênica) e os de alto peso molecular são, geralmente, introduzidos no ambiente através do processo de combustão incompleta da matéria orgânica ou de derivados de petróleo (fonte pirolítica) (BOEHM, 2005). Baseado nesta premissa, a razão diagnóstica $\Sigma\text{BPM}/\Sigma\text{APM}$ foi calculada para identificar a origem do aporte de HPAs. Valores > 1 indicam fonte petrogênica e < 1 fonte pirolítica (ZHANG *et al.*, 2008). Os valores variaram de 0,11 a 0,28, sugerindo uma forte influência da combustão incompleta da biomassa e/ou do petróleo e seus derivados como fonte de HPAs. Entretanto, outros fatores naturais podem tender este resultado, tais como processos de degradação, pois microorganismos (fungos e bactérias) possuem mais facilidade em degradar os HPAs de menor peso molecular. Os HPAs de elevada massa molecular são menos biodegradados, devido principalmente ao número de anéis, os quais estão relacionados à sua solubilidade em água e toxicidade à estes organismos (JUHASZ; NAIDU, 2000).

Razões entre alguns pares de isômeros são comumente utilizados para identificar possíveis fontes (YUNKER *et al.*, 2002; KATSOYIANNIS *et al.*, 2007; RAVINDRA *et al.*, 2008; MACIEL *et al.*, 2015a). Para a razão entre o indeno[1,2,3-*cd*]pireno e benzo[*ghi*]perileno ($\text{IP}/(\text{IP}+\text{BghiP})$), valores $< 0,2$ indicam fonte petrogênica, valores entre 0,2 e 0,5 indicam combustão de petróleo e, $> 0,5$, combustão de biomassa (gramínea, madeira e carvão) (YUNKER *et al.*, 2002). Os valores da razão $\text{IP}/(\text{IP}+\text{BghiP})$ variaram entre 0,46 e 0,55, indicando predominância da fonte pirolítica (Figura 26).

Figura 26: Distribuição dos valores da razão $IP/(IP+BghiP)$ evidenciando as fontes predominantes entre as diferentes subamostras do testemunho.



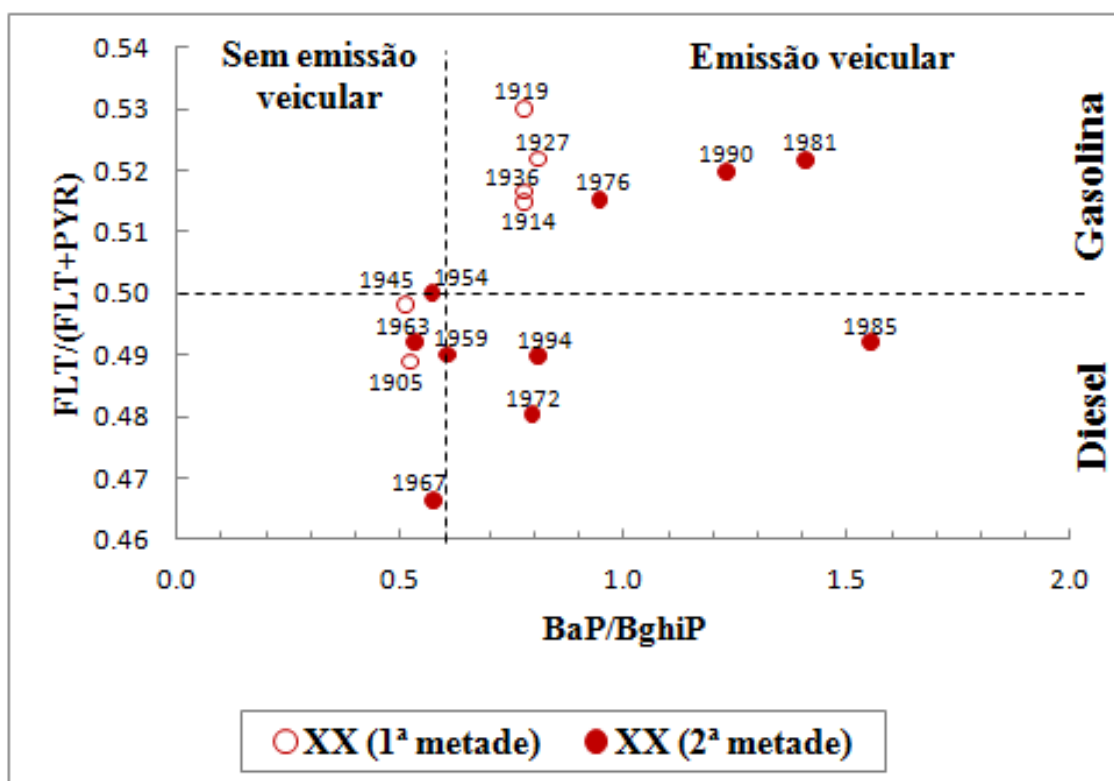
Os HPAs nas subamostras referentes aos séculos XVII, XVIII, XIX e 1ª metade do XX são predominantemente provenientes da combustão de biomassa (gramíneas, madeira e carvão) (Figura 26). Neste período, a produção canavieira era a força motriz da economia, mas as atividades de queima da biomassa eram contantes e presentes em vários setores: durante a pré-colheita e do bagaço da cana de açúcar; expansão urbana (desmatamentos e queimadas); combustíveis para os transportes ferroviários (madeira e o carvão).

Com a chegada do petróleo na cidade do Recife (1847), a combustão da biomassa como fonte de energia foi gradualmente substituída pela queima de combustíveis fósseis, e sua assinatura ficou registrada nos sedimentos, principalmente a partir da 2ª metade do século XX: 1865, 1927, 1945, 1963, 1967, 1972, 1976 e 1994 (Figura 26). As concentrações de HPAs e de UCM foram relativamente maiores nestas subamostras, sugerindo um importante aporte petrogênico. Nesse período a Cidade do Recife apresentava-se densamente urbanizada com um elevado número de veículos (203.608 veículos no Recife em 1990) (ALVES, 2009; CTTU, 2016). A razão entre os isômeros benzo[a]pireno e benzo[g,h,i]perileno (BaP/BghiP) foi calculada para investigar a predominância de fontes de emissão sem tráfego ($< 0,6$) ou com tráfego

veicular ($> 0,6$) (KATSOYIANNIS *et al.*, 2007). A maioria das subamostras do século XX indicou a emissão veicular como fonte potencial dos HPAs encontrados.

A razão entre os isômeros fluoranteno e pireno ($FLT/(FLT+PYR)$) foi realizada para investigar se a contribuição veicular predominante vem da gasolina ($> 0,5$) ou diesel ($< 0,5$) (RAVINDRA *et al.*, 2008) (Figura 27). No início do século XX há uma predominância da emissão por gasolina, provavelmente decorrentes dos automóveis introduzidos entre as décadas de 20 e 30. Na metade do século observou-se a predominância da emissão por diesel, que pode ser uma resposta à inserção dos ônibus diesel no ano de 1965 (GOMES, 2007; MUSEU DA CIDADE DO RECIFE, 2016). No final do século as duas fontes tornam-se equivalentes.

Figura 27: Distribuição dos valores das razões $FLT/(FLT+PYR)$ e $BaP/BghiP$ diferenciando possíveis fontes veiculares de HPAs no século XX.



6.4.2 Análise dos componentes principais: possíveis fontes de HPAs

A análise dos componentes principais (PCA) associou os HPAs individuais e suas possíveis fontes de origem. Através deste modelo, foi possível identificar três principais componentes (Tabela 7).

PC1: apresentou uma variância de 60 % e importa os HPAs provenientes de fontes de combustão parcial de biomassa (cana-de-açúcar, madeira e carvão), representados pelos compostos acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[*a*]antraceno, criseno, benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*k*]fluoranteno e benzo[*a*]pireno (KHALILI *et al.*, 1995; IRWIN *et al.*, 1997; KULKARNI; VENKATARAMAN, 2000; TFOUNI *et al.*, 2006; TFOUNI; TOLEDO, 2007).

PC2: agrupa os HPAs (variância de 23%) derivados da combustão parcial do petróleo e seus derivados, principalmente da emissão veicular (gasolina e diesel): naftaleno, indeno[1,2,3-*cd*]pireno, dibenzo[*a,h*]antraceno e benzo[*ghi*]perileno (IRWIN *et al.*, 1997; MIGUEL *et al.*, 1998; BOUROTTE *et al.*, 2005). O naftaleno (0,91) foi considerado como traçador, pois apresentou o maior valor, e é o composto mais abundante na gasolina (UNEP, 1991; IRWIN *et al.*, 1997).

PC3: o ACE (-0,98) foi o único composto neste componente e apresentou baixa variância (7%). Este composto está associado às indústrias que produzem corantes e plásticos (IRWIN *et al.*, 1997).

Tabela 7: Análise multivariada, agrupando os 16 HPAs prioritários (USEPA) ao modelo PCA.

	PC1	PC2	PC3
NAPH	-0,26	0,91	-0,12
ACY	0,85	0,24	0,23
ACE	0,09	0,05	-0,98
FLU	0,76	0,32	0,07
PHE	0,81	0,09	-0,17
ANT	0,94	0,10	-0,17
FLT	0,96	0,19	-0,11
PYR	0,95	0,24	-0,05
BaA	0,96	-0,09	-0,06
CHR	0,88	0,43	0,05
BbF	0,89	0,35	0,18
BkF	0,85	0,46	-0,02
BaP	0,86	0,35	-0,14
IP	0,53	0,83	-0,01
DBA	0,60	0,77	0,02
BghiP	0,57	0,80	0,07
Autovalores (<i>Eigenvalues</i>)	9,64	3,68	1,16
% Variância	60%	23%	7%

6.4.3 Contaminação atual do SERC por hidrocarbonetos

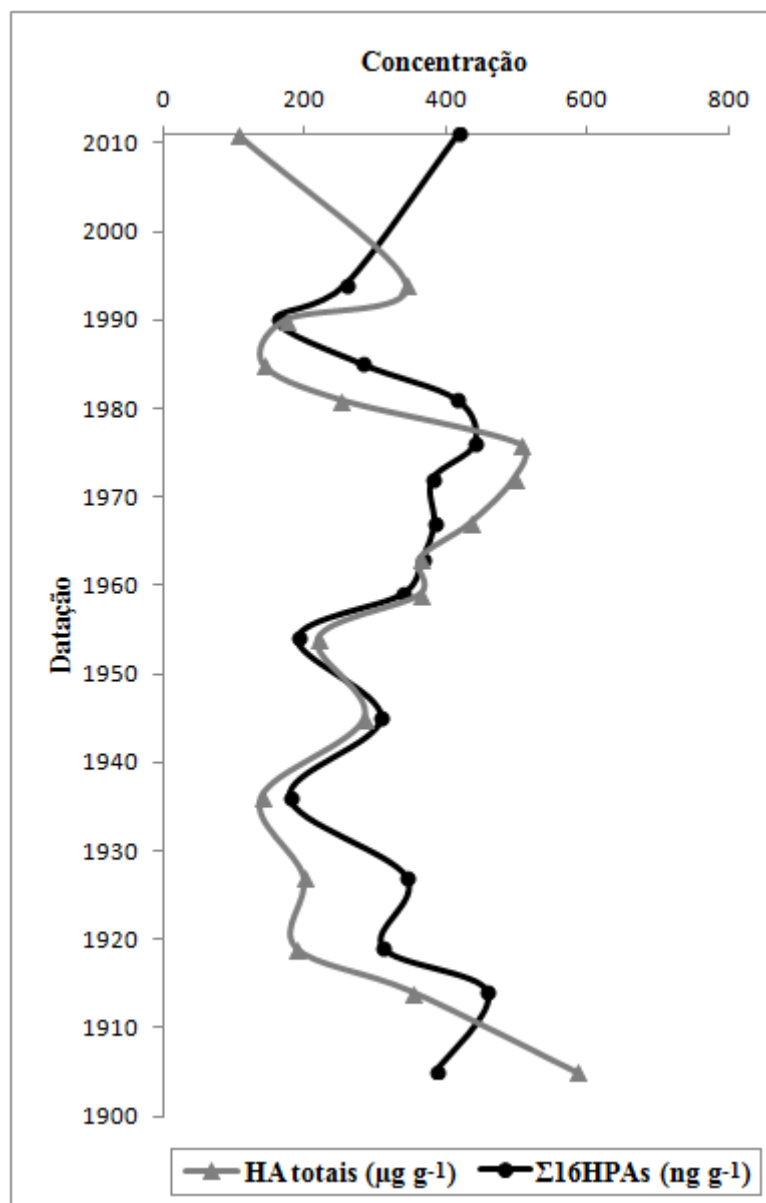
O SERC vem sendo alvo de estudos que visam avaliar o nível de contaminação por contaminantes orgânicos, tais como hidrocarbonetos, organoclorados e TBT (SERICANO *et al.*, 1995; CASTRO *et al.*, 2007; MACIEL *et al.*, 2015a,b; MACIEL *et al.*, 2016). As subamostras do topo do testemunho, que se referem a datações mais recentes, foram descartadas por problemas de contaminação na hora da abertura do testemunho. Para se ter uma ideia da tendência da contaminação, foram utilizados dados de hidrocarbonetos (HAs e HPAs) em sedimentos superficiais, coletados na Bacia do Pina no ano de 2011, em uma região muito próxima da coleta do testemunho do presente estudo (MACIEL *et al.*, 2015a; 2016).

As concentrações totais dos HPAs e HAs variaram de maneira oposta do final do século XX para a primeira década do século XXI (Figura 28). Os alifáticos totais reduziram de 344 para 105 $\mu\text{g g}^{-1}$, e os HPAs aumentaram de 258 para 417 ng g^{-1} . De acordo com a classificação de contaminação por HPAs proposta por Baumard *et al.* (1998), a Bacia do Pina encontra-se na categoria de moderadamente contaminada (100 – 1000 ng g^{-1}) desde o século XVII. Entretanto, nota-se um aumento considerável na concentração dos HPAs nas últimas décadas, possivelmente decorrência de novas fontes.

No século XIX foram instalados viveiros de cultivo de peixes próximos à foz do Rio Jordão, em áreas do atual Parque dos Manguezais (ROCHA, 2011; BENTO, 2012). Porém, nos anos 80 do século XX, o cultivo de camarões (carcinicultura) cresceu nos estuários da zona sul do Recife, abrangendo áreas maiores de manguezais (BENTO, 2012; DIÁRIO DE PERNAMBUCO, 2014). A carcinicultura substituiu o cultivo de peixes devido principalmente à redução da prática de pesca artesanal local e do crescente consumo do camarão em todo o país (ROCHA, 2011; BENTO, 2012). O crescente desmatamento e ocupação dos mangues, principalmente para o cultivo da carcinicultura, pode ter causado uma diminuição dos HAs, e o crescimento populacional, industrial e tráfego urbano provocou um concomitante aumento dos HPAs. Em 1991, Recife possuía uma população estimada em 1.296.995 habitantes, e quase 20 anos mais tarde, a população cresceu para 1.537.704 habitantes em uma área de apenas 218,435 km^2 (IBGE, 2016a). Como consequência da ocupação intensa e desordenada da cidade, é inevitável o aumento da carga de esgotos domésticos e

industriais e, ainda, o saneamento na cidade do Recife é ineficiente, com apenas 33% dos esgotos coletados e tratados (COMPESA, 2016; ZANARDI-LAMARDO, 2016).

Figura 28: Perfis de alifáticos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$) e HPAs totais (ng g^{-1}) referentes ao século XX (presente estudo) e XXI (Maciel et al., 2015a; 2016).



7 CONCLUSÕES

- Os hidrocarbonetos alifáticos (HAs) evidenciaram a forte contribuição dos manguezais para a composição da matéria orgânica sedimentar. A predominância do fitano sobre o pristano evidenciou as condições anóxicas do testemunho.
- O testemunho foi dividido em duas unidades distintas. Na unidade 1 (1687 a 1847), houve pouca transformação no espaço físico da cidade, e as principais fontes de HPAs são a queima da cana-de-açúcar e da vegetação nativa (desmatamentos). A unidade 2 (1865 a 1994) é marcada pela introdução de novas fontes de HPAs para o sistema: locomotivas à vapor, automóveis (gasolina e diesel), fábricas, marinas, etc.
- Nas últimas décadas, a emissão veicular e os efluentes urbanos passam a serem os principais aportes de HPAs para o ambiente.
- Programas de controle de emissão veicular mostraram-se eficientes na diminuição das concentrações de HPAs, ressaltando a importância das ações governamentais no controle da poluição.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo fornece os primeiros dados sobre a contaminação histórica por hidrocarbonetos na Bacia do Pina, e irá proporcionar um melhor entendimento da qualidade ambiental do estuário. Este trabalho também servirá como referência para tomada de decisões mitigatórias, alertando a comunidade e órgãos governamentais competentes para melhor manejo da área e das atividades antrópicas, através de programas de monitoramento e gestão ambiental.

À exemplo dos resultados obtidos pelos programas PROÁLCOOL e PROCONVE, é de extrema relevância a implantação de novos programas, cujo objetivo seja a utilização de biocombustíveis em veículos automotores ou relacionados e/ou a fiscalização dos veículos automotores.

REFERÊNCIAS

- ABOUL-KASSIM, T. A. T.; SIMONEIT, B. R. T. 1996. Lipid geochemistry of superficial sediments from the coastal environment of Egypt. I. Aliphatic hydrocarbons – characterization and sources. *Mar. Chem.*, 54: 135-158p.
- ABOUL-KASSIM, T. A. T.; SIMONEIT, B. R. T. 2001. Organic pollutants in aqueous-solid phase environments: types, analyses and characterizations. In *Pollutant-Solid Phase Interactions Mechanisms, Chemistry and Modeling* (pp. 1-105). Springer Berlin Heidelberg.
- ABRANTES, R.; ASSUNÇÃO, J. V.; PESQUERO, C. R. 2004. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhaust. *Atmospheric Environment* 38, 1631-1640p.
- ABRANTES, R.; ASSUNÇÃO, J. V.; PESQUERO, C. R.; BRUNS, R. E.; NÓBREGA, R. P. 2009. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from gasohol and ethanol vehicles. *Atmospheric Environment* 43, 648-654p.
- ALVES, P. R. M. 2009. *Valores do Recife: o valor do solo na evolução da cidade*. Recife. Luci Artes Gráficas Ltda. 266p.
- AMIR, S.; HAFIDI, M.; MERLINA, G.; HAMDI, H.; REVEL, J. C. 2005. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of lagooning sewage sludge. *Chemosphere*, v.58, 449-458p.
- ANDRADE, E. T.; CARVALHO, S. R. G.; SOUZA, L. F. 2009. Programa do Proálcool e o etanol no Brasil. *ENGEVISTA*, v. 11, n 2, 127-136p.
- ANDRADE, S. J.; CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; ZOCCOLO, G. J.; MARCHI, M. R. R. 2010. Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment* 44, 2913-2919p.
- ANTUNES, P.; SANTOS, R. 1999. Integrated environmental management of the oceans. *Ecological Economics*, 31 (2), 215 – 226p.
- ARAÚJO, R. C. B. 2007. *As praias e os dias: história social das praias do Recife e Olinda*. Recife: Fundação de Cultura da Cidade do Recife.
- ASMUS, M. L.; TAGLIANI, P. R. A. 1998. Considerações sobre manejo ambiental. Os ecossistemas costeiro e marinho do extremo Sul do Brasil (U. Seeliger, C. Odebrecht & P. Castello, eds). *Ecoscience*, Rio Grande, 225-229p.
- AZEVEDO, D.; MOREIRA, L. S.; SIQUEIRA, D. S. 1999. Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment* 33, 4987-5001p.
- BARCELLOS, R. L.; ALVES, C. S.; FETTER FILHO, A. 2016. *Geoquímica e Dinâmica Sedimentar do Sistema Estuarino do Rio Goiana: Sedimentação atual e*

indicadores ambientais da matéria orgânica em um sistema estuarino tropical no Nordeste do Brasil. 1 ed. Saarbrücken, Alemanha: Novas Edições Acadêmicas (NEA) – Edições, v.1, 89p.

BARLETTA, M.; COSTA, M. F. 2009. Living and non-living resources exploitation in tropical semi-arid estuaries. *Journal of Coastal Research*, SI 56 (Proceedings of the 10th International Coastal Symposium), 371-375p. Lisbon, Portugal, ISSN 0749-0258.

BARRETO, A. M. M. 1994. *O Recife Através dos Tempos: formação da sua paisagem*. Recife – FUNDARPE. 153p.

BARROS, R. 2007. *Energia para um novo mundo*. CREA-RJ. Rio de Janeiro.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 765-776p.

BENTO, E. S. 2012. *Aspectos etnoecológicos da carcinicultura no Parque dos Manguezais e Ilha de Deus*. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Pernambuco, CFCH. Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, Recife, 187p.

BERSET, J. D.; HOLZER, R. 1999. Quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sewage sludges using supercritical fluid extraction and mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* 852, 545-558p.

BEZERRA, O. G. 2000. O manguezal do Pina: a representação sociocultural de uma paisagem. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco.

BEZERRA, O. G.; MELO, V. L. M. O. 2014. Valores da paisagem: os significados dos rios e manguezais da cidade do Recife. In: *Paisagem e Ambiente: ensaios*, nº34, São Paulo. 93-106p.

BÍCEGO, M. C.; ZANARDI-LAMARDO, E.; TANIGUCHI, S.; MARTINS, C. C., SILVA, D. A. M.; SASAKIA, S. T.; ALBERGARIA-BARBOSA, C. R.; PAOLO, F. S.; WEBER, R.R; MONTONE, R. C. 2009. Results from a 15-year study on hydrocarbon concentrations in water and sediment from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Antarctic Science*, v.21, 209-220p.

BIANCHI, T. S.; CANUEL, E. A. 2011. *Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems*. Princeton University Press.

BIOSCA, X. F. 1997. Avaluació dels effects del vessament de petroli de l'Aegean Sea em molluscs i peixos de la costa de La Coruña mitjançant l'ús de marcadors químics i bioquímics. Tesis Doc toral, Universitat de Barcelona, 207p.

BLANCHARD, M.; TEIL, M. J.; OLLIVON, D.; LEGENTI, L.; CHEVREUIL, M. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). *Environ Res.* 95, 184-197p.

- BLUMER, M.; GUILARD, R.; CHASE, T. 1971. Hydrocarbons in marine phytoplankton. *Mar. Biol.* 8: 183-189p.
- BLUMER, M.; SASS, J. 1972. Oil Pollution – Persistence and Degradation of Spilled Fuel Oil. *Science* 176.
- BOEHM, P. D.; PAGE, D. S.; BURNS, W. A.; BENCE, A. E.; MANKIEWICZ, P. J.; BROWN, J. S. 2001. Resolving the Origin of the Petrogenic Hydrocarbon Background in Prince William Sound, Alaska. *Environmental Science and Technology*, v.35, 471-7479p.
- 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.
- BORBOREMA, A. C. B. A; ANDRADE, H. J. L. F; SÁ, L. A. C. M. 2011. Da Cartografia dos Antigos Engenhos à Cartografia Holandesa e Portuguesa. In: *Anais do I Simpósio Brasileiro de Cartografia Histórica*. Paraty, 18p.
- BOULOUBASSI, I. 1990. Aspects de la biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques et aromatiques dans la colonne d'eau et les sédiments du milieu côtier: cas du delta du Rhône. Thèse de Doctorat, Université Paris 6, France, 344p.
- BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. 1993. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta*, 16(2): 145-161p.
- BOULOUBASSI, I.; FILLAUX, J.; SALIOT, A. 2001. Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze river) estuary, East China Sea. *Mar. Polut. Bull.* 42, 1335-1346p.
- BOURBONNIERE, R. A.; MEYERS, P. A. 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the water sheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography*. 41: 352-359p.
- BOUROTTE, C.; FORTI, M. C.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C.; LOTUFO, P. A. 2005. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment* 39, 3799-3811p.
- BRAY, E. E.; EVANS, E. D. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geoch. at Cosmoch. Acta*, v. 22, 2-15p.
- BRITO, F. R. S. 1917. *Saneamento do Recife*. Recife: Imprensa Oficial, v. 2, 320p.
- BURNS, K. A.; GARRITY, S. D.; JORISSEN, D.; MACPHERSON, J.; STOELTING, M.; TIERNEY, J.; YELLE-SIMMONS, L. 1994. The Galeta Oil Spill II. Unexpected persistence of oil trapped in mangrove sediments. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 38: 349-364p.

- CAMERON, W. N.; PRITCHARD, D. W. 1963. Estuaries. In: Goldberg, E. D.; MsCave, I. N.; O'Brien, J. J.; Steele, J. H. eds. *The Sea*, New York, John Wiley & Sons. 306-324p.
- CARVALHO, L. E. P. 2004. *Os Descaminhos das Águas no Recife: Os canais, os moradores e a gestão*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 147p.
- CARVALHO, M. R; MOREIRA, F. D.; MENEZES, J. L. M. 2010. *Um Recife Saturnino: arquitetura, urbanismo e saneamento*. Recife: NÉCTAR, 128p.
- CASTRO, J. 1964. *Homens e Caranguejos*. São Paulo, SP: Editora Brasiliense.
- CASTRO, J. 1966. Um ensaio de Geografia Urbana: a cidade do Recife. In: *Ensaio de Geografia Humana*, Parte II. São Paulo: Brasiliense, 155-226p.
- CASTRO, Í. B. D.; LIMA, A. F. A. D.; BRAGA, A. R. C.; ROCHA-BARREIRA, C. D. A. 2007. Imposex in two muricid species (Mollusca: Gastropoda) from the northeastern Brazilian Coast.
- CAVALCANTI, J. 1939. Aeroporto Encanta Moça: trecho da planta geral de ampliação do Porto do Recife. *Boletim técnico da Secretaria de Viação e Obras Públicas*, v.1, 145p.
- CAVALCANTI, V. B. 1977. Recife do corpo santo. Recife: Secretaria da Cultura do Recife, 287p.
- CLARK, R. C.; BLUMER, M. 1967. Distribution of n-parafines in marine organisms and sediment. *Limnol. Oceanogr.* 12, 79-87p.
- CLARK, R. B. 2001. *Marine Pollution*. Oxford University Press, USA. 248p.
- COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M.; CATOGGIO, J. A. 1989. Determination of hydrocarbons sources using n-alkanes and polyaromatic hydrocarbons distribution indexes. Case study: Río de La Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology* 23, 888-894p.
- COLOMBO, J. C.; SILVERBERG, N.; GEARING, J. N. 1997. Lipid biogeochemistry in the Laurentian Trough – II. Changes in composition of fatty acids, sterols and aliphatic hydrocarbons during early diagenesis. *Org. Geochemistry*. Vol.26, nº 3/4, 257-274p.
- COMMENDADORES, M. G.; ESTEVES, J. L. 2004. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). *Marine Pollution Bulletin* 48, 910 – 918p.
- COMPESA. 2016. Companhia Pernambucana de Saneamento. Saneamento – Esgotamento sanitário. <http://servicos.compesa.com.br/esgotamento-sanitario/> (Acessado em 15 de novembro de 2016).

CONDEPE/FIDEM, 2016. Agência Estadual de Planejamento e Pesquisa de Pernambuco. URL: <http://www.condepefidem.pe.gov.br/> (Acessado em: 10 de outubro de 2016).

CRIPPS, G. C. 1989. Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in Antarctic. *Antarc. Sci.*, 1: 307-312p.

CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; ZOCCOLO, G. J.; MARCHI, M. R. R. 2012. Influence of sugarcane burning on indoor/outdoor PAH air pollution in Brazil. *Environmental Pollution* 169, 210-216p.

CTTU, 2016. (Companhia de Trânsito e Transporte Urbano). Trânsito no Recife: um panorama [WWW Document]. http://www.recife.pe.gov.br/cttu/municipalizacao_transito.php (Acessado em: 15 de novembro de 2016).

DAVIES, B. E. 1974. Loss-on-ignition as an estimate of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, v.38, 347-353p.

DÉ CARLI, G. 1984. *Séculos De Secas*. Editora: Recife.

DETRAN/PE, 2016. Departamento Estadual de Trânsito de Pernambuco: Evolução anual da frota de veículos, por região de 1961 a 2017. Consulta online: http://www.detran.pe.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=36&Itemid=72 (Acessado em: 10 de agosto de 2016).

DIÁRIO DE PERNAMBUCO. 2014. *A Ilha de Deus, dos camarões, dos mariscos, dos homens e das mulheres*. Edição Oline: http://www.diariodepernambuco.com.br/app/noticia/vida-urbana/2014/12/29/interna_vidaurbana,551631/a-ilha-de-deus-dos-camaroes-dos-mariscos-dos-homens-e-das-mulheres.shtml (Acessado em: 20 de maio de 2017).

DIÁRIO DE PERNAMBUCO. 2016. *Uma cidade construída sobre aterros*: O Recife continuará a conviver com os transtornos causados pela chuva nas próximas décadas e uma das razões foi o descuido com o meio ambiente. Consulta ao jornal. Recife.

DUARTE, J. L. 2005. Recife no tempo da maxambomba (1867-1889): o primeiro trem urbano do Brasil. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 171p.

EGLINGTON, G.; GONZALEZ, J.; HAMILTON, R. J.; RAPHAEL, R. A. 1962. Hydrocarbons constituents of wax coating of plants leaves. A taxonomic survey. *Phytochemistry*, 1:89-109p.

EGLINGTON, G.; HAMILTON, R. J. 1967. Leaf apicuticular waxes. *Science*, 156: 1322-1334p.

EGLINGTON, G.; PARKER, R.J.; ZHAO, M. 1993. Lipid biomarkers in biogeochemistry: Future roles? *Marine Geology*. 113: 141-145p.

- FAIRBRIDGE, R. W. 1980. The estuary: its definition and geodynamic cycle. *Chemistry and biogeochemistry of estuaries*, 1136.
- FANG, G. C.; CHANG, C. N.; WU, Y. S.; FU, P. P. C.; YANG, I. L.; CHEN, M. H. 2004. Characterization, identification of ambient air and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan, Taichung. *Science of the Total Environment*, 327, 135-146.
- FARRINGTON, J. W.; QUINN, J. G. 2015. "Unresolved Complex Mixture" (UCM): A brief history of the term and moving beyond it. *Mar. Pollut. Bull.* 96, 29-31.
- FEITOSA, F. A. N.; NASCIMENTO, F. C. R.; COSTA, K. M. P. 1999. Distribuição espacial e temporal da biomassa fitoplanctônica relacionada com parâmetros hidrológicos na Bacia do Pina, Recife-PE. *Trabalhos Oceanográficos da Universidade Federal de Pernambuco* (ISSN: 1679-3013), 27(2):1-13, Recife, PE, Brasil.
- FERREIRA, P. A. L.; CARDOSO-SILVA, S.; POMPÊO, M. e FIGUEIRA, R. C. L. 2015. Geocronologia e datação por radionuclídeos, um estudo de caso: Represa Paiva Castro (Sistema Cantareira – Mairiporã – São Paulo. In: Pompêo *et al.* (Orgs.) *Ecologia de reservatórios e interfaces*, São Paulo : Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 2015. Cap. 8, 109-119p.
- FIGUEIRA, R. C. L.; SILVA, L. R. N.; FIGUEIREDO, A. M. G.; CUNHA, I. I. L. 1998. Goiana, Ten Years Later. Instrumental analysis by gamma spectrometry of low level Cs-137 in marine samples. *IAEA*, Vienna, v. 7, 327-329p.
- FRANCA, R. 1977. Monumentos do Recife. *Recife: Secretaria de Educação e Cultura de Pernambuco*, 233p.
- FREYRE, G. 1951. Sobrados e mocambos. *Decadência patriarcal e desenvolvimento urbano*, 2ed. Rio de Janeiro: José Olímpio.
- FREYRE, G. 2007. *Açúcar: uma sociologia do doce com receitas de bolos e doces do Nordeste do Brasil*. Ed. 5. São Paulo: Global.
- 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, 95-102p.
- GARRISON, T. 2010. *Fundamentos de oceanografia*. Cengage Learning.
- GASSMANN, G. 1981. Chromatographic separation of diastereomeric isoprenoids for the identification of fossil oil contamination. *Marine Pollution Bulletin*, 12 (3): 78-84p.
- GERLING, C.; RANIERI, C.; FERNANDES, L.; GOUVEIA, M. T. J.; ROCHA, V. 2016. *Manual de ecossistemas: marinhos e costeiros para educadores*. Editora Comunicar, Santos – SP, 35p.
- 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.

GIANESELLA, S. M. F.; SALDANHA-CORRÊA, F. M. P. 2010. Sustentabilidade dos Oceanos. São Paulo: Blucher. (Série Sustentabilidade, v.7, coord. José Goldemberg), 199p.

GOMES, E. T. A. 2007. *Recortes de Paisagens na Cidade do Recife: uma Abordagem Geográfica*. Ed. Massagana, Fund. J. N. Recife.

GOMEZ-RICO, M. F.; FONT, R.; ARACIL, I.; FULLANA, A. 2007. Analysis of organic pollutants in sewage sludges from the Valencian Community (Spain). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 52, 306–316p.

GONZÁLEZ, J. J.; VIÑAS, L.; FRANCO, M. A.; FUMEGA, J.; SORIANO, J. A.; GRUEIRO, G.; MUNIATEGUI, S.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; PRADA, D.; BAYONA, J. M.; ALZAGA, R.; ALBAIGÉS, J. 2006. Spatial and temporal distribution of dissolved/dispersed aromatic hydrocarbons in seawater in the area affected by the Prestige oil spill. *Marine pollution bulletin*, v. 53, n. 5-7, 250–259 p.

HALLEY, B. M. 2005. As vilas e becos do Arruda (Recife – Brasil): nos recantos de um bairro, a materialidade do lugar. In: *Anais do X Encontro de Geógrafos da América Latina – 20 a 26 de março de 2005 – Universidade de São Paulo*.

HARTMANN, P. C.; QUINN, J. G.; CAIRNS, R. W.; KING, J. W. 2005. Depositional history of organic contaminants in Narragansett Bay, Rhode Island, USA. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 50, n. 4:388-395p.

HONG, H.; XU, L.; ZHANG, L.; CHEN, J. C.; WONG, Y. S.; WAN, T. S. M. 1995. Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediment of Xiamen and Victoria Harbours. *Marine Pollution Bulletin* 31, 229-236p.

HOSTETTLER, F. D.; PEREIRA, W. E.; KVENVOLDEN, K. A.; VAN GEEN, A.; LUOMA, S. N.; FULLER, C. C.; ANIMA, R. 1999. A record of hydrocarbon input to San Francisco Bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores. *Marine Chemistry* 64, 115-127p.

HUA, L.; WU, W. X.; LIU, Y.X.; TIENTCHEN, C. M.; CHEN, Y. X. 2008. Heavy metals and PAHs in sewage sludge from twelve wastewater treatment plants in Zhejiang Province. *Biomedical and Environmental Sciences*, v.21, 345-352p.

IBGE, 2016a. Censo Demográfico 1900, 1920, 1940, 1950, 1960, 1970, 1980, 1991, 2000 e 2010. Recife – Pernambuco. Consulta online: <http://www.censo2010.ibge.gov.br/sinopse/index.php?dados=6&uf=00> (Acessado em: 08 de agosto de 2016).

IBGE, 2016b. Frota municipal de veículos/Recife/PE. In: Ministério das Cidades, Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN), 2015. Consulta online: DENATRAN. 2015. Ministério das Cidades, Departamento Nacional de Trânsito. In: IBGE. Consulta online:

www.cidades.ibge.gov.br/painel/frota.php?codmun=261160&lang=ES (Acessado em: 10 de agosto de 2016).

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. 2007. Mudança do clima 2007: a base das ciências físicas. 10ª sessão do grupo de trabalho I do IPCC, Paris, 25p.

IRWIN, R.J., VANMOUWERIK, M., STEVENS, L., SEESE, M.D.; BASHAM, W. 1997. Environmental Contaminants Encyclopedia. National Park Service, Water Resources Division, Fort Collins, Colorado. Distributed within the Federal Government as an Electronic Document (Projected public availability on the internet or NTIS: 1998). (<https://www.nature.nps.gov>)

JORNAL DO COMÉRCIO. 2015. *Cheia de 1975 no Recife* – Uma tragédia em busca de memória. Edição Online: <http://jconline.ne10.uol.com.br/canal/cidades/geral/noticia/2015/04/25/cheia-de-1975-no-recife---uma-tragedia-em-busca-de-memoria-178266.php> (Acessado em: 20 de maio de 2017).

JUHASZ, A. L.; NAIDU, R. 2000. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[*a*]pyrene. *International Biodeterioration & Biodegradation* 45, 57-88p.

KATSOYIANNIS, A.; TERZI, E.; CAI, Q.Y. 2007. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? *Chemosphere* 69, 1337-1339p.

KENNICUTT II, M. C.; SWEET, S. T.; FRASER, W. R.; STOCKTON, W. L.; CULVER, M. 1991. Grounding of the Bahia Paraiso at Arthur Harbor, Antarctica. 1. Distribution and fate of oil spill related hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 509-518p.

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

KHADHAR, S.; HIGASHI, T.; HAMDI, H.; MATSUYAMA, S.; CHAREF, A. 2010. Distribution of 16 EPA-priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludges collected from nine Tunisian wastewater treatment plants. *Journal of Hazardous Materials*, v.183, 98-102p.

KHALILI, N. R.; SCHEFF, P. A.; HOLSEN, T. M. 1995. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric environment*, 29 (4), 533-542p.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. 2005. An Introduction to Organic Geochemistry. Blackwell Science (UK).

KILMINSTER, K. L. 2010. Sediment quality in three south-western Australian estuaries. Water Science technical series. Report nº18. *Department of Water*. Western Australia, 01-52p.

- KOENING, M. L.; MACÊDO, S. J.; TRAVASSOS, P. E. P. F.; PASSAVANTE, J. Z. O. 1995. Biomassa Fitoplancônica do Estuário do Rio Capibaribe (Recife - Pernambuco - Brasil). In: *Arq. Biol. Tecnol.* 38 (4), 1071 – 1083p.
- KOLESNIKOVA, C.; OLIVEIRA, E.; DUARTE, U. 2009. Avaliação de risco toxicológico para hidrocarbonetos totais de petróleo em forma fracionada aplicada a gestão e monitoramento de água subterrânea em um complexo industrial. *Águas Subterrâneas*. V.23, n.01, 31-44p.
- KRISTENSEN, E.; BOUILLON, S.; DITTMAR, T.; MARCHAND, C. 2008. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: a review. *Aquat. Bot.* 89, 201 – 219.
- KULKARNI, P.; VENKATARAMAN, C. 2000. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmospheric Environment*, 34, 2785-2790p.
- LAZZARI, L.; SPERNI, L.; BERTIN, P.; PAVONI, B. 2000. Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes. *Chemosphere* 41, 427–435p.
- LAW, R. J.; BISCAYA, J. L. 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. *Marine Pollution Bulletin*, 29: 235-241p.
- Le DRÉAU, Y.; JACQUOT, F.; DOUMENQ, P.; GUILIANO, M.; BERTRAND, J. C.; MILLE, G. 1997. Hydrocarbon balance of a site which had been highly and chronically contaminated by petroleum wastes of a refinery (from 1956 to 1992). *Mar. Pollut. Bull.* 34, 456-468p.
- LEVINGS, S.; GARRITY, S.; BURNS, K. A. 1994. The Galeta Oil Spill III. Chronic reoiling and long term toxicity of hydrocarbon residues in the mangrove fringe community. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 38: 365-395p.
- LIRA, J. T. C. 1994. “A romantização e a erradicação do mocambo, ou de como a casa popular ganha nome. Recife, década de 30”. In: *Espaço & Debates*. São Paulo: Editora Parma Ltda, nº 37, ano XIV, 54p.
- MACÊDO, S. J.; KOENING, M. L. 1987. Rio Capibaribe. In: UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO. Áreas estuarinas de Pernambuco. Recife, Departamento de Oceanografia, 350 p. (Ed.).
- MACIEL, D. C.; SOUZA, J. R. B.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C.; ZANARDI-LAMARDO, E. 2015a. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 101, 429-433p.
- MACIEL, D. C.; COSTA, B. V. M.; SANTOS, L. P. S.; SOUZA, J. R. B.; ZANARDILAMARDO, E. 2015b. Avaliação da toxicidade dos sedimentos do sistema estuarino do rio Capibaribe (Pernambuco, Brasil) utilizando o copépodo bentônico *Tisbe biminiensis* Volkmann Rocco (1973). *Tropical Oceanography (Online)*, v. 43, 26-37p.

- MACIEL, D. C.; SOUZA, J. R. B.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C.; SCHETTINI, C. A. F.; ZANARDI-LAMARDO, E. 2016. Hydrocarbons in sediments along a tropical estuary-shelf transition area: Sources and spatial distribution. *Marine Pollution Bulletin* 113, 566-571p.
- MAGALHÃES, D. 2005. Determinação de compostos orgânicos em material particulado emitido e queimadas de cana de açúcar. Master Dissertation. São Paulo, Brazil: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- MAGALHÃES, D.; BRUNS, R. E.; VASCONCELLOS, P. C. 2007. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana-de-açúcar: uma abordagem estatística. *Quim. Nova*, v.30, n.3, 577-581p.
- MARTINS, C. C.; BÍCEGO, M. C.; MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G.; MONTONE, R. C. 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil): Sources and depositional history. *Marine Pollution Bulletin*, v.63, nº5, 452-458p.
- MAZUREK, M. A.; SIMONEIT, B. R. T. 1984. Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote rural and urban areas. In: *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Air*, L. H. Keith (eds.). Ann Arbor Science, Butterworth, Boston. 353-370p.
- MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; de SOUZA PEREIRA, M.; TORRES, J. P. M. 2007. Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em Áreas de Proteção Permanente no Sudeste brasileiro. *Ciência e Conservação na Serra dos Órgãos*, 256-267p.
- MELO, V. M. 2007. As paisagens do Rio Capibaribe no século XIX e suas representações. In: *Paisagem Ambiente: ensaios*, nº 23. São Paulo, 253-263p.
- MENEZES, J. L. M. 2016. *Comunicação pessoal*.
- MIGUEL, A. H.; ANDRADE, J. B. 1989. Rapid quantitation of ten polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by direct Hplc separation after ultrasonic acetonitrile extraction. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 35 (1), 35-41p.
- MIGUEL, A. H.; KIRCHSTETTER, T. W.; HARLEY, R. A.; HERING, S. 1998. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science and Technology*, 32, 450-455p.
- MMA (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE). 2016. *Resolução CONAMA nº18, de 6 de maio de 1986*. Consulta online: www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res1886.html (Acessado em: 10 de agosto de 2016).
- MIRANDA, L. B. 1984. *Cinemática e Dinâmica dos Estuários*. São Paulo, BSP. 360p.
- MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B. 2002. *Princípios de oceanografia física de estuários*. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 417-424p.

- MIRANDA, J. B. 2016. *Evolução do ambiente estuarino do Rio Goiana (Estado de Pernambuco-Brasil) nos últimos séculos e suas específicas assinaturas geoquímicas*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 130p.
- MORAES, A.C.R. 1999. *Contribuições para a gestão da zona costeira do Brasil: elementos para uma geografia do litoral brasileiro*. Editora Hucitec.
- MORAES, R.; PFEIFFER, W.; TEIXEIRA, A. B. V. 2001. Efeitos de Poluentes em Organismos Marinhos. São Paulo: Arte & Ciência, 288p.
- MORETTO, L. M.; SILVESTRI, S.; UGO, P.; ZORZI, G.; ABBONDANZI, F.; BAIOCCHI, C.; IACONDINI, A. 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons degradation by composting in a soot-contaminated alkaline soil. *J. Hazard Mater B* 126, 141-148p.
- MORRISON, A. 2016. The Tramways of Recife, Pernambuco state, Brazil. <http://www.tramz.com/br/re/re.html> (Acessado em: 20 de novembro de 16)
- MOURA, J. A. S.; YOGUI, G. T. 2012. Limpeza e preparação de vidrarias para análise de compostos orgânicos. *Procedimento Operacional Padrão OrganoMAR-2012-05, Revisão nº 1*. Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos, Departamento de Oceanografia, Universidade Federal de Pernambuco, 6p. Disponível em: www.ufpe.br/organomar.
- MUDGE, S. M.; NORRIS, C. E. 1997. Lipid biomarkers in the Conwy Estuary (North Wales, U.K.): a comparison between fatty alcohols and sterols. *Mar. Chem.*, 57: 61-84p.
- MUSEU DA CIDADE DO RECIFE. 2016. *Visita à exposição* (04 de Nov. 2016). Recife.
- NEFF, J. M. 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Sources, fates and biological effects. London, *Applied Science Publishers Ltd*, 262p.
- NEFF, J. M. 1985. Polycyclic aromatic hydrocarbons. In: *Fundamentals of Aquatic Toxicology*, G.M. Rand and S.R. Petrocelli (Eds.). Hemisphere Publ. Corp., New York, USA. 416-454p.
- NETO, J. A. B.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S. M. 2008. *Poluição Marinha*. Rio de Janeiro: Interciência, 440p.
- NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. 2000. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados nitratos: Uma revisão metodológica. *Química Nova*, 23 (6): 765-773p.
- NISHIGIMA, F. N., WEBER, R. R.; BÍCEGO, M. C. 2001. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 42, 1064-1072p.
- NRC (National Research Council). 2003. *Oil in the Sea – inputs, fates and effects*. Second Ed. National Academy Press, Washington.

- OLIVEIRA, C. R.; MADUREIRA, L. A. S. 2010. Assessment and source of nonaromatic hydrocarbons in surface sediments of three harbors in Santa Catarina State, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment* 172 (1-4), 91-105p.
- OLIVEIRA, T. D. S.; BARCELLOS, R. L.; SCHETTINI, C. A. F.; CAMARGO, P. B. 2014. Processo sedimentar atual e distribuição da matéria orgânica em um complexo estuarino tropical, Recife, PE, Brasil. *Revista de Gestão Costeira Integrada*, v. 14, n. 3, 399–411p.
- PARAHYM, O. 1978. *Traços do Recife: ontem e hoje*. Editora: Recife.
- PÉREZ, S.; GUILLAMÓN, M.; BARCELO, D. 2001. Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment plants. *J. Chromatogr. A* 938, 57-65p.
- PERILLO, G. M. 1995. Geomorphology and sedimentology of estuaries. *Developments in Sedimentology* 1. New York: Elsevier, 1-47 p.
- PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. 2005. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. Cambridge University Press, 1155p.
- PONTUAL, V. 2001. Tempos do Recife: Representações culturais e configurações urbanas. *Revista Brasileira de História*. São Paulo, v. 21, nº 42, 417-434p.
- PREFEITURA DA CIDADE DO RECIFE. 2016. *O Recife sem palafitas: Brasília Teimosa*. Consulta online: www.recife.pe.gov.br/especiais/recifeseempalafitas/brasil.php (Acessado em: 10 de agosto de 2016).
- PRITCHARD, D. W. 1967. What is an estuary: physical point of view. In: Lauff, G. H. ed. *Am. Ass. Advnt. Sci.*, (83):3-5p.
- RAVI SHANKAR, V. 1990. Characterization of atmospheric polynuclear aromatic hydrocarbons with special reference to automobile exhaust. Ph.D. Thesis, Jawaharlal Nehru University, New Delhi.
- RAVINDRA, K.; WAUTERS, E.; VAN GRIEKEN, R. 2008. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. *Science of the Total Environment* 396, 100-110p.
- READMAN, J. W.; FILMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J. P.; CATINNI, C.; MEE., L. D. 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 44, 48-62p.
- REINAUX, M. L. 2003. *História da eletricidade em Pernambuco*. Recife: COMUNIGRAF, 210p.
- ROBBINS, J. A.; EDGINGTON, D. N. 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.39, 285-304p.
- ROCHA, T. 1967. *Roteiros do Recife (Olinda e Guararapes)*, 3 Ed, Gráfica Ipanema.

- ROCHA, T. 1983. Planos e obras de urbanização do Recife – V. Urbanismo portuário e Av. Boa Viagem. *Jornal do Commercio*, Recife, 05 jun. 1983. Cidades, p.A18.
- ROCHA, I. P. 2011. Carcinicultura Brasileira: Processos Tecnológicos, Impactos SócioEconômicos, Sustentabilidade Ambiental, Entraves e Oportunidades. *Associação Brasileira de Criadores de Camarão*. 10p.
- ROGGE, W. F.; HILDEMAN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. 1998. Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces. *Environmental Science & Technology*, 32(1), 13-22p.
- RULE, K. L.; COMBER, S. D.; ROSS, D.; THORNTON, A.; MAKROUPOULOS, C. K.; RAUTIU, R. 2006. Sources of priority substances entering an urban wastewater catchment-trace organic chemicals, *Chemosphere*, v.63, 581-591p.
- SALIOT, A. 1981. Natural hydrocarbons in seawater. In: Duursma, E. K. & DAWSON, R. eds. Marine Organic Chemistry: Evolution, composition, interaction and chemistry of organic matter in seawater. Amsterdam, *Elsevier*, 327-374p.
- SAITO, R. T.; FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G.; CUNHA, I. I. L. 2001. Geochronology of sediments in the Cananéia-Iguape Estuary and in southern continental shelf of São Paulo State, Brazil. *Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 250, n. 1, 109-15p.
- SCHETTINI, C. A. F.; PAIVA, B. P.; BATISTA, R. A.L.; FILHO, J. C. O.; TRUCCOLO, E. C. 2016a. Observation of na Estuarine Maximum Turbidity Zone in the Highly Impacted Capibaribe Estuary, Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, 64 (2), 83-87p.
- SCHETTINI, C.A.F.; MIRANDA, J.B.; VALLE-LEVINSON, A.; TRUCCOLO, E.C.; DOMINGUES, E.C. 2016b. The circulation of the lower Capibaribe estuary (Brazil) and its implications in the transport of scalars. *J. Oceanogr.* 64, 1.
- SCHUBEL, J.R.; CARTER, H.H. 1984. Estuary as a filter for fine-grained suspended sediment. Estuary as a Filter. Acad. Press, Orlando, Fl, 81-105p.
- SECRETARIA DE RECURSOS HÍDRICOS ENERGÉTICOS, 2012. Rio Beberibe. Disponível em: http://www.sirh.srh.pe.gov.br/site/index.php?option=com_content&view=article&id=417. (Acessado em: 15 junho de 2017).
- SERICANO, J. L.; WADE, T. L.; JACKSON, T. J.; BROOKS, J. M.; TRIPP, B. W.; FARRINGTON, J. W.; MEE, L. D.; READMANN, J. W. VILLENEUVE. J. P.; GOLDBERG, E. D. 1995. Trace organic contamination in the Americas: an overview of the US National Status & Trends and the International 'Mussel Watch' programmes. *Marine Pollution Bulletin*, v. 31, 214-225p.
- SETTE, M. 1981. *Maxambombas e maracatus*. Recife: Fundação de Cultura da Cidade do Recife.
- SHANE, B. S.; HENRY, C. B.; HOTCHKISS, J. H.; KLAUSNER, K. A.; GUTENMANN, W. H.; LISK, D. J. 1990. Organic toxicants and mutagens in ashes

from eighteen municipal refuse incinerators. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 19(5), 665-673p.

SILVA, O. P. 2008. *Histórias do Pina*, Recife: Fundação de Cultura da Cidade do Recife, 54p.

SILVA, H. K. P.; MACEDO, S. J.; BRAYNER, F. M. M. 2010. Avaliação das concentrações de metais traço nos sedimentos do Parque dos Manguezais, Região Metropolitana do Recife (RMR), Pernambuco, Brasil. *Tropical Oceanography*, v.38, n.2, 174-180p.

SILVA, T. R.; LOPES, S. R. P.; SPÖRL, G.; KNOPPERS, B. A.; AZEVEDO, D. A. 2013. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system. *Microchem. J.* 109, 178-188p.

SIMONEIT, B. R. T. 1984. Organic matter of the troposphere-III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. *Atmos. Environ.* 18, 51-67p.

SIMONEIT, B. R. T.; ROGGE, W. F.; MAZUREK, M. A.; STANDLEY, L. J.; HILDEMAN, L. M.; CASS, G. R. 1993. Lignin Pyrolysis Products, Lignans and Resin Acids Combustion. *Environmental Science & Technology* 27, 2533-2541p.

SIMONEIT, B. R. T. 2002. Biomass burning: a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, 17, 129-162p.

SINGER, P. 1977. Desenvolvimento econômico e evolução urbana. São Paulo: Nacional, 291p.

STEINHAUER, M. S.; BOEHM, P. D. 1992. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of Alaska Beaufort Sea: implications for detecting anthropogenic hydrocarbons input. *Mar. Environ. Res.*, 33:223-253p.

STREIT, N. M.; CANTERLE, L. P.; CANTO, M. W.; HECKTHEUER, L. H. H. 2005. As Clorofilas. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.35, n. 3, 748-755p.

SUMMONS, R. E. 1993. Biogeochemical cycles: a review of fundamental aspects of organic matter formation, preservation and composition. In: *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. (M.H. Engel and S.A. Macko, Eds.) Plenum Press, New York.

TFOUNI, S. A. V.; VITORINO, S. H.; TOLEDO, M. C. F. 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sugar cane juice produced with burnt and not-burnt sugar cane. *Toxicology Letters*, 164 (s1): S269-S270p.

TFOUNI, S. A. V.; TOLEDO, M. C. F. 2007. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in cane sugar. *Food Control* 18, 948-952p.

THANH-THAO, P.; SUZIE, P. 1997. PCBs and PAHs in the Montreal urban community (Québec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluents plume in the St Lawrence River, *Water Res.*, v.31, 1887-1896p.

UNEP – United Environment Programme. 1991. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference. Methods for Marine Pollution Studies. 97p.

UNEP/IOC/IAEA. 1992. *Determination of petroleum hydrocarbons in sediments*. Reference Methods for Marine Pollution Studies, 20 20. United Nations Environment Programme, Intergovernmental Oceanographic Commission and International Atomic Energy Agency, Monaco, 75p.

USEPA. 1993. Method *Detection Limit (MDL)*. EPA 40 CFR (7-1-02) Part 136 Appendix B. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, D. C.

USEPA. 1995. *Risk Assessment Handbook: Human Health Evaluation*. Manual N° 200-1-4. Washington, D. C.

VASCONCELLOS, P. C.; ZACARIAS, D.; PIRES, M. A. F.; POOL, C. S.; CARVALHO, L. R. F. 2003. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the Metropolitan area of São Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment*, 37, 3009-3018p.

VASCONCELOS, T. L.; SÁ, L. A. C. M. 2011. A Cartografia Histórica da Região Metropolitana do Recife. In: *Anais do I Simpósio Brasileiro de Cartografia Histórica*. Paraty, 20p.

VENKATESAN, M. I.; KAPLAN, R. I. 1982. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf. *Geochimica Cosmochimica Acta* 46, 2135 – 2149p.

VILAS, T. G. 2012. *Identificação de componentes de frações de petróleo através de massas moleculares para formação de modelos moleculares*. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 60p.

VOLKMAN, J. K.; JOHNS, R. B.; GILLAN, F. T.; PERRY, G. Y. 1980. Microbial lipids of an intertidal sediment – I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 44: 1133-1143p.

VOLKMAN, J. K.; MAXWELL, J. R. 1986. In: Johns, R. B. (Ed), Biological Markers in the Sedimentary Record, *Elsevier*, Amsterdam, 1-42p.

VOLKMAN, J. K.; ALLEN, D. I.; STEVENSON, P. L.; BURTON, H. R. 1986. *Organic Geochemistry*, 10, 671-681p.

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, D. G.; NEILL, G. P.; BAVOR, H. J. 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *The Science of the total environment*, v. 112, n. 2-3, 203–219p.

VOLLHARDT, K. P.; SCHORE, N. E. 2004. *Química Orgânica: estrutura e função*. Bookman, Porto Alegre. 1112p.

WANG, Z.; FINGAS, M.; SHU, Y. Y.; SIGOUIN, L.; LANDRIAULT, M.; LAMBERT, P.; TURPIN, R.; CAMPAGNA, P.; MULLIN, J. 1999. Quantitative

characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs – the 1994 Mobile burn study. *Environmental Science & Technology*, 33, 3100-3109p.

WANG, Z.; FINGAS, M. F. 2003. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. *Marine Pollution Bulletin*, v. 47, 423-452p.

WANG, M.; WANG, C.; HU, X.; ZHANG, H.; HE, S.; Lv, S. 2015. Distributions and sources of petroleum, aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Bohai Bay and its adjacent river, China. *Mar. Pollut. Bull.* 90, 88-94p.

WHO. 1983. Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, chemical environmental and experimental data, 32. *International Agency for Research on Cancer*. World Health Organization. 477p.

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*, v. 33, n. 4, 489–515 p.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W. 2003. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. *Organic Geochemistry*, v.34, 1429-1454p.

YUSOFF, H. B.; ASSIM, Z. B.; MOHAMAD, S. B. 2012. Aliphatic hydrocarbons in surface sediments from South China Sea off Kuching Division. Sarawak. *Malaysian J. Anal. Sci.* 16, 1-11p.

XAVIER, D. A.; BARCELLOS, R. L.; FIGUEIRA, R. C. L.; SCHETTINI, C. A. F. 2016. Evolução sedimentar do estuário do Rio Capibaribe (Recife-PE) nos últimos 200 anos e suas relações com a atividade antrópica e processo de urbanização. *Tropical Oceanography*, v.44, n.2, 74-88p.

ZANARDI, E.; BÍCEGO, M. C.; MIRANDA, L. B.; WEBER, R. R. 1999. Distribution and origino f hydrocarbons in water and sediment in São Sebastião, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v.38, n°4, 261-267p.

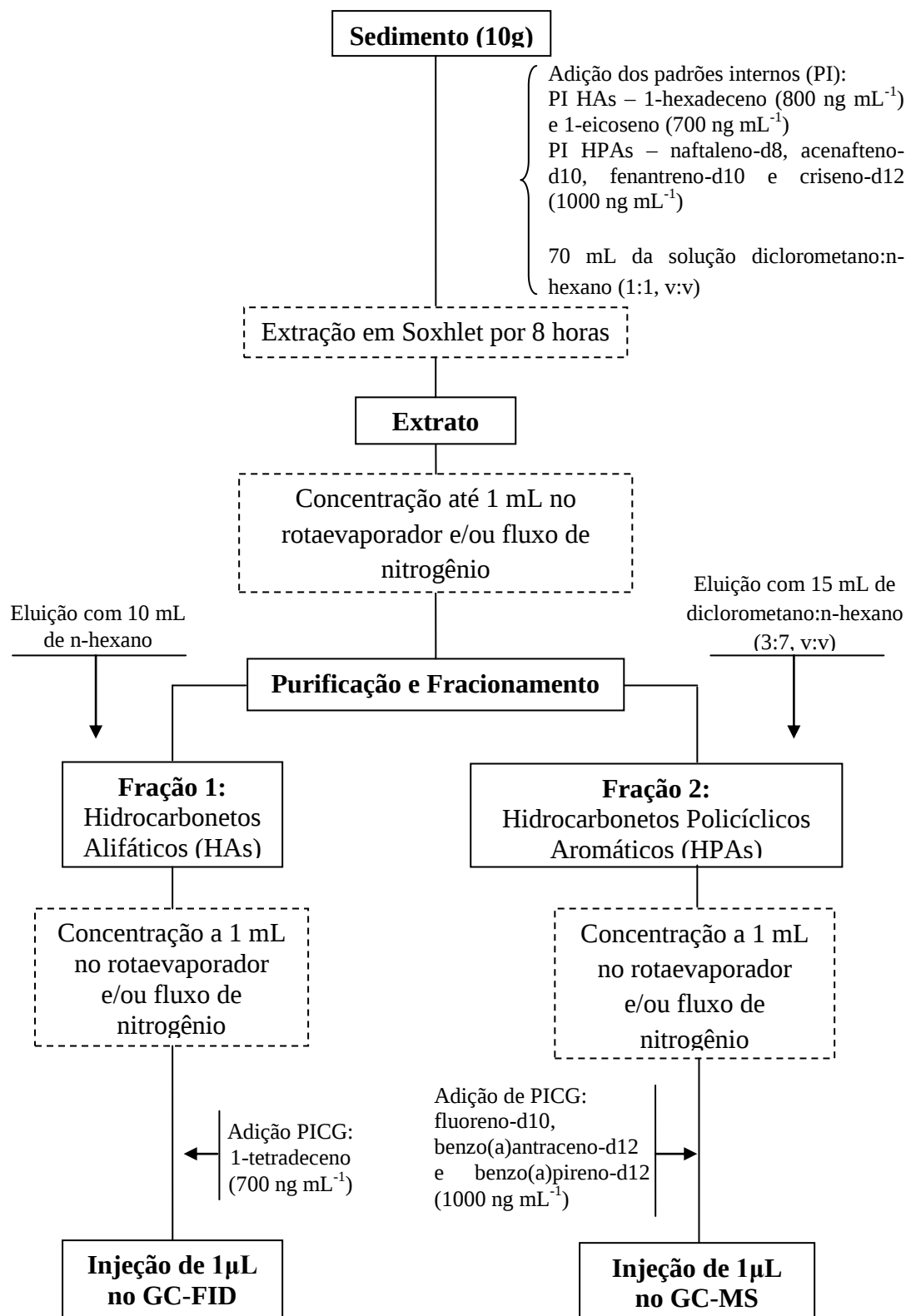
ZANARDI-LAMARDO, E.; BÍCEGO, M. C.; CASTRO, B. M.; MIRANDA, L. B.; PROSPERI, V. A. 2000. Southern Brazil. In: *Sheppard, C. (Org). Seas at Millennium: An Environmental Evaluation*. Norwich: Elsevier Science Ltd., v.1, 731-747 p.

ZANARDI-LAMARDO, E.; NÓBREGA, A. S. C.; SANTOS, R. H. A.; MACIEL, D. C. 2016. Fontes e níveis de contaminação do sistema estuarino do rio Capibaribe (Pernambuco/Brasil). *Tropical Oceanography*, v. 44, n. 2, 118-131p.

ZHANG, W.; ZHANG, S.; WAN, C.; YUE, D.; YE, Y.; WANG, X. 2008. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. *Environmental Pollution*, 153(3), 594-601p.

APÊNDICE I

Fluxograma da metodologia para extração dos hidrocarbonetos



APÊNDICE II

Tabelas de dados dos hidrocarbonetos alifáticos ($\mu\text{g g}^{-1}$) e aromáticos (ng g^{-1})
identificados e quantificados no GC-FID e GC-MS, respectivamente.

	1994	1990	1985	1981	1976	1972	1967	1963	1959	1954	1945
C12	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02
C13	0.02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.04
C14	0.04	0.03	ND	<LQ	<LQ	0.03	ND	0.03	0.04	ND	0.03
C15	0.33	0.30	0.02	0.07	0.09	0.08	0.04	0.02	0.09	0.02	0.06
C16	0.08	0.06	<LQ	0.04	0.03	0.03	0.01	<LQ	0.04	0.02	0.02
C17	0.32	0.20	0.08	0.17	0.44	0.46	0.44	0.28	0.27	0.17	0.35
C18	0.04	0.02	0.02	0.07	0.05	0.06	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02
C19	0.07	0.04	0.04	0.12	0.09	0.11	0.07	0.06	0.06	0.03	0.04
C20	0.04	0.01	0.03	0.08	0.05	0.09	0.06	0.04	0.03	<LQ	0.03
C21	0.10	0.05	0.05	0.12	0.14	0.18	0.11	0.08	0.07	0.04	0.06
C22	0.06	0.02	0.03	0.06	0.07	0.08	0.05	0.04	0.03	0.01	0.02
C23	0.10	0.05	0.05	0.07	0.14	0.13	0.08	0.04	0.07	0.04	0.05
C24	0.08	0.03	0.03	0.04	0.08	0.08	0.05	0.02	0.02	0.01	0.03
C25	0.19	0.10	0.08	0.11	0.23	0.20	0.16	0.14	0.15	0.10	0.12
C26	0.12	0.05	0.03	0.06	0.13	0.13	0.09	0.07	0.09	0.03	0.05
C27	0.57	0.23	0.18	0.26	0.58	0.51	0.62	0.48	0.60	0.27	0.29
C28	0.39	0.12	0.07	0.12	0.30	0.29	0.26	0.22	0.33	0.11	0.11
C29	2.56	0.96	0.53	0.75	1.77	1.76	2.86	1.48	2.95	0.76	0.73
C30	0.32	0.14	0.09	0.19	0.31	0.35	0.32	0.22	0.28	0.14	0.18
C31	1.17	0.61	0.44	0.70	1.42	1.27	1.20	0.98	0.97	0.66	0.81
C32	0.30	0.14	0.12	0.23	0.35	0.39	0.38	0.30	0.29	0.18	0.29
C33	1.23	0.58	0.45	0.80	1.44	1.35	1.23	1.05	0.99	0.68	0.90
C34	0.24	0.09	0.08	0.16	0.35	0.32	0.27	0.20	0.22	0.13	0.19
C35	0.51	0.26	0.18	0.32	0.60	0.50	0.50	0.44	0.45	0.31	0.39
C36	0.16	0.07	0.05	0.10	0.18	0.18	0.18	0.13	0.12	0.08	0.13
C37	0.23	0.10	0.08	0.13	0.26	0.22	0.19	0.17	0.17	0.11	0.15
C38	0.17	0.08	0.06	0.11	0.20	0.18	0.16	0.12	0.13	0.08	0.11
C39	0.14	0.07	0.05	0.09	0.15	0.16	0.12	0.08	0.08	0.04	0.08
C40	0.15	0.07	0.06	0.09	0.15	0.16	0.10	0.07	0.07	0.02	0.04
Pristano	0.27	0.11	0.04	0.10	0.09	0.12	ND	0.12	0.15	ND	ND
Fitano	0.40	0.16	0.10	0.20	0.52	0.60	0.47	0.41	0.40	0.18	0.32
HAs totais	344	172	141	250	505	496	434	363	364	219	285
Σn-alcanos	9.78	4.53	2.91	5.06	9.64	9.36	10.12	7.39	9.24	4.09	5.66
HAs resolvidos	32.0	15.0	10.7	18.9	40.9	43.2	33.9	26.8	47.8	14.6	21.7
UCM	312	157	130	231	464	453	400	336	316	204	263
IPC	4.44	4.80	4.58	3.82	4.23	3.73	5.05	4.53	5.15	4.72	3.88
RTA	5.94	3.35	8.19	4.78	6.06	5.39	8.49	7.91	10.6	7.66	4.10
ΣLMW	0.97	0.68	0.20	0.56	0.77	0.91	0.72	0.53	0.62	0.28	0.61
ΣHMW	8.81	3.85	2.71	4.50	8.87	8.45	8.94	6.33	8.07	3.81	4.74
n-alc ΣLMW/ΣHMW	0.11	0.18	0.07	0.12	0.09	0.11	0.08	0.08	0.08	0.07	0.13
n-C29/n-C17	7.97	4.77	6.91	4.39	4.05	3.79	6.50	5.25	10.7	4.45	2.11
n-C31/n-C19	17.0	15.7	11.1	5.9	15.1	11.5	16.5	15.1	16.1	21.5	20.8
UCM/HAs resolvidos	9.78	10.5	12.1	12.2	11.3	10.5	11.8	12.5	6.62	14.0	12.1

	1936	1927	1919	1914	1905	1896	1887	1879	1865	1847	1834
C12	<LQ	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01	<LQ
C13	<LQ	0.02	0.02	0.03	0.04	0.01	0.04	0.05	0.04	0.03	<LQ
C14	ND	ND	0.03	0.02	0.06	0.03	0.04	0.06	0.05	ND	ND
C15	<LQ	0.02	0.03	0.03	0.10	0.02	0.04	0.08	0.12	0.05	0.02
C16	0.01	<LQ	0.01	0.01	0.04	<LQ	0.02	0.04	0.02	0.03	0.01
C17	0.07	0.16	0.14	0.19	0.55	0.17	0.55	0.38	0.55	0.21	0.06
C18	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04	0.02	0.04	0.03	0.04	0.06	0.02
C19	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	0.03	0.06	0.05	0.06	0.08	0.03
C20	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03
C21	0.03	0.04	0.05	0.07	0.06	0.05	0.08	0.07	0.10	0.08	0.04
C22	<LQ	0.02	0.03	0.05	0.05	0.04	0.06	0.06	0.06	0.04	0.03
C23	0.02	0.06	0.04	0.08	0.08	0.05	0.08	0.07	0.09	0.07	0.04
C24	<LQ	0.03	0.03	0.04	0.05	0.03	0.06	0.06	0.09	0.02	0.01
C25	0.05	0.11	0.11	0.16	0.20	0.10	0.18	0.17	0.19	0.13	0.06
C26	0.02	0.05	0.05	0.08	0.07	0.05	0.11	0.11	0.12	0.06	0.02
C27	0.12	0.25	0.25	0.40	0.49	0.22	0.41	0.41	0.39	0.31	0.13
C28	0.05	0.11	0.09	0.18	0.26	0.11	0.22	0.22	0.23	0.10	0.06
C29	0.36	0.59	0.52	0.96	1.06	0.54	1.07	1.12	0.90	0.66	0.35
C30	0.08	0.17	0.14	0.23	0.36	0.17	0.38	0.32	0.40	0.19	0.08
C31	0.41	0.75	0.75	1.14	1.37	0.80	1.32	1.08	1.25	0.95	0.40
C32	0.10	0.20	0.20	0.39	0.51	0.24	0.54	0.42	0.56	0.26	0.10
C33	0.39	0.75	0.86	1.27	1.51	0.82	1.36	1.14	1.32	1.11	0.35
C34	0.07	0.12	0.13	0.27	0.39	0.16	0.36	0.31	0.42	0.17	0.06
C35	0.19	0.36	0.42	0.66	0.74	0.42	0.65	0.53	0.64	0.59	0.16
C36	0.03	0.08	0.07	0.17	0.26	0.09	0.21	0.17	0.26	0.11	0.04
C37	0.06	0.14	0.12	0.25	0.32	0.15	0.27	0.25	0.30	0.18	0.06
C38	0.04	0.09	0.07	0.16	0.23	0.09	0.20	0.17	0.25	0.11	0.04
C39	<LQ	0.06	0.10	0.17	0.23	0.10	0.22	0.16	0.20	0.11	0.02
C40	ND	0.03	0.05	0.14	0.16	0.06	0.16	0.14	0.18	0.05	<LQ
Pristano	ND	ND	ND	0.07	ND	ND	ND	ND	0.37	ND	0.04
Fitano	0.07	0.16	0.14	0.26	0.54	0.17	0.68	0.46	1.07	0.24	0.10
HAs totais	138	198	187	353	584	242	474	417	635	253	127
Σn-alcanos	2.25	4.47	4.44	7.30	9.34	4.61	8.80	7.70	8.89	5.85	2.23
HAs resolvidos	7.7	13.7	13.3	24.1	43.5	15.7	36.9	33.2	48.5	20.6	9.3
UCM	130	184	174	328	540	227	437	383	587	232	118
IPC	4.68	4.04	4.46	3.85	3.30	3.78	3.01	3.15	2.63	4.54	4.40
RTA	9.06	7.28	7.34	9.07	4.15	7.15	4.31	5.18	3.52	5.52	8.82
ΣLMW	0.15	0.29	0.34	0.42	0.93	0.30	0.84	0.73	0.94	0.53	0.17
ΣHMW	2.04	4.01	4.10	6.87	8.41	4.30	7.96	6.97	7.95	5.32	2.07
n-alc ΣLMW/ΣHMW	0.07	0.07	0.08	0.06	0.11	0.07	0.11	0.11	0.12	0.10	0.08
n-C29/n-C17	5.00	3.61	3.80	5.08	1.94	3.23	1.96	2.98	1.65	3.09	6.07
n-C31/n-C19	15.7	24.1	19.2	22.0	24.1	23.9	22.1	22.0	20.8	11.6	15.0
UCM/HAs resolvidos	7.71	13.4	13.1	13.6	12.4	14.4	11.9	11.5	12.1	11.3	12.7

	1821	1807	1794	1781	1754	1741	1727	1714	1687
C12	<LQ	0.10	<LQ	0.01	0.02	0.02	0.02	0.10	0.02
C13	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.04
C14	ND	ND	ND	ND	0.02	0.07	0.02	0.01	0.11
C15	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.12	0.03	0.03	0.19
C16	<LQ	0.01	<LQ	<LQ	0.05	0.10	0.04	0.05	0.15
C17	0.12	0.16	0.39	0.39	0.13	0.36	0.36	0.53	0.47
C18	0.03	0.03	0.04	0.05	0.08	0.04	0.06	0.05	0.07
C19	0.04	0.04	0.05	0.05	0.12	0.06	0.07	0.09	0.07
C20	0.02	0.02	0.06	0.04	0.05	0.04	0.05	0.08	0.05
C21	0.05	0.05	0.07	0.07	0.12	0.07	0.08	0.11	0.07
C22	0.04	0.04	0.04	0.05	0.07	0.04	0.06	0.07	0.06
C23	0.07	0.06	0.08	0.08	0.19	0.12	0.13	0.13	0.09
C24	0.03	0.02	0.03	0.03	0.09	0.06	0.06	0.07	0.06
C25	0.12	0.10	0.13	0.15	0.51	0.23	0.23	0.28	0.21
C26	0.04	0.06	0.04	0.08	0.16	0.08	0.13	0.14	0.10
C27	0.27	0.22	0.30	0.35	0.87	0.49	0.48	0.61	0.35
C28	0.10	0.08	0.11	0.16	0.24	0.22	0.25	0.22	0.19
C29	0.66	0.55	0.69	0.71	1.83	1.15	1.07	1.37	0.89
C30	0.17	0.16	0.19	0.23	0.37	0.31	0.35	0.35	0.27
C31	0.94	0.85	1.17	1.30	2.07	1.53	1.47	1.78	1.21
C32	0.21	0.21	0.27	0.33	0.47	0.35	0.49	0.43	0.34
C33	0.92	0.92	1.34	1.69	1.52	1.47	1.54	1.74	1.35
C34	0.11	0.16	0.16	0.23	0.21	0.19	0.31	0.26	0.21
C35	0.47	0.48	0.69	0.91	0.62	0.70	0.75	0.84	0.71
C36	0.07	0.08	0.08	0.11	0.11	0.10	0.19	0.13	0.12
C37	0.12	0.15	0.18	0.27	0.23	0.21	0.32	0.25	0.24
C38	0.06	0.08	0.07	0.11	0.13	0.10	0.20	0.13	0.10
C39	0.07	0.08	0.06	0.14	0.12	0.11	0.19	0.15	0.10
C40	0.03	<LQ	0.03	0.06	0.07	0.05	0.14	0.09	0.04
Pristano	0.09	0.13	0.17	0.34	0.03	ND	0.24	ND	0.16
Fitano	0.23	0.33	0.63	0.79	0.05	0.37	0.43	0.59	0.60
HAs totais	194	211	210	281	253	227	356	299	317
Σn-alcanos	4.79	4.77	6.32	7.66	10.5	8.40	9.08	10.1	7.87
HAs resolvidos	16.1	17.4	22.8	27.9	27.2	22.2	33.1	29.8	27.0
UCM	178	194	187	253	226	205	323	269	290
IPC	4.98	4.45	5.18	4.60	4.92	4.50	3.45	4.43	3.89
RTA	10.7	7.11	4.69	4.94	16.9	5.87	6.67	5.68	3.36
ΣLMW	0.24	0.41	0.59	0.61	0.52	0.83	0.66	0.97	1.15
ΣHMW	4.55	4.36	5.73	7.05	10.0	7.57	8.43	9.14	6.71
n-alc ΣLMW/ΣHMW	0.05	0.09	0.10	0.09	0.05	0.11	0.08	0.11	0.17
n-C29/n-C17	5.54	3.43	1.78	1.83	14.1	3.22	2.98	2.57	1.90
n-C31/n-C19	24.3	20.4	25.5	24.1	16.8	25.6	22.0	18.8	16.8
UCM/HAs resolvidos	11.1	11.1	8.22	9.06	8.30	9.21	9.76	9.03	10.8

	1994	1990	1985	1981	1976	1972	1967	1963	1959	1954	1945
Naftaleno	3.17	2.20	1.52	0.97	2.23	1.79	8.97	9.11	10.3	8.79	10.7
Acenaftileno	2.75	1.56	3.47	2.49	3.42	4.03	2.36	2.10	2.71	1.50	2.07
Acenafteno	0.58	<LQ	<LQ	0.82	0.73	0.63	0.68	0.84	0.78	<LQ	0.70
Fluoreno	3.81	2.56	2.42	5.42	4.32	5.20	4.47	4.39	4.74	2.38	3.58
Fenantreno	24.3	15.3	20.0	71.0	33.7	44.2	27.3	28.3	22.6	12.5	21.0
Antraceno	4.20	3.16	3.97	8.48	6.01	5.65	4.42	4.26	4.26	2.68	3.99
Fluoranteno	40.0	26.6	41.5	72.2	69.6	54.0	47.0	46.3	44.2	23.0	36.7
Pireno	41.6	24.5	42.8	66.2	65.5	58.4	53.8	47.8	46.0	23.0	37.0
Benzo[a]antraceno	17.1	12.6	26.1	34.5	34.7	24.3	16.4	15.3	16.4	8.99	13.8
Criseno	26.5	15.2	28.2	37.4	49.1	41.2	33.8	33.9	32.6	17.6	35.9
Benzo[b]fluoranteno	21.8	13.7	20.3	23.3	43.1	29.6	27.2	27.7	21.5	12.3	23.9
Benzo[k]fluoranteno	17.1	10.8	22.0	24.2	31.1	25.0	30.1	29.0	23.8	13.2	20.6
Benzo[a]pireno	15.9	11.8	28.2	26.0	30.2	24.5	28.5	25.3	23.8	13.6	19.2
Indeno[1,2,3-cd]pireno	17.1	10.2	20.8	19.9	29.8	26.8	42.8	40.2	40.3	24.4	37.0
Dibenzo[a,h]antraceno	2.98	1.76	2.64	3.46	5.17	4.57	5.91	5.55	5.93	3.51	5.40
Benzo[ghi]perileno	19.6	9.6	18.2	18.5	31.9	30.8	49.7	47.3	39.4	23.8	37.6
Σ16HPAs	258	162	282	415	441	381	383	367	339	191	309
ΣBPM	38.8	24.8	31.3	89.2	50.4	61.5	48.2	49.0	45.4	27.9	42.0
ΣAPM	220	137	251	326	390	319	335	318	294	163	267
ΣBPM/ΣAPM	0.18	0.18	0.13	0.27	0.13	0.19	0.14	0.15	0.15	0.17	0.16
IP/(IP+BghiP)	0.47	0.52	0.53	0.52	0.48	0.47	0.46	0.46	0.51	0.51	0.50
FLT/(FLT+PYR)	0.49	0.52	0.49	0.52	0.52	0.48	0.47	0.49	0.49	0.50	0.50
BaP/BghiP	0.81	1.23	1.55	1.41	0.95	0.80	0.57	0.53	0.60	0.57	0.51

	1936	1927	1919	1914	1905	1896	1887	1879	1865	1847	1834
Naftaleno	5.02	10.4	10.3	11.2	10.4	5.75	9.47	10.68	4.38	8.09	4.05
Acenaftileno	1.25	2.25	1.47	3.34	3.30	1.29	3.58	3.29	5.04	1.69	<LQ
Acenafteno	<LQ	0.77	1.65	1.46	0.60	2.07	0.68	0.56	1.02	<LQ	<LQ
Fluoreno	1.02	2.50	2.89	4.01	4.40	3.66	4.96	5.10	7.31	3.03	1.32
Fenantreno	13.9	24.6	31.0	33.6	24.0	25.4	36.7	26.3	33.3	29.5	12.5
Antraceno	1.93	4.27	4.22	5.82	4.24	5.73	5.06	4.33	6.60	2.36	1.73
Fluoranteno	22.5	51.9	44.7	60.7	43.1	42.3	52.2	49.4	76.0	24.0	26.8
Pireno	21.1	47.6	39.6	57.1	45.0	36.2	49.0	46.4	78.8	26.5	25.2
Benzo[a]antraceno	10.0	19.2	14.1	22.7	16.1	18.5	17.2	16.8	25.0	7.7	10.1
Criseno	16.0	33.6	24.6	43.4	39.1	27.9	49.2	47.8	64.4	15.9	16.6
Benzo[b]fluoranteno	12.2	23.7	20.1	27.4	31.1	18.1	37.4	33.7	45.4	11.1	11.1
Benzo[k]fluoranteno	13.1	27.4	23.2	37.1	30.0	21.1	28.2	30.5	46.4	13.0	12.8
Benzo[a]pireno	15.6	26.4	24.7	37.7	25.6	24.8	26.1	26.0	35.9	12.1	14.2
Indeno[1,2,3-cd]pireno	22.9	32.2	33.0	56.9	52.2	33.4	51.6	56.6	68.0	23.7	19.2
Dibenzo[a,h]antraceno	3.3	4.8	3.9	7.8	7.5	5.4	7.7	8.8	10.5	3.4	3.3
Benzo[ghi]perileno	20.1	32.8	31.8	48.4	49.1	27.3	47.5	51.7	73.2	22.4	16.8
Σ16HPAs	180	344	311	459	386	299	427	418	581	205	176
ΣBPM	23.1	44.8	51.5	59.4	47.0	44.0	60.5	50.3	57.6	44.7	19.6
ΣAPM	157	300	260	399	339	255	366	368	524	160	156
ΣBPM/ΣAPM	0.15	0.15	0.20	0.15	0.14	0.17	0.17	0.14	0.11	0.28	0.13
IP/(IP+BghiP)	0.53	0.50	0.51	0.54	0.52	0.55	0.52	0.52	0.48	0.51	0.53
FLT/(FLT+PYR)	0.52	0.52	0.53	0.51	0.49	0.54	0.52	0.52	0.49	0.48	0.52
BaP/BghiP	0.78	0.81	0.78	0.78	0.52	0.91	0.55	0.50	0.49	0.54	0.84

	1821	1807	1794	1781	1754	1741	1727	1714	1687
Naftaleno	7.82	5.15	8.37	6.57	12.5	10.2	8.86	9.86	9.48
Acenaftileno	2.02	1.73	1.28	1.27	2.39	1.88	2.94	1.85	1.44
Acenafteno	0.57	0.91	0.58	0.73	1.71	0.65	0.60	0.91	0.88
Fluoreno	2.47	2.54	2.75	3.40	3.88	3.06	3.66	4.34	4.59
Fenantreno	18.5	19.9	18.8	23.2	27.4	18.5	35.3	39.1	24.9
Antraceno	4.00	3.32	2.05	2.71	4.09	3.03	3.93	3.69	3.98
Fluoranteno	33.2	30.2	19.8	29.4	39.5	24.9	54.3	35.4	33.9
Pireno	32.6	29.8	23.4	32.7	43.2	28.5	51.3	37.7	39.4
Benzo[a]antraceno	16.7	11.2	7.62	10.3	12.4	8.67	15.6	10.4	12.1
Criseno	28.5	20.4	17.3	22.9	32.3	23.1	42.2	29.3	29.3
Benzo[b]fluoranteno	21.6	11.9	10.9	12.5	15.9	13.6	28.2	18.5	17.4
Benzo[k]fluoranteno	21.3	13.7	12.1	14.3	21.0	13.7	24.2	14.5	16.0
Benzo[a]pireno	24.0	15.2	12.0	14.6	18.4	14.0	19.9	14.1	16.8
Indeno[1,2,3-cd]pireno	35.2	22.3	22.6	23.5	27.8	25.3	40.8	27.6	30.5
Dibenzo[a,h]antraceno	5.60	3.73	3.24	3.37	3.75	3.60	6.68	4.19	5.06
Benzo[ghi]perileno	30.3	20.8	22.0	21.5	25.2	24.2	37.0	24.9	27.7
Σ16HPAs	284	213	185	223	291	217	375	276	274
ΣBPM	35.4	33.6	33.9	37.8	52.0	37.3	55.3	59.8	45.3
ΣAPM	249	179	151	185	239	180	320	217	228
ΣBPM/ΣAPM	0.14	0.19	0.22	0.20	0.22	0.21	0.17	0.28	0.20
IP/(IP+BghiP)	0.54	0.52	0.51	0.52	0.52	0.51	0.52	0.53	0.52
FLT/(FLT+PYR)	0.50	0.50	0.46	0.47	0.48	0.47	0.51	0.48	0.46
BaP/BghiP	0.79	0.73	0.54	0.68	0.73	0.58	0.54	0.57	0.61